

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche**  
**Scientifique**



**Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued**

**FACULTE DE TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE**

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MASTER ACADEMIQUE**

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Génie mécanique

Spécialité: Énergétique et Énergies renouvelables

**Thème**

**Etude numérique du transfert de chaleur et de  
masse lors déstockage solide d'hydrogène**

Devant le jury composé de :

GUERRAH Ayoub      Président  
MEGDOUD Soufiane    Examineur  
MANSOURI Khaled     Examineur  
BOUKHARI Ali        Encadreur

Présenté par :

-RECHDANE Mounder  
- AD Mohammed

**2015-2016**

# dédicace

*Je dédie ce travail:*

*A mon père, mon premier encadrant, depuis  
ma naissance;*

*A ma très chère mère: qu'elle trouve ici  
l'hommage de ma gratitude qui, si grande  
qu'elle puisse être, ne sera à la hauteur de ses  
sacrifices et ses prière pour moi;*

*A mes sœurs et frère : djafer, Abdelkrim,  
Abdelouhed à qui je souhaite beaucoup de  
réussite et bonheur;*

*A tous mes amies et amis qui me sont chers, à  
tous ceux que j'aime et qui m'aiment: qu'ils  
trouvent ici l'expression de mes de sentiments  
les plus dévoués et mes vœux les plus sincères;*

*Que dieu le tout puissant vous préserve tous et  
vous procure sagesse et bonheur.*

*Mohamed*

# dédicace

*Je dédie ce travail:*

*A mon père, mon premier encadrant, depuis  
ma naissance;*

*A ma très chère mère: qu'elle trouve ici  
l'hommage de ma gratitude qui, si grande  
qu'elle puisse être, ne sera à la hauteur de ses  
sacrifices et ses prière pour moi;*

*A tous mes amies et amis qui me sont chers, à  
tous ceux que j'aime et qui m'aiment: qu'ils  
trouvent ici l'expression de mes de sentiments  
les plus dévoués et mes vœux les plus sincères;*

*Que dieu le tout puissant vous préserve tous et  
vous procure sagesse et bonheur.*

*Monder*

# *Remerciements*

*Tout d'abord, nous remercions le Dieu, notre créateur de nos avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.*

*Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur qui a proposé le thème de ce mémoire, pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.*

*Nous tenons également à remercier messieurs les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance, .*

*Finalement, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues et à tout ce qui participe de réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation*

## Résumé:

L'objet du présent travail est d'étudier numériquement du transfert de chaleur et de masse, afin d'adéquatement décrire l'écoulement de fluide dans le lit désorbant considéré comme milieu poreux. Les équations de continuité, de quantité de mouvement et d'énergie ont été résolues par la méthode des volumes finis, en accommodant le code commercial ANSYS FLUENT via des fonctions définie par l'utilisateur (UDF), pour résoudre numériquement les équations de transports gouvernants les processus de désorption étudiés.

Le modèle numérique a été confronté à des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature pour le cas d'une géométrie régulière simple. Un bon accord a été trouvé entre les résultats actuels de calcul et les données expérimentales un réacteur d'hydrure de métal du type ADR, destiné au stockage solide d'hydrogène. Un modèle mathématique de géométrie bidimensionnelle simple réunissant les équations gouvernant le phénomène de stockage et déstockage d'hydrogène a été envisagé, dans lequel les équations de Navier-Stokes ont été augmentées du terme de source.

Les simulations numériques ont montré que la chute de pression dans le lit désorbant d'hydrure métallique provoquée par l'inertie de fluide peut être considérable dans ce type d'écoulement, en outre le temps de désorption d'hydrogène dépend de la configuration et les dimensions géométriques du dispositif d'échange de chaleur. Ainsi, la minimisation du temps de désorption se réduit à la fiabilisation du processus d'échange de chaleur dans le réacteur à lit empaqueté. En outre, la conductivité est un facteur clef dans la conception efficace de réacteurs d'hydrure du métal.

**Mots-clefs:** Stockage d'hydrogène, Réacteur à lit absorbant, Hydrure de métal, Simulation numérique, Transferts de chaleur et de masse couplés.

## **Abstract:**

The purpose of this work is to numerically study of heat and mass transfer in an annulus-disc metal hydride reactor used for hydrogen solid storage. A two dimensional mathematical model of a simple geometry consisting of the equations governing the phenomenon of hydrogen storage has been proposed, in which the Navier-Stokes equations were used in addition of the source term with the Forchheimer's modification, to adequately describe fluid flow in the packed bed considered as porous medium. The equations of continuity, momentum and energy were solved using the finite volume method; by accommodating the commercial code ANSYS FLUENT through user-defined functions (UDF), to numerically solve the equations governing the sorption processes studied.

The numerical model results were compared to experimental results reported in the literature for the case of a simple regular geometry. A good agreement was found between present calculations results and experimental data.

Numerical simulations have shown that the pressure drop in the metal hydride packed bed caused by the fluid inertia can be considerable in this flow type. Moreover, the hydrogen sorption time depends on the configuration and geometrical dimensions of the heat exchange device. Thus, the minimization of absorption or desorption time is reduced to the reliability of the heat exchange process in the packed bed reactor. In addition, the conductivity is a key factor in the efficient design of the metal hydride reactors.

**Keywords:** Hydrogen storage, Packed bed reactor, Metal hydride, Numerical simulation, Coupled heat and mass transfer.

## ملخص:

الغرض من هذا العمل هو الدراسة العددية للسلوك الديناميكي لانتقال الحرارة و المادة في مفاعل حلقي لهيدريد المعدن المستعمل في اجراء التخزين الصلب للهيدروجين. نموذج رياضي ثنائي الابعاد ذو هندسة بسيطة مكون من المعادلات التي تحكم ظاهرة تخزين الهيدروجين المدروسة، والتي استخدمت فيها معادلات Navier-Stokes مضافا اليها حد تصحيح Forchheimer لتصف بدقة تدفق السوائل في الوسط المسامي. تم حل معادلات الاستمرارية و كمية الحركة والطاقة، وذلك باستعمال برنامج ANSYS FLUENT باستخدام طريقة الحجم المنتهية من خلال انشاء و تضمين دوال المستخدم (UDF) للحلول العددية.

و تمت مقارنة نتائج النموذج العددي مع النتائج التجريبية التي اعلنت في الابحاث لهندسة عادية بسيطة. وقد تم الحصول على توافق جيد بين النتائج العددية الحالية و البيانات التجريبية. وقد اظهرت المحاكاة العددية ان انخفاض الضغط في مفاعل الهيدريد الناجم عن عطالة المائع يمكن ان يكون معتبرا في هذا النوع من السريانات، وعلاوة عن ذلك فان زمن امتصاص الهيدروجين يعتمد على التصميم و الهندسة الفعالة لأبعاد المفاعل الحراري. بالإضافة الى ذلك فان الناقلية الحرارية هي عامل رئيسي في التصميم الفعال لمفاعلات الهيدريد.

**كلمات مفتاحية :** تخزين الهيدروجين، مفاعل مغلق، هيدريد-المعادن، المحاكاة العددية، انتقال الحرارة و المادة.

# *Sommaire*

Nomenclature.....	i
<b>Index de figures.....</b>	<b>iii</b>
<b>Index des tableaux.....</b>	<b>iv</b>

## **INTRODUCTION GENERALE.**

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## **CHAPITRE I :GENERALITES ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1 Introduction.....	3
I.2 Transfert de chaleur et de masse dans un milieu poreux .....	4
I.2.1 Transfert thermique dans un milieu poreux. ....	4
I.2.2 Transfert de matière dans un milieu poreux.....	4
I.3 Stockage d'hydrogène.....	5
I.3.1 Les processus qui changent l'état ou la phase d'hydrogène.....	5
I.3.2 Les processus qui associent l'hydrogène à d'autres substances :.....	6
I.3.3 Différentes utilisations l'hydrogène.....	7
I.4 Le stockage sous forme solide.....	8
I.5 Les hydrures métalliques.....	9
I.5.1 Propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques .....	12
I.5.2 Les différents types d'hydrures métalliques.....	15
I.6 Revue bibliographique.....	17
I.7 Conclusion.....	27

## **CHAPITRE II :MODÈLE MATHÉMATIQUE**

II.1 Introduction .....	28
II.2 Géométrie et modèle physique .....	28

II.3 Modèle mathématique .....	29
II.3.1 Formulation en moyenne volumique .....	29
II.3.2 Hypothèses simplificatrices .....	30
II.3.3 Equation moyennée-volumique de la continuité pour le gaz d'hydrogène.....	30
II.3.4 Equation moyennée-volumique de conservation de la masse pour l'alliage de métal	30
II.3.5 Masse volumique du gaz d'hydrogène. ....	31
II.3.6 Equation moyennée-volumique de la quantité de mouvement pour le gaz.....	31
II.3.7 Equation de l'énergie moyennée-volumique. ....	31
II.3.8 Cinétique de réaction. ....	32
II.3.9 Pression d'équilibre. ....	32
II.3.10 Conditions initiale et aux limites .....	32
II.4 Propriétés thermophysiques .....	34
II.5 Conclusion.....	35

### **CHAPITRE III : RESOLUTION NUMERIQUE.**

III.1 Maillage : .....	36
III.2 Discrétisation implicite de l'équation générale de transport : .....	38
III.3 Discrétisation de l'équation de quantité de mouvement Suivant X : .....	41
III.4 Discrétisation de l'équation de quantité de mouvement suivant Y :.....	42
III.5 Discrétisation de l'équation d'énergie : .....	43
III.6 Algorithmes de résolution: .....	44
III.7 Critères de convergence: .....	45

### **CHaPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

IV.1 Introduction. ....	46
IV.2 Désorption d'hydrogène de LaNi <sub>5</sub> . ....	46
IV.2.1 Effet du rayon du tube d'échauffement. ....	47
IV.2.2 Effet de la Conductivité thermique du materiau. ....	50
IV.2.3 Effet de la température d'échauffement. ....	53

IV.3 Conclusion .....55

**CONCLUSION GENERALE**

CONCLUSION GENERALE.....56

Références.....57

## NOMENCLATURE

$b$	coefficient de Forchheimer, $m^{-1}$
$C_a$	constante d'absorption, $s^{-1}$
$C_d$	constante de désorption, $s^{-1}$
$C_{pg}$	chaleur spécifique du gaz, $J/kg K$
$C_{ps}$	chaleur spécifique du solide, $J/kg K$
$d_p$	diamètre de particule, $m$
$E_a$	énergie d'activation pour absorption, $J/mol$
$E_d$	énergie d'activation pour désorption, $J/mol$
$h$	coefficient d'échange de chaleur par convection, $W/m^2K$
$\kappa$	perméabilité, $m^2$
$M_{H_2}$	masse molaire de $H_2$ , $kg/kmol$
$\dot{n}$	taux de réaction d'hydrogène, $kg/m^3s$
$\hat{n}$	vecteur unitaire normal
$P$	pression, $Pa$
$R$	rayon du disque de l'unité annulaire, $m$
$Re$	nombre de Reynolds
$r$	rayon du tube de refroidissement, $m$
$S_{Dx}$	terme de Forchheimer dans la direction $x$
$S_{Dy}$	terme de Forchheimer dans la direction $y$
$T$	température, $K$
$t$	temps, $s$
$u, v$	composantes de vitesse, $m/s$
$\vec{V}$	vitesse superficielle de $H_2$ , $m/s$
$z, y$	coordonnées, $m$
$wt \%$	capacité de stockage d'hydrogène

### **Symboles grecs**

	conductivité thermique, $W/mK$
$H$	enthalpie de formation d'hydrure, $J/kg$
$S$	entropie de formation, $J/kg$
$\zeta$	fraction absorbée
	porosité
$\mu$	viscosité dynamique, $kg/ms$
	masse volumique, $kg/m^3$
$_{hys}$	facteur d'hystérésis
$_{stp}$	facteur d'inclinaison

### **Indices et exposants**

$0$	initial, ou d'admission
$e$	effectif
$emp$	vide
$eq$	équilibre
$f$	fluide
$g$	gaz
$s$	solide
$sat$	saturé

### ***Abréviations utilisées dans le texte***

<b>ADR</b>	réacteur à disque annulaire.
<b>CFD</b>	dynamique des fluides numérique.
<b>EDP</b>	équation aux dérivées partielles.
<b>MH</b>	hydrure de métal.
<b>PCI</b>	isotherme de pression-composition.
<b>PCT</b>	pression-concentration-température, (également PCI).
<b>VER</b>	volume élémentaire représentatif.
<b>VC</b>	volume de contrôle.
<b>UDF</b>	fonction définie par l'utilisateur (User Defined Function).
<b>UDM</b>	variable-mémoire définie par l'utilisateur (User Defined Memory).
<b>CG</b>	la concentration gravimétrique .

## Index des figures

<b>Figure I.1</b>	Dissociation de l'hydrogène en surface. ....	<b>09</b>
<b>Figure I.2</b>	Courbe isotherme de pression d'hydrogène. ....	<b>10</b>
<b>Figure I.3</b>	Système hydrogène métallique (PCI) .....	<b>10</b>
<b>Figure I.4</b>	Temps caractéristique de réaction (absorption ou désorption) .....	<b>11</b>
<b>Figure I.5</b>	Appareil pour la détermination de pression.....	<b>12</b>
<b>Figure I.6</b>	Schéma d'un cycle d'hystérésis d'une isotherme de (PC). ....	<b>13</b>
<b>Figure I.7</b>	a) Les isothermes de P-C et b) le diagramme de van't Hoff.....	<b>14</b>
<b>Figure I.8</b>	Droites de van't Hoff pour divers composés intermétalliques .....	<b>16</b>
<b>Figure I.9</b>	Schéma du réacteur d'hydrure de métal par Jemni et al. [15] .....	<b>18</b>
<b>Figure I.10</b>	Système de stockage proposé par Bilgili et Ataer [16].....	<b>18</b>
<b>Figure I.11</b>	Configuration géométrique du réacteur proposée par Mellouli et al. [20].....	<b>20</b>
<b>Figure I.12</b>	Schéma du système de stockage figurant de Gambini et al. [21] .....	<b>21</b>
<b>Figure I.13</b>	Schématisation d'un (ADR) d'après Yang et al. [22] .....	<b>22</b>
<b>Figure I.14</b>	Domaine 2D axisymétrique impliqué de Chung et Ci-Jyun Ho [26] .....	<b>23</b>
<b>Figure I.15</b>	Schéma du réacteur expérimenté par Førde et al, [27].....	<b>24</b>
<b>Figure I.16</b>	Réacteur MH équipé d'un échangeur de chaleur en spirale ailetée [29].....	<b>25</b>
<b>Figure II.1</b>	Unité de stockage de H <sub>2</sub> d'un réacteur ADR à 5 tubes incorporés ; a) vue enperspective , b) représentation schématique.....	<b>29</b>
<b>Figure II.2</b>	Domaine de calcul considéré avec les conditions physiques prescrites aux limites. ....	<b>33</b>
<b>Figure II.3</b>	Récapitulation des conditions aux limites de l'unité ADR modélisée.....	<b>34</b>
<b>Figure III.1</b>	Volumes de contrôle typique et notation de maillage utilisée pour un maillage 2D. ....	<b>37</b>
<b>Figure III.2</b>	Volumes de contrôle du maillage entrelacé pour a,b, c.....	<b>37</b>
<b>Figure III.3</b>	Configuration à six tubes incorporés (cas de base) de réacteur ADR, maillée en volumes quadrilatères (structurés).....	<b>38</b>
<b>Figure IV.1</b>	Distribution de température à t= 1h pour différents rayons .....	<b>48</b>
<b>Figure IV.2</b>	Répartition de la fraction absorbée en H <sub>2</sub> après 1h pour différents rayons des tubes du réacteur ADR .....	<b>48</b>
<b>Figure IV.3</b>	Evolution de la température moyenne du lit pour différentes dimensions de tubes de refroidissement du réacteur étudié.....	<b>49</b>
<b>Figure IV.4</b>	Fraction d'hydrogène absorbée moyenne $\zeta$ dans les réacteurs MH de dimensions de tubes différentes.....	<b>49</b>
<b>Figure IV.5</b>	Evolutions temporelles des températures de desorption pour différentes conductivités thermiques du métal utilisé pour le stockage.....	<b>51</b>
<b>Figure IV.6</b>	Effet de différentes conductivités thermiques sur la masse volumique de l'hydrure durant la désorption de H <sub>2</sub> .....	<b>51</b>
<b>Figure IV.7</b>	Contours de la fraction d'hydrogène désorbée dans le réacteur d'hydrure durant aux instants.....	<b>52</b>
<b>Figure IV.8</b>	Evolution temporelle de la capacité de stockage du lit de LaNi <sub>5</sub> .....	<b>53</b>
<b>Figure IV.9</b>	Effet de la température d'échauffement sur la desorption de H <sub>2</sub> à pression de déchargement constante.....	<b>54</b>
<b>Figure IV.10</b>	Profils de la quantité désorbée (en kg H <sub>2</sub> /kg d'hydrure) tracés le long de la ligne médiane de lit absorbant, aux instants choisis.....	<b>55</b>

## **Index des tableaux.**

<b>Tableau I.1</b>	différentes utilisations l'hydrogène.....	<b>7</b>
<b>Tableau I.2</b>	Performances de stockage de l'hydrogène comprimé, liquide ou sous forme d'hydrure métallique. ....	<b>11</b>
<b>Tableau I.3</b>	Contenu énergétique des divers types d'hydrures métalliques réversibles .....	<b>15</b>
<b>Tableau II.1</b>	Propriétés thermophysiques des hydrures de métal, d'hydrogène et d'autres paramètres.....	<b>34</b>
<b>Tableau III.1</b>	Différentes quantités moyennées-volumiques et leurs termes de transport.....	<b>38</b>

# *Introduction Générale*

### INTRODUCTION GENERALE

L'adoption de l'énergie d'hydrogène comme vecteur énergétique renouvelable est particulièrement rendue attirante à cause de l'énorme demande en énergie et l'épuisement accéléré de ressources en énergies fossiles, par conséquent le fait de développer une technique efficace pour son stockage est essentiellement primordial. Cette énergie (de l'hydrogène) semble être la meilleure alternative pendant l'avenir pour remplacer les carburants de fossile comme le pétrole et le charbon. En raison de sa valeur énergétique, l'énergie d'hydrogène étant avantageuse parce qu'elle est renouvelable et son utilisation réduirait l'émission de polluants dans l'environnement. Cependant, le problème de stockage et de transport d'hydrogène efficacement et sans risque empêche sa large utilisation et commercialisation.

Parmi les techniques disponibles pour le stockage d'hydrogène (la liquéfaction, la compression, l'hydrure de métal et l'absorption), le stockage (solide) sous forme d'hydrures de métal est considéré comme une technique sûre, efficace et a de larges applications industrielles qui ont récemment été développées, telles que les batteries rechargeables, les systèmes énergétiques de chauffage ou de refroidissement (des pompes à chaleur, des transformateurs de chaleur, des réfrigérateurs, des compresseurs thermiques, des pompes hydrauliques). Par conséquent, plusieurs investigations théoriques et expérimentales dans la littérature sur les différents aspects des méthodes de stockage solide (sous forme d'hydrures métalliques) ont été effectuées ces dernières années. Et ces investigations montraient que les techniques de stockage d'hydrogène à base d'hydrures de métal offrent une haute densité volumétrique comparée à celle offerte par l'hydrogène liquide, mais malheureusement a une basse capacité d'absorption. Outre leurs inconvénients du poids et du coût, les hydrures de métal ont un autre inconvénient qui est leurs cinétiques limitées, parce qu'ils libèrent ou absorbent d'énormes quantités de chaleur lors du processus d'hydruration ou déshydruration respectivement. Cela cause de sérieux défis face à la gestion thermique des processus d'hydruration et de déshydruration. Les performances des systèmes de stockage basés sur des hydrures de métal sont mesurés via les taux d'absorption ou de désorption d'hydrogène qui à leur tour dépendent du taux auquel la quantité de chaleur est enlevée ou fournie au système géré.

La recherche sur la conception et l'optimisation (du point de vue du transfert de chaleur et de masse) des performances des réacteurs d'hydrure de métal (MH) est indispensable pour le fonctionnement efficace des systèmes considérés dans de nombreuses applications industrielles à côté du stockage d'hydrogène, notamment les pompes à chaleur et les compresseurs thermiques, etc. De ce fait, la configuration est la partie extrêmement impérieuse dans la conception d'un réacteur de métal-hydrogène (MH).

La présente étude consiste en une série de simulations numériques des processus du transfert de chaleur et de masse dans un réacteur d'hydrure de métal fermé. Le comportement dynamique (au cours du temps) des réacteurs à disques annulaires (ADR), contenant des unités en disques minces saturés en hydrogène absorbé (destinés pour le stockage solide d'hydrogène) est investigué. Les évolutions temporelles moyennes de la température, de la quantité de matière réagie, des profils de vitesse, ainsi que les distributions spatiales des

différents paramètres physiques tels que la température, la densité, la fraction désorbée et la capacité gravimétrique au sein du réacteur (c.-à-d. la poudre d'hydrure du métal ou le milieu poreux), qui est thermiquement sollicité à une température d'échauffement constante, seront examinés et analysés lors de la désorption d'hydrogène contenu dans l'hydrure métallique  $\text{LaNi}_5$ .

Lors de la désorption, on étudiera l'impact des rayons des tubes d'échauffement pour une seule configuration du réacteur de type ADR à six tubes, afin d'inspecter l'effet de la géométrie sur les performances du fonctionnement, puis on examine les effets de la température d'échauffement du réacteur, puis l'influence de la conductivité thermique du métal sur les deux paramètres cruciaux pour la conception de ce type de réacteurs, à savoir le transfert de chaleur et de masse induits par l'écoulement du gaz (d'hydrogène) dans le milieu poreux, lors de la réaction de déshydruration, et le taux de désorption d'hydrogène.

La présentation de ce mémoire est articulée de la façon suivante:

- Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur le stockage (solide) d'hydrogène dans les hydrures de métal, ainsi qu'une synthèse bibliographique des travaux théoriques, expérimentaux et numériques ayant trait à la conception des réacteurs d'hydrures de métal destinés au stockage solide d'hydrogène et la modélisation des phénomènes de transfert de chaleur et de masse gouvernant la physique sous-jacente.
- La géométrie du problème, le modèle mathématique choisi, les équations gouvernantes ainsi que les conditions aux limites associées, l'équation d'état et les expressions auxiliaires (cinétiques de la réaction, moyenne pondérée, etc.), constituent le deuxième chapitre.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation des techniques spécifiques concernant l'application de la méthode des volumes finis, via le code commercial ANSYS Fluent<sup>®</sup> 15.0, et la mise en oeuvre de ce dernier pour la simulation numérique des phénomènes étudiés.
- On rassemble dans le quatrième chapitre les principaux résultats numériques de cette étude. Les commentaires, interprétations et analyse des divers résultats sont présentés à partir de certaines quantifications des grandeurs physiques étudiées.

Finalement, on termine ce travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus. Et quelques perspectives recommandées pour les futures études.

***Chapitre I : Généralités  
et Revue Bibliographique***

### I.1 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.

A 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.

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  $120 \text{ M j/kg}$  contre  $45 \text{ M j/kg}$  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 répartit 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 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.

## I.2 Transfert de chaleur et de masse dans un milieu poreux:

### I.2.1 Transfert thermique dans un milieu poreux.

**Equilibre thermique local:** L'équation qui exprime la première loi de la thermodynamique dans un milieu poreux isotropique où les effets radiatifs, la dissipation visqueuse et le travail d'échange de pression sont négligeables avec un équilibre thermique local :  $T_s = T_f = T$ .

On suppose aussi que la conduction dans les phases solide et fluide se produit en parallèle, et la conductivité thermique du milieu est la moyenne arithmétique des conductivités des phases solide et fluide. Dans notre cas, le milieu poreux est isotrope donc la conductivité est un scalaire [1].

Pour tout le milieu, on a l'équation d'énergie suivante :

$$(\rho c)_m \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho c_p)_f \vec{V} \cdot \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_m \vec{\nabla} T) + q_m''' \quad (I.1)$$

$$(\rho C)_m = (1 - \varphi)(\rho C)_s + (\rho C_p)_f \quad (I.2)$$

$$\lambda_m = (1 - \varphi)\lambda_s + \varphi \lambda_f \quad (I.3)$$

$$q_m''' = (1 - \varphi)q_s''' + \varphi q_f''' \quad (I.4)$$

### I.2.2 Transfert de matière dans un milieu poreux.

Le terme "transfert de matière" signifie le transport de substance qui implique comme une composante (constituant, espèce,...) dans le mélange du fluide. En général, le transfert de matière est analogue à celui de la chaleur. On applique le principe de la conservation de la matière à chaque composant dans le mélange et puisque la diffusivité est un scalaire [1], on a :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{\varphi} (\vec{V} \cdot \vec{\nabla} C) = D \Delta C \quad (I.5)$$

#### Deux types de phénomènes de transfert de matière:

- **Diffusion:** Phénomène moléculaire. Phénomène relatif à considérer par rapport au mouvement d'ensemble (barycentrique) du système.

Loi de Fick : relation linéaire flux de diffusion – gradient de concentration.

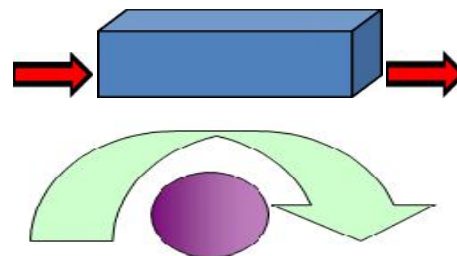
- **Convection:** Implique un transport macroscopique de matière (écoulement).

❖ **A travers une surface :**

$$N_A = \rho_A F_{in} - (\rho_A F_{out})$$

❖ **Le long d'une surface:**

$$N_A = h(X_{in} - X_{out})$$



transfert de matière par Convection

### I.3 Stockage d'hydrogène :

En réalité, les qualités d'hydrogène ont été vantées par des enthousiastes. En effet, une fois qu'il a été produit (un processus qui pourra avoir lieu sans pollution), on aura le carburant propre le plus écologiquement possible. Cependant, il souffre d'un principal inconvénient qui est sa densité extrêmement basse. L'hydrogène a seulement le tiers de l'énergie de combustion du méthane, par un mètre cube. Néanmoins, un pipeline donné ayant la même capacité avec les deux gaz : l'énergie spécifique d'hydrogène basse est presque exactement indemnisée par sa viscosité faible. Ainsi, la distribution en général d'hydrogène ne doit pas présenter des problèmes insurmontables. Un problème plus sérieux surgit quand l'hydrogène doit être fourni à un véhicule en déplacement. Il faut ou bien le produire dans le véhicule lui-même ou trouver une façon commode de le stocker à bord. Dans ce qui suit, nous examinerons les techniques alternatives de son stockage [2].

L'hydrogène peut être stocké comme un élément, ou il peut être extrait de quelques substances riches en hydrogène, si nécessaire, en employant les processus d'extraction à bord:

#### **Stockages conventionnels:**

- Gaz comprimé.
- Liquide cryogénique.

#### **Stockages à l'état solide:**

- Par adsorption : Procédé physique (interactions H<sub>2</sub>-surface).
- Par absorption : Procédé chimique (diffusion des atomes dans le matériau).

### I.3.1 Les processus qui changent l'état ou la phase d'hydrogène.

(hydrogene-only systèmes), qui se catégorisent en deux grandes classes :

**i. Stockage par compression**, ou une combinaison de compression et réfrigération. Pour des conteneurs du gaz comprimé, la quantité principale d'intérêt est **la concentration gravimétrique (CG)** qui est ; la proportion de la masse de l'hydrogène stocké à la masse complète du stockage (chargé) et le système de récupération. C'est un paramètre sans dimensions. La voie gazeuse est la plus simple et la plus répandue des technologies de stockage. L'hydrogène est contenu dans des réservoirs sous pression. Plus la pression est élevée, plus la quantité d'hydrogène stocké est grande. Les réservoirs actuellement développés fonctionnent avec des pressions maximales aux alentours de 300-350 bar (30-35 MPa) voir 480 bar. Le travail actuel consiste à créer des réservoirs gazeux sous 700 bar afin d'améliorer la capacité volumique, principal défaut de cette technologie. Les petites quantités d'hydrogène, comme employé dans des laboratoires chimiques, peuvent être commodément stockées dans des cylindres en acier simples, d'habitude à 150 atmosphères. Pour des véhicules contenant des piles à combustible (FCVs), l'hydrogène comprimé peut être une façon pratique de porter le carburant nécessaire. C'est certainement le système de stockage le plus simple et il exige qu'aucun équipement spécial ne récupère le gaz.

L'objectif en concentration gravimétrique d'énergie établi par le ministère de l'énergie des états unis d'Amérique (**DoE**) était 5.0 % pendant l'année 2010 (c.-à-d. 5.0 kg d'hydrogène dans une masse totale de 100 kg du système utilisé). C'est toujours modérément bas, mais les espérances de DoE sont d'atteindre 7.6 % en 2020. Le taux d'approvisionnement courant en combustible est 2 kg de H<sub>2</sub> par minute (énergétiquement parlant, 280 MJ/min) [3].

Pour le stockage à très grande échelle, il peut être possible de tenir l'hydrogène dans des formations souterraines, comme des roches poreuses, de vieilles mines, des cavernes, des nappes aquifères et des dépôts de gaz naturel épuisés. À présent, il y a peu d'expérience avec le stockage souterrain d'hydrogène. Une autre entente de stockage d'hydrogène serait des pipelines mêmes ceux employés pour transporter le gaz.

**ii. Stockage cryogénique,** la liquéfaction de gaz d'hydrogène nécessite de le refroidir jusqu'à 20 K (-253 °C). Dans cette méthode, le réservoir du stockage d'hydrogène liquide a souvent deux parois séparées par un espace pour éviter les pertes thermiques par convection. Cet espace peut être sous vide, ou bien constitué de matériaux super-isolants ou enfin rempli d'air liquide (Linde Gas). Le réservoir est généralement en acier mais des matériaux composites sont développés afin de l'alléger. On atteint des densités énergétiques de 22 MJ/kg (rapporté au réservoir).

Au vu de la très basse température, les pertes thermiques sont inévitables de même, par suite de la cinétique lente de la réaction, l'hydrogène récemment refroidi a tendance à dégager de la chaleur, causant son ébullition bien qu'aucune chaleur externe ne soit fournie, et ainsi l'évaporation d'une partie de la quantité refroidie (phénomène de boil off). Néanmoins, les progrès techniques ont permis d'amener ce boil off à 1% d'évaporation/jour. Malgré tout, ce procédé reste très gourmand en énergie, puisque le coût énergétique de la liquéfaction de l'hydrogène est estimé à 30% de son pouvoir calorifique inférieur, réduisant ainsi la rentabilité d'un tel mode de stockage.

### I.3.2 Les processus qui associent l'hydrogène à d'autres substances :

**i. Adsorption du gaz sur quelques substrats appropriés comme le charbon actif :** les molécules d'hydrogène et le méthane peuvent être aisément adsorbés sur le carbone. Les gaz sont tenus en place par de faibles forces de Van der Waals pour que l'énergie nécessaire de récupérer le carburant soit petite.

Des systèmes carboniques peuvent être combinés avec d'autres techniques, mais les exigences limitent sévèrement l'application pratique de tels systèmes. Ils réalisent une concentration gravimétrique(CG) de 5 à 6 %, à peu près la même que celle de bons systèmes d'hydrures métalliques.

Des nanotubes de carbone promettent l'assimilation d'hydrogène beaucoup plus efficacement. Des nanotubes carboniques simple couche ont été annoncés d'atteindre K et 0.4 atmosphères. Ce mode de stockage reste à l'état de recherche, notamment pour améliorer les performances grâce à l'utilisation de dopants et à l'amélioration de la fabrication de masse. Il doit être noté à ce point que si chaque atome de carbone devait attacher 1 atome d'hydrogène, donc la CG serait seulement 8 % [2].

**ii. Stockage d'hydrogène dans des composés chimiques;** la difficulté principale rencontrée dans le stockage d'hydrogène est, comme il a été signalé, sa basse densité. Il est possible d'augmenter considérablement la densité du stockage en associant l'hydrogène avec d'autres

substances. Les processus de stockage et de récupération consistent alors en synthèse d'un composé riche en hydrogène suivi, quand il est nécessaire, par sa dissociation.

En pratique, les exigences qu'un composé chimique doit avoir pour stocker l'hydrogène incluent :

- **Haute capacité de stockage.**

La masse volumique d'hydrogène liquide est  $71 \text{ kg/m}^{-3}$ . Beaucoup de composés chimiques riches en hydrogène ont la densité de stockage qui excède cette valeur. Pour réaliser une haute capacité gravimétrique de stockage, l'hydrure doit avoir une masse volumique relativement basse.

- **Basse énergie de réaction.**

L'hydrogène comme un carburant est presque toujours, employé en le combinant avec l'oxygène et produisant de l'eau. Cela dégage  $143 \text{ MJ}$  par kilogramme d'eau liquide. Evidemment, l'énergie de formation de l'hydrure dans lequel l'hydrogène est stocké doit être considérablement plus basse que cette valeur pour qu'un système de stockage soit utile.

- **Réversibilité.**

La réaction doit être facilement réversible; c'est-à-dire il doit être facile d'alterner l'équilibre ou bien au côté de  $\text{H}_2$  ou bien au côté d'hydrure.

- **Cinétique.**

Les réactions fixant ou libérant l'hydrogène doivent s'achever rapidement, aux températures relativement basses et sans exiger des catalyseurs.

- **Séparabilité**

Il doit être facile de séparer les produits de dissociation. Idéalement, les produits résultants doivent être l'hydrogène gazeux plus des résidus solides.

- **Basse corrosivité.**

Basse attaque destructive du métal par cette réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Les propriétés mécaniques du matériaux ne seront plus altérées.

### I.3.3 Différentes utilisations l'hydrogène.

**Tableau 1.1** différentes utilisations l'hydrogène.

Synthèse d'ammoniac (...engrais) via la méthode Haber $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ à 250 bars/500°C avec les catalyseurs Fe	50 %
Autres produits chimiques (méthanol, amides, $\text{H}_2\text{O}_2$ ...)	12 %
Pétrochimie (désulfuration, ....)	37 %
Combustible pour les applications spatiales (navette américaine, Fusée Ariane...)	< 1%

Si les piles à combustibles sont développées pour les voitures, la production mondiale de  $\text{H}_2$  devra être multipliée par 30.

### I.4 Le stockage sous forme solide.

De nombreux métaux, alliages 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. De nombreux composés sont connus pour leurs propriétés d'absorption et sont répertoriés dans la littérature [3 ,4] . La plupart d'entre eux sont des composés intermétalliques formés par l'association d'un élément présentant une forte affinité pour l'hydrogène, c'est-à-dire formant un hydrure stable (élément A : alcalin, alcalino-terreux, métal de transition de début de période, terre rare ou actinide) et d'un élément présentant une faible affinité pour l'hydrogène, c'est-à-dire ne formant des hydrures que sous très haute pression (élément B : métal de transition de milieu ou de fin de période, élément P). Cependant, quelques éléments comme Mg, V et Pd présentent des caractéristiques similaires à celles des composés intermétalliques . Une de s principales propriétés des composés intermétalliques utilisés comme matériaux de stockage est la possibilité d'améliorer leurs propriétés à une application donnée par substitution de s éléments . Les substitutions peuvent modifier la pression de plateau sur plusieurs ordres d e grandeur ce qui permet de concevoir différents matériaux travaillant dans des conditions très différentes .

Des paramètres comme la capacité d'absorption, la cinétique, le coût de l'alliage et le comportement en vieillissement (la perte de capacité en cyclage) peuvent eux aussi être profondément modifiés par la substitution [5] . En plus de la faible capacité massique, un des problèmes associés à l'utilisation des hydrures reste la chaleur liée aux réactions d'absorption et de désorption . Celle-ci représente environ 25% de PCI de l'hydrogène stocké .

Les hydrures métalliques complexes sont des composés pour lesquels les atomes d'hydrogène établissent des liaisons covalentes ou ioniques avec les atomes métalliques voisins [6,7] . Ce type de liaison contraste avec celui mis en jeu dans les hydrures métalliques interstitiels décrits précédemment où l'interaction hydrogène-métal est de type métallique. Les hydrures métalliques complexes peuvent être classés dans deux familles : les hydrures complexes de métaux de transition, comme  $\text{BaReH}_9$  et  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , et les hydrures complexes de métaux autres que ceux de transition, comme  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{LiBH}_4$ . En ce qui concerne les

propriétés de stockage, la première famille possède des rapports hydrogène/métal très élevés ( $\text{H/M} = 4.5$  pour le  $\text{BaReH}_9$ ) ainsi qu'une forte capacité volumique ( $150 \text{ g/dm}^3$  dans  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ ). En revanche, ces hydrures sont thermodynamiquement assez stables . Pour atteindre une pression de désorption de 1 bar d'hydrogène, des températures supérieures à  $300^\circ\text{C}$  sont habituellement nécessaires. Pour les hydrures complexes de métaux autres que ceux de transition, des températures de désorption plus modérées sont suffisantes . Ainsi, des conditions proches des conditions normales de pression et de température sont obtenues pour l'alanate de sodium  $\text{NaAlH}_4$ , l'hydrure complexe le plus intéressant aujourd'hui pour le stockage réversible de l'hydrogène .

Il y a quelques années, une équipe de l'Institut Néel du CNRS à Grenoble en collaboration avec la PME «MCP Technologies» et dans le cadre des projets européens successifs, «HYSTORY» et «NESHY», a permis de réaliser des progrès décisifs. Elle a mis

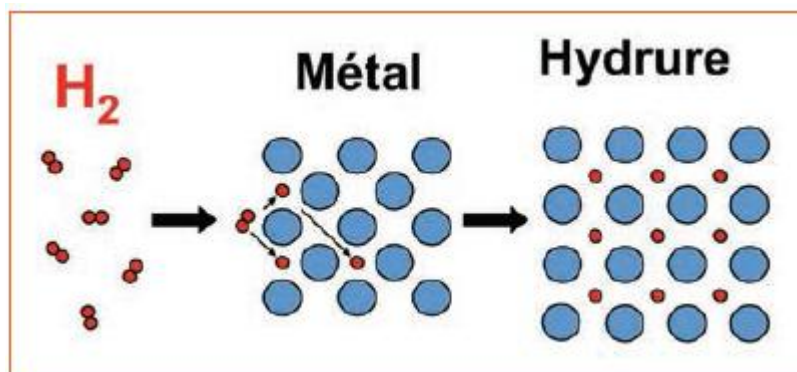
au point un procédé de fabrication par microbroyage d'un mélange de poudres nanostructurées d'hydrure de magnésium et de métaux de transition présentant des cinétiques d'adsorption et de désorption suffisamment rapides pour une application au stockage de l'hydrogène avec une performance de 7,6% massique.

Ces poudres sont ensuite mélangées à du graphite et l'ensemble est compacté sous forme de galettes (diamètre 50cm épaisseur 2 cm, contenant chacune  $0,6 \text{ Nm}^3$ , soit 50g, d'hydrogène). Ces dernières sont empilées dans les cylindres de stockage thermiquement isolés. De plus, grâce à l'énergie de changement de phase solide-liquide d'un mélange eutectique intégré au module de stockage, ont pu être pris en compte les effets thermiques liés à l'absorption et à la désorption. L'hydruration est en effet fortement exothermique et la chaleur produite nécessite d'être évacuée. A l'inverse, la déhydruration est endothermique et nécessite un apport de chaleur. Les températures optimales de la réaction d'hydruration se situent entre 350 et 370°C pour des pressions allant de 0,1 à 1 MPa.

L'un des intérêts de ce procédé est qu'il permet de stocker des dizaines, voire des centaines de kg d'hydrogène sans le risque que présenteraient ces mêmes quantités sous forme d'hydrogène gazeux à haute pression. L'ensemble de ces travaux a donné lieu à des prises de brevets et en 2008 à la création de la Société « McPhy Energy » devenue depuis l'une des spécialistes mondiales de ce type de stockage solide de l'hydrogène.

### I.5 Les hydrures métalliques.

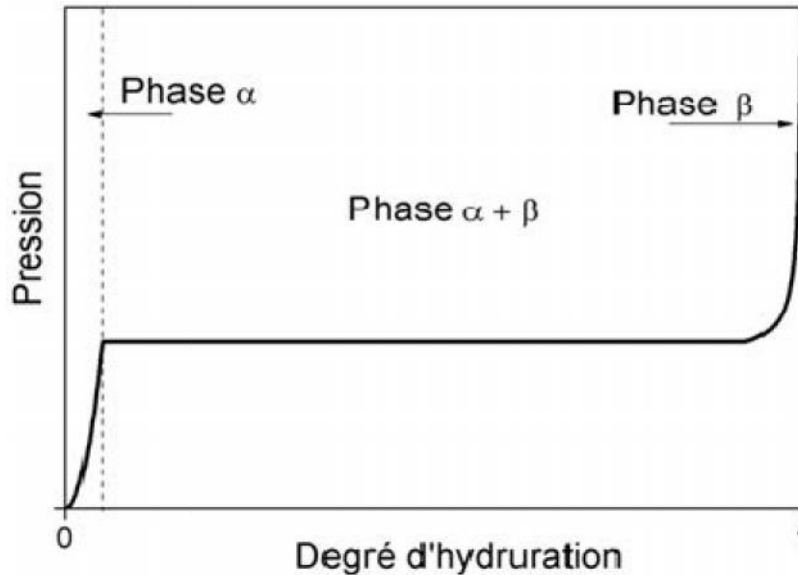
Les hydrures métalliques sont formés par réaction solide-gaz, à partir de certains métaux ou composés intermétalliques susceptibles de former des liaisons réversibles avec l'hydrogène. La figure I.1 présente de manière schématique le processus réactionnel, qui fait intervenir une première étape de dissociation des molécules d'hydrogène en surface, puis une seconde étape de diffusion des atomes d'hydrogène dans le métal. La formation d'un hydrure est une réaction fortement exothermique.



**Figure I.1** Dissociation de l'hydrogène en surface, diffusion dans le métal et formation de l'hydrure métallique.

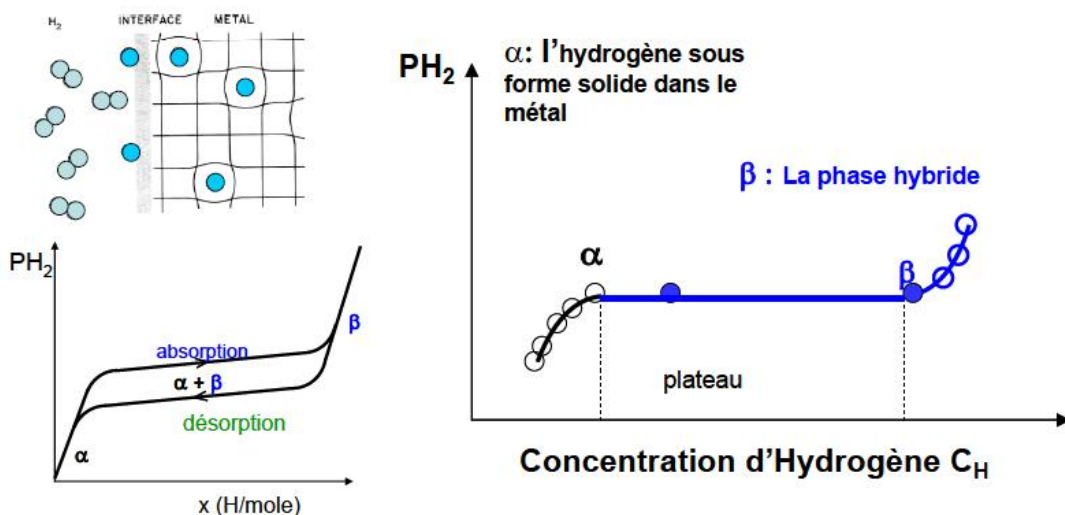
Les conditions d'équilibre thermodynamique entre un métal et son hydrure dépendent de la température, de la pression et de la composition en hydrogène du système. A une température donnée, ces conditions d'équilibre peuvent être tracées dans un diagramme Pression-Composition. La Figure I.2 correspond au cas idéal d'un système monohydrure. à

faible pression d'hydrogène se forme une solution solide, la phase  $\alpha$ , dont la pression d'équilibre augmente avec le taux d'hydruration. Lorsque le taux de saturation de la phase est atteint, une transition structurale conduit à la formation d'un hydrure de composition définie, la phase  $\beta$ . Cette transition se fait à pression constante : il y a coexistence des phases  $\alpha$  et  $\beta$  sur un plateau d'équilibre. Au-delà, l'augmentation de pression conduit à la saturation de la phase  $\beta$ , qui est la phase privilégiée pour le stockage de l'hydrogène.



**Figure I.2** Courbe isotherme de pression d'hydrogène en fonction du degré d'hydruration.

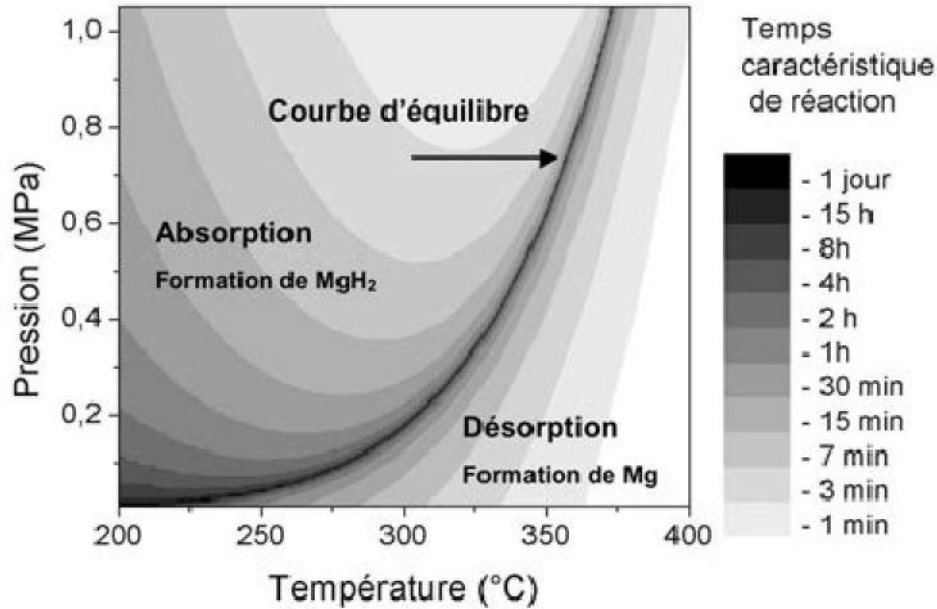
L'équilibre entre  $\alpha$  et  $\beta$  correspond à un plateau où la concentration d'hydrogène augmente tandis que la pression est constante



**Figure I.3** Système hydrogène métallique Pression – composition – courbes isothermiques (PCI)

Bien que l'on observe généralement un phénomène d'hystérésis entre les isothermes d'absorption et de désorption, la formation d'un hydrure métallique est une réaction réversible: en théorie, il suffit d'abaisser la pression d'hydrogène à une valeur inférieure à la pression d'équilibre pour désorber l'hydrure.

La pression de plateau augmente avec la température. La détermination de la pression d'équilibre en fonction de la température permet de représenter dans un diagramme Pression-Température les domaines d'absorption et de désorption (figure I.4). à l'aide de la loi de Van't Hoff qui décrit la relation entre la température et l'enthalpie libre de réaction, on calcule ensuite l'enthalpie et l'entropie standard de réaction, dont les valeurs sont caractéristiques de la stabilité de l'hydrure.



**Figure I.4** Temps caractéristique de réaction (absorption ou désorption de l'hydrogène) en fonction de la température et de la pression d'hydrogène.

Parmi les nombreux hydrures métalliques conventionnels figurent le composé  $LaNi_5H_6$ , des alliages de type  $TiVCrH_x$ , ainsi que l'hydrure de magnésium (Tableau I.2). Ces hydrures permettent d'atteindre des densités volumiques d'hydrogène supérieures à celle de l'hydrogène liquide. En revanche, le poids du métal induit une réduction importante de la capacité massique des hydrures et constitue actuellement le principal inconvénient qui leur soit reproché, notamment pour l'application automobile. Néanmoins, les densités énergétiques atteintes avec les hydrures restent très élevées (2,4 kWh/kg pour l'hydrure de magnésium). Les hydrures complexes tels que  $LiBH_4$  présentent des capacités massiques plus élevées et suscitent beaucoup d'intérêt, mais ils posent des problèmes de cinétique et d'irréversibilité de la réaction de déshydruration qui se produit en plusieurs étapes [8].

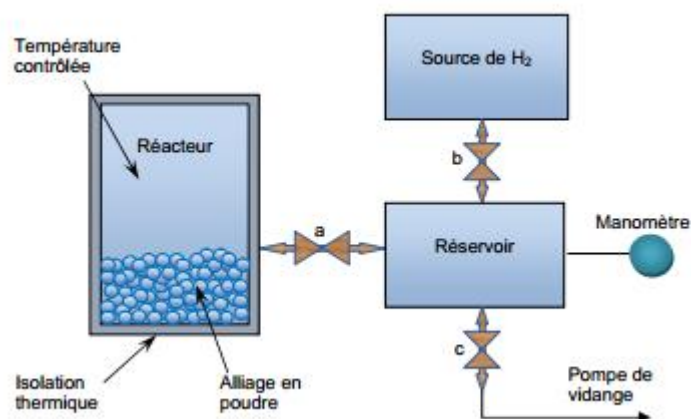
**Tableau I.2** Performances de stockage de l'hydrogène comprimé, liquide ou sous forme d'hydrure métallique.

	Densité Volumique ( $kg\ H_2 \cdot m^{-3}$ )	Gravimétrique (%massique)	Gravimétrique (%massique)
$H_2$ gaz (700bars)	62	100	33.3
$H_2$ liquide	71	100	33.3
$LaNi_5H_6$	123	1.4	0.47
$TiVCrH_x$	205	3.5	1.16
$MgH_2$	106	7.6	2.4

LiBH <sub>4</sub>	122	18.3	6.1
-------------------	-----	------	-----

### I.5.1 Propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques

Les caractéristiques d'hydrure sont mieux inspectées en examinant la pression en fonction des isothermes de concentration d'hydrogène dans le matériau. De telles données sont appelées **diagrammes de pression-composition-température (PCT)**, ou courbes **isothermes de pression-composition (PCI)**, et peuvent être une importante source d'information fondamentale liée aux propriétés thermodynamiques d'hydrures métalliques. Il y a plusieurs méthodes pour déterminer les propriétés PCT allant des méthodes thermogravimétriques aux mesures volumétriques précises obtenues en employant un appareil de type Sievert classique, similaire à l'un schématisé dans la figure I.5.



**Figure I.5** Appareil pour la détermination de pression en fonction des isothermes de concentration.

Une certaine quantité de composés en granules activées, par exemple, les éléments A et B formant un alliage AB, est placée dans le réacteur. Le nombre exact de kilomoles de l'alliage  $m_{AB}$  a précédemment été déterminé. Les valves a et c sont ouvertes et la valve b est fermée. L'échantillon est dégazé en le chauffant à une haute température et extrayant les vapeurs sorties au moyen d'une pompe de vidange.

Les valves a et c sont alors fermées et b est ouverte en remplissant le réservoir avec un volume connu d'hydrogène à pression et température connues c.-à-d. avec une quantité connue du gaz. Avec b et c fermées, a est ouverte et l'hydrogène est absorbé. Cela cause l'augmentation de la température de la poudre parce que l'absorption est exothermique. Le système est alors rendu à la température initiale choisie, et la pression d'équilibre est observée.

De cette manière, la quantité d'hydrogène  $m_H$ , prise par les granules peut être calculée. Ou bien le **rapport atomique hydrogène/métal H/M**, ou bien l'**index stoechiométrique x**, de la formule ABH<sub>x</sub>, est déterminé.

**La capacité de stockage.** (d'hydrogène) dans la figure 1.6 peut être exprimée à l'aide du rapport atomique H/M (H - le nombre d'atomes d'hydrogène, M - le nombre d'atomes du métal) ou bien en **pourcentage du poids (wt %)**, dont tout les deux sont communément employés. Il doit être noté qu'en calculant wt %, la masse d'hydrogène  $m_H$  et la masse du métal  $m_M$  (non seulement la masse du métal) doivent être considérées dans le dénominateur.

$$GC = \frac{m_H}{m_{Hydrure}} \quad [wt \%] \quad (I.6)$$

où  $m_{Hydrure}$  est la masse d'hydrure =  $m_M + m_H$ .

La représentation de la capacité de stockage  $wt \%$  est très utile du point de vue technologique, parce qu'elle donne l'information directe sur combien d'hydrogène peut être stocké dans un matériau. Indépendamment des unités de mesure, il y a plusieurs façons d'exprimer la capacité de stockage d'hydrogène. En pratique, la capacité réversible  $(m_H/m_{Hydrure})_R$ , est définie comme la largeur de plateau [9].

La procédure est répétée avec les quantités croissantes d'hydrogène, et le ratio H/M (ou l'index stoechiométrique  $x$ ) est tabulé en fonction de la pression d'équilibre  $P$ . Une isotherme typique d'un hydrure réversible est montrée dans la figure 1.6. En mesurant les changements de la pression d'hydrogène et les changements correspondants de la concentration d'hydrogène dans le métal à une température donnée, les courbes PCT peuvent être construites en attendant de donner une pression de plateau. Dans la pratique, les hydrures ne montrent pas une pression d'équilibre parfaitement en plateau ou à hystérésis nul. Un comportement incliné (en pente) est observé probablement en raison de différentes pressions d'équilibre, des défauts localisés et des inhomogénéités de surface [9].

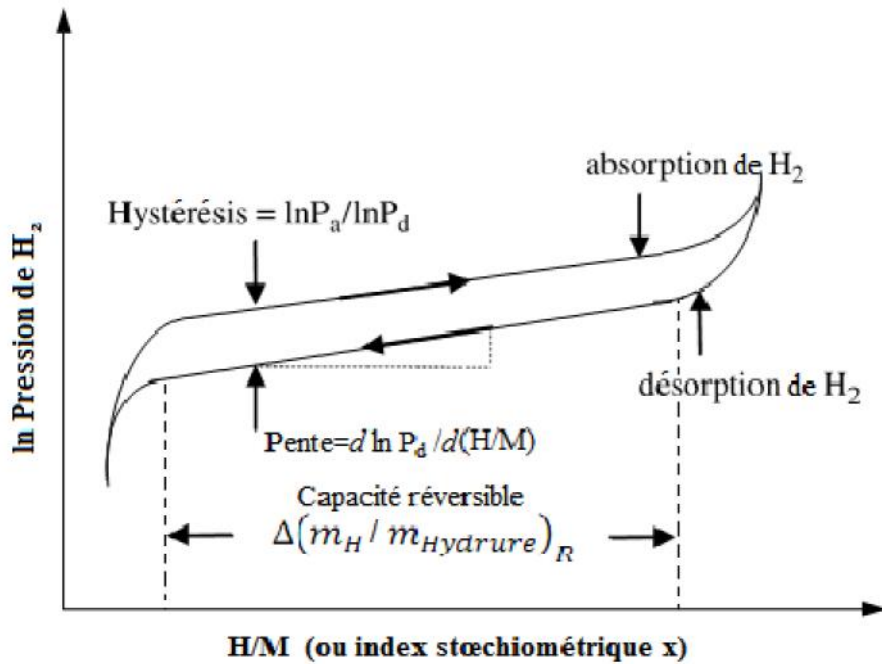


Figure I.6 Schéma d'un cycle d'hystérésis d'une isotherme de pression-composition.

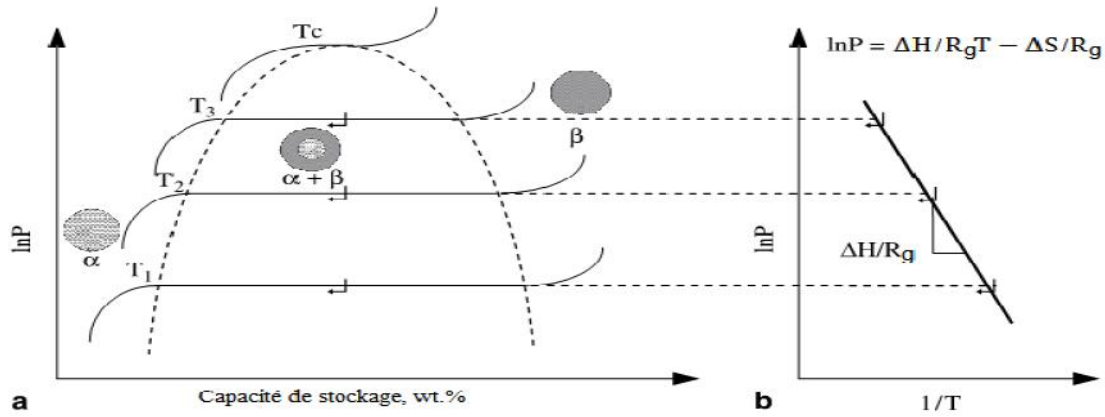


Figure I.7 a) Les isothermes de pression-composition et b) le diagramme de van't Hoff.

On montre l'effet de la température sur les courbes PCT sur la figure I.7 a. Le métal dissout au commencement seulement une petite quantité d'hydrogène ( $< 0.3$  wt%), qui crée une solution solide d'hydrogène dans un matrice de métal (appelée la **phase  $\alpha$** ), cette phase est observée quand l'absorption d'hydrogène est contrôlée par la chemisorption dissociative  $H_2 \rightleftharpoons 2H_{et}$  suit la loi de Sievert  $H/M = k\sqrt{P}$  où  $k$  est une constante qui dépend de la température [10]. Comme la pression et la concentration d'hydrogène dans le métal augmentent, les interactions entre les atomes d'hydrogènes et du métal deviennent localement importantes, la nucléation et la croissance d'un nouvel hydrure de métal est observées (appelée la **phase  $\beta$** ). Dans la région de plateau existe un mélange de la solution solide (phase  $\alpha$ ) et l'hydrure de métal (phase  $\beta$ ), à pression quasiment constante selon les équations simples:



La longueur de plateau détermine combien de  $H_2$  peut être stocké réversiblement avec une petite variation de pression. On peut voir selon les courbes PCI de la figure 1.7 que l'augmentation de la température engendre l'augmentation de la pression d'équilibre (de plateau), et au-delà de la température critique  $T_c$  la région de plateau disparaît et la phase  $\alpha$  convertit à la phase  $\beta$  continuellement. La relation entre la pression d'équilibre (prise en mi-plateau  $P_{eq}$ ) et la température  $T$  est donnée par l'équation bien connue de van't Hoff:

$$\ln (P_{eq}/P_0) = \frac{\Delta H}{R_g T} - \frac{\Delta S}{R_g} \quad (I.9)$$

Où  $P_0$  est la pression atmosphérique,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont les variations d'enthalpie et d'entropie de la réaction d'hydruration/déhydruration, respectivement,  $T$  est la température absolue et  $R_g$  est la constante universelle des gaz ( $8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Pour presque la majorité des hydrures (à quelques exceptions près) l'enthalpie et l'entropie de d'hydruration sont négatives, c.-à-d. la réaction d'hydruration est exothermique et la réaction de déhydruration est endothermique [9].

La connaissance de l'enthalpie de réaction  $\Delta H$  est particulièrement importante pour la gestion de l'énergie thermique (chaleur) essentielle pour les dispositifs techniques pratiques et

est une mesure fondamentale de la force de la liaison M-H. L'enthalpie d'absorption et de désorption  $\Delta H$ , peut être déterminée en calculant la pente ( $-\Delta H / Rg$ ) à partir du diagramme de van't Hoff (logarithme de la pression en mi-plateau contre l'inverse de température :

$\ln P = x(1/T)$  où  $p$  est couramment exprimée en atmosphères) présenté sur la figure 1.7 b. Le terme d'enthalpie caractérise la stabilité de la liaison M-H et la température d'opération de l'hydruure métallique est fixée ; thermodynamiquement par la pression de plateau, et généralement par la cinétique de la réaction. Le terme d'entropie correspond principalement au changement de l'état moléculaire du gaz d'hydrogène à l'état atomique d'hydrogène dissous et est plus ou moins constant pour tous les hydrures.

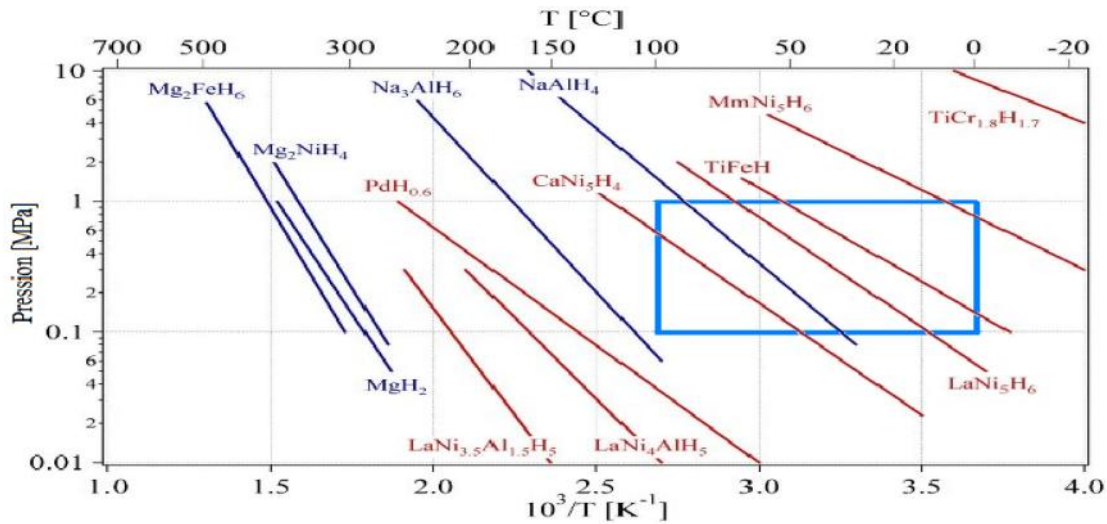
**I.5.2 Les différents types d'hydrures métalliques.**

La température et la pression lors des réactions d'hydruration et de déshydruration dépendent de la composition spécifique de l'hydruure, mais généralement, les systèmes d'hydruure de métal destinés pour le stockage solide d'hydrogène peuvent être classifiés comme à haute température (~300°C) ou à basse température (< 150°C), selon leur température d'opération à basse pression (1 à 10 bars). L'hydrogène peut être stocké dans la forme d'un hydruure à une densité plus haute que par simple compression, mais les hydrures sont très susceptibles à la contamination, donc l'hydrogène fourni doit être très pur.

Pour réaliser des propriétés désirables de la caractéristique PCT (pression-composition-température), il est nécessaire de combiner certains éléments à hydruration forte (désignés par 'A') avec des éléments qui ont des propriétés d'hydruration plus faibles (désignés par 'B'). Il y a plusieurs types de composés intermétalliques contenant de différentes quantités des éléments A et B, composés qui sont plutôt des solutions solides, et des complexes d'hydruure qui sont formés avec des métaux de transition. Ces hydrures sont largement classifiés en deux catégories ; réversible et irréversible. Le tableau ci-dessous montre le contenu en énergie des divers types d'hydrures de métal réversibles.

**Tableau I.3** Contenu énergétique des divers types d'hydrures métalliques réversibles .

Type	Matériau	Forme d'hydruure	Capacité de Stockage [wt%]	Densité d'énergie [kJ/kg d'hydruure]	Enthalpie de formation [kJ/mol H2]
<b>AB<sub>5</sub></b>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1.3	1850	30.1
<b>AB</b>	TiFe	TiFeH <sub>1.95</sub>	1.7	2560	28.1
<b>AB<sub>2</sub></b>	ZrMn <sub>2</sub>	ZrMn <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.7	2419	53.2
<b>A<sub>2</sub>B</b>	Mg <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	7.0	10000	64.5
<b>Métal</b>	Mg	MgH <sub>2</sub>	7.7	11000	74.2



**Figure 1.8** Droites de van't Hoff pour divers composés intermétalliques, le secteur encadré représente la zone d'opération convenable pour les applications véhiculaires (Adapté de[11]).

La figure ci-dessus montre les droites de van't Hoff pour divers composés intermétalliques (alliages). L'exemple le plus important d'alliages de classe  $AB_5$  est l'alliage **LaNi<sub>5</sub> (Lanthane Penta-Nickel)**. Cette famille a une polyvalence extraordinaire parce que beaucoup d'espèces élémentaires peuvent être substituées dans les sites de treillis A et B. Les exemples classiques de remplaçants de A sont ; Ca, Y, Zr, Mm. et pour B ; Al, Mn, Si, Zn, Cr, Fe, Co et Cu. Un remplacement partiel des composants A et B changent significativement la macrostructure de l'alliage. Par exemple, en remplaçant une partie du Ni dans l'alliage de LaNi<sub>5</sub> par Co et Fe l'expansion volumique diminue après hydruration, le taux de corrosion diminue et la durée de vie (nombre de cycles) de l'hydrure s'améliore [3].

- **AB<sub>5</sub>**

On montre les propriétés PCT de divers alliages de type  $AB_5$  dans la figure 1.8. La diversité et la polyvalence des propriétés PCT sont évidentes. L'hystérèse des alliages  $AB_5$  est généralement assez faible, sauf pour le cas de  $MmNi_5$ . Un avantage distinct des alliages  $AB_5$  réside dans le fait qu'ils ne forment pas de couches protectrices d'oxyde et ont ainsi une bonne tolérance contre les petites quantités d'éventuelles impuretés en oxygène et  $H_2O$  dans l'hydrogène. La capacité de stockage des hydrures  $AB_5$  est inopportunément basse. Une capacité réversible de 1.28 wt% peut être réalisée avec LaNi<sub>5</sub>. De plus le coût des alliages  $AB_5$  est assez élevé[11,12].

### I.6 Revue bibliographique.

L'énergie d'hydrogène satisfait toutes les exigences d'une énergie alternative comme la disponibilité abondante, le coût comparable, la polyvalence d'utilisation et l'acceptabilité sociale.

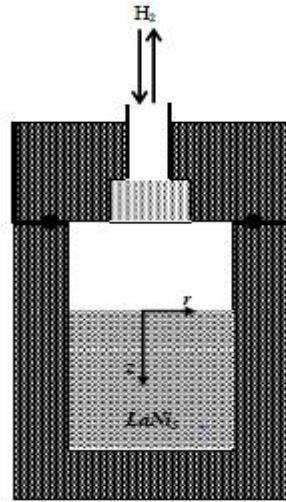
C'est un carburant fiable qui peut être produit ou bien de l'électrolyse d'eau ou bien des réactions chimiques. Anciennement, stocker l'hydrogène dans les lits d'hydrures métalliques a reçu beaucoup d'intéressantes recherches en raison des supériorités de cette méthode sur celles conventionnelles. Néanmoins, l'utilisation efficace des réacteurs d'hydrure de métal pour des opérations compétentes lors de chargement et de déchargement exige l'analyse des processus complexes de transfert de chaleur et de masse à l'intérieur du lit d'hydrure. Dans cette section, nous présentons une recherche bibliographique sur les processus couplés de transfert de chaleur et de masse dans les réacteurs d'hydrure de métal (MH), destinés essentiellement pour le stockage solide d'hydrogène.

Dans les lits empaquetés des hydrures de métal, les transferts de chaleur et de masse simultanés ont lieu avec une réaction chimique, donc le procédé d'hydruration ou de déshydruration est tout à fait compliqué. Le mouvement du gaz de  $H_2$  et le changement de propriétés physiques ajoutent aussi une difficulté supplémentaire au problème. Donc beaucoup de travaux expérimentaux et numériques existent selon divers points de vue et modèles d'analyse des hydrures métalliques.

La plupart d'études numériques dans les travaux précédents présument que les processus d'hydruration et de déshydruration soient des problèmes transitoires de conduction de chaleur avec une source ou puits intérieurs de chaleur et des paramètres physiques variables. Parmi les premières études portant sur le sujet, nous pouvons citer les travaux de Fisher et Watson [13], qui ont développé des modèles mathématiques pour prédire les performances de lits d'hydrure métalliques pour le stockage d'hydrogène. L'importance relative de transfert de chaleur et de masse, la cinétique chimique et l'équilibre a été recensée en comparant les modèles avec des données expérimentales. Un modèle d'équilibre sans paramètres empiriques donne les pressions et températures de lit empaqueté, qui montrent le bon accord avec des données expérimentales.

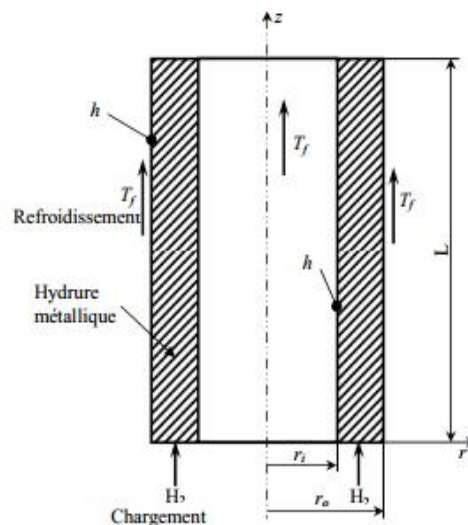
La technique de stockage d'hydrogène et ses exigences peuvent être adaptées à l'application industrielle. Quelques applications exigent une quantité inférieure d'hydrogène comparé à d'autres. Cependant, outre leurs inconvénients du poids et du coût, les hydrures de métal ont un autre inconvénient qui est leur cinétique limitée, parce qu'ils dégagent ou absorbent d'énormes quantités de chaleur lors du processus d'hydruration ou de déshydruration respectivement, ainsi le taux de réaction dans le processus d'absorption ou de désorption de l'hydrogène est limité par les propriétés thermiques de l'hydrure, principalement la conductivité thermique et les techniques de refroidissement ou d'échauffement respectivement. Ceci cause de sérieux défis face à la gestion thermique des processus d'hydruration ou de déshydruration [14].

Jemni et al. [15] ont encore présenté une étude expérimentale et théorique d'un réacteur d'hydrure de métal (voir figure I.9). Le but de cette étude devait déterminer expérimentalement la conductivité thermique effective, et évaluer la validité du modèle théorique en confrontant les résultats théoriques et expérimentaux. Ils ont montré que les résultats théoriques sont consentis d'une manière satisfaisante avec les données expérimentales.



**Figure I.9** Schéma du réacteur d'hydrure de métal étudié expérimentalement et théoriquement par Jemni et al. [15].

Bilgili et Ercan Ataer [16] ont déterminé, par le biais d'un programme CFD, les solutions numériques des équations régissant l'absorption d'hydrogène dans un lit annulaire d'hydrure métallique ( $\text{LaNi}_5$ ), et ont proposé une méthode pour étudier l'absorption d'hydrogène qui pourra être appliquée à différents lits de poudre selon différentes géométries. Leurs résultats numériques ont montré que des taux de refroidissement élevés pour l'hydrure de métal peuvent être obtenus en utilisant une géométrie spécifique dont ils ont proposé (voir figure I.10). Aussi, des débits de refroidissement élevés augmentent le taux d'absorption d'hydrogène jusqu'à environ  $H/M = 6$ . Pourtant cet accroissement est limité en raison de la faible conductivité thermique du  $\text{LaNi}_5$ , soit  $1.087 \text{ W/m K}$ .



**Figure I.10** Système de stockage proposé par Bilgili et Ataer [16]

L'application des méthodes de la dynamique des fluides numérique (CFD) pour développer et concevoir des échangeurs thermiques est une pratique commune dans les recherches du domaine de l'ingénierie thermique. En particulier, quand on examine le transfert de chaleur et de masse dans les milieux poreux ; tels que dans les réacteurs à lits empilés employés pour le stockage d'énergie ou pour la modélisation des piles à combustible. Bien que, Marty et al. [17] ont entamé une étude numérique visant à la prédiction des caractéristiques du transfert couplé de chaleur et de masse d'un réservoir industriel cylindrique pendant le stockage d'hydrogène, en utilisant le code (CFD) commercial Fluent. Ils ont souligné l'importance de parvenir à une modélisation en trois dimensions pour la conception d'un réservoir industriel. Dans cette perspective, l'utilisation d'un code commercial éviterait de développer ses propres outils. Leurs résultats ont été obtenus sur un réservoir d'hydrure de magnésium de laboratoire, où ils ont donné la conclusion que le temps exigé par les calculs peut être long, et la connaissance des propriétés physiques des matériels aura besoin de recherches supplémentaires, telles que la conductivité thermique du lit de poudre, et l'expansion volumique du matériau pendant l'absorption. Dans le but de développer un refroidissement efficace, ils ont constaté que la géométrie cylindrique à symétrie axiale (bien que simple), pourrait éviter un refroidissement intense.

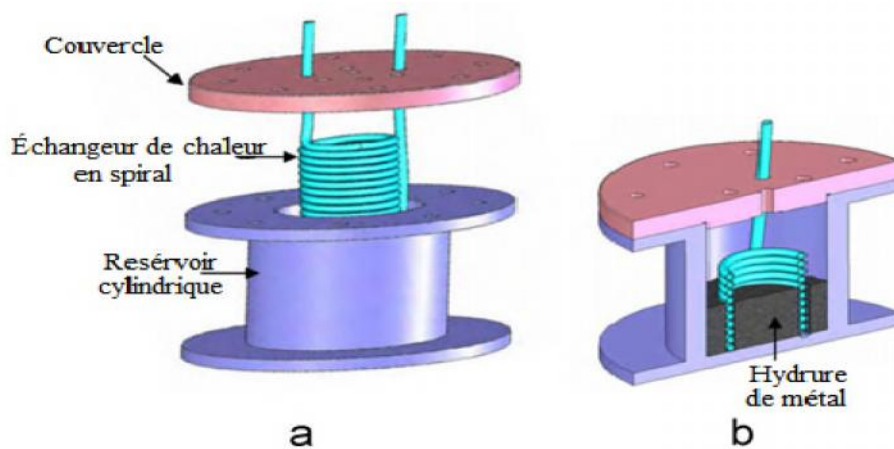
Phate et al. [18] ont aussi considéré de résoudre numériquement le transfert transitoire de la chaleur et de la masse dans un réacteur MH pendant l'absorption d'hydrogène en coordonnées cylindriques, en employant le même outil CFD (Fluent 6.2), et en tenant compte de l'effet de diffusion globale afin d'adéquatement modéliser le transfert de masse en phase solide. Ils ont tiré les conclusions que :

1. Les variations de la température et la concentration dans la direction radiale sont plus significatifs comparés à ceux dans la direction axiale. Cela souligne l'important effet de l'épaisseur de lit sur l'absorption d'hydrogène.
2. Le lit prend moins de temps pour saturer pour des valeurs inférieures du rapport d'aspect  $L/D$ . Comme le rapport d'aspect augmente, le temps pris pour atteindre la concentration maximale est avancé. Toutefois au-delà de  $L/D = 0.75$ , une tendance inverse est observée.
3. Pour un rapport  $L/D$  particulier l'effet d'augmentation de la surface externe d'échange de chaleur avec la porosité augmentant n'est pas dominant contrairement à la diminution de la conductivité thermique effective dans le lit.
4. Le gradient de concentration dans le lit est la force motrice principale pour l'écoulement du gaz d'hydrogène dans le lit.

Mohan et al. [19] ont proposé d'incorporer un nombre fini de filtres et de tubes de refroidissement dans le dispositif de stockage d'hydrogène à base de  $\text{LaNi}_5$ , leurs résultats de simulation ont montré que l'épaisseur du lit est le paramètre de contrôle primordial de la vitesse d'absorption d'hydrogène dans tous les emplacements à l'intérieur du réacteur MH, bien que les dimensions des tubes de l'échangeur de chaleur sont observées à avoir une influence marginale sur le temps d'hydruration aux valeurs plus élevées. Ils ont aussi déclaré que la conception de dispositif de stockage d'hydrogène avec des filtres incorporés et des tubes de refroidissement exige une méthode appropriée au calcul de susdits paramètres géométriques satisfaisant les performances prescrites et le poids du système. Dans les

simulations du lit d'hydrure de métal, les chercheurs ont employé le code commercial COMSOL MULTIPHYSICS pour résoudre les équations différentielles aux dérivées partielles gouvernant le phénomène, où ils ont généré un maillage non structurée d'éléments finis pour le modèle de réacteur étudié.

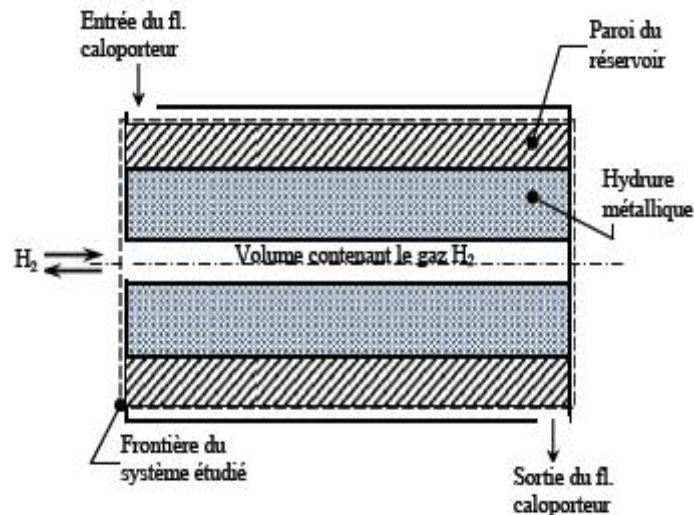
Mellouli et al. [20] ont proposé une nouvelle conception d'échangeurs de chaleur utilisés dans les réacteurs d'hydrure métallique. Et ont étudié expérimentalement cette conception en géométrie spirale, dans l'objectif d'avoir d'importantes améliorations du taux du transfert de chaleur qui contrôle les processus de sorption, et par conséquent minimiser le temps total de stockage en manipulant les paramètres de fonctionnement (voir figure I.11). Ils ont trouvé qu'à toute température d'absorption donnée, le taux d'absorption d'hydrogène et de la capacité de stockage à augmenté avec la pression d'admission.



**Figure I.11** Configuration géométrique du réacteur proposée par Mellouli et al. [20], **a)** vue éclatée du réacteur, **b)** vue en coupe du réacteur.

Leurs expériences ont montré que les temps de chargement/déchargement du réacteur ont été considérablement réduits, lorsque cet échangeur de chaleur a été utilisé muni d'un bon choix des différents paramètres (la température du fluide caloporteur, le débit, la pression d'équilibre et le volume du réservoir d'hydrogène).

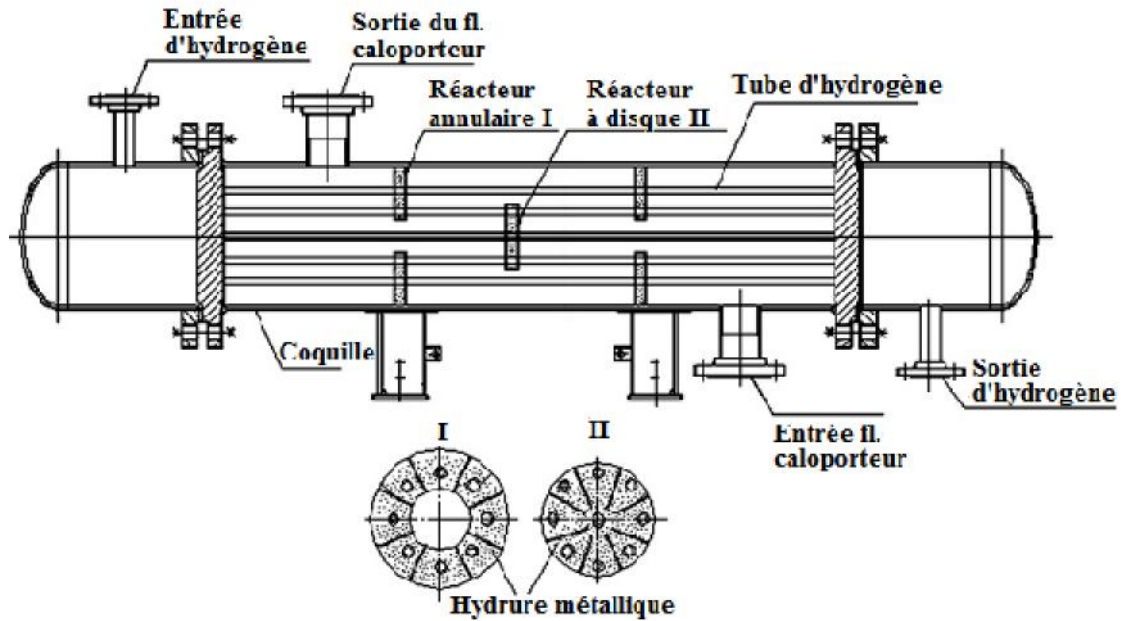
Gambini et al. [21] ont mis au point une analyse détaillée des systèmes de stockage d'hydrogène à base d'hydrures métalliques basse température, au moyen d'un modèle global antérieurement développée par eux-mêmes. Premièrement, ils ont appliqué le modèle dans la simulation des systèmes expérimentaux contenant l'alliage  $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ , pour lequel de nombreuses données expérimentales étaient disponibles dans la littérature, où l'absorption et la désorption de l'hydrogène dans des conditions de pression constante sont étudiées.



**Figure I.12** Schéma du système de stockage figurant dans le travail de Gambini et al. [21]

Vu que le système de stockage de  $H_2$  étudié dans [21] contient un hydrure métallique de type  $AB_5$  à base de Mischmetal ( $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ ), qui montre des pressions d'équilibre entre 10 et 20 bars à la température ambiante (figure I.12), ils ont alors utilisé le modèle comme un outil pour prédire la performance des dispositifs de stockage de l'hydrogène à hydrure métallique opérant dans les systèmes énergétiques à pile à combustible. Leurs résultats pour le chargement et déchargement d'hydrogène à pression constante ont montré que le modèle analytique proposé, bien que minime, est capable de prédire les caractéristiques dynamiques essentielles du système de stockage. Ainsi, le modèle global proposé peut être utilement appliquée comme un outil de prédiction rapide mais fiable dans les phases de prototypage d'un système énergétique contenant un dispositif de stockage à hydrure métallique.

Yang et al. [22] ont proposé deux paramètres de transport essentiels pour décrire les caractéristiques dynamiques du processus d'hydruration dans le réacteur d'hydrure de métal (MH), qui sont les taux de transfert de chaleur et de masse. Pour analyser les performances de trois types différents de réacteurs MH et décrire les caractéristiques de transfert de chaleur et de masse, les auteurs ont effectué des simulations numériques selon un modèle d'équilibre thermique non-local bidimensionnel formulé afin de décrire les caractéristiques du processus réel d'absorption. Les trois types de réacteurs MH étudiés étaient ; i) le réacteur tubulaire (désigné par TR), qui a été le premier développé et largement examiné par des chercheurs (figure I.12), ii) le réacteur à disque (désigné par DR) dans lequel l'hydrogène entre ou sort du réacteur axialement (figure I.9), iii) le nouveau type récemment développé appelé réacteur annulaire à disque (désigné par ADR), comme schématisé sur la figure I.13.



**Figure I.13** Schématisation d'un réacteur annulaire à disque (ADR) d'après Yang et al. [22].

Les auteurs [22] ont trouvé, au moyen de la simulation numérique et l'analyse paramétrique, qu'une faible épaisseur de lit absorbant, une pression d'admission élevée, et une température plus basse ont amélioré la performance de réacteur MH. De ce fait, les auteurs ont démontré que l'introduction des deux paramètres précédemment proposés fournit une méthode concise pour l'analyse des performances et l'optimisation d'un réacteur MH.

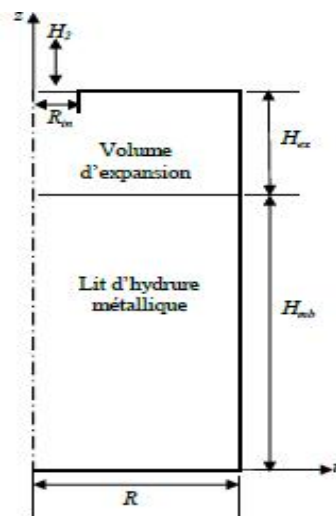
Brown et al. [23] ont développé un modèle dynamique précis d'un réservoir de stockage d'hydrogène à base d'hydrure de métal, ensuite ont évalué la performance par rapport à celle mesurée d'un réservoir de stockage cylindrique du laboratoire. Le modèle dynamique, axisymétrique et multi nodal a été créé dans MATLAB-Simulink pour servir comme un moyen préliminaire fournissant la compréhension et l'analyse des performances dynamiques systèmes d'hydrure de métal disponibles commercialement. Ils ont montré ainsi que le comportement dynamique du réservoir est prévisible avec un modèle beaucoup plus simpliste, et sa taille nodale (nombre de noeuds utilisés dans les calculs) peut être réduite pour aboutir à un modèle précis après exactement 30 pas d'intégration. Leur modèle dynamique simplifié peut aider dans la conception de réservoir pour une application particulière telle que les piles à combustible, menant aux améliorations de majeures en performances.

Ainsi, Freni et al. [24] avaient choisi un nouvel outil flexible pour la simulation des réservoirs de stockage d'hydrogène à base du composé intermétallique  $\text{LaNi}_5$ . Leur modèle adopté dans les simulations en géométrie 3D considérait les transferts couplés de chaleur et de masse dans les réacteurs selon trois configurations différentes des tubes internes de refroidissement ; i) cas de base à 7 tubes internes, ii) à 12 tubes internes, et iii) cas de configuration avancée à 12 tubes internes plus une enveloppe de refroidissement externe. Les équations régissant étaient mises en oeuvre et résolus en utilisant un CFD à base des éléments finis qui est l'environnement de simulation COMSOL Multiphysics. Leur simulation de la première configuration baptisée « cas de base » avait retourné un temps de remplissage du réacteur (de stockage) d'environ 25 min, ce qui correspondait aux résultats de la littérature

existante. Autrement, la simulation du « scénario avancé » (ayant le système de refroidissement à 12 tubes internes et une enveloppe externe de refroidissement), avait retourné un temps de chargement (d'hydruration) d'environ 15 min, ce qui était proche de l'objectif particulièrement restrictif du DOE (concernant le temps de remplissage du réservoir qui doit être inférieure à 10 min, en considérant une masse d'hydrogène stocké de 5 kg). Leurs calculs numériques démontraient qu'une augmentation de la conductivité thermique du lit absorbant peut considérablement améliorer la performance du réacteur, et que la perméabilité du lit d'hydrure était un facteur crucial pour une conception optimale du réservoir, en particulier pour avoir un temps de stockage favorable, le lit absorbant devait présenter une conductivité thermique de 10 W/mK et une perméabilité supérieure à  $10^{-12} \text{ m}^2$ .

Dans un autre article, Yang et al. [25] ont proposé une formulation améliorée du travail présenté dans un précédent article (Yang et al. [22]). Cependant, quelques simplifications ont été adoptées dans cet article. Ainsi, ils ont établi et résolu numériquement un modèle mathématique bidimensionnel du processus d'adsorption, et ont considéré les des facteurs plus réalistes comme le transfert de chaleur par convection et la propagation de front de réaction caractérisant le processus dynamique dans un réacteur MH. Où ils ont pris un réacteur tubulaire (TR) pour la discussion et l'examen du taux moyen de réaction par application de l'analyse paramétrique. Ils ont déclaré que la cinétique de la réaction domine initialement tandis que le transfert de chaleur prend effet ensuite, par conséquent l'analyse paramétrique travaille principalement dans la deuxième étape (transfert de chaleur dominant).

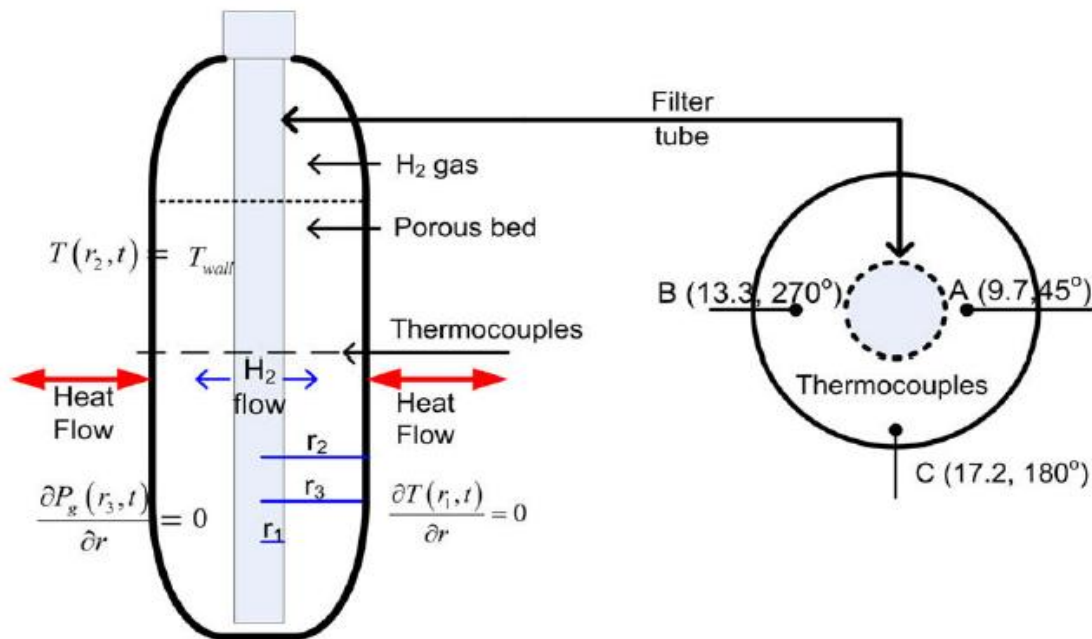
Chung et Ci-Jyun Ho [26] ont effectué une étude numérique concernant le comportement thermo-fluide des processus d'hydruration et déshydruration dans un réservoir de stockage d'hydrogène, dont le  $\text{LaNi}_5$  est l'hydrure de métal utilisé. Et ont investigué les influences de volume d'expansion et la convection de la chaleur au sein du conteneur (réservoir) considéré (figure I.14). Les auteurs ont traité le mouvement du gaz dans le lit d'hydrure de métal au-dessous du volume d'expansion comme étant un écoulement de fluide à travers un milieu poreux décrit par l'équation Forchheimer Brinkman. Et ont résolu le modèle mathématique développé en employant le code commercial à base des éléments finis, COMSOL Multiphysics 3.2.



**Figure I.14** Domaine 2D axisymétrique impliqué dans les calculs de Chung et Ci-Jyun Ho [26].

Ils ont annoncé qu'en raison de l'action de flottabilité thermique, des recirculations probables auront lieu dans le volume d'expansion, donc le gaz d'hydrogène a tendance à se déplacer avec la circulation le long de la frontière du volume d'expansion au lieu d'aller directement entre l'entrée/sortie et le lit absorbant. La convection de chaleur peut être ignorée si aucun volume d'expansion n'est impliqué, mais une fois que le volume d'expansion est incorporé, la convection de chaleur joue un rôle important dans le transfert de chaleur entre le volume d'expansion et le lit d'hydrure de métal. Le modèle fournit une compréhension des procédés d'absorption et de désorption de H<sub>2</sub> dans les réacteurs d'hydrures métalliques et peut être employée pour leur conception.

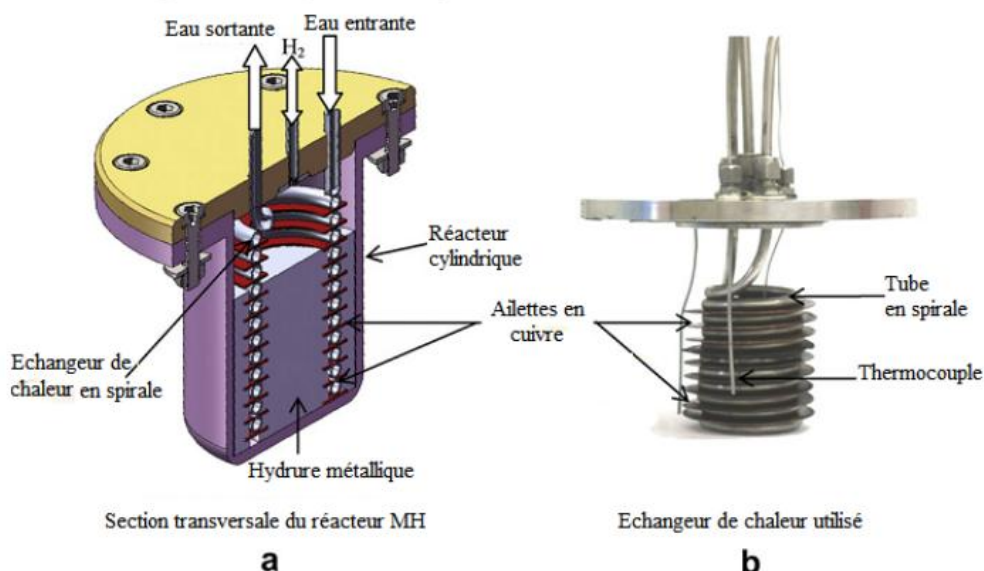
Førde et al. [27] ont examiné les taux d'absorption et de désorption d'hydrogène dans un réacteur cylindrique rempli de composé intermétallique La<sub>0.83</sub>Ce<sub>0.10</sub>Pr<sub>0.04</sub>Nd<sub>0.03</sub>Ni<sub>4.40</sub>Al<sub>10.60</sub> (alliage de type AB<sub>5</sub>), l'unité expérimentée était capable de livrer plus de 80 % de sa capacité de stockage à une pression de gaz de 1.1 bar et un débit constant de 1.9 NI/min/kg MH si la température du fluide d'échauffement a été tenue supérieure à 293 K (figure I.15). Un modèle unidimensionnel transitoire de transfert de chaleur et de masse et la masse a été développé. Le système d'équations régissant a été résolu en employant le code à éléments finis COMSOL Multiphysics 3.2a, reproduisant les résultats expérimentaux obtenus concernant le taux de réaction et les champs de température dans le réacteur. Leurs résultats ont indiqué que l'énergie d'activation, la conductivité thermique effective et la chaleur de réaction étaient les paramètres les plus sensibles pour ce système, outre le fait que la réaction était plus rapide au commencement d'un cycle de chargement/déchargement près de la surface extérieure. Les expériences et les simulations accomplies indiquent que le processus de chargement et déchargement sont contrôlé par le taux de réaction dans la première phase de l'expérience tandis que le transfert de chaleur contrôle l'autre phase.



**Figure I.15** Schéma du réacteur expérimenté par Førde et al. [27] avec des thermocouples placés dans des positions radiales diverses, et les conditions aux limites appropriées.

Pourpoint et al. [28] ont étudié le refroidissement actif d'un système de stockage d'hydrogène dans l'hydrure de métal, où ils ont effectué des essais sur l'hydruration et la déshydruration d'un hydrure de métal à haute pression (jusqu'à 330 bars), qui est le  $Ti_{1.1}MnCr$ . Les essais ont tenu compte de la caractérisation du comportement thermique de  $Ti_{1.1}MnCr$  pendant l'hydruration et la déshydruration. Les auteurs ont simulé numériquement le processus d'hydruration en employant un modèle tridimensionnel dans le CFD Fluent. Pourtant que le modèle donne des prédictions précises de température d'hydrure de métal sous des valeurs de pression et des débits de fluide de refroidissement différents, il ne parvient pas à capturer les taux de décroissance de température observés expérimentalement. En outre et d'après les auteurs, les propriétés physiques des matériaux employées dans le modèle, telles que les paramètres cinétiques et les propriétés thermiques, peuvent être raffinées encore pour mieux simuler le comportement expérimental du système de stockage d'hydrure métallique à haute pression. Les essais de Pourpoint et al. [28] ont atteint un temps de remplissage (chargement) d'hydrogène de 12 min en faisant varier le débit du fluide de refroidissement.

Dhaou et al. [29] ont présenté une étude expérimentale d'un conteneur (réservoir) d'hydrure de métal basé sur un échangeur thermique en spirale à ailettes. Ils ont effectué des expérimentations au sujet des paramètres géométriques et opératoires de l'échangeur thermique en spirale, aileté pour identifier leur influence sur la performance du réacteur MH en cours de chargement (voir figure I.16). Et ont montré que les temps l'absorption / désorption du réacteur MH sont considérablement réduits en raison de l'intégration du système d'échange de chaleur aileté, et qu'un bon choix des différents paramètres (la température et le débit d'écoulement du fluide caloporteur) est important pour contrôler le temps de stockage/déstockage.



**Figure I.16** Réacteur MH équipé d'un échangeur de chaleur en spirale ailetée [29].

Patil et Gopal [30] ont présenté un modèle bidimensionnel d'un réacteur cylindrique tubulaire (type TR) rempli de l'hydrure de métal du type  $AB_5$  ( $MmNi_{4.6}Al_{0.4}$ ) approprié pour le stockage d'hydrogène. Les équations couplées des transferts de chaleur et de masse avec les conditions initiales et aux limites appropriées ont été résolues par les auteurs en utilisant la méthode des différences finies (le schéma FTCS). Leurs résultats ont montré que les parois du réacteur augmentent le temps exigé pour l'absorption et la désorption et augmente le transfert de chaleur exigé entre le lit absorbant et le fluide d'échauffement pendant la désorption, ce qui a conduit à la conclusion que les parois du réacteur doit être considérées impérieusement dans la conception adéquate ainsi que le poids doit être tenu aux minimum possible. Les auteurs ont aussi calculé la génération d'entropie due au transfert de chaleur et d'autres facteurs d'irréversibilité, et ont montré que pour l'essai de réduction de la génération d'entropie pendant le chargement ou le déchargement d'hydrogène en changeant la pression du gaz d'hydrogène ou la température du fluide caloporteur mèneront à l'augmentation du cycle du temps.

Cho et al. [31] ont modélisé et simulé dynamiquement de capacité de provision en hydrogène d'un réservoir MH rempli de  $LaNi_5$ , selon de diverses conditions de fonctionnement. Et ont montré qu'au commencement, la différence de pression entre l'intérieur et la sortie du réservoir est la force motrice des processus dynamiques de décharge d'hydrogène d'un réservoir MH, et ensuite la désorption d'hydrogène de l'hydrure dirige le processus. En outre, ils ont montré que dans le but de fournir un chargement complet et continu en hydrogène, la durée de provision complète est allongée muni d'une augmentation de la pression initiale de réservoir, le taux de transfert de chaleur du fluide caloporteur et de la fraction de volume d'hydrure de métal dans le réservoir. Les simulations effectuées à l'aide de l'environnement de simulation des systèmes dynamique MATLAB Simulink, ont montré qu'en régime à basse température de l'eau d'échauffement en circulation, le taux de consommation exigé en hydrogène n'a pas été assuré même avec la pleine ouverture de la valve de décharge, qui implique que la température d'eau en circulation joue un rôle significatif dans la provision en hydrogène.

Souahlia et al. [32] ont présenté une autre étude expérimentale d'un réservoir de stockage d'hydrogène MH, en gardant la pression d'admission constante et en employant 1 kg d'alliage largement étudié de type  $AB_5$  (c.à.d.  $LaNi_5$ ). Le prototype du réacteur MH étudié était similaire au réacteur déjà proposé et expérimenté par Dhaou et al. [29], c.-à-d. le conteneur cylindrique équipé avec des échangeurs thermiques intérieurs et extérieurs ; l'intérieur est un échangeur thermique en spirale aileté et l'extérieur est une enveloppe de refroidissement conventionnelle, pour un meilleur contrôle de la température d'hydrure. Leurs résultats expérimentaux effectués à pression d'admission d'hydrogène constante, ont révélé qu'à n'importe quelle température du fluide de refroidissement donnée, le temps de stockage d'hydrogène a été réduit aux pressions d'admission élevées. Aussi, les essais ont montré que le volume d'hydrogène stocké diminue avec l'augmentation de la pression d'admission. En outre, la température du fluide de refroidissement à une influence importante sur la capacité et le temps de stockage d'hydrogène, cependant cette influence est plus faible pour les hautes pressions d'admission. Les auteurs ont aussi discuté la réponse du réservoir à un pas de pression d'hydrogène de 5 bars et à la température de 20°C. Selon la forme de la réponse, le

réservoir peut être considéré comme un système du premier ordre et le modèle mathématique correspondant était estimé par ces chercheurs.

Anbarasu et al. [33] ont conduit beaucoup d'expériences pour tester deux dispositifs de stockage solide d'hydrogène à base d'hydrure métallique, équipés avec 36 et 60 tubes de refroidissement incorporés en employant l'alliage  $\text{LaNi}_{4.91}\text{Sn}_{0.15}$ . Ils ont étudié les performances de fonctionnement en absorption de ces dispositifs de stockage pour différentes pressions d'admission, températures d'absorption et débits de fluides de refroidissement. Ils ont reporté une augmentation du taux d'absorption d'hydrogène, et une réduction immense du temps d'absorption si le fluide employé pour le refroidissement est l'eau à un débit de 30 l/min, dans le cas du réacteur à 60 tubes de refroidissement incorporés.

### I.7 Conclusion

A travers cette revue bibliographique, on constate que quasiment tous les travaux annoncent que les études concernant le comportement dynamique, la conception et la performance des réservoirs de stockage solide d'hydrogène à base des hydrures de métal (réacteurs MH), se réduisent à l'étude des deux paramètres de transport essentiels, à savoir le taux du transfert de chaleur et le taux de transfert de matière (ou taux de sorption d'hydrogène) dans ces lits absorbants (milieux poreux). En outre, la plupart des modèles de travail mentionnés dans la revue bibliographique ont ignoré les effets de la pente de plateau sauf les travaux ([21]), tandis que plusieurs ont tenu en compte l'hystérésis des courbes PCI (isothermes de pression-composition) de l'alliage en sorption ([21], [26], [30]). Aussi, pour décrire l'écoulement du gaz d'hydrogène dans le lit empaqueté de métal, la quasi-totalité des travaux déjà cités ont considéré la loi de Darcy pour la vitesse, ou comme terme source dans les équations de quantité de mouvement, à l'exception de Chung et Ho [26] qui ont utilisé l'équation Forchheimer- Brinkman dans leurs simulations numériques. Ces raisons nous ont incité d'étudier, dans ce thème de recherche, le processus transitoire de transfert de chaleur et de masse lors de la désorption de  $\text{H}_2$  dans un réacteur MH du type ADR, également moins étudié dans la littérature, en tenant en compte des paramètres de pente de plateau et d'hystérésis relatifs à l'alliage utilisé, comme en considérant la modification de Forchheimer aux équations décrivant le mouvement du gaz de  $\text{H}_2$  dans le milieu poreux.

*Chapitre II : Modèle  
Mathématique*

### II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la géométrie de la configuration considérée, ainsi que les équations modélisant, les hypothèses simplificatrices, et les conditions aux limites appropriées au problème traité dans ce mémoire de thèse. Les équations du modèle mathématique mettent en évidence le comportement dynamique des processus des transferts de chaleur et de masse, durant la désorption du gaz d'hydrogène dans une configuration spécifique d'un réacteur d'hydrure de métal fermé. Ces équations sont fondées selon les lois physiques fondamentales : de conservation de masse (continuité), conservation de quantité de mouvement (Navier-Stokes), et premier principe de la thermodynamique (conservation d'énergie). Mais puisque le lit absorbant est un milieu poreux, lesdites équations seront moyennées et un terme source additionnel augmentera les équations de conservation de quantité de mouvement. Aussi, la présence d'une réaction chimique accompagnée d'une consommation de la chaleur, ajoute un terme de puits à l'équation d'énergie. D'autres équations auxiliaires telles que ; l'équation d'état, l'équation de la cinétique de réaction, l'équation de van't Hoff ,... etc., seront nécessaires pour compléter le système. Les démonstrations nécessaires à l'obtention des équations susmentionnées décrivant la dynamique de l'écoulement de fluide dans les milieux poreux [34], avec transfert de chaleur [35-37], et de masse [38] sont amplement expliquées, et illustrées dans divers ouvrages de référence.

### II.2 Géométrie et modèle physique

La configuration de réacteur d'hydrure de métal considérée dans le présent travail est le modèle nommé Annulaire à disque (ADR) analysé paramétriquement et étudié numériquement par Yang et al. [22]. Cette configuration est semblable à un échangeur thermique tubulaire à calandre, qui vise à la résolution du problème d'encombrement industriel. L'étude est consacrée en une unité de disque annulaire dans lequel est empaqueté l'alliage d'hydrure de métal. Au sein de cette unité ayant une faible épaisseur (comparée au diamètre), le transfert de masse a lieu entre le gaz d'hydrogène cédé par le tube intérieur à travers un filtre poreux, et l'alliage métallique ou l'hydrure empaqueté (lit poreux absorbant). Simultanément, le transfert de chaleur a lieu entre l'unité de disque annulaire d'une part, et le fluide caloporteur à l'extérieur (enveloppe d'échauffement) et les tubes de d'échauffement incorporés à ce disque, de l'autre part (figure 2.1). Il y a plusieurs types et configuration de réacteurs MH dans les applications industrielles. Une configuration pratique d'un réacteur ADR consiste en plusieurs unités de disques annulaires pour stocker ou fournir le gaz d'hydrogène selon si l'hydrogène est absorbé ou cédé. Dans ce mémoire, nous essayerons de présenter une investigation numérique d'un tel dispositif avec  $\text{LaNi}_5$  comme alliage de déshydruration.

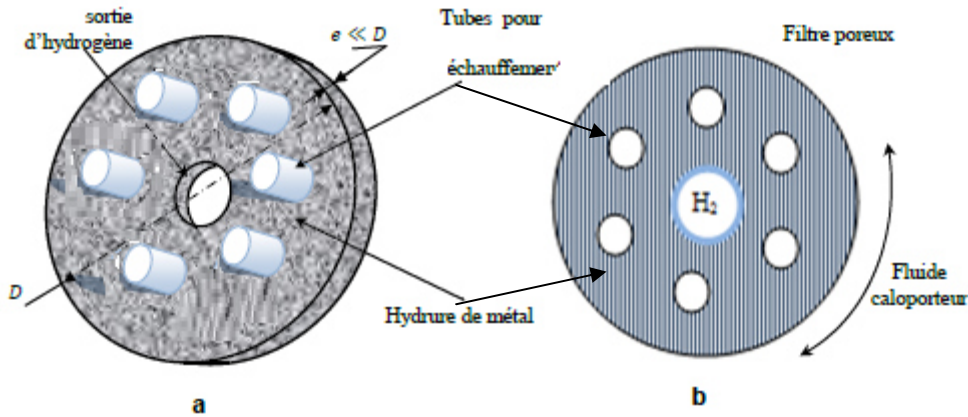


Fig. II.1 Unité de stockage de H<sub>2</sub> d'un réacteur ADR à 6 tubes incorporés ; a) vue en perspective, b) représentation schématique.

## II.3 Modèle mathématique

### II.3.1 Formulation en moyenne volumique

L'unité de réacteur à disque considéré dans cette étude, échange de la chaleur à travers sa surface périphérique avec un fluide caloporteur extérieur de température constante, et par le biais des tubes incorporés pour échauffement. Cette unité qui constitue un lit poreux absorbant, est composée d'une phase solide (l'hydruure de métal) et une phase gazeuse (l'hydrogène), par conséquent, c'est un milieu discontinu. Afin d'établir les équations qui régissent les transferts de chaleur et de masse couplés, en présence d'une réaction chimique dans ce milieu (de réacteur), on précédera par un changement de l'échelle de description dans l'espace [37]. Le changement d'échelle est d'un point de vue microscopique, dans lequel le volume moyennant  $v$  est petit comparé aux pores, vers un point de vue macroscopique dans lequel le volume moyennant est grand par rapport aux tailles des pores. Ce changement d'échelle permet la conversion du milieu réel discontinu à un milieu équivalent fictif, mais continu. Le phénomène du transfert de chaleur et de masse dans les milieux poreux est décrit en termes de quantités microscopiques moyennées en volume telle que la température, la pression, la concentration et les composants de vitesse. Chaque quantité  $(\phi)$  moyennée-volumique est définie par l'opération:

$$\langle \phi \rangle = \frac{1}{v} \iiint_v \phi dV \quad (\text{II.1})$$

où  $\phi$  est la valeur réelle de la quantité microscopique en un point à l'intérieur du volume type  $v$ .

Alternativement, la moyenne volumique d'une quantité est égale à la valeur de cette quantité moyennée sur le volume total occupé par le milieu poreux. Le volume type est appelé volume élémentaire représentatif (VER). L'échelle de longueur du VER est beaucoup plus grande que l'échelle de pore, mais considérablement plus petite que l'échelle de longueur du domaine d'écoulement macroscopique [37].

Les équations différentielles macroscopiques sont obtenues en prenant la moyenne des équations microscopiques sur le volume  $v$ , et en employant des suppositions appropriées. Plusieurs suppositions sont faites pour obtenir et résoudre le système en vigueur d'équations gouvernantes à l'échelle macroscopique.

### II.3.2 Hypothèses simplificatrices

Le modèle mathématique adopté pour décrire le comportement du réacteur annulaire à disque (représenté schématiquement dans la figure I.1b) considéré dans le présent travail est semblable à celui de Ben NasrAllah [39] et Demircan et al. [40], en sachant que l'alliage d'hydrure de métal remplit l'espace annulaire entre le tube intérieur du gaz de H<sub>2</sub> et la paroi périphérique extérieure. Le disque annulaire est traversé par quelques tubes d'échauffement selon le cas d'application en désorption.

Les principales suppositions de simplification considérées dans l'application de ce modèle mathématique bidimensionnel sont comme suit :

1. Les milieux sont en équilibre thermique local entre le gaz et le solide, et le transfert de chaleur par rayonnement est négligeable.
2. La phase gazeuse est idéale, du point de vue thermodynamique.
3. Le transfert de masse a lieu à travers le filtre poreux (sortie du gaz d'hydrogène), tandis que la température du gaz d'hydrogène et sa pression sont maintenues constantes, dans le tube intérieur.
4. La porosité est uniforme et sa variation avec la désorption est négligeable, c.-à-d. le changement de volume de l'alliage pendant la désorption sera négligée dans le réacteur d'hydrure de métal.
5. La pression d'équilibre du gaz dans le lit absorbant obéit à l'équation de van't Hoff.
6. Les propriétés thermo-physiques des phases gazeuse et solide sont constantes.
7. La variation radiale de la température des tubes incorporés est négligeable ; par conséquent, ils sont considérés des tubes isothermes.

### II.3.3 Equation moyennée-volumique de la continuité pour le gaz d'hydrogène.

On a supposé que l'écoulement est instationnaires, pour modéliser l'écoulement du gaz d'hydrogène et sa désorption dans le réacteur d'hydrure de métal. Puisque l'hydrogène se meurt dans le lit et en même temps il est désorbé par la poudre de métal, le terme d'advection est inclus dans l'équation de conservation de la masse pour tenir en compte de l'écoulement du gaz (vitesse non nulle), et un terme source complémentaire est inclus dans l'équation de continuité indiquant la quantité d'hydrogène désorbée avec le temps.

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_g u) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho_g v) = \dot{m} \quad (\text{II.2})$$

où  $\dot{m}$  est le taux de réaction, et est défini d'être positif pour l'hydruration (absorption) et négatif pour la déshydruration (désorption), respectivement. Sa valeur est déterminée par l'équation de la cinétique de réaction présentée ultérieurement.

### II.3.4 Equation moyennée-volumique de conservation de la masse pour l'alliage de métal .

Au cours du temps, la masse volumique de la poudre de métal change en raison de la désorption d'hydrogène. De ce fait, un terme transitoire est inclus dans l'équation du bilan de masse du solide (alliage ou hydrure de métal). Mais comme le solide est immobile, le terme de convection est omis dans la forme finale de l'équation gouvernante, et un terme source est ajouté à cette dernière indiquant la quantité d'hydrogène sortant du solide avec le temps

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\dot{m} \quad (\text{II.3})$$

### II.3.5 Masse volumique du gaz d'hydrogène.

La masse volumique du gaz  $\rho_g$  est déduite de la loi des gaz parfaits.

$$\rho_g = \frac{PM_{Hz}}{R_g T} \quad (\text{II.4})$$

où  $M_{Hz}$  et  $R_g$  désignent la masse moléculaire d'hydrogène et la constante universelle des gaz, respectivement.

### II.3.6 Equation moyennée-volumique de la quantité de mouvement pour le gaz.

En raison de la présence de la matrice solide, une chute de pression aura lieu dans les écoulements fluides dans les milieux poreux (le lit de poudre d'hydrure de métal dans ce cas). En conséquence, pour révéler cet effet un terme puits supplémentaire doit être ajouté aux équations du moment dans les directions  $x$  et  $y$ . La chute de pression mentionnée ci-dessus dépend des propriétés du milieu poreux et est décrite par l'inclusion du terme de modification de Forchheimer dans les équations de quantité de mouvement suivant  $x$  et  $y$ . Ces termes de sources se réduisent à la loi de Darcy si la vitesse d'écoulement du gaz et l'effet visqueux aux parois sont faibles,

- Dans la direction  $x$ ,

$$\rho_g \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) - \rho_g \left( u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) + S_{Dx} \quad (\text{II.5})$$

- Dans la direction  $y$ .

$$\rho_g \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) - \rho_g \left( u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) + S_{Dy} \quad (\text{II.6})$$

Où  $S_{Dx} = -\left(\frac{\mu}{K}u + \rho_g b |\vec{V}|u\right)$  et  $S_{Dy} = -\left(\frac{\mu}{K}v + \rho_g b |\vec{V}|v\right)$  sont les termes sources tenant en compte de la chute de pression complémentaire à travers le lit poreux, en raison des effets visqueux et le rôle de plus en plus important joué par l'inertie du fluide. Dans ces équations,  $|\vec{V}|$  indique la magnitude de la vitesse d'écoulement d'hydrogène. Des mesures expérimentales impliquant le drainage du gaz par des colonnes de sphères empaquetées, du sable et du charbon pulvérisé ont mené à la corrélation suivante pour  $b$  (Bejan et Kraus [36]) :

$$b = \frac{1.75}{\sqrt{150 K \varepsilon^3}} \quad (\text{II.7})$$

où  $K$  et  $\varepsilon$  sont la perméabilité et la porosité du lit de poudre, respectivement.

### II.3.7 Equation de l'énergie moyennée-volumique.

L'équation d'énergie dans l'unité du réacteur MH à disque peut être exprimée en termes d'une seule variation de la température, suivant la conclusion que les deux phases gazeuse et solide atteignent rapidement l'équilibre thermique dans le réacteur indépendamment de l'alliage utilisé [15]. Puisque les processus d'hydruration et de déshydruration à l'intérieur du lit empaqueté sont des réactions exothermique ou endothermique respectivement, une quantité de chaleur est produite ou consommée. Par conséquent, un terme de puits ou de source complémentaire est ajouté à l'équation d'énergie, respectivement. Donc,

$$(\rho C_p)_e \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_e \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda_e \frac{\partial T}{\partial y} \right) - (\rho_g C_{pg} u) \frac{\partial T}{\partial x} - (\rho_g C_{pg} v) \frac{\partial T}{\partial y} - \dot{m} (\Delta H - T(C_{pg} - C_{ps})) \quad (\text{II.8})$$

avec la capacité calorifique volumétrique effective:

$$(\rho C_p)_e = \varepsilon \rho_g C_{pg} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{ps} \quad (\text{II.9})$$

et la conductivité thermique effective est prise comme :

$$\lambda_e = \varepsilon \lambda_g + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad (\text{II.10})$$

### II.3.8 Cinétique de réaction.

La quantité d'hydrogène désorbée (cédée) par le métal au cours du temps est directement liée au taux de réaction du processus de déshydruration du métal, exprimé par [19] :

$$\dot{m} = C_d \exp\left(-\frac{E_d}{R_g T}\right) \left(\frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}\right) (\rho_s - \rho_{emp}) \quad (\text{II.11})$$

où  $C_d$  est la constante du taux de désorption,  $E_d$  est l'énergie d'activation pour la désorption,  $\rho_{emp}$  est la masse volumique de l'hydrure métallique quand il a désorbé tout l'hydrogène qui peut réversiblement être désorbée.  $P_{eq}$  est la pression d'équilibre (déployée dans la section suivante).

### II.3.9 Pression d'équilibre.

La relation la plus simple qui lie la pression d'équilibre à la température est donnée par la loi de van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_o}\right) = \frac{\Delta H}{R_g T} - \frac{\Delta S}{R_g} \quad (\text{I.12bis})$$

où  $\Delta H$  et  $\Delta S$  (usuellement négatifs) sont le changement d'enthalpie et d'entropie de la réaction d'hydruration, et  $P_o$  est la pression de référence (1 atmosphère). En fait, la façon courante de calculer la pression d'équilibre comme une fonction de la concentration d'hydrogène et de la température est récapitulée par l'équation suivante, dérivée de la loi de van't Hoff [21]:

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_o}\right) = \frac{\Delta H}{R_g T} - \frac{\Delta S}{R_g} + \varphi_{slp} (\zeta - \zeta_o) + \varphi_{hys} \quad (\text{II.12})$$

où  $\varphi_{slp}$  est un facteur qui tient compte de la pente de la pression de plateau dans la courbe PCT du matériau considéré, et  $\varphi_{hys}$  représente l'hystérésis entre les processus d'absorption et de désorption.  $\zeta$  est la fraction d'hydrogène désorbée, et  $\zeta_o$  est la fraction au début de la réaction.

### II.3.10 Conditions initiale et aux limites

A cause de la symétrie angulaire (ou la périodicité) des différentes configurations de réacteur annulaire à tubes incorporés étudiées ici, nous restreignons les domaines de calculs au demi-secteur entre deux tubes d'échauffement adjacents. On montre sur la figure 2.2 un domaine de calcul accompagné de la grille de maillage utilisée dans les calculs.

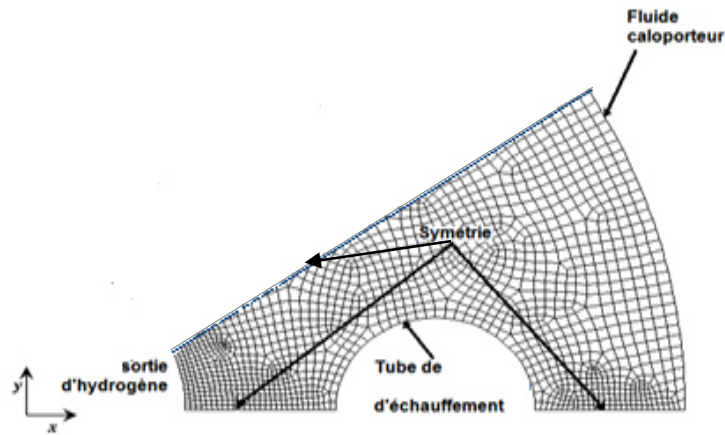


Fig. II.2 Domaine de calcul considéré avec les conditions physiques prescrites aux limites.

Initialement, la pression, la masse volumique de l'hydrure et la température sont supposées d'être constantes partout dans le lit de poudre métallique. Mathématiquement parlant, ces conditions sont écrites comme suit:

$$A \ t = 0: \quad P(x, y, 0) = P_o, \quad T(x, y, 0) = T_o, \quad \rho(x, y, 0) = \rho_{so}$$

Pour  $t > 0$ :

- A la frontière du tube intérieur central, la sortie du gaz d'hydrogène est faite à pression et température constantes:

$$P(x, y, t) = P_o, \quad T(x, y, t) = T_o \quad (\text{II.13})$$

- A la paroi latérale, le fluide caloporteur échange de la chaleur avec l'hydrure métallique par convection (selon la condition de Robin) :

$$-\lambda_e \frac{\partial}{\partial \vec{n}} T(x, y, t) = h(T - T_f) \quad (\text{II.14})$$

où  $h$  est le coefficient du transfert de chaleur par convection entre le lit d'hydrure

de métal et le fluide caloporteur ayant la température  $T_f$ , confiné à l'intérieur de l'enveloppe périphérique, sa valeur est prise de la référence [41], et  $\vec{n}$  est le vecteur unitaire extérieur, de direction normale à la frontière considérée.

- Les tubes incorporés d'échange de chaleur (d'échauffement du lit d'hydrure), sont considérés à la même température uniforme (tubes isothermes) que celle du fluide caloporteur:

$$T(x, y, t) = T_f \quad (\text{II.15})$$

- Les autres conditions aux limites sont supposées d'avoir le type de condition de symétrie. La figure 2.3 qui suit récapitule la représentation mathématique des conditions aux limites du problème modélisé.

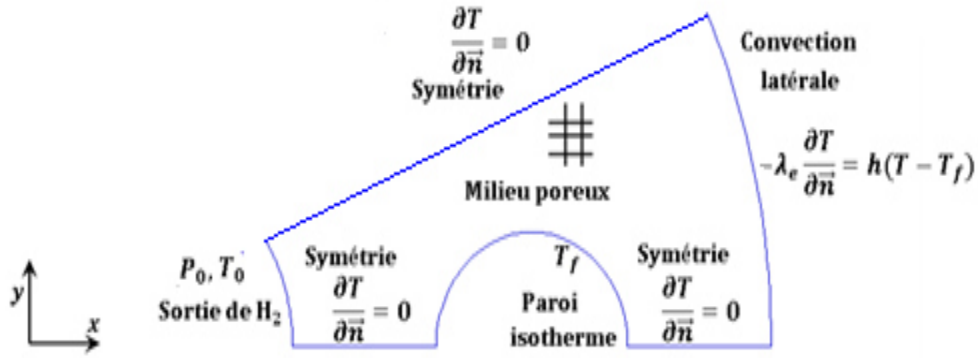


Fig. II.3 Récapitulation des conditions aux limites de l'unité ADR modélisée.

## II.4 Propriétés thermophysiques

Les propriétés thermophysiques de l'alliage du type AB<sub>5</sub> étudié ici, sont comme inscrites dans le Tableau 2.1. Sachant que les valeurs indiquées pour la cinétique de l'alliage LaNi<sub>5</sub> sont déterminées expérimentalement selon plusieurs références [11, 39,41,15, 42].

Tableau II.1 Propriétés thermophysiques de l'hydruure de métal, d'hydrogène et d'autres paramètres adoptés dans les simulations [11, 39,41,15, 42].

Propriétés des hydruures	LaNi <sub>5</sub>
Constante de réaction $C_d$ [s <sup>-1</sup> ]	59.187
Energie d'activation $E_d$ [J/ (mol H <sub>2</sub> )]	21179.6
Perméabilité de l'hydruure de métal $k$ [m <sup>2</sup> ]	10 <sup>-8</sup>
Chaleur spécifique du métal $C_{ps}$ [J/kgK]	419
Conductivité thermique du métal $\lambda_s$ [W/mK]	2.4
Porosité du métal $\varepsilon$	0.5
Masse volumique du métal vide de H <sub>2</sub> $\rho_{emp}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	8400
Masse volumique de l'hydruure saturé $\rho_{sat}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	8521
Enthalpie de formation $\Delta S$ [J/kg]	31021
Entropie de formation $\Delta H$ [J/kg]	107.7
Pente du plateau $\varphi_{slp}$	0.09
Paramètre d'hystérésis $\varphi_{hys}$	1.21
Propriétés de l'hydrogène	
Chaleur spécifique de l'hydrogène $C_{pg}$ [J/molK]	14890
Conductivité thermique du gaz H <sub>2</sub> $\lambda_g$ [W/mK]	0.24
Masse molaire de l'hydrogène $M_{H_2}$ [kg/kmol]	2.016
Masse volumique du gaz d'hydrogène $\rho_g$ [kg/m <sup>3</sup> ]	0.0838
Autres constantes et propriétés	
Constante des gaz universelle $R_g$ [J/molK]	8.314
Rayon de l'unité du réacteur annulaire $R$ [m]	0.2
Coefficient d'échange par convection $h$ [W/m <sup>2</sup> K]	1652
Pression de déchargement $P_0$ [bars]	1
Température sortie $T_0$ [K]	293
Température du fluide entourant et des tubes $T_f$ [K]	308

### II.5 Conclusion

Après avoir posé les équations décrivant le comportement dynamique des transferts thermique et massique des réacteurs d'hydrure de métal, équations auxiliaires (cinétique de réaction, équation d'état, loi de van't Hoff...etc.), ainsi que les conditions aux limites associées, nous procéderons à la résolution numérique du problème. Dans cet objectif, la méthode des volumes finis (implémentée dans le CFD commercial ANSYS Fluent) a été sélectionnée pour la discrétisation des équations posées. Les détails relatifs à la technique de résolution, aux schémas de traitement ainsi qu'à la spécification et l'intégration des équations auxiliaires dans le code de calcul, sont abordés dans le chapitre suivant.

# *Chapitre III : Résolution Numérique*

## RESOLUTION NUMERIQUE

Comme nous avons exposé au précédent chapitre, les équations régissant le phénomène étudié sont des équations aux dérivées partielles (EDP) non-linéaires, dont la résolution analytique ne peut être possible au moyen des outils d'analyse mathématique contemporain. Mais une solution numérique peut être possible en transformant ces équations différentielles en systèmes d'équations algébriques linéaires par une méthode de discrétisation avant de résoudre ce système par des méthodes directes ou par itérations. Pour notre présente étude, nous avons choisi la méthode des volumes finis pour discrétiser les équations du modèle mathématique.

La méthode des volumes finis (VF) emploie la forme intégrale des équations de transport comme son point de départ. Le domaine de solution est subdivisé en un nombre fini de volumes de contrôle (VC) contigus et les équations de conservation sont appliquées à chaque volume de contrôle. Au centre de chaque VC se trouve un noeud auquel les quantités variables doivent être calculées. L'interpolation est employée pour exprimer des valeurs variables à la surface du volume en termes des valeurs nodales au centre du VC. Les intégrales de surface et de volume sont approchées en employant des formules de quadrature appropriées. En conséquence, on obtient une équation algébrique pour chaque VC, dans laquelle quelques valeurs nodales voisines apparaissent.

La méthode VF peut accommoder n'importe quel type de maillage, même pour les géométries complexes. Le maillage définit seulement les frontières de volume de contrôle et n'a pas besoin d'être rapporté à un système de coordonnées. L'approche par VF est peut-être la plus simple à comprendre et à programmer. Tous les termes qui doivent être approchés ont la signification physique c'est pourquoi cette méthode est choisie.

### III.1 Maillage :

Le domaine physique est divisé en un certain nombre de volumes finis. Sur la figure III.1, on montre un ensemble de volumes de contrôle typiques 2D avec la notation que nous emploierons. La surface de VC consiste en quatre plans, notés par des lettres minuscules correspondant à leur direction ( $e$ ,  $w$ ,  $n$  et  $s$ ) en ce qui concerne le noeud central (P). E, W, N et S sont les centres des volumes de contrôles adjacents situés respectivement à l'Est, Ouest, Nord et Sud de celui contenant P. Il est typique d'employer un réseau entrelacé comme indiqué dans la figure III.2. L'idée est d'évaluer les quantités scalaires: pression  $p$ , température  $T$  et fraction désorbée  $\phi$  stockées aux centres des volumes finis, mais calculer les deux composantes de la vitesse  $u$  et  $v$  sur un réseau entrelacé centré autour des faces du volume. La motivation dans l'utilisation d'un tel réseau est d'éviter l'instabilité bien connue « *checkerboard* » [43] : dans lequel des cellules de réseau supplémentaires montrent des solutions complètement différentes.

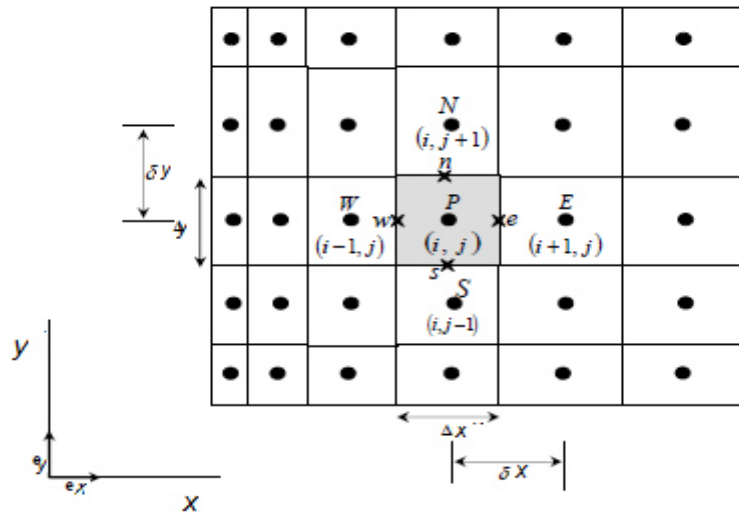


Figure III.1 : Volumes de contrôle typique et notation de maillage utilisée pour un maillage 2D.

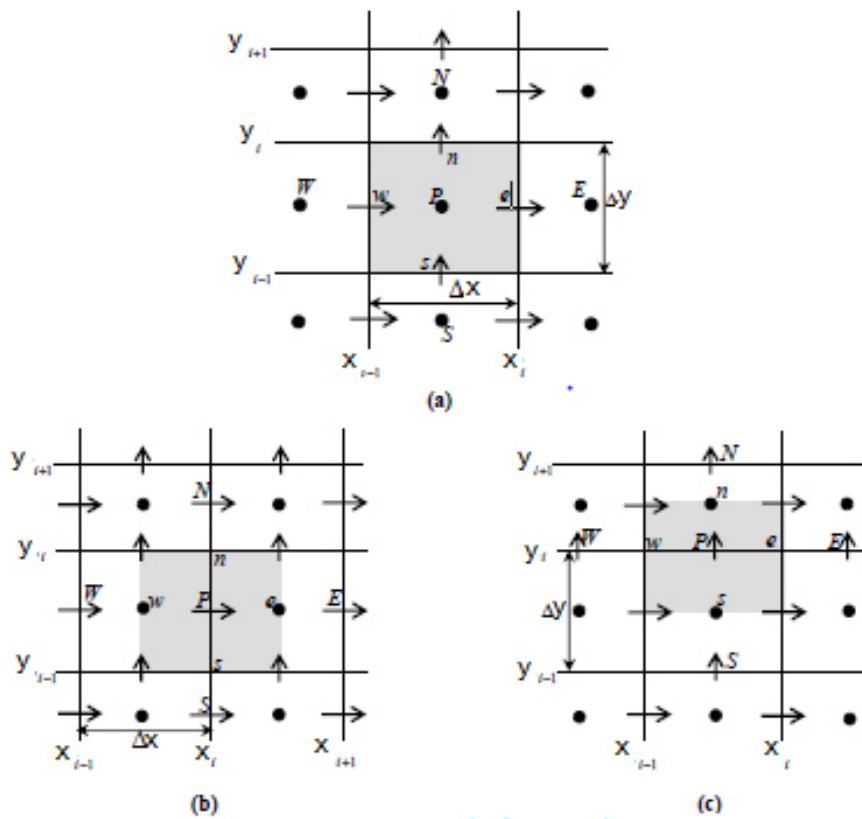
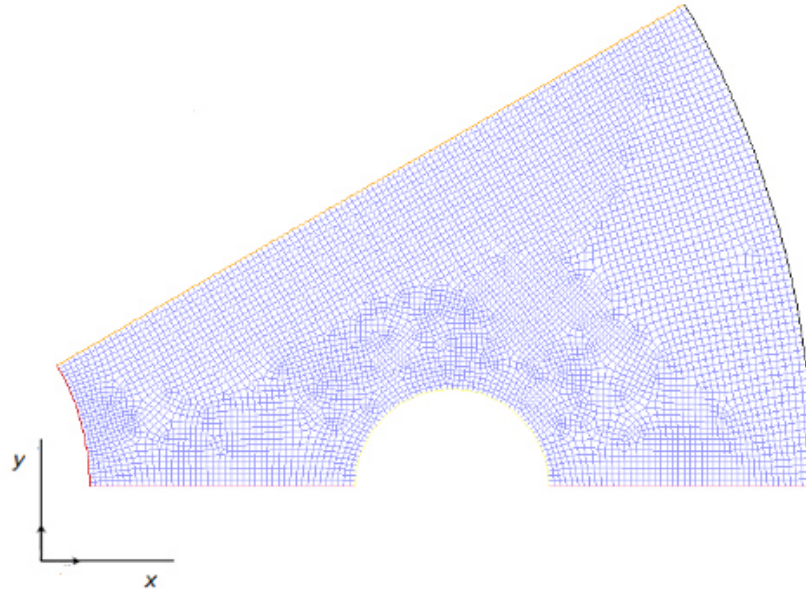


Figure III.2 : Volumes de contrôle du maillage entrelacé pour : (a) les quantités scalaires, (b) la composante horizontale  $u$ , (c) la composante verticale  $v$  de vitesse.



**Figure III.3** : Configuration à six tubes incorporés (cas de base) de réacteur ADR, maillée en volumes quadrilatères (structurés).

### III.2 Discrétisation implicite de l'équation générale de transport :

Les équations locales instantanées régissant l'écoulement en question peuvent s'écrire selon la suivante forme de l'équation généralisée de transport d'une variable dépendante  $\phi$  :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Lambda_{\phi} \phi) + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V} \phi) = \vec{\nabla} \cdot (\Gamma_{\phi} \vec{\nabla} \phi) + s_{\phi} \quad (1-III)$$

Ou :

$\frac{\partial}{\partial t} (\Lambda_{\phi} \phi)$  : représente le terme transitoire.

$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V} \phi)$  : représente le transport par convection de  $\phi$ .

$\vec{\nabla} \cdot (\Gamma_{\phi} \vec{\nabla} \phi)$  : représente le transport par diffusion de  $\phi$ .

$s_{\phi}$  : représente le terme source.

$\Gamma_{\phi}$  : est le coefficient de diffusion de la quantité  $\phi$ .

Le Tableau suivant (III.1) rassemble les expressions de la variable dépendante  $\phi$ , du coefficient de diffusion  $\Gamma_{\phi}$  et du terme source  $S_{\phi}$  relatives aux équations différentielles aux dérivées partielles, citées au précédent chapitre (Eqs. (II.2-II.3, II.5-II.6, II.8)). On note que l'équation moyennée-volumique de conservation de la masse du solide (II.3), est exprimée ici sous la forme de transport générale, toutefois elle sera implémentée séparément en une fonction définie par l'utilisateur (UDF) dans FLUENT (après sa simplification), dans le but de réduire les temps des calculs nécessaires effectués.

**Tableau III.1** Différentes quantités moyennées-volumiques et leurs termes de transport.

Equation	$\Lambda_{\phi}$	$\phi$	$\Gamma_{\phi}$	$S_{\phi}$
Continuité pour le gaz	$\varepsilon \rho_g$	1	0	$-\dot{m}$
Continuité pour le solide	$(1-\varepsilon) \rho_s$	1	0	$\dot{m}$

Quantities de mouvement	$\rho_g$	$u$	$\mu$	$-\frac{\partial P}{\partial x} - \left(\frac{\mu}{K}u + \rho_g b  \vec{V} u\right)$
		$V$		$-\frac{\partial P}{\partial y} - \left(\frac{\mu}{K}v + \rho_g b  \vec{V} v\right)$
Energie	$\frac{(\rho C_g)_e}{C_{pg}}$	T	$\frac{\lambda_e}{C_{pg}}$	$-\frac{\dot{m}}{C_{pg}}(\Delta H - T(C_{pg} - C_{ps}))$

Pour obtenir l'équation de discrétisation de la variable dépendante  $\phi$ , on intègre l'équation générale de transport (III.1) sur un volume fini de contrôle typique de dimensions  $\Delta x \times \Delta y$ , son volume par unité de profondeur est  $\Delta V = \Delta x \times \Delta y$ .

$$\begin{aligned} & \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \int_{s}^e \int_w^e \frac{\partial(\Lambda_\phi \phi)}{\partial \tau} dx dy d\tau + \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \int_{s}^e \int_w^e \frac{\partial \phi}{\partial \tau} (u\phi) dx dy d\tau + \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \int_{s}^e \int_w^e \frac{\partial \phi}{\partial \tau} (v\phi) dx dy d\tau = \\ & \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \int_{s}^e \int_w^e \frac{\partial \phi}{\partial x} \left(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x}\right) dx dy d\tau + \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \int_{s}^e \int_w^e \frac{\partial \phi}{\partial y} \left(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial y}\right) dx dy d\tau + \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \int_{s}^e \int_w^e S_\phi dx dy d\tau \end{aligned}$$

le résultat de l'intégration de l'équation (III.2) et la division par  $\Delta\tau$ , nous donne :

$$\begin{aligned} \Lambda_\phi \frac{\phi_P^{n+1} - \phi_P^n}{\Delta\tau} \Delta x \Delta y + [(u\phi)_e - (u\phi)_w] \Delta y + [(v\phi)_n - (v\phi)_s] \Delta x = \\ \left[ \left(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_e - \left(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_w \right] \Delta y + \left[ \left(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_n - \left(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_s \right] \Delta x + \bar{S}_\phi \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (III.2)$$

n et n+1 correspondent aux temps respectivement  $\tau$  et  $\tau + \Delta\tau$ .

$$A_P \phi_P = A_E \phi_E + A_W \phi_W + A_N \phi_N + A_S \phi_S + b \quad (III.3)$$

Les coefficients multiplicatifs ( $A_i$ ,  $i=P, E, W, N, S$ ) de la variable dépendante  $\phi$  ainsi que le terme  $b$  de l'équation (III.2) sont décrits en détail dans Patankar [43], et sont rappelés ci-dessous:

$$A_E = D_e A(|P_e|) + \max[-F_e, 0] \quad (III.4a)$$

$$A_W = D_w A(|P_w|) + \max[F_w, 0] \quad (III.4b)$$

$$A_N = D_n A(|P_n|) + \max[-F_n, 0] \quad (III.4c)$$

$$A_S = D_s A(|P_s|) + \max[F_s, 0] \quad (III.4d)$$

$$A_P = A_E + A_W + A_N + A_S + A_{P0} \quad (III.4e)$$

$$b = \left( \bar{S}_\phi + \frac{\phi^o}{\Delta\tau} \right) \Delta x \cdot \Delta y \quad (III.4f)$$

Avec  $A_p$  ,  $A_E$  ,  $A_w$  ,  $A_N$  et  $A_S$  sont respectivement les coefficients correspondants aux noeuds central (point  $P$  ), Est, Ouest, Nord et Sud du volume fini de contrôle et  $A_p^o$  est le coefficient de la variable générale  $\phi$  à calculer au point  $P$  en un instant précédent par :

$$A_p^o = \frac{\Delta x \cdot \Delta y}{\Delta \tau} \quad (III.4g)$$

Et  $b$  : appelé terme source, qui englobe tous les termes supposés être constants dans le volume de contrôle.  $D_e$  ,  $D_w$  ,  $D_n$  ,  $D_s$  et  $F_e$  ,  $F_w$  ,  $F_n$  ,  $F_s$  sont respectivement les termes diffusifs et convectifs aux faces Est, Ouest, Nord et Sud. Leurs expressions sont :

$$D_e = \frac{\Gamma_e}{\delta x_e} \Delta y \quad (III.5a)$$

$$D_w = \frac{\Gamma_w}{\delta x_w} \Delta y \quad (III.5b)$$

$$D_n = \frac{\Gamma_n}{\delta y_n} \Delta x \quad (III.5c)$$

$$D_s = \frac{\Gamma_s}{\delta y_s} \Delta x \quad (III.5d)$$

$$F_e = u_e \cdot \Delta y \quad (III.5e)$$

$$F_w = u_w \cdot \Delta y \quad (III.5f)$$

$$F_n = v_n \cdot \Delta x \quad (III.5g)$$

$$F_s = v_s \cdot \Delta x \quad (III.5h)$$

Et  $P_e$  ,  $P_w$  ,  $P_n$  ,  $P_s$  sont :

$$P_i = F_i / D_i \quad (III.6)$$

Ces nombres appelés nombres du Peclet, désignent les rapports des flux convectifs aux flux diffusifs aux différentes faces du volume fini de contrôle. Les coefficients  $A_p$  ,  $A_E$  ,  $A_w$  ,  $A_N$  et  $A_S$  dépendent du schéma numérique choisi et du nombre de Peclet.

Dans tous nos calculs, on a utilisé le schéma numérique de différences centrées [54]. Ce choix est motivé par le fait que ce schéma soit le plus usuellement utilisé dans la littérature pour découvrir les instabilités physiques. Ce schéma est donné par la fonction suivante:

$$A(|P_i|) = 1 - 0.5|P_i| \quad ; i = e, w, n, s \quad (III.7)$$

Cependant la résolution de l'équation (III.2) fait apparaître deux difficultés :

- les coefficients des équations discrètes dépendent des valeurs des variables , le système n'est donc pas linéaire.
- Les termes source des équations de quantité de mouvement font intervenir le gradient de pression.

### III.3 Discrétisation de l'équation de quantité de mouvement Suivant X :

L'intégration de l'équation adimensionnelle de quantité de mouvement suivant X sur un volume de contrôle décalé vers la droite (figure 3.1b) donne l'équation algébrique:

$$A_P(i, j)u^{n+1}(i, j) = A_E(i, j)u^{n+1}(i+1, j) + A_W(i, j)u^{n+1}(i-1, j) + A_N(i, j)u^{n+1}(i, j+1) + A_S(i, j)u^{n+1}(i, j-1) + b_u(i, j) \quad (III.8)$$

Avec:

$$A_E(i, j) = D_e A(|P_e|) + \max[-F_e, 0]$$

$$A_W(i, j) = D_w A(|P_w|) + \max[F_w, 0]$$

$$A_N(i, j) = D_n A(|P_n|) + \max[-F_n, 0]$$

$$A_S(i, j) = D_s A(|P_s|) + \max[F_s, 0]$$

$$b_u(i, j) = [P(i, j) - P(i+1, j)]\Delta y(j) + \frac{u^n(i, j)}{\Delta \tau} \Delta x(i)\Delta y(j)$$

$$A_P(i, j) = A_E(i, j) + A_W(i, j) + A_N(i, j) + A_S(i, j) + \frac{\Delta x(i)\Delta y(j)}{\Delta \tau}$$

Les  $F_e$ ,  $F_w$ ,  $F_n$  et  $F_s$  sont :

$$F_e = u_e \Delta y = 0.5[u(i+1, j) + u(i, j)]\Delta y(j)$$

$$F_w = u_w \Delta y = 0.5[u(i-1, j) + u(i, j)]\Delta y(j)$$

$$F_n = v_n \Delta x = 0.5[v(i, j+1) + v(i, j)]\Delta x(i)$$

$$F_s = v_s \Delta x = 0.5[v(i, j-1) + v(i, j)]\Delta x(i)$$

Les  $D_e$ ,  $D_w$ ,  $D_n$  et  $D_s$  sont :

$$D_e = \mu \frac{\Delta y(j)}{\Delta x(i)}$$

$$D_w = \mu \frac{\Delta y(j)}{\Delta x(i-1)}$$

$$D_n = \mu \frac{\Delta x(i)}{\Delta y(j)}$$

$$D_s = \mu \frac{\Delta x(i)}{\Delta y(j-1)}$$

### III.4 Discrétisation de l'équation de quantité de mouvement suivant Y :

L'intégration de l'équation adimensionnelle de quantité de mouvement suivant Y sur un volume de contrôle décalé vers le haut (figure 3.1c) donne l'équation algébrique:

$$A_p(i, j)v^{n+1}(i, j) = A_E(i, j)v^{n+1}(i+1, j) + A_W(i, j)v^{n+1}(i-1, j) + A_N(i, j)v^{n+1}(i, j+1) + A_S(i, j)v^{n+1}(i, j-1) + b_v(i, j) \quad (\text{III.9})$$

Avec:

$$A_E(i, j) = D_e A(|P_e|) + \max[-F_e, 0]$$

$$A_W(i, j) = D_w A(|P_w|) + \max[F_w, 0]$$

$$A_N(i, j) = D_n A(|P_n|) + \max[-F_n, 0]$$

$$A_S(i, j) = D_s A(|P_s|) + \max[F_s, 0]$$

$$b_v(i, j) = [P(i, j) - P(i, j+1)]\Delta x(i) + \frac{v^n(i, j)}{\Delta \tau} \Delta x(i)\Delta y(j)$$

$$A_p(i, j) = A_E(i, j) + A_W(i, j) + A_N(i, j) + A_S(i, j) + \frac{\Delta x(i)\Delta y(j)}{\Delta \tau}$$

Les  $F_e$ ,  $F_w$ ,  $F_n$  et  $F_s$  sont :

$$F_e = u_e \Delta y = 0.5[u(i, j+1) + u(i, j)]\Delta y(j)$$

$$F_w = u_w \Delta y = 0.5[u(i-1, j) + u(i-1, j+1)]\Delta y(j)$$

$$F_n = v_n \Delta x = 0.5[v(i, j) + v(i, j+1)]\Delta x(i)$$

$$F_s = v_s \Delta x = 0.5[v(i, j) + v(i, j-1)]\Delta x(i)$$

Les  $D_e$ ,  $D_w$ ,  $D_n$  et  $D_s$  sont :

$$D_e = \mu \frac{\Delta y(j)}{\Delta x(i)}$$

$$D_w = \mu \frac{\Delta y(j)}{\Delta x(i-1)}$$

$$D_n = \mu \frac{\Delta x(i)}{\Delta y(j)}$$

$$D_s = \mu \frac{\Delta x(i)}{\Delta y(j-1)}$$

### III.5 Discrétisation de l'équation d'énergie :

L'intégration de l'équation adimensionnelle de l'énergie sur un volume de contrôle typique (figure 3.1a) donne l'équation algébrique:

$$A_p(i, j)T^{n+1}(i, j) = A_E(i, j)T^{n+1}(i+1, j) + A_W(i, j)T^{n+1}(i-1, j) + A_N(i, j)T^{n+1}(i, j+1) + A_S(i, j)T^{n+1}(i, j-1) + b_u(i, j) \quad (\text{III.10})$$

Avec:

$$A_E(i, j) = D_e A(|P_e|) + \max[-F_e, 0]$$

$$A_W(i, j) = D_w A(|P_w|) + \max[F_w, 0]$$

$$A_N(i, j) = D_n A(|P_n|) + \max[-F_n, 0]$$

$$A_S(i, j) = D_s A(|P_s|) + \max[F_s, 0]$$

$$b_T(i, j) = \frac{T^n(i, j)}{\Delta \tau} \Delta x(i) \Delta y(j)$$

$$A_p(i, j) = A_E(i, j) + A_W(i, j) + A_N(i, j) + A_S(i, j) + \frac{\Delta x(i) \Delta y(j)}{\Delta \tau}$$

Les  $F_e$ ,  $F_w$ ,  $F_n$  et  $F_s$  sont :

$$F_e = u_e \Delta y = u(i, j) \Delta y(j)$$

$$F_w = u_w \Delta y = u(i-1, j) \Delta y(j)$$

$$F_n = v_n \Delta x = v(i, j) \Delta x(i)$$

$$F_s = v_s \Delta x = v(i, j-1) \Delta x(i)$$

Les  $D_e$ ,  $D_w$ ,  $D_n$  et  $D_s$  sont :

$$D_e = \frac{\lambda_e \Delta y(j)}{C_{pg} \Delta x(i)}$$

$$D_w = \frac{\lambda_e \Delta y(j)}{C_{pg} \Delta x(i-1)}$$

$$D_n = \frac{\lambda_e \Delta x(i)}{C_{pg} \Delta y(j)}$$

$$D_s = \frac{\lambda_e \Delta x(i)}{C_{pg} \Delta y(j-1)}$$

### III.6 Algorithmes de résolution:

L'algorithme PISO, qui désigne « Pressure Implicit with Splitting of Operators », disponible dans le solveur de ANSYS FLUENT 15.0, est une procédure pour le découplage vitesse-pression développée à l'origine par Issa [47] pour le calcul non-itératif des écoulements transitoires compressibles, puis il a été adapté avec succès aux résolutions des problèmes stationnaires itérativement. PISO implique un pas de prédiction et deux pas de correction, et peut être considéré comme une extension de l'algorithme SIMPLE, avec un pas de correction supplémentaire :

Les étapes qui doivent être parcourues dans cet algorithme sont :

1. L'estimation initiale du champ de vitesses  $u^*$  et  $v^*$ , du champ de pression  $p^*$  et de la variable de transport  $\phi^*$  ;
2. Parcourir les étapes 1, 2 et 3 de l'algorithme SIMPLE, c'est-à-dire :
  - Résoudre les équations de conservation de la quantité de mouvement ;
  - Résoudre l'équation de correction de pression pour obtenir  $p'$  ;
  - Corriger la pression et les vitesses ;
 pour actualiser  $p^*$ ,  $u^*$  et  $v^*$  .
3. Calculer les coefficients et le terme source  $b''_{i,j}$  et puis résoudre la deuxième équation de correction de pression ;

$$a_{i,j} P''_{i,j} = a_{i-1,j} P''_{i-1,j} + a_{i+1,j} P''_{i+1,j} + a_{i,j-1} P''_{i,j-1} + a_{i,j+1} P''_{i,j+1} + b''_{i,j}$$

4. Corriger la pression et les vitesses à l'aide des relations :

$$P_{i,j}^{***} = P_{i,j}^* + P'_{i,j} + P''_{i,j} ;$$

$$u_{i,j}^{***} = u_{i,j}^* + d_{i,j}(P'_{i-1,j} - P'_{i,j}) + \frac{\sum a_{vs}(u_{vs}^{**} - u_{vs}^*)}{a_{i,j}} + d_{i,j}(P''_{i-1,j} - P''_{i,j});$$

$$v_{i,j}^{***} = v_{i,j}^* + d_{i,j}(P'_{i,j-1} - P'_{i,j}) + \frac{\sum a_{vs}(v_{vs}^{**} - v_{vs}^*)}{a_{i,j}} + d_{i,j}(P''_{i,j-1} - P''_{i,j});$$

5. Actualiser la pression et les vitesses,  $p = p^{***}$ ,  $u = u^{***}$  et  $v = v^{***}$  ;
6. Calculer les coefficients et le terme source et puis résoudre l'équation de transport pour la variable  $\phi$ ;
7. Réinitialise toutes les variables calculées aux étapes 5 et 6 ( $p^* = p$ ,  $u^* = u$ ,  $v^* = v$ ,  $\phi^* = \phi$ ) et puis retour à l'étape 2 ;
8. Répéter les étapes 2 à 7 jusqu'à la convergence.

Cet algorithme implique un considérable effort de stockage en mémoire à cause du deuxième équation de correction de pression. L'algorithme peut être appliqué, facilement, aux problèmes instationnaires.

### III.7 Critères de convergence:

Les calculs sont effectués avec continuation jusqu'à la satisfaction des critères de convergence qui consiste à minimiser les résidus de calculs issus de la discrétisation de l'équation du transport par la méthode des volumes finis, où ces résidus ne doivent pas dépasser une valeur de tolérance  $\delta$  :

$$|\overline{\phi}^n - \overline{\phi}^{n+1}| \leq \delta \quad (\text{III.11})$$

Sachant que  $\delta$  vaut  $1 \times 10^{-6}$  pour les calculs effectués avec simple précision. Autrement, les calculs sont continus jusqu'à l'atteinte de l'état stationnaire.

# *Chapitre IV : Résultats et Discussions*

## IV.1 Introduction

Après avoir mis au point, testé et validé notre modèle numérique grâce aux résultats disponibles dans la littérature, Nous nous intéressons dans ce chapitre aux présentations et discussions des résultats obtenus en simulant numériquement le processus couplé du transfert de chaleur et de masse dans le réacteur d'hydrure de métal destiné au stockage solide d'hydrogène, dont l'importance dans les applications industrielles a été présentée au chapitre premier. Les résultats figurant dans ce qui suit, sont tous obtenus pour une unité de stockage d'un réacteur annulaire à disque (de type ADR), ayant un rayon R de 20 cm, et formant un lit empaqueté de faible épaisseur (comparée au diamètre). Ce lit absorbant consiste en une poudre d'alliages métalliques de type AB<sub>5</sub>, ayant l'avantage d'absorber ou désorber l'hydrogène à des pressions modérées, aux températures ambiantes.

Les résultats des simulations obtenus sont visualisés graphiquement selon plusieurs formes appropriées pour chaque paramètre (vecteurs et iso-valeurs des vitesses, des lignes de courant, des isothermes, masse volumiques de solide et gaz, ...etc.). Or, les deux paramètres de transport primordiaux caractérisant le comportement dynamique de la sorption dans les réacteurs MH, qui sont la température moyenne et la fraction moyenne d'hydrogène absorbé [33], sont représentés en courbes historiques (évolutions temporelles) calculées d'après la formule de la moyenne pondérée en volume suivante :

$$\bar{\phi} = \frac{\sum_i \sum_j \phi_{ij} V_{ij}}{\sum_i \sum_j V_{ij}} \quad (\text{VI.1})$$

Puisque la quantité d'hydrure de métal varie pour chaque configuration du réacteur étudié, la dernière équation (Eq. IV.1) fournit une mesure de la performance du type étudié de réacteur MH, où  $\phi_{i,j}$  est la quantité variable, confinée dans le volume de contrôle  $V_{i,j}$ . Les évolutions temporelles (historiques) des différentes quantités moyennes sont évaluées au moyen de cette formule, notamment les deux paramètres de transport essentiels pour décrire les caractéristiques dynamiques de la sorption dans le réacteur d'hydrure de métal, qui sont la température moyenne et la fraction moyenne d'hydrogène désorbée [22, 49].

Le présent chapitre consiste en une investigation numérique des influences des paramètres du réacteur ADR contenant le composé intermétallique LaNi<sub>5</sub>, sur le temps de la désorption d'hydrogène, à savoir la dimension radiale des tubes d'échauffement, la conductivité thermique et la température d'échauffement du matériau (l'hydrure de métal) utilisé pour le stockage d'hydrogène.

## IV.2 Désorption d'hydrogène de LaNi<sub>5</sub> :

Nous portons dans ce mémoire notre attention sur les influences de la température du fluide caloporteur (échauffant), et la conductivité thermique du métal, sur la désorption du gaz d'hydrogène dans le réacteur d'hydrure métallique de type ADR. Ainsi, le comportement dynamique du transfert de chaleur et de masse dans le réacteur est examiné au moyen de quelques simulations numériques du lit empaqueté constitué du composé intermétallique (Mischmetal) LaNi<sub>5</sub>, supposé saturé en hydrogène (LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>). Cet alliage du type AB<sub>5</sub>, qui présente des pressions d'équilibre de 1 jusqu'à 8 bars à la température ambiante, et qui pourra stocker réversiblement jusqu'à 1.4 de son poids (1.404 wt% atteinte) [32].

Les simulations numériques de la désorption présentées dans ce travail ont été effectuées à une pression de déchargement constante de 8 bars, à la température de 35 °C. Les simulations sont réalisées pour une gamme de températures d'échauffement ;  $T_f = 25^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ$  et  $45^\circ\text{C}$ , afin d'examiner l'influence de la température d'échauffement sur le temps de désorption d'hydrogène.

Les effets de la conductivité thermique de ce métal (de stockage) sur la performance du réacteur d'hydrure métallique en terme du temps de déstockage (déchargement), et de quantité de matière ( $\text{H}_2$ ) transférée, sont examinés au moyen d'un ensemble de simulations numériques portant sur une plage de valeurs ;  $\lambda_s = 1.8, 2, 2.4, 3, 3.4 \text{ W/mK}$ .

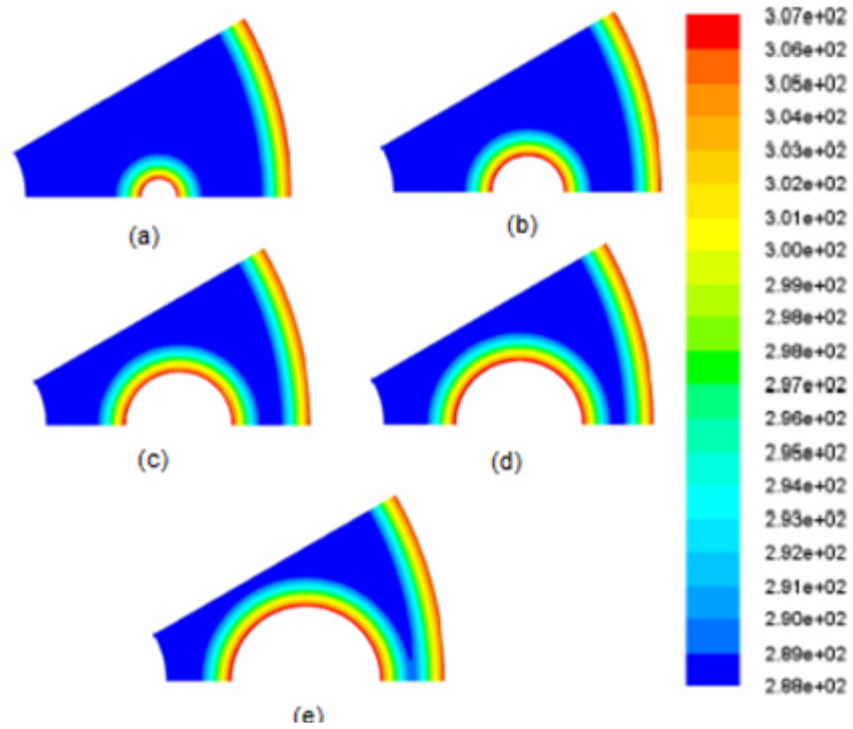
### IV.2.1 Effet du rayon du tube d'échauffement:

Afin de bien illustrer l'influence des rayons des tubes d'échauffement sur le temps de désorption d'hydrogène dans le réacteur ADR, nous avons reporté sur les figures (IV.1- IV.2) les contours de la température  $T$  et de la fraction d'hydrogène désorbée  $\zeta$  au temps  $t = 1h$ , et ceci pour différentes configurations du réacteur étudié, en variant le rayon du tube d'échauffement. La gamme de variation de ce paramètre est ;  $r/R = 0.05, 0.1, 0.15, 0.175$  et  $0.2$ .

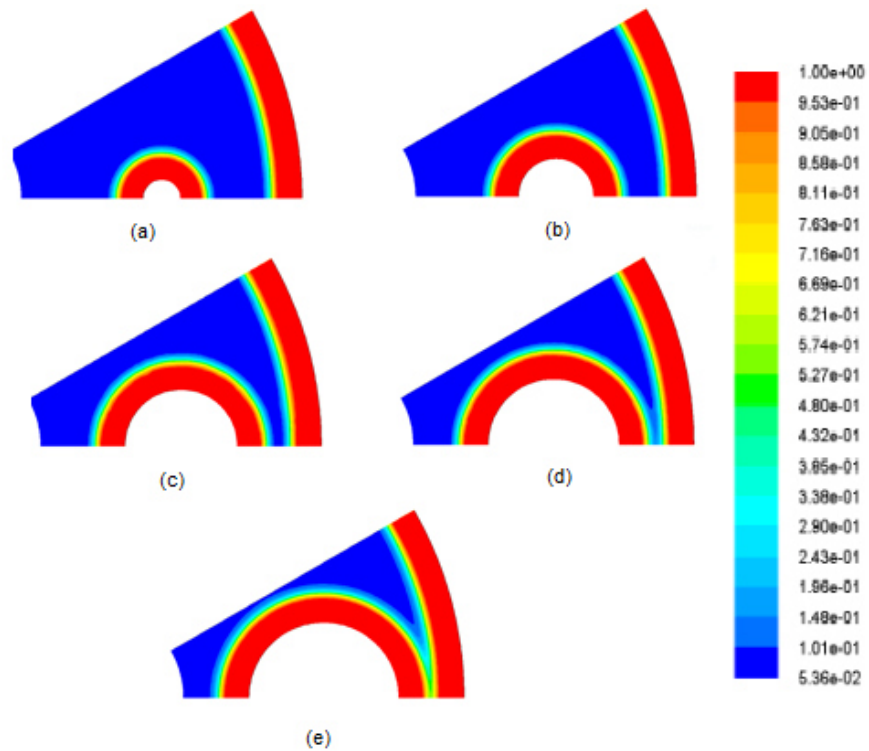
Sur les figures (IV.1- IV.2), les contours de la température et de la fraction désorbée en hydrogène montrés sur les différentes portions d'une unité de disque ADR avec 6 tubes d'échauffement, mais ayant des rayons différents ( $r/R = 0.05, 0.1, 0.15, 0.175, 0.2$ .) tracé après 1 heure du commencement de la réaction de déshydruration. Nous pouvons distinguer visiblement la diminution de la région du cœur où des règne la température minimale, constamment pour de longues périodes comme nous avons mentionné dans le présent travail . On doit cette diminution de l'aire de la région de cœur essentiellement à l'augmentation de la surface totale chauffée en rapport avec l'augmentation du rayon de tube d'échauffement. Une autre observation est que cette région de cœur tient son gradient de température le même dans les directions normales aux surfaces chauffées, mais se rétrécissent (se contractent) à aires plus étroites en proportion avec l'augmentation de rayon de tube. De là, nous pouvons discerner le fait que presque toute la fraction désorbée du gaz  $\text{H}_2$  sera réalisée dans un temps plus bref en employant un tube de plus grand rayon dans la configuration considérée du réacteur MH.

Evidemment de la figure (IV.3), nous pouvons constater que l'augmentation de la dimension de tube d'échauffement (le rayon) engendre une diminution du temps exigé pour chauffer le lit d'hydrure jusqu'à 35 °C, ainsi le temps d'hydruration diminuera, alors ce détail est évidemment montré dans la figure (IV.4) où le temps désirable (en moyenne) par une quantité moyenne de  $\text{LaNi}_5$  pour être complètement désorbée, est réduit sensiblement par voie de l'augmentation du rayon de tubes d'échauffement incorporés.

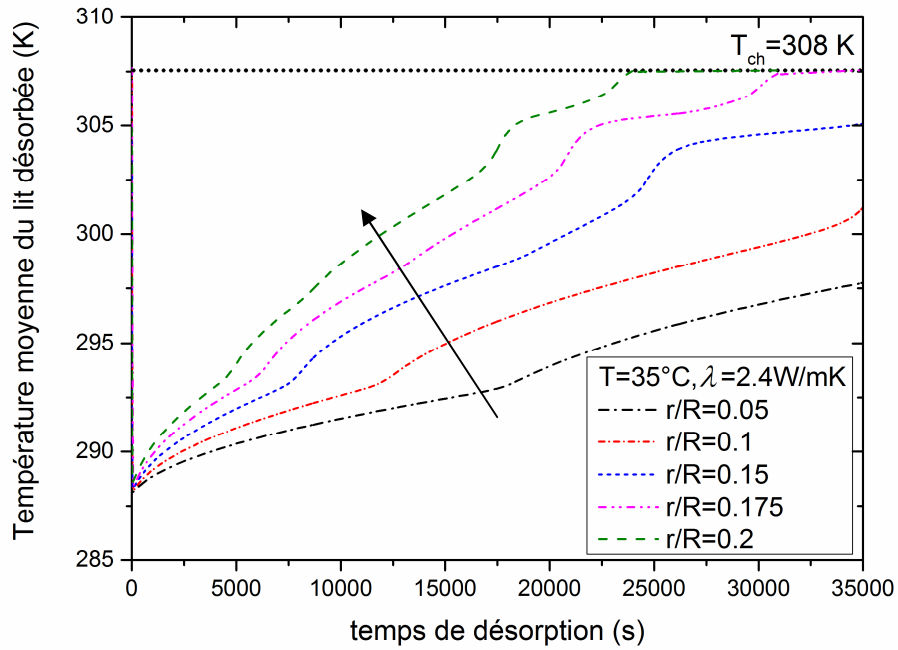
Néanmoins, cette étude se concentre sur une configuration qui dépend strictement de la masse de l'alliage considéré de métal (et d'autres conditions données), nous pouvons remarquer facilement que la capacité de stockage maximale d'une unité (un disque) de cet ADR a nécessité environ 5.6 heures (en moyenne) pour la configuration avec six tubes incorporés d'échauffement et ayant un rayon d'un cinquième du rayon  $R$  de l'unité du réacteur ADR, ce qui serait fiable dans quelques applications industrielles.



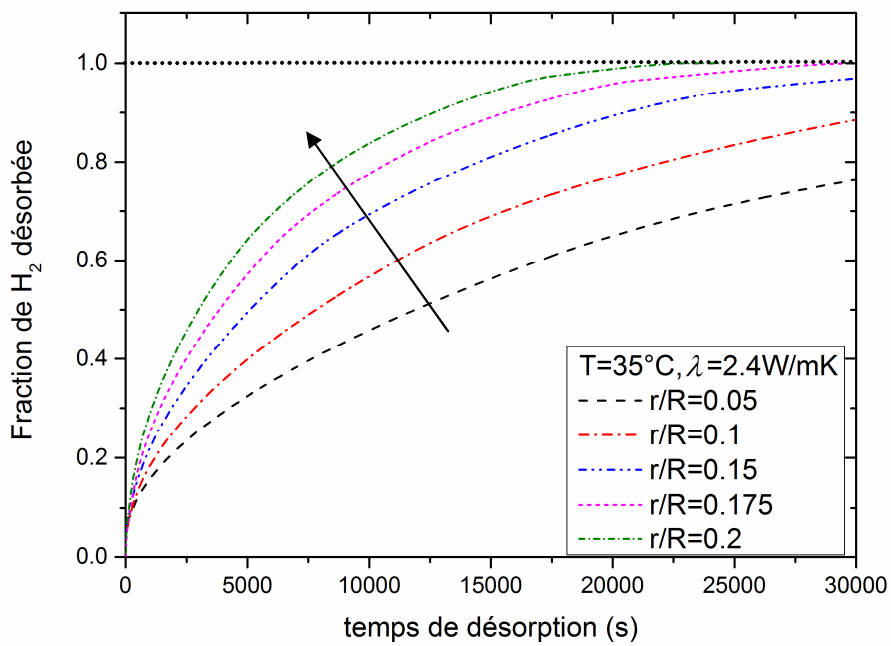
**Fig. IV.1** Distribution de température à  $t= 1h$  pour différents rayons; **a)**  $r/R = 0.05$ , **b)**  $r/R = 0.1$ , **c)**  $r/R = 0.15$ , **d)**  $r/R = 0.175$  et **e)**  $r/R = 0.2$  dans le réacteur ADR à 6 tubes d'échauffement



**Fig. IV.2** Répartition de la fraction désorbée en  $H_2$  après  $1h$  pour différents rayons des tubes du réacteur ADR ; **a)**  $r/R = 0.05$ , **b)**  $r/R = 0.1$ , **c)**  $r/R = 0.15$ , **d)**  $r/R = 0.175$  et **e)**  $r/R = 0.2$ .



**Fig. IV.3** Evolution de la température moyenne du lit pour différentes dimensions de tubes d'échauffement du réacteur étudié.



**Fig. IV.4** Fraction d'hydrogène désorbée moyenne  $\zeta$  dans les réacteurs MH de dimensions de tubes différentes

### IV.2.2 Effet de la conductivité thermique du matériau:

La conductivité thermique du lit d'hydrure de métal est l'un des paramètres clefs pour améliorer la performance de réacteur. La figure (IV.5) montre les évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure obtenue selon les simulations pour des valeurs de conductivités thermiques différentes. Comme attendu, une augmentation de la conductivité thermique peut être directement traduite en une réduction du temps de déchargement (désorption) du réacteur MH.

En pratique, ces résultats obtenus pour ce type de lit de poudre métallique, nous incitent d'examiner la conception de réacteurs d'hydrure métalliques contenant des matrices poreuses hautement conductrices, ou incorporer des éléments d'échangeurs de chaleur dans la poudre du métal [48].

La masse volumique moyenne d'hydrure métallique est aussi affectée par la conductivité thermique, comme on le constate sur la figure (IV.6) montrant l'effet de la conductivité thermique du métal sur la masse volumique moyenne du solide (hydrure). Où l'augmentation de la conductivité thermique a engendré une réduction considérable du temps de déchargement du gaz d'hydrogène, sachant que pour une conductivité thermique du métal de 3.4 W/mK le solide cède la totalité de la masse d'hydrogène désorbée dans un laps de temps de presque 7 heures.

Les contours de la fraction d'hydrogène désorbée illustrés sur la figure (IV.7), donnent un éclaircissement sur la dynamique du transfert de masse aux confins du réacteur ADR simulé. Les valeurs de la fraction réagie  $\zeta$  (fraction désorbée) proche de l'unité signifient une désorption élevée, tandis que celles proches du zéro que la réaction est faible ou s'effectue à un régime modéré. Par conséquent, des contours de la figure (IV.7) on peut tirer la conclusion que la désorption d'hydrogène s'effectue principalement dans les régions chaudes du réacteur, ou près des parois subissant un processus d'échange thermique (échauffement). La région du cœur de réacteur MH est la région qui a le plus faible taux de réaction, ce qui a conduit des suggestions d'enlever la région du cœur sans effets nuisibles sur les performances du réacteur [42].

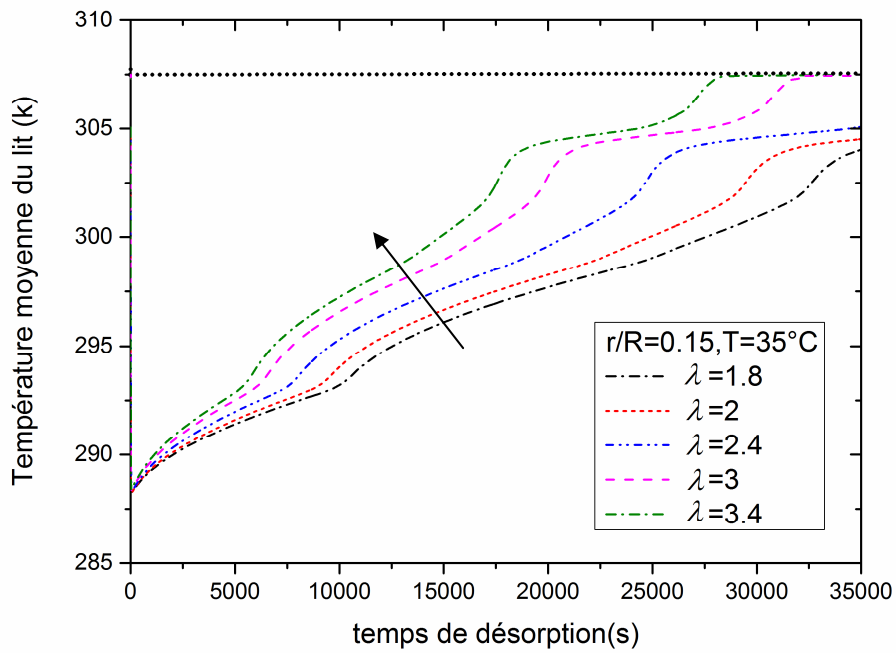


Fig. IV.5 Evolutions temporelles des températures de désorption pour différentes conductivités thermiques du métal utilisé pour le stockage.

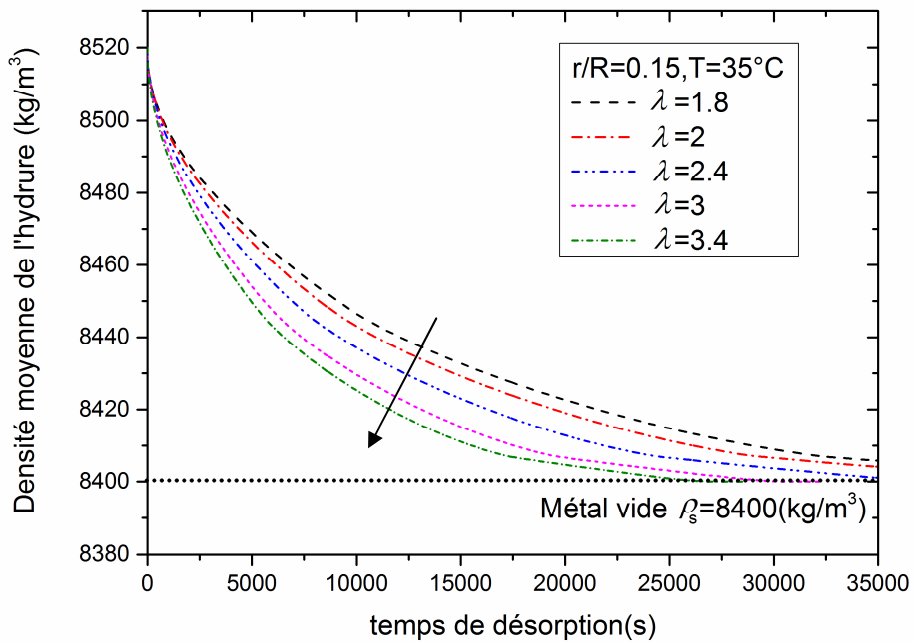


Fig. IV.6 Effet de différentes conductivités thermiques sur la masse volumique de l'hydruure durant la désorption de  $\text{H}_2$ .

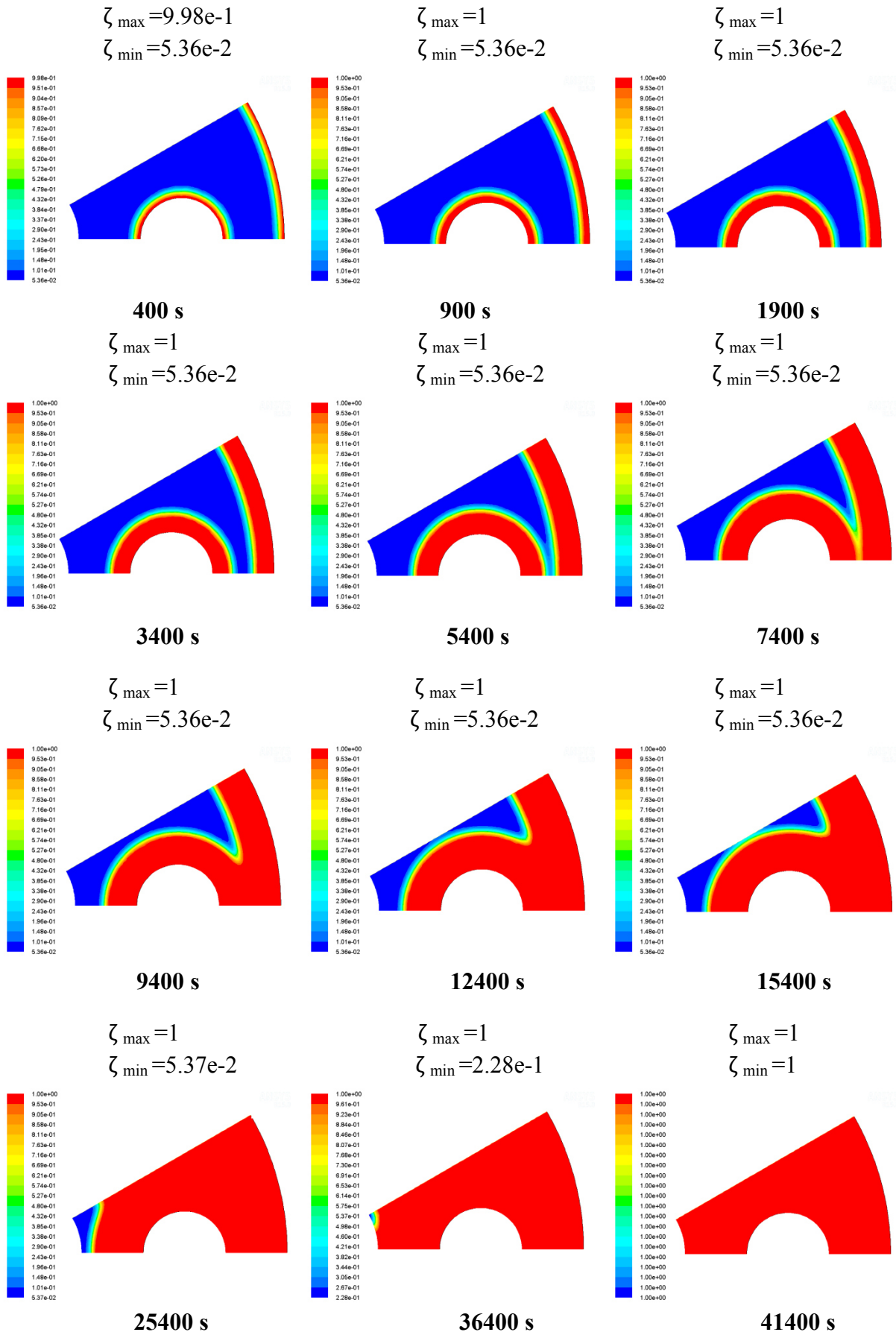


Fig. 4.7 Contours de la fraction d'hydrogène désorbée dans le réacteur d'hydrure durant aux instants ; 400 s, 900 s, 1900 s, 3400 s, 5400 s, 7400 s, 9400 s, 12400 s, 15400 s, 25400 s, 36400 s et 41400 s.

### IV.2.3 Effet de la température d'échauffement.

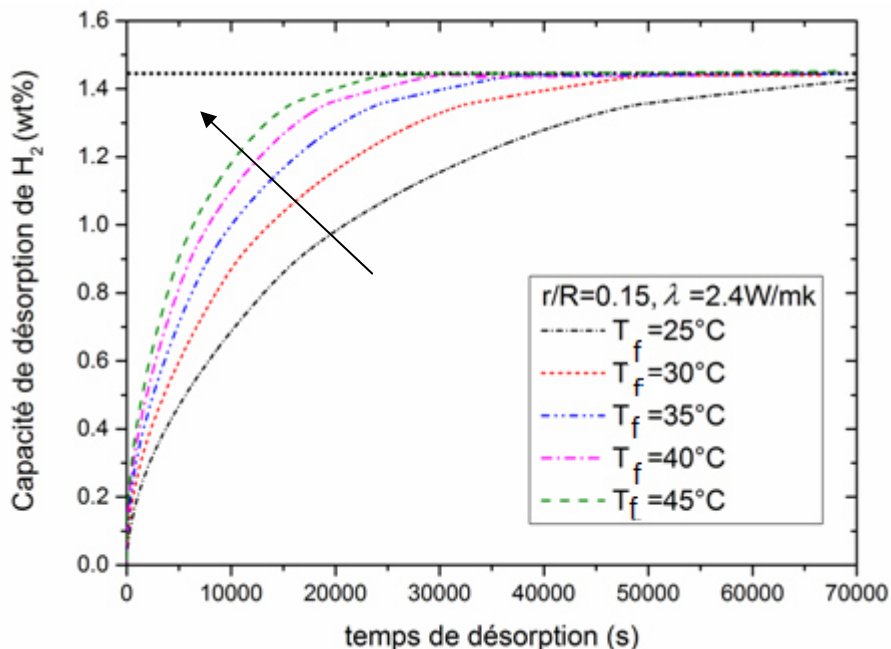
Le système est initialement déchargé à une pression de 8 bars et une température de sortie de 35°C. La concentration correspondante en hydrogène est de 1.404 wt%.

La figure (IV.8) rassemble les historiques de la capacité de désorption d'hydrogène (wt%), calculés au sein du réacteur MH calculée en moyenne pondérée en volume. on peut observer de ces courbes historiques que la capacité de désorption est toujours une fonction augmentant d'une façon monotone, jusqu'à l'atteinte de la capacité limite. Ainsi, l'augmentation de la température du fluide caloporteur (d'échauffement) réduit visiblement le temps de décharge du gaz H<sub>2</sub>. Par conséquent, la température du fluide échauffant a une portée positive à l'amélioration des performances du réacteur d'hydruure de métal examiné lors de la désorption.

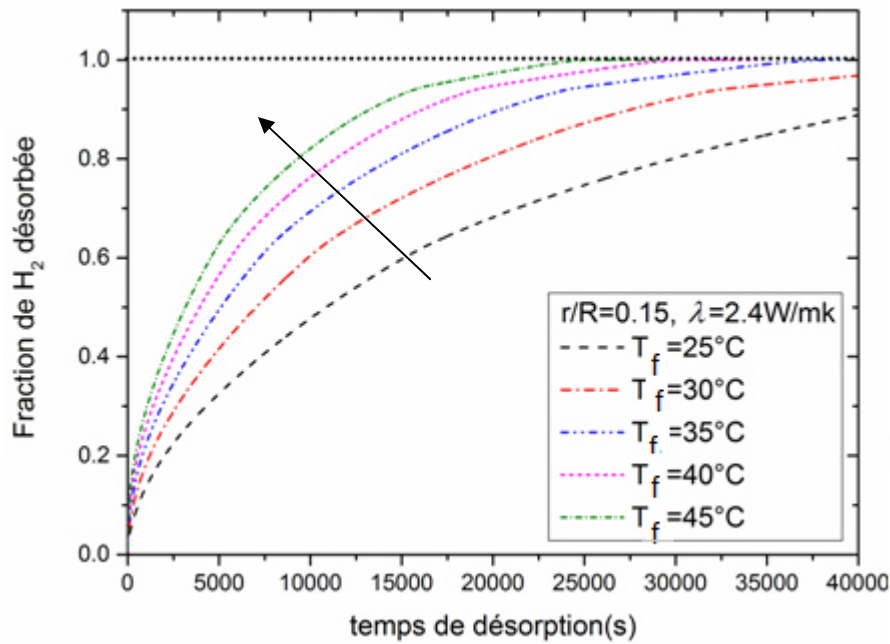
De la figure (IV.8) on remarque aussi que le temps exigé pour atteindre la valeur limite de la capacité de désorption (capacité gravimétrique wt.%=1.404) est sensiblement inférieur à 7 heures. Ce qui confirme les résultats obtenus pour la masse volumique du solide.

La figure (IV.9) contenant la courbe d'évolutions temporelles de la fraction moyenne désorbée, affirme la constatation déclarant que l'augmentation température d'échauffement est un paramètre favorable pour l'amélioration des performances des réacteurs MH en désorption.

Les courbes de la fraction moyenne désorbée indiquent une désorption complète de durée d'environ 14 heures pour le cas de réacteur à température d'échauffement de 30 °C, cependant la même fraction ne nécessite qu'environ 7 heures pour être désorbée à la température de 45°C, soit une réduction de 50% du temps de réaction.



**Fig. IV.8** Evolution temporelle de la capacité de déstockage du lit de LaNi<sub>5</sub> (calculée en moyenne pondérée-volumique).



**Fig. IV.9** Effet de la température d'échauffement sur la désorption de  $H_2$  à conductivité thermique constante.

Evidemment, des tracées des profils de la capacité de désorption d'hydrogène le long de la ligne médiane (par rapport à la portion simulée du réacteur ADR), aux instant indiqués sur la figure (IV.10), on peut tirer la même conclusion que les profils de la capacité de désorption (wt%) d'hydrogène aboutissent à leurs valeurs maximales (100 %) près des parois chaudes juste dans les premières minutes de la réaction, tandis que la fraction désorbée dans la région du cœur est toujours basse, et la raison de ce fait peut être attribuée à la technique (méthode) d'échauffement ayant lieu dans la zone périphérique et près des frontières des tubes chauffants, qui à leurs tours contribuent à l'augmentation de la température du lit et sa pression d'équilibre dans ces régions, ce qui est favorable pour la désorption d'hydrogène. Des résultats semblables sont aussi obtenus dans les simulations numériques de Phate et al. [18] mais dans lits d'hydrure de métal de forme cylindrique. On peut aussi signaler la remarque qu'un comportement ou allure similaire à une onde (se déplaçant) de la fraction désorbée avait lieu dans le lit de réacteur MH.

La figure (IV.10) confirme encore cette conclusion, et annonce qu'une déshydruration (désorption) complète est achevée après environ 7 heures pour une température d'échauffement de 308 K.

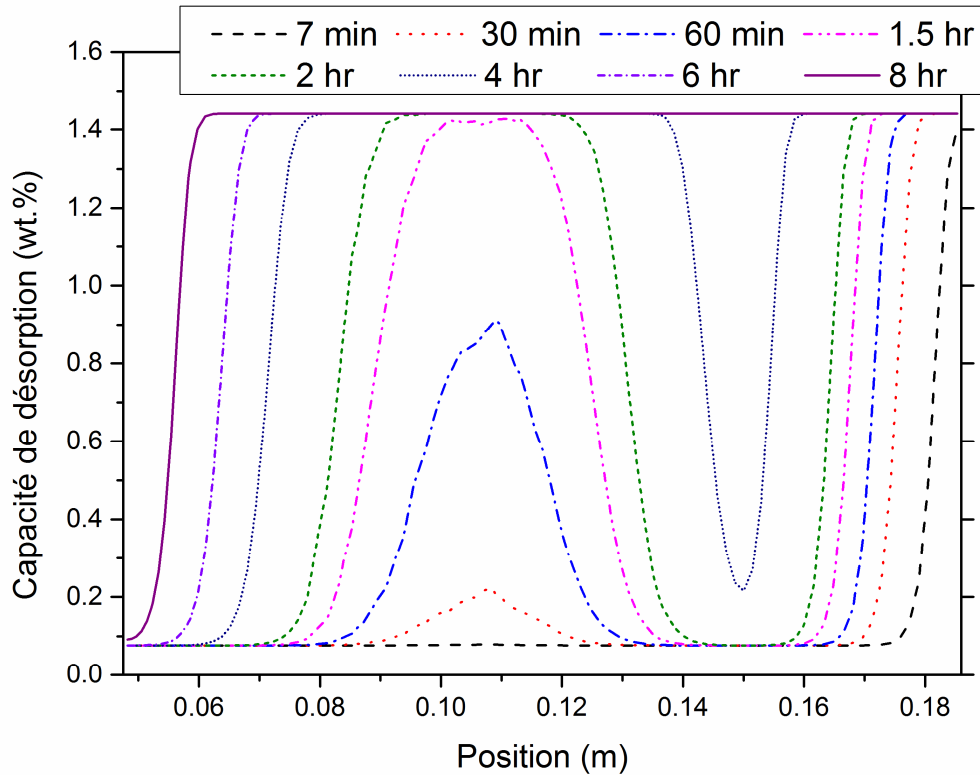


Fig IV.10. Profils de la quantité désorbée (en kg H<sub>2</sub>/kg d'hydrure) tracés le long de la ligne médiane de lit de poudre métallique, aux instants choisis.

### IV.3 Conclusion

Dans la présente étude, la désorption du gaz d'hydrogène dans les lits d'hydrures de métal à été investiguée numériquement dans une unité de réacteur annulaire à disque (type ADR). Le modèle mathématique bidimensionnel décrivant le comportement dynamique du transfert de chaleur et de masse dans le lit d'hydrure pendant le processus de désorption d'hydrogène a été utilisé dans les simulations effectuées à l'aide du code de CFD ANSYS FLUENT. Ces simulations ont révélé que la température du fluide caloporteur en échauffement a un effet favorable sur l'accélération du processus de déshydruration. Ainsi, l'investigation des effets de la conductivité thermique du matériau a montré que la conductivité est un facteur clef dans la conception de réacteurs d'hydrure du métal. En outre, l'utilisation d'un tube d'échauffement de plus grande dimension radiale (plus grand rayon) favorise le transfert de chaleur dans le lit de poudre métallique et par conséquent la désorption du gaz d'hydrogène.

***CONCLUSION***  
***GENERALE***

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, une investigation numérique du comportement dynamique du transfert de chaleur et de masse dans un réacteur d'hydrure de métal destiné au stockage solide d'hydrogène, a été faite, dont une revue bibliographique détaillée exhibant l'état de l'art, a été rapportée. Le modèle mathématique considéré est de géométrie bidimensionnelle simple, en réunissant les équations gouvernant les problèmes de déchargement d'hydrogène stocké dans les hydrures métalliques, où les équations de Navier-Stokes ont été augmentées du terme de source comportant la modification de Forchheimer, afin d'adéquatement décrire l'écoulement de fluide dans le lit de poudre métallique considéré comme milieux poreux.

La méthode des volumes finis a été utilisée, selon un schéma totalement implicite dans le temps, en accommodant le CFD commercial ANSYS FLUENT<sup>®</sup> 15.0 au moyen des fonctions définie par l'utilisateur (UDF), pour résoudre numériquement les équations de transports gouvernants le processus physique étudié.

Dans le but de donner plus de confiance aux résultats produits par le CFD FLUENT, une validation de ceux-ci a été faite, par confrontation de ces résultats avec des mesures expérimentales présentes dans la littérature. De même, un bon accord est apprécié entre les mesures expérimentales et les résultats numériques du code FLUENT. Le présent travail comportait une étude de la désorption, où on a présenté une étude des effets de la température d'échauffement du réacteur, puis on a investigué l'influence de la conductivité thermique du métal sur les deux paramètres cruciaux de la conception de ce type de réacteurs, à savoir le transfert de chaleur et de masse induits par l'écoulement du gaz (d'hydrogène) dans le milieu poreux, lors de la réaction de déshydruration, et le taux de désorption d'hydrogène. Ceci est fait pour différentes configurations du réacteur de type ADR avec échauffement tubulaire, à différentes dimensions ( $r/R= 0.05, 0.1, 0.15, 0.175, 0.2$ ), afin d'inspecter l'effet de la géométrie sur les performances du fonctionnement.

Les résultats numériques obtenus dans cette étude ont révélé que l'augmentation des rayons des tubes d'échauffement augmente significativement le transfert de chaleur et de masse, et réduit le temps d'absorption d'hydrogène remarquablement pour une configuration du réacteur ADR ayant 6 tubes incorporés comparé aux autres réacteurs du même type ayant un rayon plus petit. Les simulations ont révélé que la température du fluide caloporteur en échauffement a un effet favorable sur l'accélération du processus de déshydruration. En outre, les effets de la conductivité thermique du matériau ont été investigués, et on a montré que la conductivité est un facteur clef dans la conception de réacteurs d'hydrure du métal.

De la sorte, une conception efficace du réacteur d'hydrure de métal passe par une optimisation de la géométrie, en tenant compte des paramètres thermo physiques influant son comportement dynamique du transfert de chaleur et de masse, notamment la conductivité thermique du métal, puis en ajoutant les éléments performants.

## Références

- [1]. D. A. Nield, A. Bejan, Convection in porous media, 2nd ed, Springer-Verlag, New York, 1999.
- [2]. A. V. da Rosa, Fundamentals of Renewable Energy Processes, 2<sup>nd</sup> Ed., Elsevier Academic Press, 2009.
- [3]. G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, J. Alloys and Compounds, vol. 293-295, pp. 877-888, 1999.
- [4]. R. C. Bowman, Jr. and B. Fultz, MRS Bulletin, 27, 9, 688-693 (2002).
- [5]. R. C. Bowman, Jr., C. H. Luo, C. C. Ahn, C. K. Witham and B. Fultz, J. Alloys Compounds, 217, 185-192 (1995).
- [6]. K. Yvon, Chimia, Hydrogen in novel solid-state metal hydrides, 52, 10, 613-619 (1998).
- [7]. H. Kohlmann, Encyclopedia of Physical Science and Technology, Third Edition, 9, 441-458 (2002)
- [8]. P. de Rango, D. Fruchart, P. Marty, Le stockage solide de l'hydrogène au service des énergies renouvelables, Article proposé pour publication, 2009.
- [9]. R. A. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski, Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Springer Science+Business Media LLC, 2009.
- [10]. G. Walker, Solid-State Hydrogen Storage: Materials and chemistry, Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, 2008.
- [11]. G. Sandrock, G. Thomas, Metal hydride Internet database, made by DOE, International Energy Agency (IEA), and Sandia National Laboratories; [URL] <http://hydpark.ca.sandia.gov>.
- [12]. M. Hirscher, Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage, WILEY-VCH, 2010.
- [13]. P. H. Fisher, J. S. Watson, Modelling and evaluation of designs for solid hydrogen storage beds, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 8, pp. 109-119, 1983.
- [14]. A. Isselhorst, Heat and mass transfer in coupled hydride reaction beds, J. Alloys and Compounds, vol. 231, pp. 871-879, 1995.
- [15]. A. Jemni, S. Ben NasrAllah, J. Lamloumi, Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 24, pp. 631-644, 1999.
- [16]. M. Bilgili, Ö. Ercan Ataer, Numerical analysis of hydrogen absorption in a P/M metal bed, Powder Technology, vol. 160, 141-148, 2005.
- [17]. P. Marty, J. F. Fourmigue, P. De Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier, Numerical simulation of heat and mass transfer during the absorption of hydrogen in a magnesium hydride, Energy Conversion and Management, vol. 47, pp. 3632-3643, 2006.
- [18]. A. K. Phate, P. Maiya, S. Murthy, Simulation of transient heat and mass transfer during hydrogen sorption in cylindrical metal hydride beds, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 32, pp. 1969-1981, 2007.

- [19]. G. Mohan, P. Maiya, S. Murthy, Performance simulation of metal hydride hydrogen storage device with embedded filters and heat exchanger tubes, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp.4978-4987, 2007.
- [20]. S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni, S. Ben NasrAllah, A novel design of a heat exchanger for a metal-hydrogen reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3501-3507, 2007.
- [21]. M. Gambini, M. Manno, M. Vellini, Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 6178-6187,2008.
- [22]. F. Yang, X. Meng, J. Deng, Y. Wang, Z. Zhang, Identifying heat and mass transfer characteristics of metal hydride reactor during adsorption—Parameter analysis and numerical study, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 1014-1022, 2008.
- [23]. T. M. Brown, J. Brouwer, G. S. Samuelsen, F. H. Holcomb, J. King, Accurate simplified dynamic model of a metal hydride tank, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 5596-5605, 2008.
- [24]. A. Freni, F. Cipiti, G. Cacciola, Finite element-based simulation of a metal hydride-based hydrogen storage tank, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 8574-8582, 2009.
- [25]. F. Yang, X. Meng, J. Deng, Y. Wang, Z. Zhang, Identifying heat and mass transfer characteristics of metal hydride reactor during adsorption: Improved formulation about parameter analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 1852-1861, 2009.
- [26]. C. A. Chung, C. J. Ho, Thermal-fluid behavior of the hydriding and dehydriding processes in a metal hydride hydrogen storage canister, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 4351-4364,2009.
- [27]. T. Førde, E. Naess, V. A. Yartys, Modelling and experimental results of heat transfer in a metal hydride store during hydrogen charge and discharge, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 5121-5130, 2009.
- [28]. T. L. Pourpoint, V. Velagapudi, I. Mudawar, Y. Zheng, T. S. Fisher, Active cooling of a metal hydride system for hydrogen storage, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, vol. 53, pp. 1326-1332, 2010.
- [29]. H. Dhaou, A. Souahlia, S. Mellouli, F. Askri, A. Jemni, S. Ben NasrAllah, Experimental study of a metal hydride vessel based on a finned spiral heat exchanger, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 1674-1680, 2010.
- [30]. S.D. Patil, M. Ram Gopal, Analysis of a metal hydride reactor for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 942-951, 2013.
- [31]. J. H. Cho, S. S. Yu, M. Y. Kim, S. G. Kang, Y. D. Lee, K. Y. Ahn, H J. Ji, Dynamic modeling and simulation of hydrogen supply capacity from a metal hydride tank, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 8813-8828, 2013.
- [32]. A. Souahlia, H. Dhaou, S. Mellouli, F. Askri, A. Jemni, S. Ben NasrAllah, Experimental study of metal hydride-based hydrogen storage tank at constant supply pressure, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 7365-7372, 2014.
- [33]. S. Anbarasu, P. Muthukurnar, S. C. Mishra, Tests on  $\text{LaNi}_4.91\text{Sn}_{0.15}$  based solid state hydrogen storage device with embedded cooling tubes-Part A: Absorption process, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 3342-3351, 2014.
- [34]. M. Kaviany, *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, Mechanical Engineering Series, Springer-Verlag, New York, 1991.

- [35]. T. L. Bergman, A. S. Lavine, F. P. Incropera, D. P. Dewitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 7<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2011.
- [36]. A. Bejan, A. D. Kraus, *Heat Transfer Handbook*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2003.
- [37]. D. A. Nield, A. Bejan, *Convection in Porous Media*, 3<sup>rd</sup> Ed., Springer Science+ Business Media, New York, 2006.
- [38]. D. Basmadjian, *Mass Transfer: Principles and Applications*, CRC Press LLC, 2004.
- [39]. A. Jemni, S. Ben NasrAllah, Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-Hydrogen reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 20, pp. 43–52, 1995.
- [40]. A. Demircan, M. Demiralp, Y. Kaplan, M. D. Mat, T. N. Veziroglu, Experimental and theoretical analysis of H<sub>2</sub> absorption in LaNi<sub>5</sub>-H<sub>2</sub> reactors, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1437-1446, 2005.
- [41]. S. Ben NasrAllah, A. Jemni, Heat and mass transfer models in metal–hydrogen reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 22, pp. 67-76, 1997.
- [42]. B. MacDonald, A. Rowe, Impacts of external heat transfer enhancements on metal hydride storage tanks, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 1721-1731, 2006.
- [43]. S. V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, McGraw-Hill, 1980.
- [44]. R. Bessaih , M. Kadja, K. Eckert and Ph. Marty, “Numerical and analytical study of rotating flow in an enclosed cylinder under an axial magnetic field”, *Acta Mechanica*, vol. 164, pp. 175-188, 2003.
- [45]. R. Bessaih, Ph. Marty and M. Kadja, “Hydrodynamics and heat transfer in disk driven rotating flow under axial magnetic field”, *International Journal of Transport Phenomena*, vol. 5, pp. 259-278, 2003.
- [46]. A. Kharicha, A. Alemany, and D. Bornas, “Hydrodynamic study of a rotating MHD flow in a cylindrical cavity by ultrasound Doppler shift method”, *International Journal of Engineering Science*, vol. 43, pp. 589–615, 2005.
- [47]. R. I. Issa, Solution of the implicitly discretised fluid flow equations by operator-splitting, *J. Comput. Phys.*, vol. 62, pp. 40-65, 1986 .
- [48]. A. Boukhari, Étude du comportement dynamique du transfert de chaleur et de masse d'un réacteur de métal-hydrogène fermé, *Meca* 2015
- [49]. A. Boukhari, R. Bessaih, Numerical investigation of hydrogen absorption in an annulus-disc metal hydride reactor, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Renewable Energy Congress (IREC)*, Hammamet, Tunisia; 25-27 March 2014 .

