



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI - CONSTANTINE

FACULTÉ DES SCIENCES DE LA TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

N° d'ordre : 100/DS/2015

Série : 07/MECA/2015

## THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences  
en Génie Mécanique

### Modélisation Thermique du Stockage d'Hydrogène par Absorption dans un Réservoir d'Hydrures

OPTION : Energétique

Par : LAHMER Karim

Soutenue le : 12/11/2015

Devant le jury composé de :

Président :	M. A. BOUCHOUCHA	Université Frères Mentouri Cne	Professeur
Rapporteur :	M. R. BESSAIH	Université Frères Mentouri Cne	Professeur
Examineurs :	M. M. KADJA	Université Frères Mentouri Cne	Professeur
	M. C. BOUGRIOU	Université Hadj Lakhdar - Batna	Professeur
	M. Y. AMIROUCHE	Université de Jijel	Maître de Conférences A
Invités :	M. M. EL GANAOUI	Université de Lorraine	Professeur
	M. A. SCIPIONI	Université de Lorraine	Maître de Conférences

# RÉSUMÉ

## Modélisation Thermique du Stockage de l'Hydrogène par Absorption dans un Réservoir d'Hydrures

L'hydrure de magnésium constitue un remarquable candidat pour le stockage réversible de l'hydrogène sous forme atomique. En effet, grâce à son importante capacité massique de stockage, son abondance et son prix de revient moins élevé par rapport aux autres hydrures métalliques, il pourrait bien être utilisé à grande échelle dans un avenir proche pour permettre le développement rapide des piles à combustible.

Les lois qui régissent le comportement chimique et thermique de ce matériau de stockage ont été déterminées expérimentalement. La simulation numérique quant à elle, permet de prévoir et de comprendre l'évolution spatiale et temporelle de la réaction de stockage de l'hydrogène. De plus, l'outil numérique permet un gain de temps considérable dans la conception et l'optimisation des réservoirs d'hydrogène.

Dans cette étude, nous allons décrire la mise en place d'un modèle de chargement/déchargement d'un réservoir d'hydrure de magnésium afin d'envisager une meilleure maîtrise du phénomène. À cet effet, nous nous intéresserons particulièrement à la description des phénomènes thermiques associés au processus engendrés par les réactions de chargement et de déchargement du réservoir à savoir : l'adsorption et la désorption. Pour ce faire, le logiciel FLUENT d'ANSYS 13.0 a été utilisé pour réaliser les simulations numériques.

Un des avantages propre à cet outil est constitué par la part importante qu'il accorde à la modélisation de la thermodynamique et la cinétique de réaction entre un gaz et un milieu poreux. Une UDF (User Defined Function) écrite en langage C et regroupant les modèles constitués a été développée par nos soins et intégrée au logiciel « FLUENT ».

Les résultats obtenus ont été validés par ceux disponibles dans la littérature et ont fait l'objet de plusieurs publications et communications internationales. Ces résultats découlent de simulations sur des géométries 2D et 3D de réservoirs chauffés initialement à 300°C et à une pression de stockage de 1 MPa. Les équations qui gouvernent la réaction d'hydruration sont résolues avec un schéma numérique de type volumes finis totalement implicite.

L'effet des différentes équations cinétiques de réaction d'absorption a été étudié afin de déterminer celui qui donnera des résultats proches des résultats expérimentaux. Les profils spatiaux- temporels de température et de taux d'absorption dans le lit d'hydrure ont été tracés. Aussi, les contours décrivant les gradients de température en fonction du temps ont été réalisées avec le logiciel CFD POST d'ANSYS 13.0.

Les résultats montrent que le mécanisme de réaction dont la méthode est une contraction 2D du volume avec une interface constante donne les meilleurs résultats dans des temps de calcul minimums et devient de ce fait, le plus approprié pour les simulations numériques.

**Mots-clefs :** *Stockage de l'Hydrogène, réservoir à hydrures de Magnésium, simulation numérique, FLUENT - ANSYS 13.0, modélisation thermique, mécanismes de réaction.*

# ABSTRACT

## Thermal Modeling of Hydrogen Storage by Absorption in an Hydride Tank

Magnesium hydride is the best candidate for the reversible hydrogen storage in atomic form. Indeed, thanks to its high specific storage capacity, abundance and lower prices compared with other metal hydrides, it will be used on a large scale at near future to allow a quick development of fuel cells. The laws that govern the chemical and thermal phenomena of the hydrogen storage have been determined experimentally.

Numerical simulation, allows predicting and understanding the spatial and temporal evolution of the hydrogen storage reaction. In addition, the computational tool saves important time for the design and the optimization of hydrogen tanks. In this work, we describe a developed model of charging / discharging a specific magnesium hydride tank for better control of the phenomenon. Also, we particularly interested about the thermal description of the reactions generated by the process of hydrogen absorption and desorption.

FLUENT software of ANSYS 13.0 was used to realize numerical simulations. One of its specific advantages consists of the important part that it attaches to the modeling of thermodynamics and kinetics of reactions between a gas and a porous medium (Metal Hydride). A subroutine written in C, called UDF for (User Defined Function) was developed by us and included in FLUENT. The results were validated by those available in the literature and have been the subject of many publications and international meetings. These results are the fruits of simulations on 2D and 3D geometries tanks initially heated to 300°C and at a storage pressure of 1 MPa.

The equations that govern hydriding reaction are solved with a numerical scheme for fully implicit finite volume. The effect of different kinetic equations of absorption reaction was examined in order to determine which one would produce similar results compared to experimental ones. The profiles of temperature and concentration with space and time values were plotted. Finally, the contours describing the gradients of temperature depending time were performed with the CFD-POST software.

The results show that the mechanism of reaction, based on the method of bidimensional volume contraction with a constant velocity interface provides the best results in the minimum of calculation time and becomes more appropriate for the 2D simulations.

**Keywords:** *Hydrogen storage, Magnesium hydride tank, Numerical simulation, FLUENT - ANSYS 13.0, Thermal modeling, Reaction mechanisms.*

## ملخص

### نموذج حراري للتخزين الامتصاصي للهيدروجين في خزان الهيدريد

هيدريد المغنيسيوم هو العنصر الاستثنائي في التخزين الانعكاسي (تخزين وتفرغ) للهيدروجين في شكل ذري ففي الواقع ، بفضل قدرته الكتلية في التخزين ، ووفرته وسعرها منخفض مقارنة بالهيدريدات المعدنية الأخرى ، فإنه يمكن استخدامه على نطاق واسع في المستقبل القريب للتطور السريع لخلية الوقود. وقد تم تحديد القوانين التي تحكم السلوك الكيميائي والحراري لمثل هذه المواد التخزينية تجريبيا.

وتمكن النماذج العددية التنبؤ وفهم التطور المكاني والزمني لتفاعل تخزين الهيدروجين. بالإضافة الى ذلك ، فالأداة الرقمية تمكن من ربح وقت كبير في تصميم وتحسين خزانات الهيدروجين.

وفي هذه الدراسة. سنقوم بشرح تصميم نموذج مملأ/تفريغ خزان هيدريد المغنيسيوم للنظر في تحسين السيطرة على ظاهرة التخزين الانعكاسي (تخزين وتفرغ) للهيدروجين .

ففي نفس السياق، نهتم بشكل خاص بوصف الظواهر الحرارية المرتبطة بالعملية الناتجة عن تفاعلات مملأ وتفرغ الخزان والمتمثلة في : الامتزاز والمج ، فللقيام بذلك تم استخدام البرنامج فلونت FLUENT 13.0.

وتتكون واحدة من المزايا التي تتميز بها هذه الاداة من الجزء الهام الذي يوليه لتصميم الديناميكا الحرارية وحركية التفاعل بين غازو وسط نفيذ.

كما قمنا بإعداد ودمج في برنامج FLUENT معادلة معرفة من قبل المستخدم (UDF) مكتوبة بلغة البرمجة سي و التي تجمع تصاميم مشكلة.

وتم التحقق من صحة النتائج وفقا لتلك المتاحة في العديد من المنشورات والاتصالات الدولية؛ وأتت هذه النتائج من نماذج هندسات ثنائية و ثلاثية الأبعاد لخزانات مسخنة في البداية ب 300 درجة مئوية وعند ضغط التخزين 1 ميغا باسكال.

ولحل المعادلات التي تحكم في التفاعل بمخطط عددي بأحجام مصممة ضمنية تماما

تمت دراسة تأثير المعادلات الحركية المختلفة لتفاعل الهيدريد لتحديد أي تأثير سيسفر عن نتائج مماثلة لنتائج التجارب. كما تمت معالجة تخطيط المحيطات المكانية والزمانية للحرارة والتمركز في وسط الهيدريد.

كما تم استعمال برنامج ANSYS 13.0 ل CFD Post لتمثيل درجات الحرارة وفقا للوقت.

بينت النتائج أن آلية التفاعل والتي تعتبر طريقتها تقلص 2D للحجم بسرعة ثابتة توفر أفضل النتائج في أوقات حساب أدنى ، وتصبح بالتالي أكثر ملاءمة لمثل هذه النماذج.

*الكلمات المفتاحية: تخزين الهيدروجين، خزان هيدريد المغنيسيوم ، المحاكاة العددية ، 13.0 ، النمذجة الحرارية، آليات التفاعل*

FLUENT.ANSYS 13.0

## **Remerciements**

*Le présent travail a été effectué au laboratoire (LEAP) de l'énergie appliquée et de la pollution de l'université des frères Mentouri Constantine en étroite collaboration avec les laboratoires (LERMAB) situé à l'IUT de Longwy, Université de Lorraine, France.*

*J'adresse tout d'abord mes sentiments de reconnaissance et de gratitude à mon encadrant, le Professeur Rachid BESSAIH, pour son aide, son encouragement, sa patience et la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail de recherche.*

*Je remercie du fond du cœur également le Professeur Mohammed El Ganaoui avec qui j'ai étroitement collaboré durant la réalisation de ce travail. Je lui ai extrêmement reconnaissant pour sa disponibilité, son aimable accueil au niveau de son laboratoire, ses remarques pertinentes à propos de mes résultats de recherche.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Angel Scipioni du laboratoire (GREEN), pour son aide précieuse et son soutien lors de ce travail.*

*Que madame Henda Kahalerras, Professeur au sein de l'université Bab Ezzouar reçoive mon entière reconnaissance pour m'avoir intégré au programme PHC - Maghreb.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de soutenance, en commençant par le Professeur Ali Bouchoucha, qui a accepté la présidence de ce dernier. Puis, à chacun des jurés, qui m'ont honoré de leur engagement pour l'évaluation de ce travail.*

*Je remercie bien évidemment ma mère, ma femme, ma sœur et mon frère, car leur présence et leurs encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je fais et de ce que je suis.*

*A la mémoire de mon père*

# Table des matières

Résumés .....	II
Remerciements .....	IV
Table des matières .....	V
Nomenclature .....	VIII
Liste des Figures .....	IX
Liste des Tableaux .....	XII

## CHAPITRE I : Introduction

### I.1. INTRODUCTION

I.1.1. Présentation du sujet .....	01
I.1.2. Problématique .....	02
I.1.3. Plan de la thèse .....	05

### I.2. PROBLÈME ENERGÉTIQUE

I.2.1. L'effet de serre et pollution .....	06
I.2.2. Propriétés générales de l'hydrogène .....	09
I.2.3. Production de l'hydrogène .....	10
I.2.4. Transport de l'hydrogène .....	13
I.2.5. Stockage de l'hydrogène .....	13
I.2.6. Utilisation de l'hydrogène .....	14
I.2.7. Conclusion .....	16

Références bibliographiques du chapitre

## CHAPITRE II : Matériau de Stockage

### II.1. LES HYDRURES MÉTALLIQUES

II.1.1 Réaction d'un métal avec l'hydrogène .....	18
II.1.2. Diagrammes Pression – Concentration – Température .....	21
II.1.3. Calcul de l'énergie d'activation .....	26
II.1.4. Conclusion .....	29

Références bibliographiques du chapitre

## CHAPITRE III : Approche numérique du Phénomène

### III.1. MODÉLISATION DES RÉSERVOIRS D'HYDROGÈNE A HYDRURES MÉTALLIQUES

III.1.1. Considération générales lors de la modélisation .....	32
III.1.2. Modélisation des phénomènes de transfert entre gaz et milieux poreux .....	33
III.1.3. Diffusion de l'hydrogène dans l'hydrure de magnésium .....	35
III.1.4. Importance de la loi de Darcy .....	35
III.1.5. Equation de conservation de la masse et équation de Darcy .....	36
III.1.6. Equations de conservation de la quantité de mouvement .....	37
III.1.7. Equation de conservation de l'énergie .....	37
III.1.8. Equilibre thermique local .....	37
III.1.9. Conditions initiales et aux limites .....	38
III.1.10. Particularités de la désorption .....	39
Références bibliographiques du chapitre	

### III.2. SIMULATIONS NUMÉRIQUES

III.2.1. Etat de l'art .....	41
III.2.2. Présentation du logiciel FLUENT .....	45
III.2.3. Résolutions numériques proposées par FLUENT .....	46
III.2.4. Différentes configurations des réservoirs .....	49
III.2.5. Description du modèle utilisé .....	50
III.2.6. Géométrie bidimensionnelle .....	51
III.2.7. Géométrie tridimensionnelle .....	52
III.2.8. Maillage bidimensionnel .....	53
III.2.9. Maillage tridimensionnel .....	53
III.2.10. Implémentation des UDFs .....	53

### III.3. VALIDATION

III.3.1. Effet du maillage .....	55
III.3.2. Effet du pas de temps $\Delta t$ .....	56
III.3.3. Validation lors de la phase d'absorption .....	59
III.3.4. Validation lors de la phase de désorption .....	60

### III.4. CONCLUSION

Références du chapitre

## CHAPITRE IV : Résultats et Discussion

### IV.1. RÉSULTATS & DISCUSSIONS

IV.1.1. Lors de l'absorption .....	63
IV.1.2. Effet de la variation du modèle de cinétique de réaction .....	65
IV.1.3. Effet du refroidissement du réservoir lors de l'absorption .....	83
IV.1.4. Conclusion sur l'absorption .....	84
IV.1.5. Lors de la désorption 2D .....	85
IV.1.6. Conclusion sur la désorption .....	88
IV.1.7. Effet du changement de matériau hôte sur l'absorption .....	88
IV.1.8. Conclusion .....	96

### IV.2. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

**ANNEXE** (Publications Internationales)



## Nomenclature

$C_d$	constante cinétique
$C_p$	chaleur spécifique à pression constante, J/kg.K <sup>-1</sup>
$C_v$	chaleur spécifique à volume constant, J/kg.K <sup>-1</sup>
$\Delta H$	enthalpie molaire de réaction dans des conditions standards, J/mole
$K$	perméabilité, m <sup>2</sup>
$P$	pression d'hydrogène, Pa
$P_{eq}$	pression d'équilibre, Pa
$R$	constante universelle des gaz = 8,314 J/mol.K
$S$	terme de source de réaction, mole/m.s
$\Delta S$	entropie molaire de réaction dans des conditions standards, J /mole.
$T$	température, K
$wt$	pourcentage en poids maximum d'un atome d'hydrogène dans le matériau, %

### Symboles grecs

$\alpha$	taux d'hydruration (concentration en H <sub>2</sub> Max), %
$\lambda$	conductivité thermique, W/m.K
$\varepsilon$	porosité
$\rho$	densité, kg/m <sup>3</sup>
$d\alpha/dt$	vitesse d'hydruration, s <sup>-1</sup>
$\sigma$	coefficient cinétique, s <sup>-1</sup>

### Indices et les exposants

$abs$	absorption
$des$	désorption
$e$	énergie
$eff$	effective
$eq$	équilibre
$f$	final
$H$	hydrogène
$i$	initiale
$M$	métal
$m$	masse
$MH$	hydrure métallique
$s$	solide
$sat$	saturation
$ss$	solide à saturation

## Liste des Figures

Item	Intitulé	Page
<b>Fig. 1</b>	Schéma montrant l'utilité du stockage de l'hydrogène dans le quotidien	<b>02</b>
<b>Fig. 2</b>	Schéma décrivant l'effet de serre	<b>06</b>
<b>Fig. 3</b>	Encombrement nécessaire au stockage de l'hydrogène par rapport à une voiture	<b>14</b>
<b>Fig. 4</b>	Principe d'une pile à combustible	<b>15</b>
<b>Fig. 5</b>	Maison verte du futur utilisant majoritairement des énergies renouvelables	<b>16</b>
<b>Fig. 6</b>	Principe de fonctionnement d'un réseau électrique hybride	<b>16</b>
<b>Fig. 7</b>	Formation d'un hydrure de magnésium	<b>18</b>
<b>Fig. 8</b>	Profil de la courbe PCT illustrant le mécanisme de formation de d'hydrure dans le métal hydride	<b>20</b>
<b>Fig. 9</b>	Phases de formation de l'hydrure : Diffusion (a) et Précipitation (b)	<b>21</b>
<b>Fig. 10</b>	Diagramme PCT du système Mg - MgH <sub>2</sub> mesuré à 300°C	<b>22</b>
<b>Fig. 11</b>	Evolution de la courbe de la pression d'équilibre en fonction de la température	<b>23</b>
<b>Fig. 12</b>	Présentation schématique de la capacité d'hydruration définie par différentes méthodes	<b>25</b>
<b>Fig. 13</b>	Enthalpie de formation de quelques hydrures par mole de H <sub>2</sub> en fonction de la température du plateau à 1 bar	<b>26</b>
<b>Fig. 14</b>	Transformation de l'état initial vers l'état final à travers l'état activé pour une importante énergie libre	<b>27</b>
<b>Fig. 15</b>	Concept du volume de prise moyenne	<b>34</b>
<b>Fig. 16</b>	Conditions aux limites dans une configuration 2D prise en considération lors de la désorption	<b>40</b>
<b>Fig. 17</b>	Algorithme de la méthode numérique découplée	<b>48</b>
<b>Fig. 18</b>	Différentes combinaisons possibles de conception des réservoirs de stockage solide de l'hydrogène dans un Hydrure Métallique	<b>49</b>
<b>Fig. 19</b>	Schématisation des processus d'absorption / désorption	<b>50</b>
<b>Fig. 20</b>	Schéma élémentaire d'un réservoir bidimensionnel	<b>51</b>
<b>Fig. 21</b>	Schéma d'un réservoir tridimensionnel de base inspiré du prototype expérimental	<b>52</b>
<b>Fig. 22</b>	Algorithme de résolution du système d'équations par FLUENT	<b>54</b>
<b>Fig. 23</b>	Variation temporelle de température moyenne du lit absorbant pour différents maillages bidimensionnels	<b>55</b>
<b>Fig. 24</b>	Variation temporelle de température moyenne du lit absorbant pour deux maillages tridimensionnels	<b>56</b>
<b>Fig. 25</b>	Variation temporelle de la température moyenne du lit absorbant pour différentes valeurs de $\Delta t$	<b>57</b>
<b>Fig. 26</b>	Comparaison des profils temporels de la température moyenne d'absorption avec les travaux d'Askri et al. [22] pour P <sub>H2</sub> = 3 MPa et $\Delta t = 0,1$ s	<b>58</b>
<b>Fig. 27</b>	Comparaison des profils temporels de la température moyenne d'absorption avec les travaux de Muthukumar et al. [36] pour P <sub>H2</sub> = 2 MPa et $\Delta t = 0,1$ s	<b>58</b>
<b>Fig. 28</b>	Comparaison de la variation temporelle du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) avec les résultats de Muthukumar et al.	<b>59</b>
<b>Fig. 29</b>	Comparaison de l'évolution temporelle de la température moyenne du lit lors de la désorption avec les résultats de Muthukumar et al. [30]	<b>60</b>
<b>Fig. 30</b>	Contours de la température du lit absorbant à t = 52 s	<b>64</b>
<b>Fig. 31</b>	Profil de la température moyenne d'absorption durant 200 s avec $\Delta t = 0,01$ s et à une pression de d'alimentation P <sub>H2</sub> = 1 MPa	<b>64</b>
<b>Fig. 32</b>	Variation du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) en fonction du temps écoulé	<b>65</b>

<b>Fig. 33</b>	Profils temporels de la température moyenne d'absorption avec les différentes équations de la cinétique de réaction avec : $\Delta t = 0,01$ s et à une pression d'alimentation $P_{H_2} = 1$ MPa	<b>66</b>
<b>Fig. 34</b>	Contours de la température du lit absorbant quand $t = 52$ s et à $x = 50$ mm avec la méthode JMAK (La ligne horizontale est l'axe de symétrie de la géométrie)	<b>67</b>
<b>Fig. 35</b>	Les courbes du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à une pression d'alimentation $P_{H_2} = 1$ MPa avec les différentes méthodes	<b>67</b>
<b>Fig. 36</b>	Profil de la température moyenne du lit absorbant en fonction du temps	<b>68</b>
<b>Fig. 37</b>	Contours de la température statique du lit à 7,3 secondes et à $z = 0$ mm (Coupe longitudinale sur plan XY)	<b>69</b>
<b>Fig. 38</b>	Contours de la température lors de l'absorption sur l'axe de symétrie à 7,3 s	<b>70</b>
<b>Fig. 39</b>	Contours de la température lors de l'absorption sur l'axe de symétrie à 300 s (plan ZX)	<b>70</b>
<b>Fig. 40</b>	Contours de la température lors de l'absorption sur l'axe de symétrie à 636 s (plan ZX)	<b>71</b>
<b>Fig. 41</b>	Contours de la température statique du lit à 40 secondes et à $z = 0$ mm	<b>71</b>
<b>Fig. 42</b>	Contours de la température statique du lit à 100 secondes et à $z = 0$ mm	<b>72</b>
<b>Fig. 43</b>	Contours de la température statique du lit à 300 secondes et à $z = 0$ mm	<b>72</b>
<b>Fig. 44</b>	Distribution de la température statique dans la surface (XY) en fonction de la distance (Z) à 7 secondes du début de la réaction	<b>73</b>
<b>Fig. 45</b>	Distribution de la température statique dans la surface (XY) en fonction de la distance (Z) à 185,4 secondes du début de la réaction	<b>74</b>
<b>Fig. 46</b>	Variation du profil de la température statique du lit absorbant en fonction de Z à 300 s avec : $z = 0,1$ m ; $z = 0,2$ m ; $z = 0,3$ m	<b>75</b>
<b>Fig. 47</b>	Variation du profil de la température statique du lit absorbant à 200 s avec à $z = 0,2$ m en fonction de (X)	<b>75</b>
<b>Fig. 48</b>	Variation du profil de la température statique du lit absorbant à 200 s avec à $z = 0,2$ m en fonction de X et Y	<b>76</b>
<b>Fig. 49</b>	Contours du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 7 secondes	<b>77</b>
<b>Fig. 50</b>	Contours du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 40 secondes	<b>77</b>
<b>Fig. 51</b>	Contours du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 100 secondes	<b>78</b>
<b>Fig. 52</b>	Contours du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 170 secondes	<b>78</b>
<b>Fig. 53</b>	Contours du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 636 secondes	<b>79</b>
<b>Fig. 54</b>	Variation du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 300 s avec $z = 0,1$ m ; $z = 0,2$ m ; $z = 0,3$ m	<b>80</b>
<b>Fig. 55</b>	Variation du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 636 s avec : $z = 0,1$ m ; $z = 0,2$ m ; $z = 0,3$ m	<b>81</b>
<b>Fig. 56</b>	Evolution de l'énergie dégagée (J/molH <sub>2</sub> ) lors des 300 s d'absorption de l'hydrogène à $z = 0,3$ m	<b>82</b>
<b>Fig. 57</b>	Evolution de la pression d'équilibre ( $P_{eq}$ ) en [Pa] lors des 300s d'absorption de l'hydrogène à $z = 0,2$ m	<b>82</b>
<b>Fig. 58</b>	Effet du refroidissement du réservoir sur la température moyenne pendant la réaction d'hydruration	<b>83</b>
<b>Fig. 59</b>	Effet de la variation temporelle de la température moyenne du lit pendant la réaction d'hydruration pour différentes valeurs du coefficient global d'échange de chaleur	<b>84</b>
<b>Fig. 60</b>	Variation de la température moyenne du lit en fonction du temps lors de la désorption	<b>86</b>
<b>Fig. 61</b>	Profil des isothermes à $x = 21$ mm quand $t = 20$ s du début de la désorption	<b>87</b>
<b>Fig. 62</b>	Evolution temporelle du taux de désorption lors de la phase de décharge	<b>87</b>
<b>Fig. 63</b>	Profils de la température moyenne d'absorption avec différents modèles d'équation de la cinétique avec $\Delta t = 0,1$ s utilisé pour les trois premiers modèles et $\Delta t = 1$ s pour les deux derniers à une pression d'alimentation $P_{H_2} = 3$ MPa	<b>90</b>
<b>Fig. 64</b>	Profils de la température moyenne d'absorption du lit durant la phase d'hydruration réalisés	<b>91</b>

	avec les modèles JMAK avec $\Delta t = 0,5$ s et $\Delta t = 1$ s	
<b>Fig. 65</b>	Contours de température obtenus avec le modèle SC1 à 300 s et $\Delta t = 0,1$ s	<b>91</b>
<b>Fig. 66</b>	Contours de température obtenus avec le modèle CV2 à 300 s et $\Delta t = 0,1$ s	<b>92</b>
<b>Fig. 67</b>	Contours de température obtenus avec le modèle CV3 à 300 s et $\Delta t = 0,1$ s	<b>92</b>
<b>Fig. 68</b>	Contours de température obtenus avec le modèle JMAK2 à 300 s et $\Delta$	<b>93</b>
<b>Fig. 69</b>	Contours de température obtenus avec le modèle JMAK3 à 300 s et $\Delta t = 1$ s	<b>93</b>
<b>Fig. 70</b>	Contours de la concentration d'hydrogène obtenus avec le modèle SC1 à 300 s et $\Delta t = 0,1$ s	<b>94</b>
<b>Fig. 71</b>	Contours de la concentration d'hydrogène obtenus avec le modèle CV2 à 300 s et $\Delta t = 0,1$ s	<b>94</b>
<b>Fig. 72</b>	Contours de la concentration d'hydrogène obtenus avec le modèle CV3 à 300 s et $\Delta t = 0,1$ s	<b>95</b>
<b>Fig. 73</b>	Contours de la concentration d'hydrogène obtenus avec le modèle JMAK2 à 300 s et $\Delta t = 1$ s	<b>95</b>
<b>Fig. 74</b>	Contours de la concentration d'hydrogène obtenus avec le modèle JMAK3 à 300 s et $\Delta t = 1$ s	<b>96</b>

## Liste des Tableaux

<b>Item</b>	<b>Intitulé</b>	<b>Page</b>
<b>Tab. 1</b>	Comparaison paramétrique de quelques hydrures métalliques	<b>04</b>
<b>Tab. 2</b>	Impact de quelques substances sur l'effet de serre	<b>08</b>
<b>Tab. 3</b>	Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène	<b>09</b>
<b>Tab. 4</b>	Comparaison paramétrique entre les différentes méthodes de stockage de l'hydrogène	<b>13</b>
<b>Tab. 5</b>	Les équations cinétiques utilisées dans la modélisation expérimentale de l'absorption	<b>29</b>
<b>Tab. 6</b>	Différents mécanismes de modélisation	<b>36</b>
<b>Tab. 7</b>	Paramètres fondamentaux utilisés lors des simulations de l'absorption	<b>38</b>
<b>Tab. 8</b>	Paramètres fondamentaux utilisés lors des simulations de la désorption	<b>41</b>
<b>Tab. 9</b>	Caractéristiques de FLUENT par rapport aux autres logiciels lors des modélisations de l'absorption	<b>46</b>
<b>Tab. 10</b>	Modèles de cinétique d'absorption utilisés lors des simulations	<b>88</b>
<b>Tab. 11</b>	Paramètres physiques utilisés dans la modélisation	<b>89</b>

# CHAPITRE I

---

## Introduction

---

## I.1. INTRODUCTION

### II.1.1. Présentation du sujet

Si la consommation mondiale de l'énergie garde sa tendance ascendante actuelle et que les émissions de CO<sub>2</sub> qui en découlent s'accroissent de plus en plus, ou encore, si les pays en voie de développement acquièrent les mêmes habitudes énergivores que ceux des pays industrialisés. Alors, il faudra s'attendre à des bouleversements climatiques majeurs et surtout à des conflits militaires de grandes envergures dans un proche avenir.

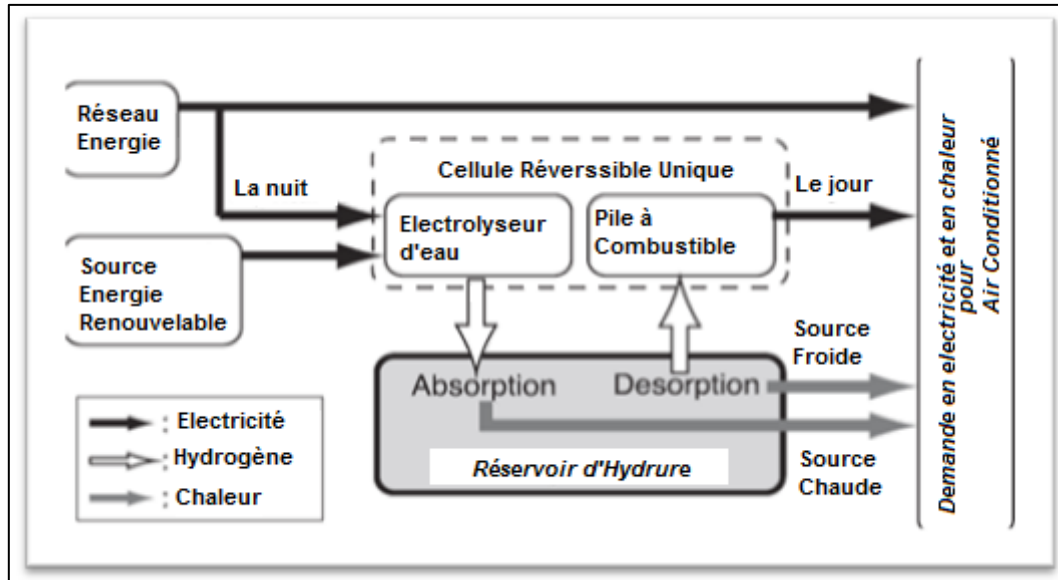
En somme, l'humanité est au tournant de son histoire, [1] et face au défi imposé par ce trilemme de l'énergie, à savoir : l'épuisement irréversible des ressources énergétiques fossiles, l'accroissement de la population mondiale et la nécessité de sauvegarde de notre écosystème, l'homme moderne se doit d'agir très rapidement pour assurer son avenir [2].

En effet, un plafond de la production mondiale de pétrole brut a été observé en 2005 engendrant ainsi, la fin de l'ère de l'énergie bon marché. Pour cela, chercheurs et industriels ont commencé à examiner des solutions alternatives aux énergies fossiles afin d'assurer des lendemains sereins pour les générations actuelles et à venir. La nécessité de diversifier ces sources d'énergie propres et renouvelables, s'avère incontournable de nos jours [3].

La production naturellement intermittente des énergies renouvelables pose de nombreux problèmes tant pour l'alimentation des sites isolés que pour la gestion des réseaux d'électricité, la synchronisation de la production avec la demande d'énergie étant alors très complexe. Ainsi, la gestion de l'électricité produite par les énergies renouvelables et nucléaire nécessite un stockage intermédiaire [4].

Pour répondre à ce besoin de stockage, l'hydrogène est un vecteur d'énergie intéressant car contrairement à l'électricité, il peut être stocké en grande quantité. Il est en effet, possible de convertir en hydrogène, l'électricité issue d'une production excédentaire grâce à des électrolyseurs, stocker ce gaz, puis, de reproduire à nouveau de l'électricité grâce à une pile à combustible lors des pics de consommation d'énergie. Une électricité qu'il ne serait plus, pour la plus grande part, nécessaire de stocker dans des batteries, notamment dans les véhicules électriques.

L'hydrogène consommé par une pile à combustible ne produit que de l'eau et de la chaleur. Le stockage embarqué de l'hydrogène permettrait par exemple une utilisation très peu polluante des véhicules en ville. Le stockage de l'hydrogène est donc susceptible d'occuper une place fondamentale dans la future chaîne de production et de transport de l'énergie.



**Fig. 1** – Schéma montrant l'utilité du stockage de l'hydrogène dans le quotidien [9]

### I.1.2. Problématique

Actuellement, le moyen le plus simple de stockage de l'hydrogène et le plus répandu est celui sous pression et ce, dans des réservoirs hyperbares, habituellement à 20 MPa. Cependant, la masse volumique de l'hydrogène n'est alors que de  $15 \text{ kg/m}^3$ . Une pression de 70 MPa permet d'obtenir une masse volumique de  $39 \text{ kg/m}^3$  plus proche de celle de l'hydrogène liquide avec un coût énergétique de compression du gaz de l'ordre de 15 % du pouvoir calorifique de l'hydrogène. L'étanchéité de tels réservoirs est assurée par un liner métallique ou polymère et la tenue mécanique est assurée par des matériaux composites (fibre de verre ou de carbone avec résine époxy). Néanmoins, si les constructeurs affirment qu'ils sont fiables à l'échelle de quelques kilogrammes d'hydrogène, leur acceptation par le grand public n'est pas acquise car potentiellement dangereux quand il s'agit de grandes quantités d'hydrogène. Par conséquent, cette technique paraît difficilement envisageable à long terme [4].

Le stockage cryogénique de l'hydrogène (à 20 K) permet d'atteindre une masse volumique de  $71 \text{ kg/m}^3$ . Cependant, le coût énergétique lié à la liquéfaction du gaz représente



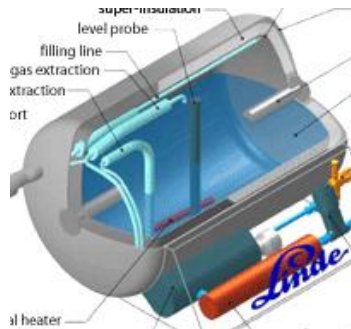
généralement 30 % du pouvoir énergétique de l'hydrogène. De plus, le rendement du réservoir est encore abaissé soit par l'énergie nécessaire au maintien en froid du réservoir, soit par l'évaporation de l'hydrogène (phénomène de boil-off) qui n'autorise pas un stockage prolongé du gaz (jusqu'à 1 % d'évaporation par jour dans le réservoir proposé par le constructeur BMW). Enfin, une troisième voie consiste à stocker l'hydrogène sous forme solide dans un composé spécifique. On distingue principalement trois familles de matériaux permettant ce stockage atomique de l'hydrogène : les hydrures métalliques, les hydrures complexes et les composés carbonés. Certains éléments ont la propriété de former des liaisons réversibles (ioniques, covalentes ou métalliques) avec les atomes d'hydrogène, conduisant à la formation d'hydrures métalliques dont l'hydrogène peut être extrait par chauffage et/ou abaissement de la pression. Il peut s'agir de métaux purs (Mg, V, La,...), de composés définis (LaNi<sub>5</sub>, Mg<sub>2</sub>Ni,...) ou d'alliages (Ti-V-Cr,...). Leurs capacités de stockage massiques (ou capacité d'hydruration) varient entre 1 % et 7.6 %. Les hydrures métalliques permettent d'obtenir de l'hydrogène très pur en retenant les impuretés présentes dans l'hydrogène et susceptibles de dégrader la membrane des piles à combustible. De plus, ils offrent une solution sûre pour le stockage puisque, d'une part ils absorbent et libèrent l'hydrogène à des pressions modérées de l'ordre de 1 MPa, et d'autre part la réaction endothermique de libération d'hydrogène est auto-limitante : en cas de fuite d'hydrogène sur un réservoir d'hydrure métallique, la température du matériau en désorption va s'abaisser rapidement jusqu'à rejoindre les conditions d'équilibre réactionnel. À l'équilibre, la réaction s'arrête et l'hydrogène n'est plus libéré par le matériau.

✦ Hyperbare



Energie de compression  
= 15 % du PCI  
Densité volumique  
39 kg/m<sup>3</sup>

✦



Energie de liquéfaction  
= 30 % du PCI  
Densité volumique  
71 kg/m<sup>3</sup>

✦



Energie de réaction  
= 12 – 30 % du PCI  
Densité volumique  
Jusqu'à 200 kg/m<sup>3</sup>  
Pression de stockage modérée

**Note :** PCI → Pouvoir Calorifique Inférieur

Donc, le stockage de l'hydrogène sous forme solide offre des avantages significatifs, comme l'ergonomie de son réservoir, les réactions chimiques qui en découlent se passent à une température modérée de l'ordre de 300°C et à une pression d'environ 1 à 10 bars. Aussi, la densité de l'hydrogène sous forme solide est plus importante que celle sous forme moléculaire. Enfin, ce type de stockage permet une plus grande sécurité par rapport à des procédés classiques tels que la compression ou la liquéfaction de l'hydrogène. En conclusion, c'est le stockage de l'hydrogène lui-même qui demande le développement de solutions novatrices.

Notre choix s'est porté sur l'hydrure de magnésium (Tab. 1) car il constitue l'un des meilleurs candidats : abondant, bon marché, il présente une capacité de stockage d'hydrogène élevée (7,6% en masse). Par contre, sur des poudres standards, les cinétiques d'absorption et de désorption sont très lentes. Une augmentation spectaculaire de ces cinétiques est obtenue par co-broyage de  $MgH_2$  avec des éléments de transition, tels que  $M = Ti, V, Mn, \dots$  etc. Ces métaux de transition se combinent avec  $MgH_2$ , pour former des hydrures  $MH_x$  et une microstructure nanostructurée, favorisant la diffusion de l'hydrogène entre les cristallites. Au cours de l'hydruration (L'absorption), l'hydrure de magnésium n'apparaît que dans un second temps, l'hydrure  $MH_x$ , formé préalablement, jouant le rôle de « pompe », en favorisant la dissociation des molécules d'hydrogène puis la diffusion de l'hydrogène dans le magnésium. L'hydruration du magnésium est très fortement exothermique, ce qui pose des difficultés liées à la gestion des flux thermiques. En effet, l'introduction d'hydrogène provoque une élévation brutale de température. Les conditions d'équilibre sont immédiatement atteintes, stoppant la réaction d'absorption de l'hydrogène. Un refroidissement efficace du réservoir s'avère nécessaire pour réduire le temps de chargement. La simulation numérique des échanges thermiques et des flux gazeux, nous a permis d'approfondir notre compréhension du comportement du réservoir lors des opérations de charge et de décharge.

**Tab. 1** - Comparaison paramétrique de quelques hydrures métalliques

<b>Hydrure Métallique</b>	<b>Capacité volumique (kg de <math>H_2/m^3</math>)</b>	<b>Capacité Massique (%m. de <math>H_2</math>)</b>	<b>Température d'utilisation (°C)</b>
$MgH_2$	111	7,6	300
$Mg_2NiH_4$	97	3,2	250
$TiVCrH_6$	200	2	30-80
$FeTiH_{1,95}$	115	1,6	50
$LaNi_5H_{6,7}$	117	1,5	50

### I.1.3. Plan de thèse

Ce projet se veut innovant en matière d'énergie propre et renouvelable. En effet, L'arrivée attendue de l'hydrogène comme vecteur énergétique majeur ouvre en la matière de nouvelles perspectives pour le stockage, le transport et l'utilisation de l'énergie, en particulier dans l'alimentation des piles à combustible, qui génèrent de l'électricité avec un rendement élevé. Dans ce projet, on utilisera l'hydrure de magnésium car il reste sans conteste le matériau qui répond le mieux à nos attentes.

Le magnésium est en fait, le septième élément le plus abondant sur terre et reste relativement bon marché par rapport aux autres métaux tels que l'aluminium, ce qui motive son utilisation à grande échelle dans un proche avenir [5].

L'objectif de ce travail est la simulation des effets thermodynamiques d'un réservoir pour le stockage de l'hydrogène par le procédé d'absorption/désorption dans un hydrure métallique, en l'occurrence l'hydrure de magnésium. Étant donné que les phénomènes d'absorption/désorption sont hautement exothermique/endothermique - respectivement - lors des phases de charge et de décharge, il s'avère nécessaire de connaître leurs effets thermocinétiques au préalable. Pour ce faire, un modèle numérique sera proposé afin d'étudier ces phénomènes et de mettre en évidence les paramètres physiques gouvernant ces réactions. Les équations de continuité, d'énergie et de quantité de mouvement, ainsi que les relations d'équilibre thermodynamique décrivant le cycle d'absorption/désorption de l'hydrogène seront considérées. Ces équations résultant du modèle mathématique seront résolues par FLUENT.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'optimisation des transferts de chaleur dans deux configurations géométriques à savoir : 2D et 3D et ce, avec des variations paramétriques et géométriques afin d'analyser leurs effets sur le processus d'absorption/désorption de l'hydrogène et ce, afin d'optimiser la conception des réservoirs de stockage. Les transferts de chaleur au sein du lit d'hydrure ont été décrits avec un modèle mathématique basé sur des équations aux dérivées partielles. Ce modèle est résolu numériquement avec le logiciel de calcul commercial FLUENT d'ANSYS 13.0, basé sur la méthode des volumes finis. À cet effet, le premier chapitre expose la problématique et l'objectif du travail sous forme d'introduction. Le deuxième chapitre présente le matériau de stockage et sa spécificité particulière, ainsi que le modèle mathématique incluant les cinétiques de réactions et les équations permettant la description du processus de chargement de l'hydrogène. Le troisième chapitre détaille le processus de la modélisation du phénomène en revenant sur l'état de l'art des travaux numériques et expérimentaux étudiant les transferts

de chaleur et de masse dans des réservoirs à hydrures métalliques. Au quatrième chapitre, nous présentons les résultats des simulations des différentes configurations étudiées et terminerons avec une conclusion.

## I.2. PROBLEME ENERGETIQUE

### I.2.1. Effet de serre et pollution

L'effet de serre est un phénomène naturel qui permet le réchauffement de l'atmosphère et de la surface d'une planète exposée aux rayons solaires. Il est dû aux gaz à effet de serre contenus dans l'atmosphère, à savoir principalement la vapeur d'eau (les nuages), le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , le méthane  $\text{CH}_4$  et le protoxyde d'azote.

Même si l'effet de serre a une mauvaise réputation dans les médias et donc pour le grand public depuis des dizaines d'années, il demeure ce phénomène qui rend la terre habitable avec des températures modérées. L'effet de serre, principalement dû à la vapeur d'eau (0,3% en volume, mais qui est responsable de 55% de l'effet de serre) et aux nuages (27% de l'effet de serre) porte la température moyenne à la surface de la terre de  $+18^\circ\text{C}$  (ce qu'elle serait en son absence à  $-15^\circ\text{C}$ ).



**Fig. 2 -** Schéma décrivant l'effet de serre

La Terre reçoit de l'énergie du rayonnement solaire et elle renvoie à son tour, un rayonnement infrarouge dans l'espace, dont une partie est absorbée par l'atmosphère, puis

réémise partiellement vers le sol. Si elle ne réémettait pas cette énergie dans l'espace, elle deviendrait de plus en plus chaude.

Le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) a publié plusieurs rapports sur l'évolution climatique en montrant une multitude d'indices témoignant du réchauffement de la planète.

Selon des experts internationaux, la température moyenne de notre planète a augmenté de 2°C au cours des 50 dernières années et, à ce rythme, l'augmentation pour les cent prochaines années sera comprise entre 1,5 et 5,8°C. L'augmentation des températures moyennes est directement liée à l'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre présents dans l'atmosphère.

Les concentrations en gaz à effet de serre dans l'atmosphère augmentent depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle avec une vitesse de plus en plus importante (on parle même d'augmentation exponentielle). Le phénomène est principalement dû aux activités humaines comme :

- l'utilisation massive de combustibles fossiles : en quelques dizaines d'années on a rejeté dans l'atmosphère des quantités considérables de dioxyde de carbone provenant de carbone longuement accumulé dans le sous-sol depuis l'ère primaire. L'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère qui en résulte, est le principal facteur de réchauffement climatique. Les principaux combustibles fossiles incriminés sont : le charbon, le pétrole et le gaz naturel.

- la déforestation : une forêt mature est un réservoir (de stockage) important de carbone. La disparition de surfaces toujours plus grande de forêt au profit de, cultures ou de pâturages (emmagasinant une quantité moindre de matière, organique), a pour effet d'augmenter les rejets de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. En effet, la pousse de jeunes arbres ne peut plus absorber autant de carbone qu'en génère la dégradation des arbres morts.

- l'utilisation des CFC (Chloro-Fluoro-Carbone) dans les systèmes de réfrigération et de climatisation (réglementée par le Protocole de Montréal, du 16 septembre 1987) conduit aussi à des rejets préoccupants, notamment du fait de leurs durées de vie dans l'atmosphère particulièrement longues (de 10 à plus de 100 ans). Toutefois, les différentes réglementations ont permis de réduire considérablement (tend vers 0) les émissions de ces gaz.

- le protoxyde d'azote et le méthane (dû notamment aux rejets des animaux et principalement des ruminants ... et des termites). On peut, par exemple, imputer à l'augmentation du cheptel de bovidés une augmentation des émissions de méthane. Or ce gaz, même s'il se dégrade assez rapidement en CO<sub>2</sub>, présente un forçage radiatif supérieur (et donc un potentiel de réchauffement global accru).

Le Protocole de Kyōto (16 mars 1998, entré en vigueur en 2005) se donne comme objectif de stabiliser puis de réduire les émissions de GES afin de limiter le réchauffement climatique. Toutefois, chaque GES a une incidence différente sur le réchauffement global. Par exemple un kilo de méthane a un impact sur l'effet de serre 23 fois plus fort qu'un kilo de CO<sub>2</sub>. Alors, pour comparer les émissions de chaque gaz, en fonction de leur impact sur les changements climatiques il est préférable d'utiliser une unité commune : l'équivalent CO<sub>2</sub> ou l'équivalent carbone.

L'équivalent CO<sub>2</sub> est aussi appelé potentiel de réchauffement global (PRG). Il vaut 1 pour le dioxyde de carbone qui sert de référence. Le potentiel de réchauffement global d'un gaz est le facteur par lequel il faut multiplier sa masse pour obtenir une masse de CO<sub>2</sub> qui produirait un impact équivalent sur l'effet de serre. Par exemple, le méthane a un PRG de 23, ce qui signifie qu'il a un pouvoir de réchauffement 23 fois supérieur au dioxyde de carbone (Tab. 2).

Pour l'équivalent carbone, on part du fait qu'un kg de CO<sub>2</sub> contient 0,2727 kg de carbone. L'émission d'un kg de CO<sub>2</sub> vaut donc 0,2727 kg d'équivalent carbone. Pour les autres gaz, l'équivalent carbone vaut : équivalent carbone = PRG x 0,2727 On peut noter que la combustion d'une tonne de carbone correspond bien à l'émission d'une tonne équivalente carbone de CO<sub>2</sub>. Cette unité de mesure est très utile pour déterminer les émissions produites par une entreprise, par exemple. On peut ainsi réaliser un bilan global qui prend en compte les émissions directes (combustions, consommations d'énergie, transports) et indirectes (fabrication et transport des produits sous-traités).

**Tab. 2** – Impact de quelques substances sur l'effet de serre

Gaz à effet de serre	Formule	Concentration Préindustrielle	Concentration actuelle	Durée de séjour (ans)	PRG à 100 ans
Vapeur d'eau	H <sub>2</sub> O	3%	3%	< 1	-
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	278 ppm	383 ppm <sup>5</sup>	200 (variable)	1
Méthane	CH <sub>4</sub>	0,7 ppm	1,7 ppm	12 ±3	23
Protoxyde d'azote	N <sub>2</sub> O	0,275 ppm	0,311 ppm	120	310
Dichlorodifluoro Ométhane CFC-12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0	0,503 ppb	102	6200-7100
Chlorodifluoro Méthane HCFC-22	CHClF <sub>2</sub>	0	0,105 ppb	12,1	1300-1400

**ppm** : partie par million ; **ppb** : partie par milliard

## I.2.2. Propriétés générales de l'hydrogène

L'hydrogène est le principal constituant du soleil et de la plupart des étoiles, dont l'énergie provient de réactions de fusion thermonucléaire de l'hydrogène. Le nom Hydrogène est composé du préfixe « hydro », du grec (hudôr) signifiant « eau », et du suffixe « gène », du grec (gennan), « engendrer ». Ce nom a été inventé par Lavoisier pour désigner le gaz appelé à l'époque « air inflammable » et qui avait été mis en évidence par Cavendish en 1766 [6]. Il s'agit du gaz de formule chimique (H<sub>2</sub>) dont le nom scientifique est désormais dihydrogène. Dans le langage courant, le dihydrogène est appelé encore très fréquemment « hydrogène ».

L'hydrogène est un métal (cristallise et forme des liaisons métalliques) solide à basse température (< 14 K). Il est d'ailleurs, situé dans la colonne des métaux alcalins dans la classification périodique. Toutefois, comme à l'état naturel il est gazeux, il n'est pas considéré en chimie (ni dans cet ouvrage) comme métallique.

Parmi les caractéristiques qui font de l'hydrogène un important vecteur énergétique pour le futur, les plus importantes sont :

- Il est un élément chimique simple, léger (plus que l'air), stable, peu réactif à température ambiante
- il est facile à transporter et il peut être produit en quantités presque illimitées. L'hydrogène est un gaz très volatil, incolore, inodore, insipide et non-polluant.
- L'hydrogène, du fait de sa légèreté, est caractérisé par une diffusivité élevée et de ce fait il présentera moins de risques d'accumulation qu'un gaz « lourd » comme le gaz naturel (rappelons que la limite d'inflammabilité est de 4% en volume dans l'air).

Le tableau 3 rassemble les principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène.

**Tab. 3 -** Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène

Propriété	Valeur Numérique
Masse atomique	1,0079 g/mol
Température de solidification	14 K
Température d'ébullition	20,3K
Température critique	33,3 K
Densité gazeuse à 20,3 K	1,34 kg/Nm <sup>3</sup>
Densité gazeuse à 273 K	0,08988 kg/m <sup>3</sup>
Densité Liquide à 20,3 K	70,79 kg/m <sup>3</sup>
PCI	120 MJ/kg
PCS	142 MJ/kg
Energie d'évaporation	445 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14112 kJ/kg
Cp	14,3 kJ/kg K
Cv	10,3 kJ/ kg K
Température d'auto inflammation dans l'air	858 K
Température de flamme dans l'air à 300K	2318 K
Limites d'inflammation dans l'air	4-75 (% vol)
limites de détonation dans l'air	13-65 (% vol)
Energie d'inflammation	0,02 MJ
Coefficient dans l'air	0,61 cm/s
Vitesse de la flamme dans l'air	260 cm/s
Vitesse de détonation dans l'air	2,0 km/s

Les inconvénients de l'hydrogène comme vecteur énergétique peuvent être les suivants :

- Ses limites d'inflammabilité (4 à 75%) et de détonation (13 à 65%) dans l'air sont plus larges que celles du gaz naturel, d'un facteur 5 environ. Notons, toutefois qu'en dehors d'une situation dite « confinée », l'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel grâce à son coefficient de diffusion très élevé; Sa légèreté implique une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel ; Sa flamme est presque invisible et sa combustion (non électrochimique), en présence d'air, génère des NOx ; L'énergie minimale à fournir pour l'enflammer est dix fois inférieure à celles des hydrocarbures classiques (20μJ) pour l'hydrogène contre (260μJ ou 290μJ) pour le propane et le méthane respectivement, par exemple).
- Il jouit d'une mauvaise image auprès du grand public, parce qu'il est considéré comme un gaz dangereux (syndrome de l'Hindenburg, dirigeable qui s'écrasa en 1937 dans le New Jersey (USA) et dont l'accident a longtemps été imputé à l'hydrogène qui était alors utilisé pour gonfler les dirigeables et autres ballons-sondes). Dans les paragraphes suivants, je vais rapidement rappeler les différentes méthodes de production, de transport, de stockage et d'utilisation de l'hydrogène.

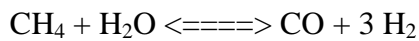
### **I.2.3. Production de l'hydrogène**

La production de l'hydrogène représente aujourd'hui 630 milliards de Nm<sup>3</sup> [7] utilisé essentiellement pour produire des acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, ...) et de l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>). Cette production devra considérablement augmenter pour satisfaire les nouveaux besoins énergétiques. La demande mondiale en énergie primaire était de 443 EJ en 2003, dominée majoritairement par le pétrole et le charbon suivis du gaz naturel, ce qui signifie que la production actuelle d'hydrogène ne couvrirait que 1,5% de la demande. Il y a donc de nombreux efforts à faire dans le domaine de la production en masse de l'hydrogène pour que celui-ci atteigne une part significative (surtout en considérant une demande d'énergie mondiale en pleine croissance). L'hydrogène peut être produit à partir de plusieurs sources. Toutefois, actuellement, l'hydrogène est produit en majeure partie (97%) à partir du reformage d'hydrocarbures. Le choix du procédé de fabrication de l'hydrogène se fait en fonction de nombreux paramètres : type d'énergie primaire disponible, pureté, débits, ...etc. À titre anecdotique, notons qu'au XIX<sup>ème</sup> siècle, pour produire de l'hydrogène, on chauffait de l'eau, on envoyait ensuite la vapeur d'eau obtenue dans un tonneau rempli de limailles et de copeaux de fer. La vapeur d'eau attaqua le métal créant de l'oxyde de fer et libérant les



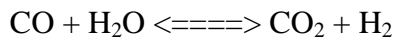
molécules d'hydrogène. L'hydrogène, sortait donc du tonneau, était filtré dans un autre tonneau rempli d'eau. Ce dispositif permettait à l'armée française de gonfler n'importe où et en quelques heures un ballon d'observation très utile pour connaître les positions des ennemis. Les principales méthodes de production actuelles sont :

**Le vaporeformage** – Le gaz de synthèse est produit par vapo-reformage, à 800 - 900°C et à 3,3 MPa, en présence de catalyseur à base d'oxyde de nickel sur des anneaux d'alumine imprégnés par 10 à 16 % en masse de Ni (durée de vie : 8 à 10 ans) et selon la réaction :



Enthalpie de réaction à 298 K = + 206,1 kJ/mole Cette réaction, très endothermique, nécessite un apport continu d'énergie. Le mélange gazeux circule dans des tubes, chauffés extérieurement, contenant le catalyseur. De l'ordre d'une dizaine à quelques centaines de tubes (jusqu'à 500) de 10 cm de diamètre et 11 m de long sont placés dans un four. Après reformage, le gaz de synthèse contient encore de 5 à 11 % en volume de méthane non transformé.

Le CO du gaz de synthèse est ensuite transformé par conversion en CO<sub>2</sub> avec production complémentaire de H<sub>2</sub>, selon la réaction suivante :



Enthalpie de réaction à 298 K = - 41 kJ/mole

**La décomposition thermique du méthane** – La production d'hydrogène sans émission de CO<sub>2</sub> sera obtenue prochainement par décomposition thermique du méthane dans un réacteur à colonne de bulles à haute température. Les chercheurs Allemands explorent cette élaboration qui sera une première mondiale qui révolutionnera les technologies conventionnelle de l'énergie.

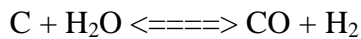
**L'électrolyse** – Comme les besoins en hydrogène vont probablement exploser dans les décennies à venir, il faudra le produire massivement de manière « propre ». De nos jours les recherches se focalisent sur l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT) car elle demande moins d'énergie que l'électrolyse à basse température, et une partie de cette énergie peut être d'origine thermique, moins chère que l'électricité. La faisabilité technique et économique de ce procédé est actuellement à l'étude en poursuivant un triple but : augmenter les performances, améliorer la durabilité et réduire le coût. En effet, l'électrolyseur décompose la vapeur d'eau en hydrogène et oxygène sous l'effet d'un courant électrique. Il

est constitué d'un empilement de cellules en céramique, chacune d'elles comprenant deux électrodes séparées par un électrolyte. Des interconnecteurs métalliques assurent leur alimentation électrique et fluïdique. Le tout fonctionne à haute température (de l'ordre de 800 °C). Et les différents gaz (vapeur d'eau, hydrogène et oxygène) ne doivent ni fuir ni se mélanger.

**La gazéification de la biomasse** – la production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles, les déchets urbains se décomposent principalement en hydrogène et monoxyde de carbone. Dans ce cas, l'émission de CO<sub>2</sub> est équivalente à celle qui est nécessaire pour sa régénération, l'écobilan est de ce fait à peu près nul.

**La gazéification du charbon** – Source principale de l'hydrogène avant l'utilisation du gaz naturel. Elle n'est plus utilisée actuellement sauf en Afrique du Sud qui produit ainsi du gaz de synthèse destiné à fabriquer du carburant synthétique.

Le principe est le suivant: formation du gaz à l'eau ou gaz de synthèse, à 1000°C.



Enthalpie de réaction à 298K = +131 kJ/mole. Cette réaction endothermique nécessite un soufflage de dioxygène pour maintenir la température par combustion du carbone.

**La photobiologie** – certains microorganismes (microbes, bactéries) dites photosynthétiques produisent de l'hydrogène en captant de l'énergie lumineuse. Cette dernière voie reste très « confidentielle » à l'heure actuelle, mais pourrait être amenée à se développer considérablement dans un avenir proche. Des recherches sont actuellement conduites sur des micro-algues (notamment sur la Chlamydomonas) et les résultats semblent prometteurs.

**La production à partir de l'énergie nucléaire** - L'énergie nucléaire est déjà une source d'électricité importante pour les réseaux. Au cours des prochaines décennies, le développement de la production d'hydrogène pourrait l'orienter vers les créneaux suivants : **(i)** électrolyse de l'eau en utilisant la capacité électrique excédentaire pendant les heures creuses ; **(ii)** utilisation de la chaleur des réacteurs nucléaires pour le reformage à la vapeur du gaz naturel ; **(iii)** électrolyse à haute température de la vapeur à l'aide de la chaleur et de l'électricité produite par les réacteurs nucléaires ; **(iv)** production thermochimique à haute température à l'aide de la chaleur des réacteurs nucléaires. Les points 3 et 4 sont ceux qui connaissent le plus gros effort de recherche actuellement. Autres méthodes : **(a)** craquage du méthanol **(b)** sous-produit de la fabrication du styrène.

### I.2.4. Transport de l'hydrogène

Les modalités de transport de l'hydrogène varient avec son mode de production. Sous forme gazeuse, il est transporté par gazoduc. Sous forme liquide, il peut être transporté par la route, par le rail ou par bateau exactement comme les combustibles liquides usuels (avec toutefois une gestion de la température plus drastique). De nombreuses études tendent à démontrer que le transport de l'hydrogène n'est pas plus délicat que celui du gaz naturel.

### I.2.5. Stockage de l'hydrogène

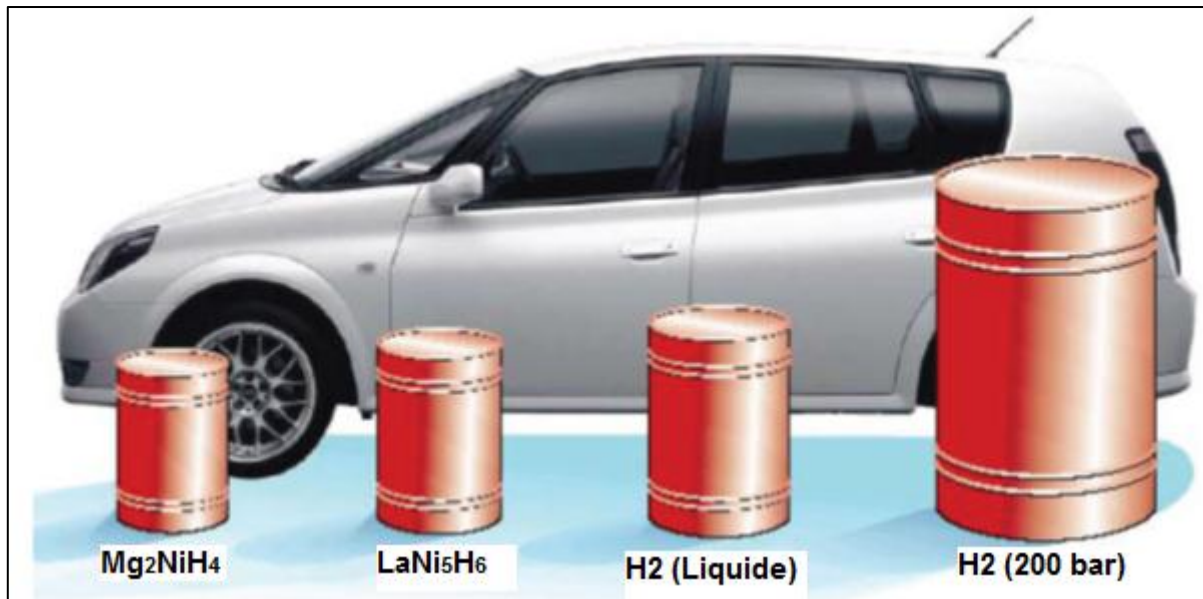
Une fois produit, l'hydrogène, doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué. Le principal obstacle lié au stockage de l'hydrogène et lié au fait qu'il est le plus léger élément du tableau périodique. L'hydrogène est l'élément qui contient le plus d'énergie d'un point de vue massique, mais le moins d'un point de vue volumique ( $89 \text{ g d'H}_2/\text{m}^3$  à  $273 \text{ K}$ ). Il peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts (Tab.4).

Les différents modes de stockage de l'hydrogène sont donc:

- Sous pression (de 200 à 700 bar);
- Liquéfié ( $T \leq 20,4 \text{ K}$ );
- Solide : **(i)** dans des hydrures métalliques dans lesquels l'hydrogène est absorbé (Chimisorption) ou **(ii)** dans des composés carbonés (charbon actif, nanofibres et nanotubes de carbone) dans lesquels l'hydrogène est adsorbé (Physisorption)

**Tab. 4** – Comparaison paramétrique entre les différentes méthodes de stockage de l'hydrogène

	Hydrogène gazeux compressé à 340 atm	Hydrogène liquide par cryogénie	Hydrures Métallique
Energie à fournir (Mj/kg)	36,0	50,7	15,0
Conditions	Très haute pression	Très basse température	Température et pression modérées
Densité de l'hydrogène (kg/L)	0,03	0,07	0,06
Masse de H <sub>2</sub> (%)	100	100	1,5
Volatilité (%)	30	42	13



**Fig. 3** - Encombrement nécessaire au stockage de l'hydrogène par rapport à une voiture

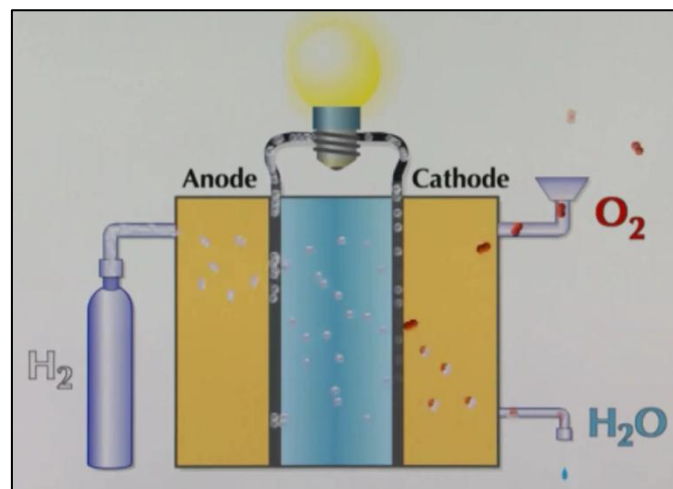
### I.2.6. Utilisation de l'hydrogène

Pour utiliser l'hydrogène dans notre vie courante, l'option la plus prometteuse et la plus étudiée est la conversion de l'hydrogène en énergie électrique via la pile à combustible. Le rendement de ces systèmes de conversion d'énergie est élevé (60 à 80 %) comparé au rendement des moteurs thermiques (25 à 30 %) sujets aux limitations du cycle de Carnot.

L'importante différence entre les batteries conventionnelles et les piles à combustible est que les premières fournissent de l'énergie électrique qu'elles ont préalablement stockée pendant un temps de chargement tandis que les secondes produisent instantanément de l'énergie électrique dès qu'elles sont approvisionnées en hydrogène, donc, plus besoin d'attendre de disposer d'une prise électrique pour retrouver l'usage de son appareil portable, ni de patienter des heures pour en recharger la batterie. Aussi, les technologies de batteries actuelles ne pourront plus faire face, tant en autonomie qu'en matière de coût, à la demande croissante en énergie électrique des dispositifs amovibles. La plus prometteuse des piles à combustible est celle à membrane échangeuse de proton opérant à basse température. Elle est constituée de deux électrodes, la cathode et l'anode, séparées par une membrane polymérique qui bloque le passage des électrons et laisse circuler les ions. Au niveau de l'anode, un catalyseur en platine incite l'hydrogène à libérer son unique électron.

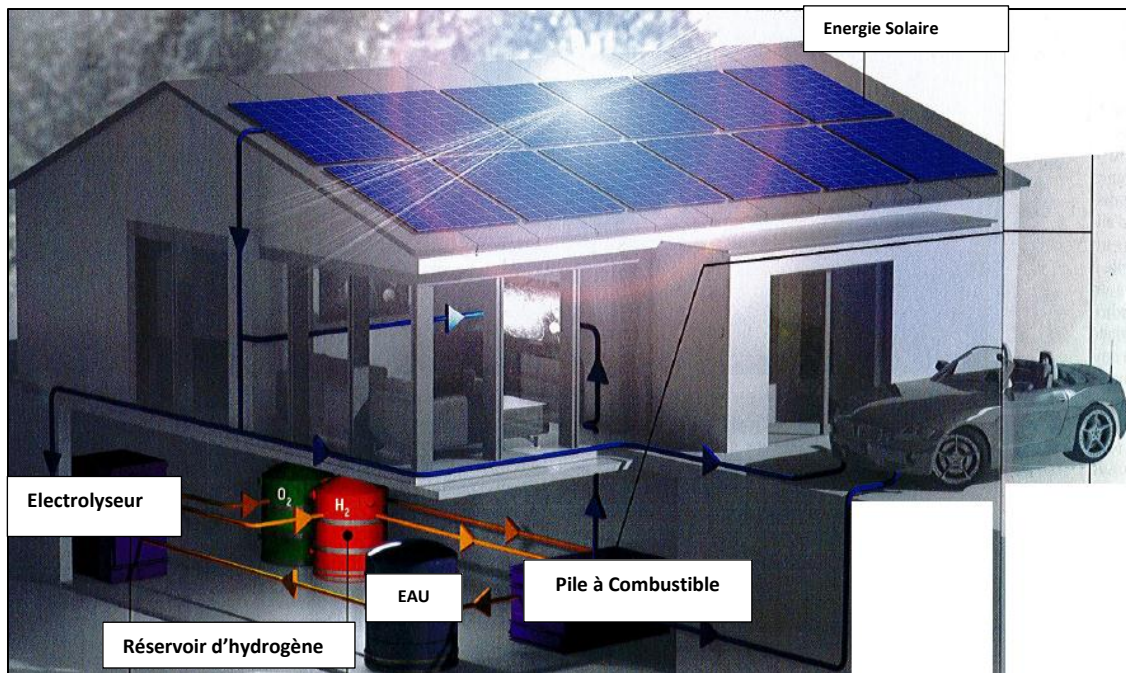
Pendant que les ions d'hydrogène s'écoulent à travers les pores microscopiques de la membrane, les électrons sont amenés dans un circuit externe pour fournir de l'énergie électrique assez pour éclairer une maison et animer une voiture. Lorsque les ions d'hydrogène atteignent la cathode, ils se recombinaient avec les électrons et réagissent avec l'oxygène de l'air pour laisser échapper de l'eau et de la chaleur.

Au cours de la dernière décennie, on a été témoin d'une évolution rapide des technologies de la pile à combustible chose qui a motivé le secteur industriel à investir et à mettre en place des programmes pour le développement de la pile à hydrogène cela a permis d'accélérer encore le progrès de ces batteries qui, aujourd'hui, se déclinent sous de nombreuses formes et des tailles extrêmement variables : d'une dizaine de tonnes pour les installations industrielles, à quelques grammes pour la micro-technologie ou de la taille d'un moteur de voitures. Les constructeurs automobiles tels que Renault, Nissan et Ford proposent déjà leurs prototypes, ainsi, dans le secteur d'aviation, Boeing a fait voler en 2008 un aéronef avec une pile à combustible.

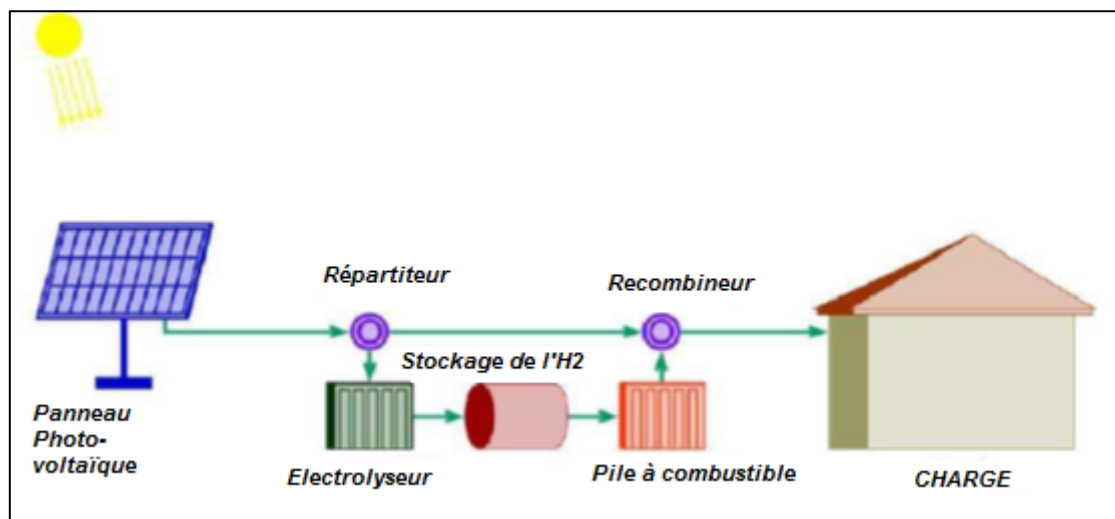


**Fig. 4 - Principe d'une pile à combustible**

L'hydrogène permet de ce fait d'envisager une organisation décentralisée, individualisée et autonome de la production d'énergie et de son utilisation, où chaque riverain sera tour à tour producteur, utilisateur et distributeur d'hydrogène pour ses voisins proches au lieu d'être essentiellement qu'un simple consommateur avec souvent une habitation énergivore. De nos jours, l'utilisation de l'hydrogène est maîtrisée et sécurisée. En produisant de l'hydrogène chez soi, on éviterait de mettre en place de grosses infrastructures onéreuses de production et de distribution. Aussi, on limiterait les déperditions énergétiques lors de l'acheminement de l'électricité et de l'hydrogène. Cette nouvelle vision énergétique qui sera accompagnée d'une architecture ou d'un design basé sur l'isolation thermique optimale est le défi à relever dans les années à venir [8].



**Fig. 5** - Maison verte du futur utilisant majoritairement des énergies renouvelables [8]



**Fig. 6** - Principe de fonctionnement d'un réseau électrique hybride

### I.2.7. Conclusion

Puisque les ressources naturelles d'origine fossiles ont - de nos jours - tendance à se raréfier, engendrant ainsi un prix qui va progressivement et sensiblement augmenter, l'hydrogène avec son potentiel énergétique, son abondance et son respect de l'environnement va sans nul doute occuper une place importante dans notre vie de tous les jours. En effet, il est plus judicieux de développer une industrie basée sur l'hydrogène que celle à base de gaz de

schiste, car son mode d'extraction conventionnel demeure extrêmement nuisible à la diversité biologique.

De plus, si l'essor de l'industrie de l'hydrogène est accompagné d'un développement énergéico- architectural de nos habitations, et que nos moyens de transport seront dotés de la même technologie, alors dans ce cas notre déficit aura été levé avec brio et nous serons en mesure de dire que l'avenir de notre planète et des générations à venir est en partie assuré.

## Références

- [1]. S. Aymen, S. Ben Nasrallah : Etude des réacteurs Métal - Hydrogène, Rapport préliminaire de thèse, (2010/2011).
- [2]. Recommandations du World Energy Congress, Daegu, Corée du Sud - (Octobre 2013).
- [3]. B. Delhomme, P. de Rango : Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium et d'une source externe de chaleur, Thèse de Doctorat en physique appliquée, Université de Grenoble - (Juin 2012).
- [4]. A. Chaise : Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium, Thèse de Doctorat en Physique des Matériaux, Université de Grenoble (Décembre 2008).
- [5]. S. Garrier, P. de Rango, P. Marty : Conception et simulation d'un réservoir à hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase, Thèse de Doctorat - (Janvier 2011).
- [6]. G. Momen, M. K. Hassouni : Modélisation numérique et étude expérimentale du stockage de l'hydrogène dans des réservoirs à lit fixe adsorbants, Thèse de Doctorat - (Novembre 2006).
- [7]. C. Juliana (Petrache) Stan : Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène, Thèse de Doctorat - (Octobre 2008).
- [8]. V. Artero, D. Fruchart, L'hydrogène : Une énergie propre pour demain ?, Revue Pour la science, n°405 - (Juillet 2011).
- [9]. T. Maeda, M. Tange, A. Nakano, H. Ito, Y. Kawakami, M. Masuda, T. Takahashi: Experimental study of hydrogen storage with reaction heat recovery using metal hydride in a totalized hydrogen energy utilization system, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, pp. 11767-1176, (2011).

# CHAPITRE II

---

## Matériau de Stockage

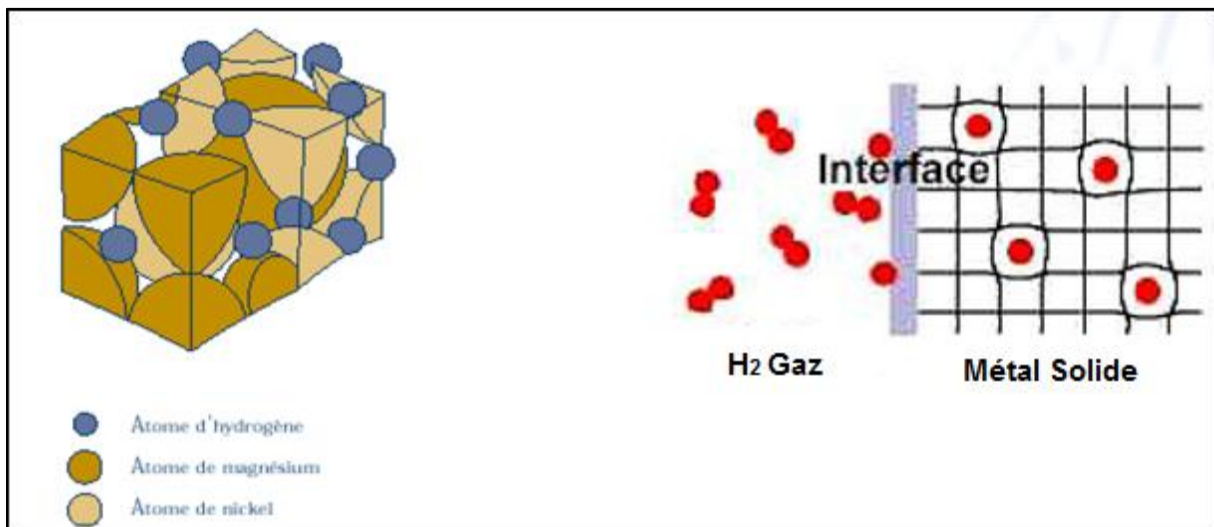
---



## II.1. LES HYDRURES METALLIQUES

### II.1.1. Réaction d'un métal avec l'hydrogène

Les hydrures représentent la matière contenue dans les réservoirs où l'hydrogène est piégé de manière interstitielle dans le réseau métallique (Figure 7). La liaison qui maintient l'atome d'hydrogène dans le réseau est délocalisée et de type métallique. Cet hydrogène peut être restitué par une augmentation de la température et/ou une diminution de la pression partielle d'hydrogène dans l'atmosphère environnante.



**Fig. 7** – Formation d'un hydrure de magnésium [10]

On les appelle « hydrures réversibles » car on peut, en général, obtenir leur formation et leur décomposition dans des conditions de température et de pression proches des conditions normales (donc à pression atmosphérique et température ambiante). Ils permettent d'envisager la mise au point de réservoir solide dont la phase de charge correspondrait à la réaction de synthèse de l'hydrure, alors que la phase de décharge correspondrait à la décomposition de ce même hydrure en hydrogène et métal de départ. Ce type de réservoir est donc gouverné par des déplacements de l'équilibre chimique :



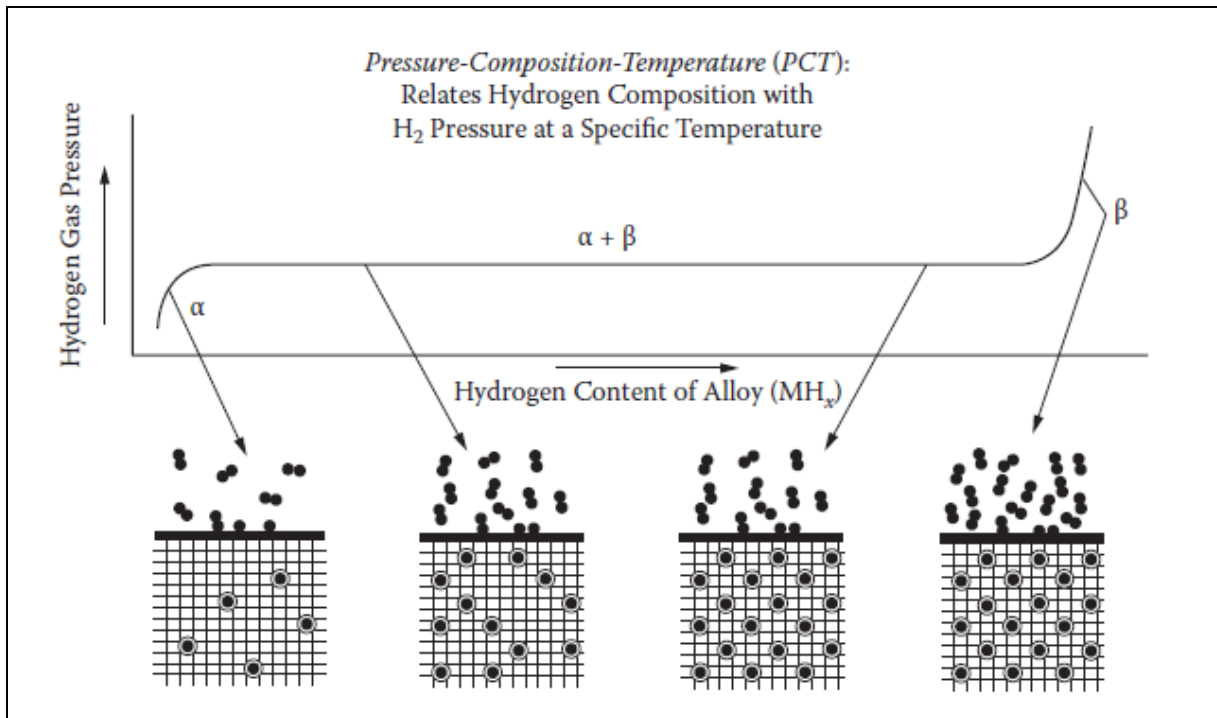
Lorsque l'équilibre (équation 1) ne peut pas être déplacé de manière quantitative dans le sens de la désorption de l'hydrogène à des températures et pressions usuelles, les hydrures correspondants sont appelées «hydrures irréversibles».

La formation d'un hydrure est, en réalité, une suite de phénomènes complexes où le processus ne représente qu'une seule étape d'un mécanisme d'ensemble très complexe et qui peut être décomposé de manière schématique selon les étapes-clés suivantes :

- (i) Absorption de l'hydrogène moléculaire
- (ii) Dissociation de la molécule d'hydrogène et Chimisorption
- (iii) Diffusion des atomes d'hydrogène à l'intérieur de l'hydrure en cours de formation
- (iv) Formation de l'hydrure à l'interface métal-hydrure.

Les hydrures métalliques contiennent deux éléments. Le premier est une terre rare ou un Alcalino-Ferreux, alors que le second est souvent un métal de transition.

Puisque l'absorption de l'hydrogène augmente la taille des hydrures, le métal est habituellement conditionné sous forme de poudre afin de limiter les conséquences des contraintes mécaniques accompagnant les phases d'absorption/désorption de l'hydrogène. Le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques dans des lits fixes de particules métalliques est réalisé en soumettant le lit à une atmosphère pressurisée d'hydrogène. L'absorption de ce dernier a lieu jusqu'à ce que l'on atteigne l'équilibre thermodynamique (Fig. 8). La quantité d'hydrogène stocké dans le matériau dépend fortement de la pression d'hydrogène et de la température qui sont les paramètres clés qui conditionnent les potentialités d'un hydrure à être utilisé pour le stockage.



**Fig. 8** - Profil de la courbe (P-C-T) illustrant le mécanisme de formation de d'hydrure dans le métal hydrure [11]

Expérimentalement, le processus de fabrication de l'hydrure de magnésium nécessite un four de fusion, un four d'hydruration, des broyeurs et puis une mélangeuse-presse et ce, afin de fabriquer ces "pastilles" ou galettes de 30 cm de diamètre de composite de magnésium nanostructuré activé avec du graphite, puis comprimé. Sachant que chaque pastille contient l'équivalent de 500 litres d'hydrogène. Les étapes de réalisation sont d'une part, une poudre de magnésium transformée en hydrure de magnésium. D'autre part, on y ajoute des catalyseurs (des additifs) pour accélérer les réactions. Enfin, le mélange est rajouté à du graphite expansé pour augmenter la conductivité, puis pressé.

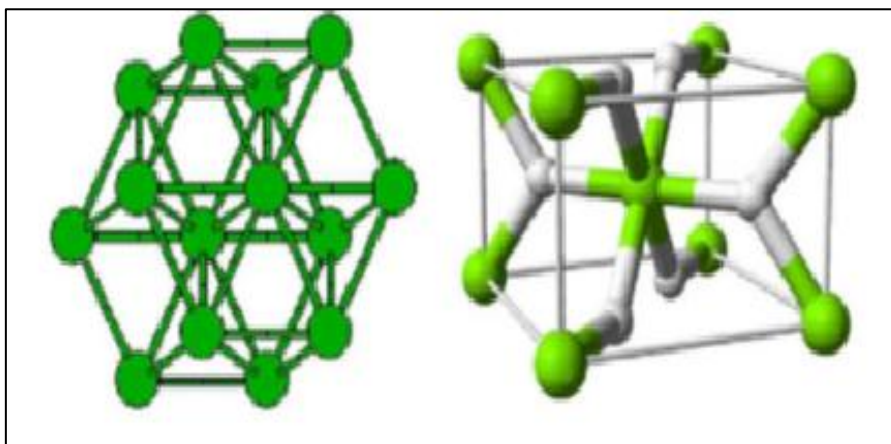
Comme la réaction est exothermique lors de l'absorption et endothermique lors de la désorption, la force de la liaison métal / hydrogène dépend du nombre d'atomes d'hydrogène mis en jeu dans la réaction, des distances entre hydrogène et métal dans le solide, ainsi que de la taille de l'atome métallique. Les liaisons entre les atomes métalliques et l'hydrogène sont toutefois plus de nature métallique que covalente ou ionique. La quantité  $\alpha$  (parfois notée  $X$  dans la littérature) de l'hydrogène absorbée par le métal représente la capacité d'absorption (ou d'hydruration) du composé et est exprimée soit en nombre d'atomes d'hydrogène par unité soit, en nombre d'atomes H par métal (H/M) soit encore, en masse d'hydrogène par

masse de composé (pourcentage massique wt%). Dans un même volume, on peut stocker jusqu'aux deux fois plus d'hydrogène dans les hydrures métalliques que dans l'hydrogène liquide ( $70 \text{ g.L}^{-1}$  pour l'hydrogène liquide et 110 à  $140 \text{ g.L}^{-1}$  pour les hydrures). La stabilité du composé hydrure métallique fait que le stockage est parfaitement sécuritaire, n'entraînant pas de risques d'explosion. A l'exception du palladium, les métaux purs peuvent être classés en deux catégories en ce qui concerne leur réactivité avec l'hydrogène :

(i) les éléments comme le zirconium, le titane, les terres rares qui forment des hydrures stables et qui forment aussi des oxydes de grande stabilité ; (ii) les éléments comme le chrome, le nickel ou le fer ne forment des hydrures que dans des conditions extrêmes de pressions ( $> 1000 \text{ bar}$ ). En résumé, sur le tableau périodique, les éléments sur la gauche de la classification périodique forment des hydrures stables et ceux situés à droite forment des hydrures instables. Des hydrures de stabilité intermédiaire sont obtenus pour des composés intermétalliques ou ces deux types d'éléments (l'un formant un hydrure stable et l'autre formant un hydrure instable) sont associés (  $\text{ZrNi}$ ,  $\text{TiFe}$ ,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{ZrMn}_2$ ,...).

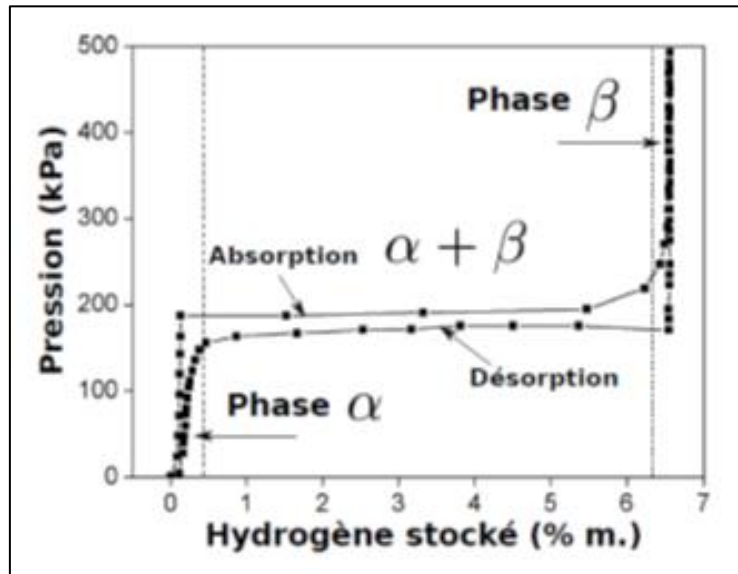
### II.1.2. Diagrammes Pression – Concentration – Température

La réaction d'hydruration du magnésium commence par la dissociation des molécules d'hydrogène  $\text{H}_2$  en deux atomes se fixant à la surface des graines métalliques [12]. Ces atomes pénètrent ensuite dans le treillis cristallin du magnésium pour former une matière solide (phase  $\alpha$ ) . Lorsque la phase  $\alpha$  est saturée, on observe la transition structurale de cette phase vers la (phase  $\beta$ ). Une fois cette dernière phase formée, une forte pression d'hydrogène est nécessaire pour la saturer (figures 9 et 10).



**Fig. 9** - Phases de formation de l'hydrure : Diffusion ( $\alpha$ ) et Précipitation ( $\beta$ )

Pour les faibles teneurs en hydrogène, il y a formation de la phase  $\alpha$ . On observe ensuite la transition de la phase  $\alpha$  vers la phase  $\beta$  caractérisée par un plateau d'équilibre, puis la saturation de la phase  $\beta$  pour des pressions élevées. La pression d'équilibre en absorption est légèrement supérieure à la pression d'équilibre en désorption. Cette hystérésis est généralement attribuée au changement des structures cristallines qui provoque des variations des contraintes mécaniques dans les grains.



**Fig. 10** - Diagramme P-C-T du système (Mg - MgH<sub>2</sub>) mesuré à 300°C

La loi thermodynamique qui définit la pression d'équilibre ( $P_{eq}$ ) séparant les deux domaines d'existence du Mg et du MgH<sub>2</sub> est celle de Van't Hoff, qui découle de l'équation ci-dessous :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \quad (2)$$

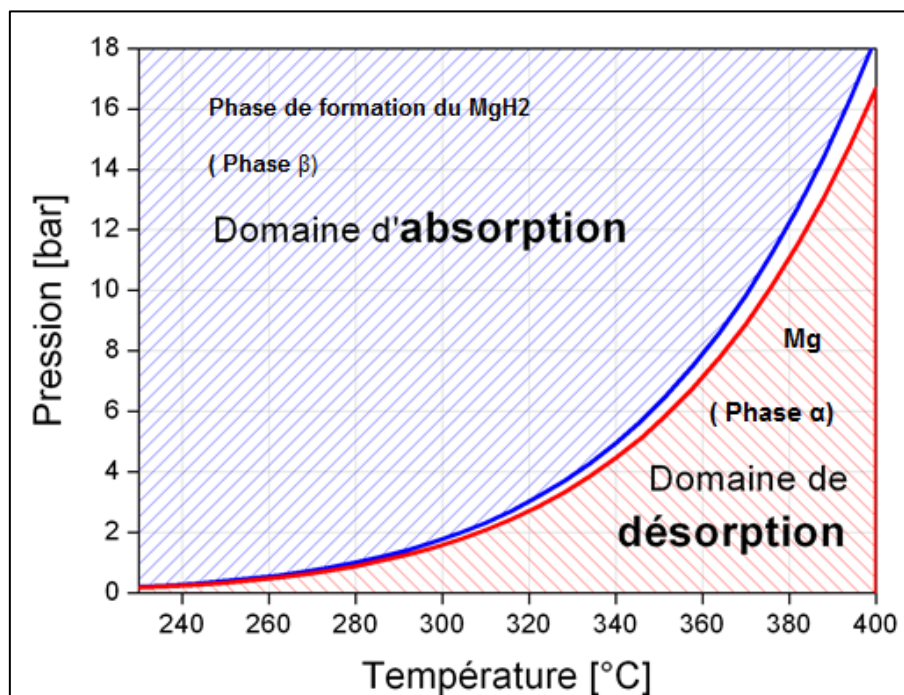
$\Delta G_r^\circ$  : Enthalpie libre référence de réaction.  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$  avec  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  enthalpie et entropie de réaction à 298 K et 101325 Pa. L'enthalpie et l'entropie standard de réaction sont les valeurs caractéristiques de la stabilité thermodynamique d'un système métal-hydrure.

A l'équilibre lorsque les phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent  $\Delta G_r$  est nulle. La pression d'équilibre qui sépare les domaines de stabilité du métal Mg et de l'hydrure MgH<sub>2</sub> peut ainsi être exprimée en fonction de la température.

$$P_{eq} = P^\circ \cdot e^{\left[\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R}\right]} \quad (3)$$

De plus, l'enthalpie standard de réaction est également l'énergie libérée ou consommée par la réaction d'hydruration ou de déshydruration (dans les conditions standards). Il est donc important de déterminer  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  expérimentalement, par exemple en mesurant la pression d'équilibre correspondant à une température donnée.

En utilisant les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  de la littérature [13], il est possible de représenter sur un diagramme pression-température (fig. 11) les domaines d'existence des phases assimilées  $\alpha$  et  $(Mg)$ , et de la phase  $\beta$  ( $MgH_2$ ).



**Fig. 11** - Evolution de la courbe de la pression d'équilibre en fonction de la température [14]

Où  $P^\circ$  est la pression atmosphérique,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont respectivement les différences d'enthalpie et d'entropie des réactions d'hydruration/déhydruration,  $T$  est la température absolue, et  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,314472 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Pour presque tous les hydrures (sauf quelques exceptions) l'enthalpie et l'entropie de la réaction d'hydruration sont négatives.

La réaction d'hydruration est exothermique alors que la réaction de déhydruration est endothermique. La connaissance de la valeur de  $\Delta H$  est surtout importante pour la gestion de

la chaleur nécessaire dans les cas pratiques et elle est une mesure fondamentale dans l'établissement de la courbe M–H force de liaison.

L'enthalpie du processus d'absorption et de désorption,  $\Delta H$ , peut être déterminé de la pente de la courbe ( $-\Delta H/R$ ) en utilisant la courbe de Van't Hoff (Où P est souvent donné en atm). Le terme d'enthalpie caractérise la stabilité du métal–hydrogène bond et la température opérationnelle du métal hydride est fixée par le plateau de pression thermodynamiquement et par l'ensemble des cinétiques de réaction.

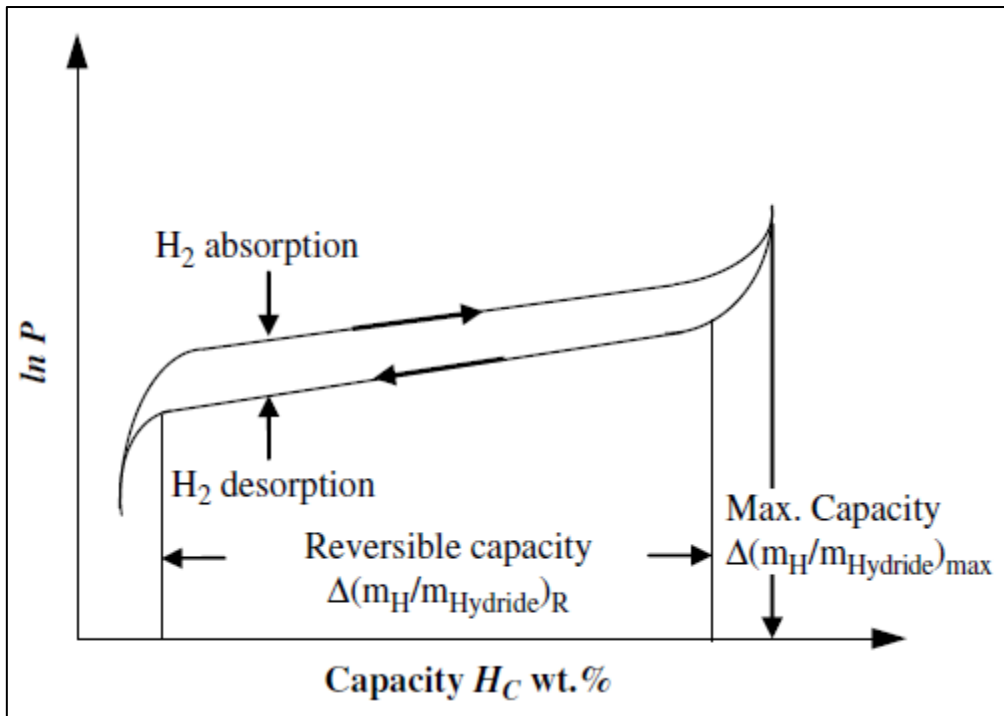
Le terme d'entropie correspond majoritairement au changement d'état moléculaire de l'hydrogène à l'état de dissolution atomique de ce dernier et est plus ou moins constant pour l'ensemble des hydrures.

La capacité d'hydruration peut être exprimée par le rapport atomique H/M, où : (H – Nombre d'atomes d'hydrogène, M – nombre d'atomes du métal) ou par le pourcentage gravimétrique (wt%) avec  $m_H$  : la masse de l'hydrogène et  $m_M$  : la masse du métal.

$$H_c = \frac{m_H}{m_{\text{Hydrure}}} \text{ [wt\%]} \quad (4)$$

Où :  $m_{\text{Hydrure}}$  – mass de l'hydrure =  $m_M + m_H$

La présentation de la capacité de stockage en (wt%) est très utilisée du point de vue technologique, car elle donne des informations sur la quantité de l'hydrogène qui peut être stockée dans un matériau. Hormis les unités, il y a plusieurs façons d'exprimer la capacité d'hydruration. La capacité réversible  $\Delta(m_H/m_{\text{hydrure}})_R$ , est définie comme la largeur du plateau, qui peut être considérablement inférieure à la capacité maximale  $\Delta(m_H/m_{\text{hydrure}})_{\text{max}}$  [15].



**Fig. 12** - Présentation schématique de la capacité d'hydruration définie par différentes méthodes [15]

Dans la pratique, la valeur de la capacité d'absorption est habituellement comprise entre les valeurs réversibles et maximales de celle-ci et serait en fonction des plages de pression et de température. En remplaçant  $P = 1$  bar (ou 1 atm) dans l'équation de Van't Hoff :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

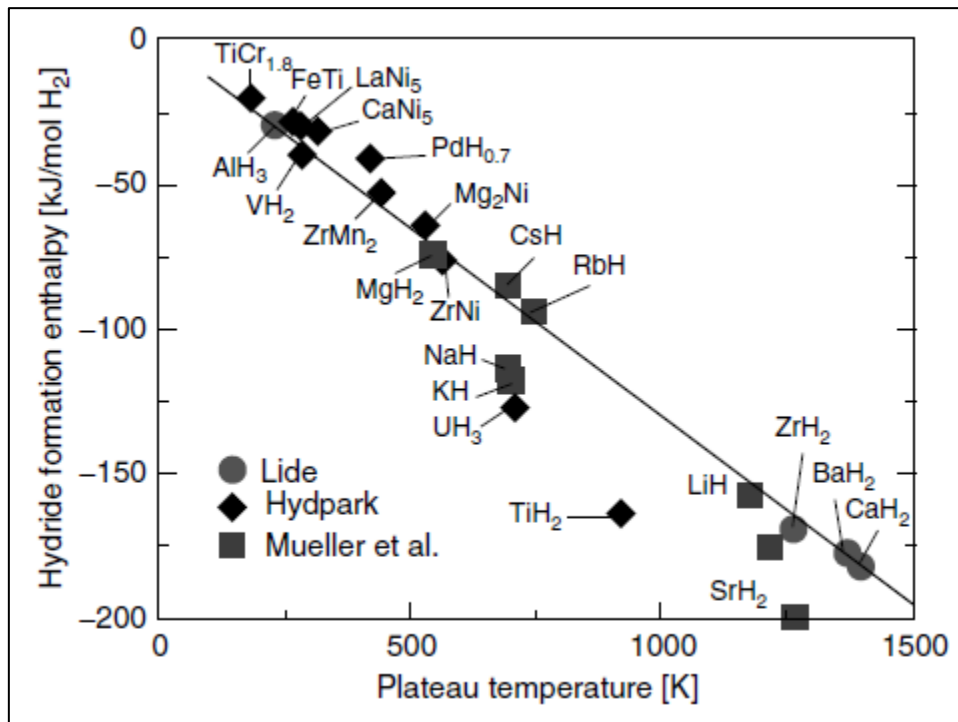
On peut trouver une relation simple entre l'équilibre de température ( $T_{\text{plateau}}$ ) requis pour donner une pression  $H_2$  milieu de plateau de 1 atm,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  s'écriront sous la forme suivante :

$$\Delta H = \Delta S \cdot T_{\text{plateau}} \quad (6)$$

La figure 13 est extraite de l'équation 6 montrant la variation de l'enthalpie de formation de quelques hydrures par mole de  $H_2$  en fonction de la température du plateau à 1 bar. Comme on peut le constater, toutes les données empruntent une ligne droite avec une pente égale à  $\Delta S \approx -130 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Ceci montre clairement que la valeur de l'entropie est en effet presque constante pour l'ensemble des systèmes de stockage solide de l'hydrogène. La Figure 13 montre également que la température basse de la désorption à la pression 1 atm peut



uniquement être réalisée avec des hydrures ayant des enthalpies des formations/décompositions inférieures ou égales à  $50 \text{ kJ.mole}^{-1}$ . Par exemple, les hydrures qui sont désorbés à une température ambiante tels que le  $\text{LaNi}_5$  et le  $\text{TiFe}$  ont un  $\Delta H \approx 30$  et  $33.3 \text{ kJ.mole}^{-1}$ , respectivement. Cependant, une valeur d'enthalpie très faible nécessiterait un  $T_{\text{plateau}}$  à 1 atm va être inférieure à  $0^\circ\text{C}$ . De ce fait, le terme de l'enthalpie est l'un des facteurs les plus importants qui caractérisent tous les hydrures.

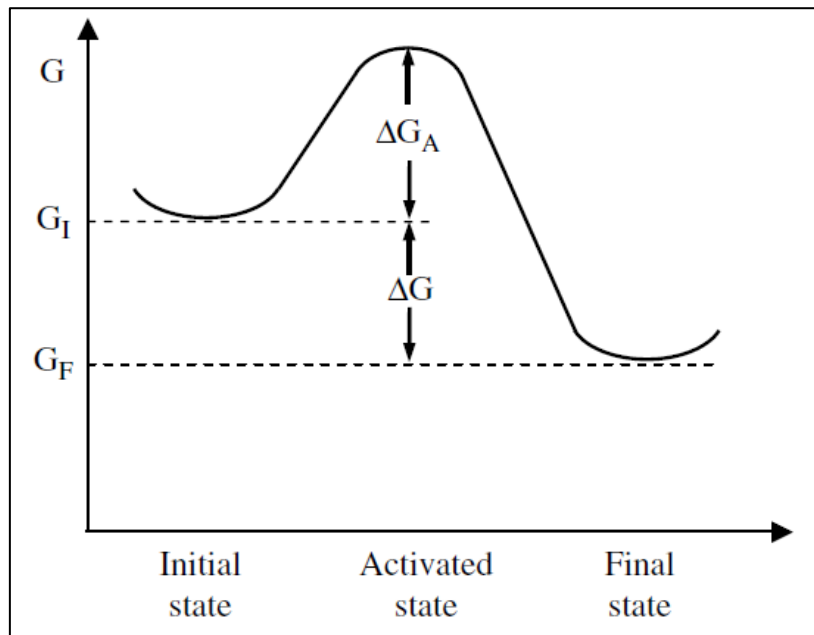


**Fig. 13** - Enthalpie de formation de quelques hydrures par mole de  $\text{H}_2$  en fonction de la température du plateau à 1 bar [15]

### II.1.3. Calcul de l'énergie d'activation

Les forces thermodynamiques peuvent être utilisées que pour calculer la force motrice de la transformation mais ils ne peuvent pas nous renseigner sur la rapidité de celle-ci. L'étude de cette dernière appartient à la cinétique du processus de la réaction [15].

Dans la figure 14 est représentée la courbe d'énergie libre d'un seul atome, qui transforme de l'état métastable initial dans un état d'énergie libre inférieure. Si  $G_I$  et  $G_F$  sont les énergies libres des états initiaux et finaux, la force motrice de la transformation sera  $\Delta U = G_F - G_I$ . Toutefois, avant la diminution de l'énergie libre de l'atome de  $G_I$  à  $G_F$ , l'atome doit passer par l'état activé avec une énergie libre  $\Delta G$  supérieure à  $G_I$ .



**Fig. 14** - Transformation de l'état initial vers l'état final à travers l'état activé pour une importante énergie libre [15]

Les énergies de la Figure 14 sont des énergies moyennes qui sont associés un grand nombre d'atomes. En raison de l'agitation thermique aléatoire de l'atome, l'énergie particulière de n'importe quel atome varie avec le temps et, parfois, il peut être suffisant pour l'atome d'atteindre l'état activé. Ce processus est connu sous le nom d'activation thermique [15].

Les deux méthodes les plus populaires de calcul de l'énergie d'activation sont : tout d'abord, la méthode Kissinger qui est basée sur l'écart calorimétrique à balayage. La seconde méthode est basée sur l'équation d'Arrhenius et de la détermination de la formation ou le taux de décomposition à partir des courbes cinétiques obtenues à différentes températures. Le point critique de cette méthode est une sélection de modèle correct pour estimer la vitesse de réaction.

Nous allons nous focaliser sur la méthode basée sur l'équation d'Arrhenius dont le calcul de l'énergie d'activation se fait à partir du modèle JMAK (Johnson - Mehl - Avrami - Kolmogorov) . Les cinétiques d'absorption / désorption de l'hydrogène sont habituellement interprétées par l'application de la méthode JMAK théorie des transformations de phase, qui est basée sur la nucléation et de la progression moléculaire [15], où ( $\alpha$ ) est la fraction transformée au temps ( $t$ ) ou bien le taux d'absorption ou de désorption au temps ( $t$ ). Il faut

garder à l'esprit que le modèle JMAK s'applique lorsque la croissance d'une nouvelle phase commence au hasard dans la masse et en surface (car la nucléation est spatialement aléatoire), la taille de l'échantillon est beaucoup plus grande que n'importe quelle autre transformée dans le matériau, croissance Produit revenant de manière homogène dans tout l'échantillon, et taux de nucléation est constante.

$$\alpha = 1 - e^{-(kt)^\eta} \quad (7)$$

Les paramètres décrivant la cinétique de réaction, : comme les taux de nucléation et de croissance, sont contenus dans de le paramètre cinétique effectif (k), tandis que l'exposant ( $\eta$ ) appelé l'exposant Avrami ou ordre de réaction, fournit des informations sur la dimension de la transformation, c'est-à-dire, que ce soit à une, deux ou trois dimensions et que ce soit interface limitée ou diffusion limitée . L'équation 7, peut être réarrangée par linéarisation et devient :

$$\ln [- \ln (1 - \alpha)] = (\eta \ln k) + \eta \ln t \quad (8)$$

qui à partir des valeurs de l'ordre de réaction  $\eta$  et ensuite la constante de vitesse  $k$  peut être interpolée en traçant  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  en fonction de  $\ln(t)$  . Comme chaque courbe de chaque température constante devrait donner une droite avec une pente  $\eta$  et intercepter  $\eta \ln(k)$ .

De ce fait, la constante de vitesse  $k$  peut être calculée en connaissant la valeur de  $\eta$ . Il est à remarquer qu'une partie initiale presque linéaire de la courbe cinétique isotherme en fonction du temps ( $t$ ) est à prendre en compte pour ces calculs. Selon l'expérience, il est commun que les valeurs de  $\eta$  peuvent se différencier en fonction de la température pour laquelle ils sont calculés. Les différentes valeurs de ( $\eta$ ) varient par rapport aux différents mécanismes de contrôle de la vitesse d'absorption / désorption à différentes plages de températures.

L'énergie d'activation apparente pour le procédé d'absorption / désorption est habituellement évaluée à partir de la courbe d'Arrhenius donnant la variation des valeurs de ( $k$ ) avec la température en traçant simplement une ligne droite ( $\ln k$ ) en fonction de ( $1/RT$ ).

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (9)$$

où :  $E_A$  est l'énergie d'activation apparente,  $R$  est la constante des gaz ( $8.314472 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  est la température absolue en K.

Le modèle universel le plus populaire décrivant le processus d'absorption et de désorption dans des hydrures semble être le JMAK. Cependant, il faut noter que dans certains cas, d'autres mécanismes de formation de l'hydrure et de décomposition devront être appliqués.

Il y a d'autres modèles cinétiques énumérés dans le tableau 5. Par exemple, Barkhordarian et al. et Liang et al. [15], ont appliqué le modèle de contraction de volume pour l'analyse cinétique des processus de sorption calculée en  $\text{MgH}_2$  catalysée par  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $V$  respectivement. Néanmoins, dans les composites similaires ( $\text{Mg} + \text{Nb}$ ,  $\text{MgH}_2 + V$ ), les cinétiques de sorption ont été analysées à l'aide de la méthode JMAK.

**Tab. 5** - Les équations cinétiques utilisées dans la modélisation expérimentale de l'absorption [15]

Equations du modèle	Description
$k.t = \alpha$	Surface contrôlée (Chimisorption)
$k.t = [-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	Johnson-Mehl-Avrami- Kolmogorov (JMAK) Nucléation avec vitesse d'interface constante (n : nombre de dimensions 2 ou 3)
$k.t = 1-(1-\alpha)^{1/n}$	Contraction de Volume avec vitesse d'interface constante (n : nombre de dimensions 2 ou 3)
$k.t = 1 - \left(\frac{2\alpha}{3}\right) - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$	Contraction de Volume CV / diffusion tridimensionnelle contrôlée avec baisse de la vitesse d'interface

#### II.1.4. Conclusion

Les hydrures métalliques à lits absorbant constituent un atout sérieux pour stocker réversiblement des quantités assez importantes d'hydrogène sous forme solide. En effet, jusqu'à aujourd'hui, les hydrures métalliques réversibles constituent le seul système qui a prouvé son efficacité réelle pour le stockage de l'hydrogène à pression et température normales. Néanmoins, pour que les performances de ces matériaux soient optimales, il faut augmenter leur capacité massique tout en conservant des cinétiques rapides pour l'absorption et la désorption de l'hydrogène. Le magnésium métallique possède des propriétés remarquables pour l'absorption de l'hydrogène. Il a une capacité massique très élevée (7.6 % en poids). Or, il est connu que ce métal possède une faible activité catalytique pour la

dissociation de l'hydrogène, ce qui entraîne des cinétiques d'absorption lentes y compris à haute température (300°C). En plus, l'hydrure de magnésium est très stable. La pression de désorption à l'atmosphère est obtenue à 285°C.

Toutefois, le magnésium reste un système très intéressant pour le stockage de l'hydrogène. Des résultats prometteurs ont été obtenus en terme de cinétique de réaction et d'amélioration de la conductivité thermique en formant des composites avec des matériaux de transition. Cependant, la température d'utilisation est trop élevée en raison des contraintes thermodynamiques.

### Références

- [10]. P. Marty : Phénomènes thermiques lors du stockage d'hydrogène dans des matériaux réversibles, Présentation du LEGI, (2007)
- [11]. Hydrogen Storage book (Technology Materials and Applications), édité par Taylor & Francis Group - (2013).
- [12]. B. Delhomme, P. de Rango : Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium et d'une source externe de chaleur, Thèse de Doctorat - (Juin 2012).
- [13]. A. Chaise : Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium, Thèse de Doctorat - (Décembre 2008).
- [14]. S. Garrier, B. Delhomme, P. de Rango, P. Marty , D. Fruchart S. Miraglia: A new MgH<sub>2</sub> tank concept using a phase-change material to store the heat of reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 9766-9771, 2013.
- [15]. R. Varin, T. Czujkon, Z. S. Wronski: Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage book (Fuel cells and hydrogen energy. Springer - ISBN 978-0-387-77711-5, (2009).

# CHAPITRE III

---

## Approche numérique du Phénomène

---

### III.1. MODELISATION DES RESERVOIRS D'HYDROGENE A HYDRURES METALLIQUES

Pour optimiser les performances des réservoirs d'hydrogène à hydrures métalliques on a recours non seulement à l'expérience mais surtout à la simulation numérique. Cette dernière, offre une flexibilité permettant la maîtrise des variables géométriques, thermiques et thermodynamiques des réservoirs métal – hydrogène. Ainsi, on peut simuler la réaction d'un réservoir à des sollicitations externes telles que la variation de la pression d'hydrogène, le chauffage et/ou le refroidissement ...etc. Aussi, on peut optimiser la configuration géométrique d'un réservoir pour catalyser la réaction métal – hydrogène.

Pour atteindre ces objectifs, on trouve dans la littérature une multitude de techniques pour modéliser un réservoir métal – hydrogène. Ces techniques peuvent être apparentées à deux grandes familles, à savoir : la modélisation globale et la modalisation détaillée.

La modélisation globale consiste à considérer le réservoir ou, spécifiquement, le lit d'hydrure en sa totalité. En effet, les propriétés thermo – physiques telles que la température du lit d'hydrure et les taux des réactions d'absorption et de désorption sont supposés comme uniformes en tout point de l'espace réactionnel, autrement dit, les variables d'espace ne sont pas prise en considération dans ce type de modèle. Aussi les techniques utilisées pour l'apport et l'extraction de chaleur sont modélisées par des coefficients globaux d'échange. L'écoulement de l'hydrogène à l'intérieur de l'hydrure est laminaire. Par ailleurs, le rayonnement dans ce milieu poreux est négligeable. En tenant compte des hypothèses qu'adopte la modélisation globale, on peut écrire le bilan d'énergie pour un réservoir métal – hydrogène de la sorte [16] :

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u \phi) = \nabla(\Gamma \nabla \phi) + S_h \quad (11)$$

est l'équation de transport, où  $\phi$  est la variable résolue (u, v, T),  $\Gamma$  est le coefficient d'échange,  $S_h$  le terme source.

Par ailleurs, la vitesse de réaction est en fonction de la température du lit d'hydrure, de la pression de l'hydrogène ainsi que de sa concentration dans l'hydrure. L'expression des cinétiques de réaction (vitesse de réaction) est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \pm \sigma \frac{p-p_{eq}}{p_{eq}} \frac{\alpha-\alpha_f}{\alpha_0-\alpha_f} e^{\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right)} \quad (12)$$

où le signe (+) est pour l'absorption et le signe (-) est pour la désorption,  $\alpha$  est le taux d'hydruration, obtenu en divisant la masse de l'hydrogène absorbé par la masse absorbée à la saturation [16]. La pression d'équilibre ( $P_{eq}$ ) découle de l'équation de Van't Hoff (5).

### III.1.1. Considération générales lors de la modélisation

Les milieux poreux sont faits d'une phase solide et de vides qui peuvent être remplis de gaz. En fonction du milieu d'intérêt, l'échelle de la taille de pores ou de la particule peut varier de la taille moléculaire ( $\mu\text{m}$ ) jusqu'au centimètre.

#### → Définition de la structure de la matrice solide :

La matrice solide d'un milieu poreux peut être :

— non consolidée : la phase solide est alors formée de grains ou de fibres non soudés entre eux (graviers, sables, limons, billes de verre et d'acier, matériaux divers...) ; les billes de verre sont notamment très utilisées en laboratoire pour étudier les phénomènes de transfert en milieu poreux ;

— consolidée : dans ce cas, la matrice solide compacte ne peut pas se diviser en grains ou fibres (roches calcaires, grès, argiles, bois, céramiques, poudres frittées, tissus végétaux et animaux...).

#### → Spécificités :

Les phénomènes qui se déroulent dans les milieux poreux dépendent de la géométrie de la matrice, celle-ci est donc caractérisée par un certain nombre de grandeurs moyennes, géométriques ou statistiques.

**A- La porosité** se définit comme le rapport du volume des vides au volume apparent du milieu poreux. On distingue :

- la porosité totale qui tient compte des cavités occluses au sein du solide (pores fermés)
- la porosité accessible ou espace poreux connecté à travers lequel s'effectue l'écoulement des masses fluides

#### **B - La perméabilité**

$K$  désigne le tenseur de la perméabilité intrinsèque du milieu et ne dépend que de la géométrie de la matrice poreuse. Cette grandeur est très largement variable selon les milieux et n'est généralement accessible que par voie expérimentale. Pour les milieux granulaires isotropes, la valeur de  $K$  peut être estimée à l'aide de la relation de Kozeny-Carman [35] déduite d'une schématisation de la structure poreuse et mesurée en  $\text{m}^2$ .



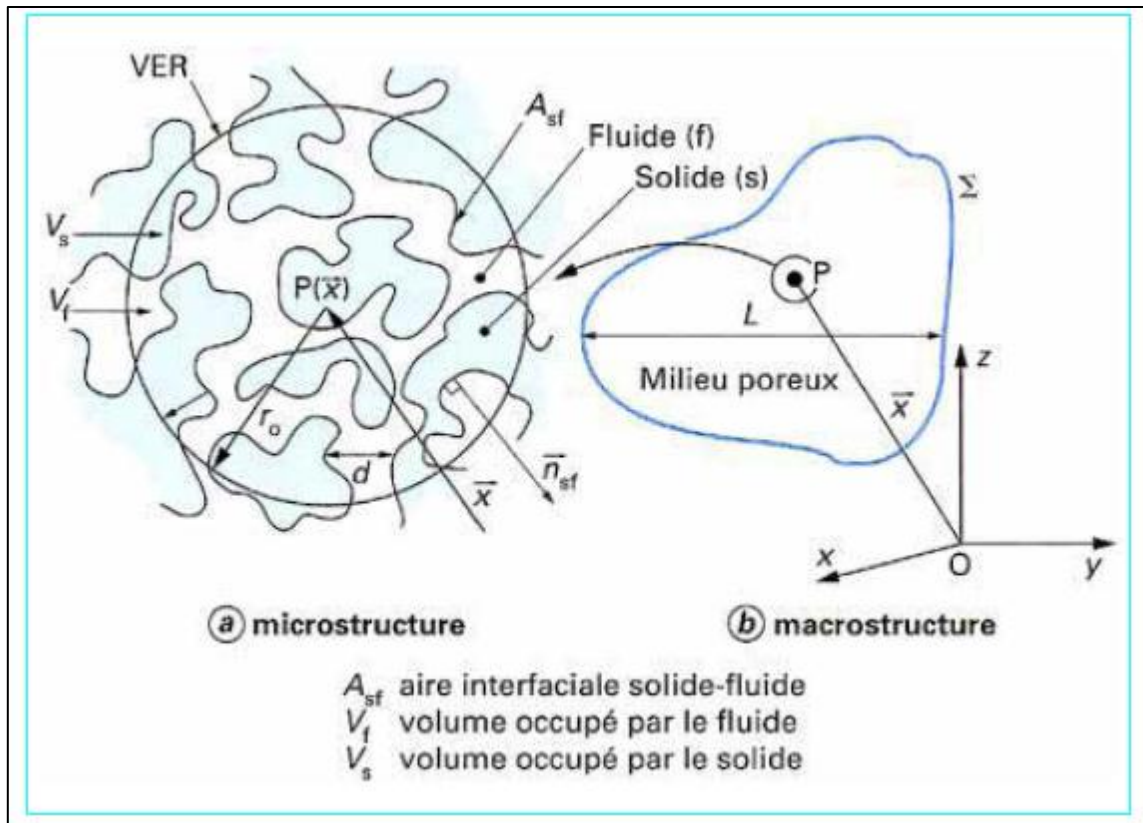
### **C- Notion de Volume Élémentaire Représentatif (VER)**

Lorsque les propriétés de la structure d'un échantillon de milieu poreux tout entier, doivent être généralisées localement, c'est-à-dire en chaque point de celui-ci, la définition au préalable d'un volume local de mesure s'impose (figure 15). D'importantes difficultés sont clairement enregistrées dans le choix de la forme et des dimensions de ce volume. Ce dernier devra être suffisamment grand pour être représentatif, c'est-à-dire pour permettre la caractérisation de toute propriété, mais suffisamment petit pour que la grandeur ainsi définie conserve un caractère local. Ce volume, appelé volume élémentaire représentatif, est noté VER. Il est tel que, si  $(d)$  représente l'échelle de longueur de la microstructure et  $(L)$  l'échelle de longueur du milieu poreux, sa propre échelle  $r_0$  doit satisfaire les contraintes suivantes :  $d \ll r_0 \ll L$ . Lorsque les propriétés locales, définies sur le VER, sont indépendantes de la position de celui-ci au sein de l'échantillon poreux, le milieu est dit homogène à une échelle qualifiée de macroscopique.

#### **III.1.2. Modélisation des phénomènes de transfert entre gaz et milieux poreux**

L'établissement des modèles mathématiques de description des transferts de chaleur en milieu poreux s'inspire directement des méthodes qui sont traditionnellement utilisées en mécanique des milieux continus pour rechercher les expressions locales des lois de conservation.

En raison de la complexité géométrique de l'espace des pores, cette approche ne peut toutefois être mise en pratique qu'après un changement d'échelle, dont l'étape essentielle conduit à définir un niveau de description qui permet d'établir une équivalence entre le milieu réel dispersé et un milieu continu fictif. Par opposition avec l'échelle du continu classique, dite microscopique, telle qu'elle est proposée en mécanique des milieux continus, l'échelle du milieu continu fictif équivalent au milieu poreux réel est dite macroscopique. En général, l'établissement des équations, auxquelles obéissent les phénomènes à l'échelle macroscopique, est formellement obtenu à partir des équations microscopiques de la thermodynamique des milieux continus auxquelles sont appliquées des procédures spécifiques de changement d'échelle, telles que l'homogénéisation et les moyennes volumiques. Parmi ces dernières, l'une des plus classiquement utilisées consiste à obtenir la description macroscopique par prise de moyenne volumique des équations microscopiques sur le volume élémentaire représentatif (fig.15).



**Fig. 15 - Concept du volume de prise moyenne [35]**

Une fois établi, le système d'équations macroscopiques évite d'avoir à spécifier la configuration individuelle de chaque phase et ne nécessite, pour sa résolution, que la connaissance des conditions aux limites sur les frontières du milieu poreux. Dans cette description, en effet, la complexité géométrique de la matrice et de l'espace des pores se trouve incluse dans les coefficients des équations macroscopiques traduisant, au sein du VER, les interactions entre phases. Il convient de souligner toutefois que, pour fermer le système, ces coefficients doivent être préalablement déterminés par voie expérimentale, numérique ou théorique.

La démarche conceptuelle que nous venons de rappeler mérite cependant d'être nuancée sur différents points :

- lorsque la taille des pores n'est pas suffisamment grande devant le libre parcours moyen des molécules et que des effets moléculaires spécifiques doivent être pris en compte (effet Knudsen) [35] ;
- lors de la comparaison entre grandeurs mesurées et grandeurs théoriques où l'on doit en effet s'assurer de la cohérence entre les échelles spatiales, associées à la mesure, et les grandeurs moyennes du modèle ;

— lorsque, enfin, le milieu poreux présente des inhomogénéités dans une large gamme d'échelles et, de ce fait, ne relève plus d'une description de type continu fictif équivalent. Dans ce cas, certaines méthodes, issues de la physique statistique, peuvent être utilisées.

### III.1.3. Diffusion de l'hydrogène dans l'hydrure de magnésium

Le matériau poreux objet de notre étude (l'hydrure de magnésium) utilisé dans un réservoir à hydrogène doit permettre d'absorber et de désorber rapidement ce dernier. Cela suppose que l'hydrogène rencontre peu de résistance lors de son passage au travers du matériau. En effet, une diffusion lente du gaz dans le matériau compacté pour des raisons d'espace à aménager, engendrera une faible perméabilité du matériau, favorisant ainsi l'apparition de gradients de pression et en particulier une diminution importante de la pression au cœur du matériau qui se rapprocherait de la pression d'équilibre lors de l'absorption. Or une différence plus faible entre pression d'équilibre et pression d'hydrogène implique une « force motrice » de réaction plus faible et donc des temps de chargement du réservoir plus longs.

La compression du mélange réduit la porosité ainsi que le diamètre des pores. Il est vraisemblable que la perméabilité à l'hydrogène du matériau compacté diminue lorsque la porosité du matériau diminue elle aussi. En raison du caractère uniaxial de la compression, il est probable que la perméabilité axiale soit différente de la perméabilité radiale.

La détermination des perméabilités à l'hydrogène dans les directions radiales et axiales s'avère donc nécessaire. Ces valeurs permettront par la suite de définir les dimensions maximales que doivent présenter le matériau compacté pour éviter l'apparition de gradients de pression importants au cours de l'utilisation dans un réservoir.

### III.1.4. Importance de la loi de DARCY

La loi de Darcy en écoulement compressible exprime le gradient de pression créé au sein d'un milieu poreux en fonction de la vitesse et du carré de la vitesse d'écoulement d'un fluide. La loi de Darcy en écoulement compressible exprime le gradient de pression créé au sein d'un milieu poreux en fonction de la vitesse et du carré de la vitesse d'écoulement d'un fluide.

$$\vec{\nabla}P_{H_2} = - \frac{\mu}{K} \cdot \vec{U} + B \frac{\rho}{2} \vec{U}^2$$

Avec :

P : pression d'H<sub>2</sub> (Pa)

μ : viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

ρ : masse volumique du fluide (kg/m<sup>3</sup>)

$U$  : vitesse macroscopique du fluide (m/s)

$K$  : perméabilité ou coefficient linéaire de diffusion ( $m^2$ )

$B$  : coefficient quadratique de diffusion ( $m^{-1}$ )

La loi d'Ergun permet de calculer les coefficients de diffusion  $K$  (linéaire) et  $B$  (quadratique) en fonction du diamètre moyen des pores  $D_p$  et de la porosité  $\varepsilon$  :

$$K = \frac{D_p^2}{150 \cdot (1 - \varepsilon)^2}$$

$$B = 3,5 \cdot \frac{1 - \varepsilon}{D_p \cdot \varepsilon^3}$$

Pour l'hydrure de magnésium compacté, la porosité mesurée ( $\varepsilon$ ) est de 0,443. Si le diamètre moyen des grains de poudre ( $\approx D_p$ ) est estimé à 1  $\mu m$ , alors  $K = 1,9 \times 10^{-15} m^2$  et  $B = 2,2 \times 10^7 m^{-1}$ .

### III.1.5. Equation de conservation de la masse et équation de Darcy

#### III.1.5.1 Équation de continuité en phase gazeuse

$$\varepsilon_M \cdot \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \text{div}(\rho_g \cdot \vec{U}) = - S_m \cdot M_{H_2} \quad (13)$$

#### III.1.5.2 Équation de continuité en phase solide

Les transferts de masse sont pris en compte par Fluent grâce à l'équation de continuité et celle de Darcy :

$$\varepsilon_{MH} \cdot \frac{\partial \rho_{MH}}{\partial t} = S_m \cdot M_{H_2} \quad (14)$$

Le terme source de masse d'hydrogène dépend de la vitesse de réaction et peut être exprimé :

$$S_m = \rho_m \cdot wt \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\varepsilon_{MH} \cdot \rho_{MH}}{M_{MH}} \left[ \frac{H}{M} \right]_{\text{sat}} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (15)$$

Avec :  $\rho_m \cdot wt = \Delta\rho = \rho_{ss} - \rho_s$  et  $\rho_g = \frac{P \cdot M_{H_2}}{R \cdot T}$

### III.1.6. Equation de conservation de la quantité de mouvement

L'équation de Darcy est donnée par l'expression :

$\vec{\nabla}P_{H_2} = -\frac{\mu}{K} \cdot \vec{U}$  soit, l'équilibre entre frottement visqueux et gradient de pression et où  $K$  : La perméabilité du matériau poreux. En considérant une grande porosité du matériau et une vitesse d'écoulement faible on peut supposer que :  $\vec{\nabla}P_{H_2} = 0$ .

### III.1.7. Equation de conservation de l'énergie

L'équation simplifiée de conservation de l'énergie :

$$\varepsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot C_{p_s} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \nabla(T \cdot \vec{U}) = \nabla(\lambda_{\text{eff}} \nabla T_{MH}) + S_e \quad (16)$$

Le terme source de l'équation de l'énergie est :

$$S_e = \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \cdot S_m \quad (17)$$

### III.1.8. Equilibre thermique local

La modélisation de la thermodynamique et des cinétiques de réactions permet le calcul de l'évolution spatio-temporelle de la vitesse et du taux d'hydruration dans le matériau. Ces lois sont incluses dans l'UDF qui permet le calcul itératif à la fin de chaque pas de temps ( $\Delta t$ ).

Il y a différents mécanismes qui peuvent modéliser les cinétiques de réactions. Dans la présente étude, nous avons comparé les résultats de ces derniers afin de connaître le modèle qui s'adapte le mieux à la simulation du phénomène réel (Tab. 6). Les quatre modèles les plus simples et qui s'adaptent aisément à notre configuration sont ceux :

**Tab. 6** - Différents mécanismes de modélisation

Equations du modèle	Méthode
$k.t = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Johnson-Mehl-Avrami Nucléation en 3D avec vitesse d'interface constante
$k.t = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Johnson-Mehl-Avrami Nucléation en 2D avec vitesse d'interface constante
$k.t = 1-(1-\alpha)^{1/3}$	Contraction de Volume 3D avec vitesse d'interface constante
$k.t = 1-(1-\alpha)^{1/2}$	Contraction de Volume 2D avec vitesse d'interface constante

Avec :  $k = C_d \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}$  et :  $E_a, C_d, R$  sont des valeurs extraites de l'expérimentation (Tab.7).

### III.1.9. Conditions initiales et aux limites

#### III.1.9.1. Conditions initiales

Au départ de l'absorption de l'hydrogène, la température de la poudre, la pression de l'hydrogène et la densité du matériau poreux sont considérées comme constantes le long du réservoir. De plus, le système est considéré sous l'effet de l'équilibre P-C-T.

$$T_S = T_{H_2} = T_i; P_{H_2} = P_i; \rho_{H_2} = \rho_i$$

#### III.1.9.2. Les conditions aux limites

Les conditions aux limites prises en compte sont :

- L'hydrogène est introduit axialement à l'intérieur du lit d'hydrure à travers un filtre poreux qui maintient la poudre en forme.

$$\left. \frac{\partial T_{H_2}}{\partial X} \right|_{x=0} = 0 ; \left. \frac{\partial P_g}{\partial X} \right|_{x=0} = 0$$

- Paroi transversal supérieure avec un transfert de chaleur (circulation de fluide caloporteur)

$$-\lambda_{\text{eff}} \left. \frac{\partial T_{MH}}{\partial Y} \right|_{y=H} = h \cdot (T_{MH} - T_{\infty}) ; \left. \frac{\partial P_g}{\partial Y} \right|_{y=H} = 0$$

- Paroi droite adiabatique:

$$\left. \frac{\partial T_{MH}}{\partial X} \right|_{x=L} = 0 , \left. \frac{\partial P_{H_2}}{\partial X} \right|_{x=L} = 0$$

**Tab. 7** - Paramètres fondamentaux utilisés lors des simulations de l'absorption [4]

<i>Données d'entrée</i>	
$T_i = 573 \text{ K}$	Température initiale du lit absorbant
$T_f = 300 \text{ K}$	Température du fluide de refroidissement
$P_i = 1 \text{ MPa}$	Pression initiale de l'hydrogène
$h = 10^3 \text{ W/m}^2\text{-K}$	Coefficient de transfert thermique
<i>Propriétés de l'alliage métallique</i>	

$\rho_m = 1945 \text{ kg/m}^3$	Masse volumique du métal
$C_{p_{MH}} = 1545 \text{ J/kg-K}$	Chaleur spécifique du métal
$\lambda_{\text{eff}} = 0.48 \text{ W/m-K}$	Conductivité thermique effective
$\varepsilon = 0.77$	Porosité
$E_{\text{abs}} = 130 \text{ kJ/mol H}_2$	Energie d'activation
$\Delta S = 135.6 \text{ J/mol H}_2\text{-K}$	Entropie de formation
$\Delta H = 75 \text{ kJ/mol H}_2$	Enthalpie de formation
<b>Propriétés de l'hydrogène</b>	
$\lambda_g = 0.127 \text{ W/m-K}$	Conductivité thermique de l'hydrogène
$C_{p_g} = 14\,283 \text{ J/kg-K}$	Chaleur spécifique de l'hydrogène
$\rho_g = 0.0838 \text{ kg/m}^3$	Masse volumique de l'hydrogène aux conditions expérimentales
<b>Constantes</b>	
$R = 8.314 \text{ J/mol-K}$	Constante des gaz parfaits
$k_{\text{abs}} = 10 \text{ s}^{-1}$	Constante de réaction

### III.1.10. Particularités de la désorption

La masse désorbée  $\dot{m}$  de l'hydrogène, par unité de temps et par unité de volume est donnée par :

$$\dot{m} = C_d \exp\left(-\frac{E_d}{R_g T}\right) \frac{P - P_{\text{eq}}}{P_{\text{eq}}} \rho_s \quad (18)$$

Enfin, la vitesse de réaction  $\frac{d\alpha}{dt}$  est donnée par l'expression :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{\text{des}} \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{\text{eq}_{\text{des}}}}\right) \alpha \quad (19)$$

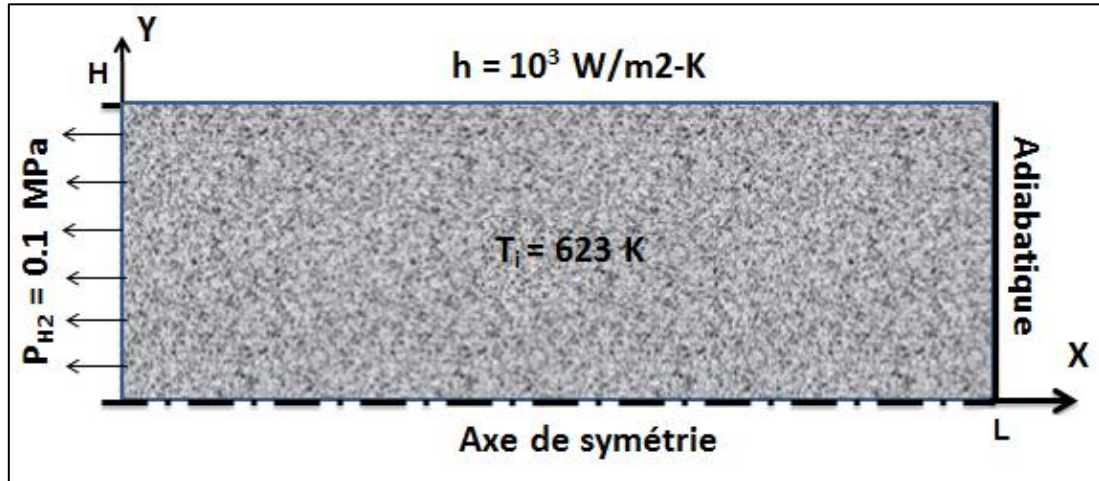
Avec :

- ❖  $k_{\text{des}}$  : constantes définit par l'hydrure lors de la désorption
- ❖  $P_{\text{eq}}$  (bar) : pression au niveau du plateau à l'état d'équilibre déterminé via la loi de Van't Hoff pour la température T(K).
- ❖  $E_{\text{des}}$  (J mol<sup>-1</sup>) : Energies d'activation de l'hydrure à la désorption.
- ❖ R (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) : Constante universelle des gaz parfaits.

### III.1.6.1. Conditions initiales

Au début de la désorption de l'hydrogène, la pression à l'intérieur du réservoir, la densité du matériau poreux et sa température sont considérées comme constantes le long du réservoir. De plus, les paramètres initiaux du système sont ceux enregistrés au terme de la phase de d'absorption (fig.16).

$$T_s = T_{f\acute{a}bs} = T_i ; P_s = P_{f\acute{a}bs} = P_i ; \rho_s = \rho_i = \rho_{f\acute{a}bs}$$



**Fig. 16** - Conditions aux limites dans une configuration 2D prise en considération lors de la désorption

### III.1.6.2. Les conditions aux limites

Les conditions aux limites considérées sont :

- L'hydrogène est déchargé du lit d'hydrure à travers un filtre poreux qui maintient la poudre en forme de façon axiale.

$$\left. \frac{\partial T_{MH}}{\partial X} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial P_{H_2}}{\partial X} \right|_{x=0} = 0$$

- Paroi transversal supérieure avec un transfert de chaleur

$$-\lambda_{\text{eff}} \left. \frac{\partial T_{MH}}{\partial Y} \right|_{y=H} = h \cdot (T_{MH} - T_{\infty}) ; \quad \left. \frac{\partial P_g}{\partial Y} \right|_{y=H} = 0$$

- Paroi droite adiabatique:

$$\left. \frac{\partial T_{MH}}{\partial X} \right|_{x=L} = 0, \quad \left. \frac{\partial P_{H_2}}{\partial X} \right|_{x=L} = 0$$



**Tab. 8** - Paramètres fondamentaux utilisés lors des simulations de la désorption [4]

<i>Données d'entrée</i>	
$T_i = 623 \text{ K}$	Température initiale du lit absorbant
$T_f = 558 \text{ K}$	Température du fluide de réchauffe
$P_i = 1 \text{ bar}$	Pression initiale de l'hydrogène
$h = 10^3 \text{ W/m}^2\text{-K}$	Coefficient de transfert thermique
<i>Propriétés de l'alliage métallique</i>	
$\rho_m = 1945 \text{ kg/m}^3$	Masse volumique du métal
$C_{p_{MH}} = 1545 \text{ J/kg-K}$	Chaleur spécifique du métal
$\lambda_{\text{eff}} = 0.48 \text{ W/m-K}$	Conductivité thermique effective
$\varepsilon = 0.77$	Porosité
$E_{\text{des}} = 41 \text{ kJ/mol H}_2$	Energie d'activation
$\Delta S = 135.6 \text{ J/mol H}_2\text{-K}$	Entropie de formation
$\Delta H = 755 \text{ kJ/mol H}_2$	Enthalpie de formation
<i>Propriétés de l'hydrogène</i>	
$\lambda_g = 0.127 \text{ W/m-K}$	Conductivité thermique de l'hydrogène
$C_{p_g} = 14\,283 \text{ J/kg-K}$	Chaleur spécifique de l'hydrogène
$\rho_g = 0.0838 \text{ kg/m}^3$	Masse volumique de l'hydrogène aux conditions expérimentales
<i>Constantes</i>	
$R = 8.314 \text{ J/mol-K}$	Constante des gaz parfaits
$k_{\text{des}} = 10 \text{ s}^{-1}$	Constante de réaction

## III.2. Simulations numériques

### III.2.1. Etat de l'art

La simulation permet de prédire l'évolution de la pression, la température, du taux d'hydruration et de la vitesse de réaction dans l'ensemble du volume du réservoir. Couplée à l'expérience, la simulation permet de mieux comprendre les phénomènes de transferts thermiques en jeu lorsque celle-ci a été validée. Elle peut aussi être mise en œuvre pour optimiser différentes géométries de réservoirs, ou étudier l'influence des paramètres des matériaux sur le fonctionnement des réservoirs. Lors de ces 15 dernières années, les différentes modélisations proposées pour étudier les transferts de masse et de chaleur dans un

réservoir d'hydrure métallique ont été progressivement améliorées. D'abord unidimensionnels. Les modèles proposés dans la littérature sont désormais bidimensionnels et permettent d'étudier l'influence de différentes configurations d'échangeurs de chaleur dans le réservoir. Des modèles tridimensionnels sont aussi proposés [5].

De nombreuses études expérimentales et numériques ont été réalisées afin d'améliorer les performances du réservoir d'hydrogène.

**Muthukumar et al. [16]** fait une enquête paramétrique d'un dispositif de stockage d'hydrogène d'hydrure de métal, ils ont montré que l'augmentation de coefficient global de transfert de chaleur n'est pas bénéfique.

**Jemni et Ben Nasrallah [17]** ont réalisé une des premières études numériques bidimensionnelle d'un réacteur à hydrogène. Les résultats ont montré l'importance de la géométrie, de la pression d'entrée et le choix de la température d'entrée.

**Kaplan et al. [18]** ont présenté un modèle mathématique pour le stockage de l'hydrogène dans un lit d'hydrure métallique ; l'équipe a conclu qu'une charge rapide nécessite un refroidissement efficace.

**Phate et al. [20]** a effectué une analyse de calcul d'un lit d'hydrure métallique cylindrique ; leur conclusion est que le gradient de concentration dans le lit est la principale force motrice de l'écoulement d'hydrogène dans le lit.

**Marty et al. [21]** ajoute une validation expérimentale des simulations numériques du réservoir de stockage d'hydrogène avec des hydrures métalliques; leur objectif était d'obtenir des performances en fonction des objectifs imposés par un système de cogénération stationnaire.

**Askri et al. [22]** a fait une étude numérique de transfert de chaleur et de masse d'un réservoir annulaire tridimensionnel. Les résultats ont montré que l'utilisation d'ailettes améliore le transfert de chaleur et par conséquent une amélioration de 40% du temps nécessaire pour le stockage de 90% peut être obtenue par rapport au cas sans ailettes.

Un modèle CFD pour simuler le stockage d'hydrogène dans un réservoir de charbon actif a été décrit par **Chahine et al. [23]** ; ce modèle a montré que la quantité d'hydrogène adsorbé est supérieure à celle de l'hydrogène gazeux comprimé.

**Chung et al. [24]** montrent que la présence d'un volume d'hydrogène gazeux dans la partie supérieure du réservoir peut diminuer les temps de réaction du réservoir. L'hydrure de magnésium a été étudié numériquement par **Marty et al. [25]** puis par **Chaise et al. [26]**. Concernant le rayonnement, peu de travaux ont été publiés du fait que les hydrures étudiés réagissent à de faibles niveaux de températures ( $< 100^{\circ}\text{C}$ ).

**Ben Maâd et al. [27]** ont proposé et modélisé une nouvelle configuration géométrique du réservoir d'hydrogène. En effet, c'est une étude numérique du transfert couplé de chaleur et de masse lors du processus de désorption d'un réacteur de métal hydride ( $\text{Mg}_2\text{Ni-H}_2$ ). Une description des expressions analytiques de la cinétique de réaction et de la pression du système à l'équilibre ont été formulées et intégrées dans un modèle théorique qui décrit la dynamique comportement du réacteur. Ce modèle, qui prend en compte le transfert de chaleur par rayonnement, est résolu par la méthode des volumes finis. La simulation numérique est utilisée pour présenter les évolutions spatio-temporelles de la température et la densité de l'hydrure dans le réacteur et d'évaluer l'effet du rayonnement et des paramètres de fonctionnement (pression de sortie, la température du fluide de chauffage, le coefficient d'échange thermique) sur le comportement dynamique du réacteur.

**Dhaou et al. [28]** ont réalisé une étude expérimentale et numérique d'un réacteur étanche d'hydrogène. Les évolutions temporelles de la température et de la pression dans le réacteur, ont été investiguées et analysées. De plus, un test de la validité du modèle théorique qui décrit le comportement dynamique d'un réacteur par rapport à l'expérimentation, a été réalisé. Les résultats ont été convergents.

**Chung et al. [29]** ont effectué la simulation de la désorption de l'hydrogène avec le  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . Les vitesses de réaction et des pressions d'équilibre ont été calculés en ajustant les données expérimentales disponibles dans la littérature. Les cinétiques de réaction obtenues ont été utilisées pour modéliser le comportement thermo-fluide de la désorption de l'hydrogène. Etant donné que la poudres métallique se dilate et se contracte lors du cycle d'absorption / désorption, les réservoirs considérés sont composés de volume d'expansion au sommet du lit

de poudre. Afin d'améliorer les performances de transfert de chaleur du matériau, une conduite d'air a équipé l'axe de la cartouche avec puis sans ailettes internes. Les résultats démontrent que les taux de réaction peuvent être plus importants par l'augmentation de la vitesse d'écoulement dans la conduite et / ou l'augmentation de volume de l'ailette.

**Muthukumar et al. [30]** ont réalisé une étude numérique de la chaleur et de masse à deux dimensions lors de la désorption de l'hydrogène dans un réacteur d'hydrure métallique cylindrique contenant du  $MmNi_{6,4}Al_{0,4}$ . En tenant compte de la variation de température du fluide caloporteur le long de la direction axiale, les changements dans les températures du lit d'hydrure à différents emplacements axiaux ont été représentés. L'effet de la variation de la température de la paroi sur le taux de désorption de l'hydrogène dans le lit d'hydrure a été étudié. Le taux de désorption de l'hydrogène à différentes températures du fluide chaud a montré un bon accord avec les données expérimentales rapportées dans la littérature. Aussi, la variation du transfert de chaleur le long de la direction axiale enregistre une diminution avec le temps et devient inchangée à la fin du processus.

**Visaria et al. [31]** cette étude explore la réaction endothermique de la déshydruration (désorption) qui se déroule dans un hydrure métallique à haute pression dans un système de stockage d'hydrogène lorsque ce dernier est libéré à l'intérieur d'une pile à combustible. La réaction est soutenue par circulation de fluide chaud à travers un échangeur noyé dans la poudre. Une approche systématique de la modélisation du processus de désorption a été présentée et validée par rapport aux données expérimentales en utilisant différents échangeurs de chaleur, l'une utilisant une conception du tube - ailette modulaire et l'autre une conception plus simple. Les expériences ont été effectuées pour étudier les influences de la vitesse de libération de l'hydrogène, de l'impact de l'échangeur sur le processus de déshydruration. Les résultats montrent entre autre que la vitesse de réaction de désorption peut être accélérée par l'augmentation de la température du fluide et / ou le rapport de chute de pression entre le gaz et le solide.

### III.2.2. Présentation du logiciel FLUENT

- **Historique**

Un projet modeste financé par une société du New Hampshire, États-Unis appelé Creare Inc. a conduit à l'élaboration d'un code de logiciel de Simulations Dynamiques de Fluides (CFD) facile à utiliser et interactif pour les ingénieurs. Dr Ferit Boysan fut l'un des premiers chercheurs à expérimenter cette technologie à l'Université de Sheffield au Royaume-Uni à

l'époque. Il a collaboré avec Bart Patel, chef de service à Creare Inc. Dans le même temps, Michael Engelman mis en place Fluid Dynamics International (IDE) à Chicago, Illinois, USA. IDE a été un acteur majeur dans la simulation de ce type.

Cette collaboration entre l'Université de Sheffield et Creare Inc. a développé un produit interactif, facile à utiliser pour la communauté de l'ingénierie au sens large. Appelé FLUENT, la première version de ce logiciel a été lancée en Octobre 1983, le terme «FLUENT» a son origine technique dans le travail du brillant physicien anglais, Isaac Newton au 17<sup>ème</sup> siècle, qui a utilisé l'expression dans l'un de ses traités techniques sur les écoulements.

FLUENT a été un tel succès que le commerce des logiciels CFD a eu un essor très rapide, ce qui engendrait la séparation du groupe Creare en plusieurs sociétés distinctes, dont le siège de l'une d'entre elles est devenu au New Hampshire, en 1988. En Août 1995, FLUENT Inc. a été acquise par Aavid Thermal Technologies, Inc., une société basée dans le New Hampshire, spécialisée dans la gestion thermique des systèmes électroniques.

En mai 2006, FLUENT Inc. a été acquise par ANSYS, Inc., une société de logiciels basée à Canonsburg, Pennsylvanie, cette dernière s'est spécialisée dans l'ingénierie assistée par ordinateur. ANSYS a été formé au début des années 1970.

- **Utilisation**

FLUENT est devenu l'un des logiciels commerciaux les plus utilisés dans les simulations dynamiques de fluides. Les domaines de l'utilisation de Fluent sont variés et vont de l'automobile au biomédical en passant par l'aérospatial, les procédés chimiques et de matériaux ou l'électronique. Fluent est un outil moderne bien adapté à la modélisation de l'écoulement de fluides et de transfert thermique dans des géométries complexes. Les types de maillages supportés sont de géométries bidimensionnelles à maille triangulaire/quadrilatérale, et tridimensionnelle à maille tétraédrale/hexaédrale/pyramide/prisme et les maillages mixtes. Fluent est programmé en langage (C) et offre toute la flexibilité et la puissance de ce langage. Fluent utilise la méthode des volumes finis pour simuler la dynamique des écoulements compressibles ou incompressibles.

Les méthodes des volumes finis sont une classe de schéma de discrétisation qui a prouvé son efficacité dans l'approximation de la solution de systèmes de lois de conservation. Elles sont très utilisées en mécanique des fluides, météorologie, électromagnétisme et beaucoup

d'autres domaines de l'ingénierie gouvernés par des systèmes conservatifs qui peuvent être écrits sous la forme d'intégrales volumiques [32].

**Tab. 9** - Caractéristiques de Fluent par rapport aux autres logiciels lors des modélisations de l'absorption [32]

Logiciel	FLUENT	COMSOL	SIMULINK
Méthode Numérique	Volume de contrôle fini	Élément fini	ODEs paramètres
Géométries	1D 2D 3D	1D 2D 3D	0 D ou niveau du système
Approche de programmation	UDF	Expressions, tables et fonctions	composants et modules
Avantages	Précis	flexibles	rapide
Inconvénients	Temps important	dépend des mathématiques	sans détails de la distribution de champ
Durée de calcul	Des heures	des minutes	secondes
Champs de vitesses	Equation de conservation de quantité de mouvement	expression explicite de la vitesse par la loi de Darcy	selon la conductivité thermique effective
Champs de températures	Trouver la façon de considérer la capacité de l'hydrogène absorbé	Facilité de quantifier la capacité thermique, la progression de la pression et la chaleur lors de l'absorption	seulement une température représentative dans une seule zone

### III.2.3. Résolutions numériques proposées par FLUENT

- **Méthodes numériques**

Le logiciel FLUENT propose deux méthodes numériques :

- La première résout de manière fortement couplée l'ensemble des équations de transport,
- et la seconde utilise les algorithmes de correction de pression décrits par Patankar [34].

Ces algorithmes aboutissent à des formulations où les champs de pression, vitesse, et énergie, à un instant (t) donné, sont estimés par des relaxations indépendantes, suivies de corrections introduisant un léger effet de couplage, d'où l'appellation : méthode « découplée ».

Les deux méthodes numériques emploient un schéma de discrétisation similaire (méthode des volumes finis), mais les approches utilisées pour linéariser et résoudre les équations discrétisées sont différentes. Ces deux formulations de résolution numérique procureront des

résultats précis pour une large gamme de flux mais dans certains cas une des deux sera plus performante que l'autre, c'est-à-dire qu'elle conduira plus rapidement à une solution de manière plus précise.

La méthode découplée a été traditionnellement utilisée pour des flux incompressibles et partiellement compressibles. L'approche couplée est à l'origine destinée aux flux compressibles à hauts nombres de Mach. Maintenant les deux approches sont applicables aussi bien à des flux incompressibles qu'à ceux hautement compressibles. Mais les origines de la formulation couplée lui donnent un avantage en termes de performance sur la méthode découplée. La méthode découplée est plus économique en matière de mémoire et de temps de calcul, elle peut être 1,5 à 2 fois plus rapide que la méthode couplée. Dans les deux cas FLUENT résout les équations intégrales gouvernant la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie, selon la procédure décrite ci-dessous :

- Division du domaine en volumes de contrôle discrets en utilisant un maillage de calcul,
- intégration des équations sur les volumes de contrôle individuels afin de construire des équations algébriques pour chaque variable discrète telle que la vitesse, la température ou la pression, linéarisation des équations discrétisées et résolution du système linéaire résultant pour conduire à la mise à jour des valeurs des variables dépendantes.

La résolution découplée permet l'accès à plusieurs modèles physiques, ce qui nous a fait préférer cette méthode à la résolution couplée dans laquelle ils ne sont pas disponibles, et qui sont :

- la formulation physique de la vitesse pour le cas des milieux poreux,
- et la pression opératrice flottante qui nous permet d'imposer un débit à l'entrée du réservoir.

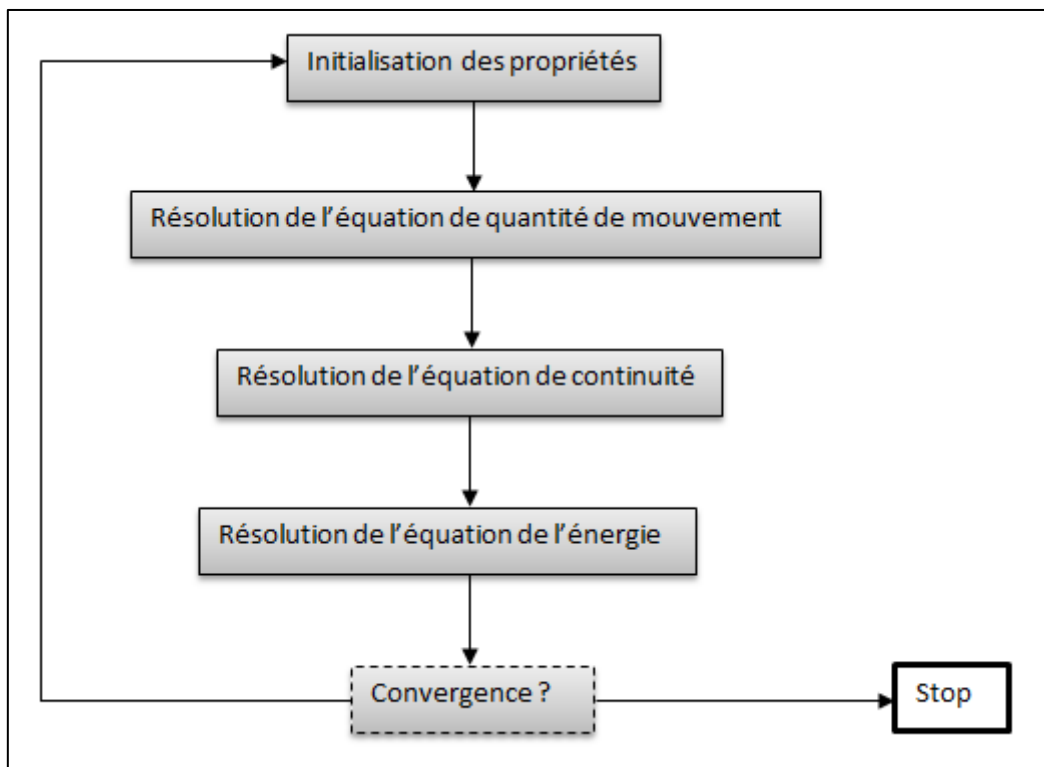
Ces modèles physiques indispensables à la simulation des cas expérimentaux n'étant disponibles qu'en choisissant la méthode découplée, nous avons choisi cette dernière avec l'avantage d'une méthode peu consommatrice de mémoire et de temps.

- **La méthode découplée**

Comme les équations gouvernant le système étant non linéaires et couplées, plusieurs itérations de la boucle de solution, décrite à la figure 17, doivent être effectuées avant que la solution ne converge correctement. Dans la méthode découplée chaque équation de transport est discrétisée et linéarisée par rapport à la variable dont dépend l'équation. Ceci conduit à un système d'équations linéaires couplant les valeurs à tous les points de maillage en un instant

donné d'une seule variable scalaire du fluide. Comme il n'y a qu'une équation par cellule il est souvent appelé système scalaire d'équations.

En résumé l'approche découplée résout ce système pour une variable de champs (par exemple, P) en considérant toutes les cellules au même temps. Puis le système est résolu pour une autre variable toujours en considérant les cellules au même temps, et ainsi de suite. La méthode numérique découplée, et l'utilisation d'une approche de linéarisation par défaut, sera utilisée dans toutes les simulations effectuées au cours de ce travail (fig. 17).



**Fig. 17** - Algorithme de la méthode numérique découplée

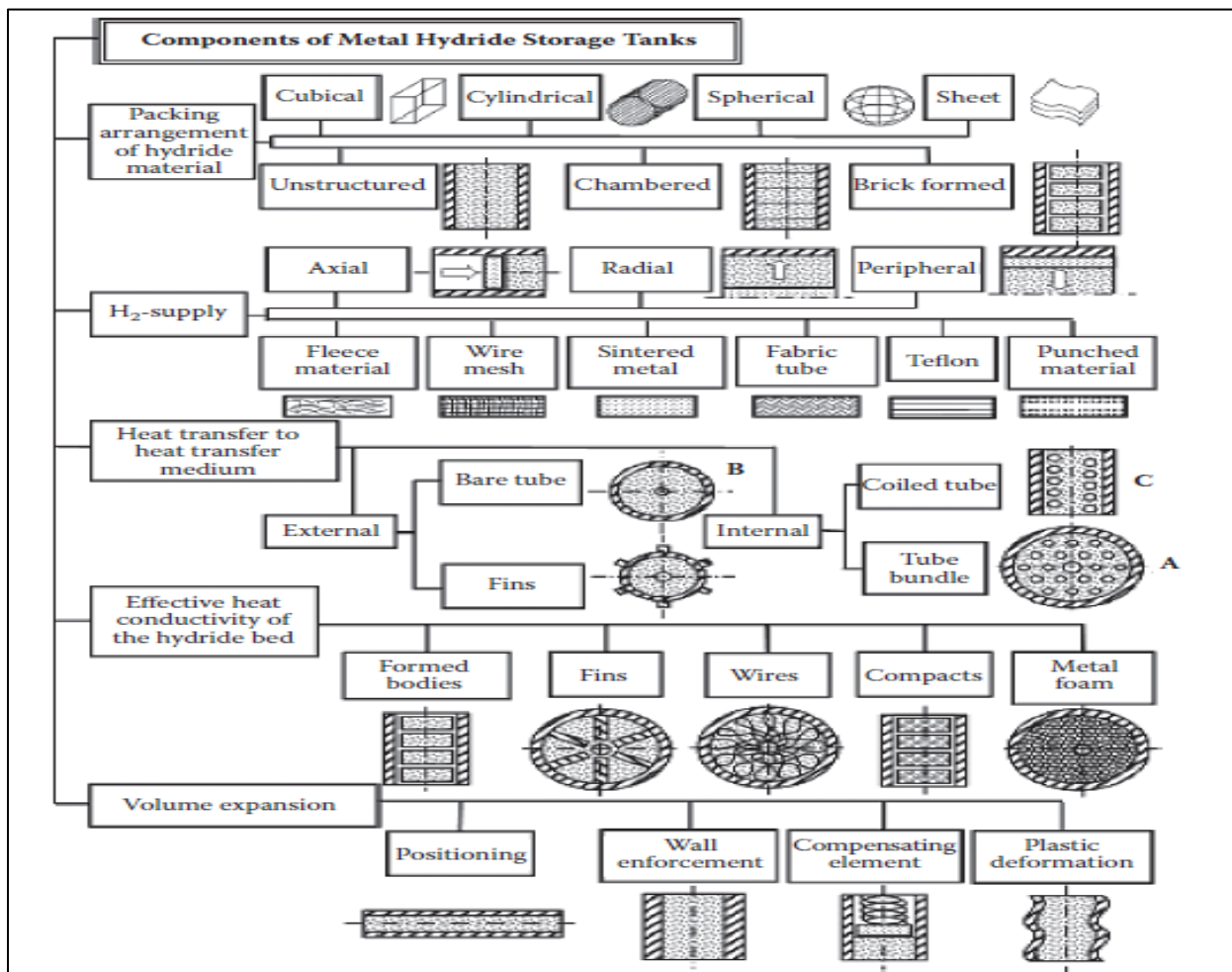
#### III.2.4. Différentes configurations des réservoirs

Il existe de nombreuses combinaisons possibles pour la conception des réservoirs d'hydrure. La conception fait varier un certain nombre de paramètres géométriques qui donnent l'aspect final de ces réservoirs. L'utilisation ou non de ces paramètres de design dépend de ce que l'on



souhaite connaître en vue d'optimiser les performances. Dans la littérature on distingue trois familles de paramètres (fig.18) :

- Aspect géométrique globale du réservoir (intérieur et extérieur)
- Type d'alimentation en hydrogène [33]
- Mode de disposition des transferts de chaleur
- Type de conduction thermique effective dans le lit poreux
- Choix du mécanisme d'expansion du volume



**Fig. 18** - Différentes combinaisons possibles de conception des réservoirs de stockage solide de l'hydrogène dans un Hydrure Métallique

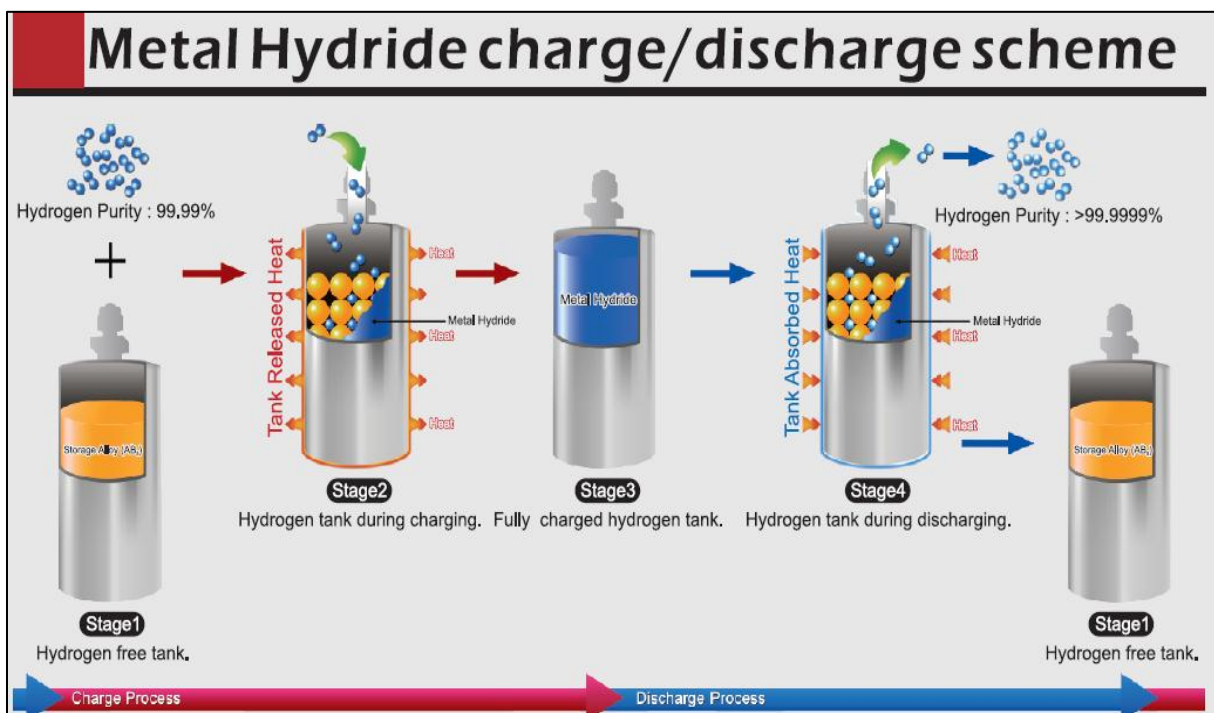
### III.2.5. Description de la modélisation utilisée

Dans cette étude, nous avons développé un modèle numérique avec le logiciel Fluent permettant de prendre en compte le comportement cinétique et surtout thermodynamique de l'hydrure de magnésium. Grâce à ce modèle, toutes les configurations de réservoirs utilisant

de l'hydrure de magnésium peuvent être étudiées. Cet outil repose sur les hypothèses suivantes :

- l'hydrogène se comporte comme un gaz parfait dans l'ensemble de l'hydrure de magnésium,
- la température de l'hydrogène est la même que celle de la poudre,
- l'écoulement est considéré comme laminaire entre les grains de poudre,
- les transferts radiatifs dans le milieu poreux sont négligés.

En parallèle des calculs opérés par Fluent, un module annexe (UDF) est programmé afin de prendre en compte l'aspect cinétique et thermodynamique de l'hydrure de magnésium. Après avoir effectué un bilan de masse (en hydrogène) et un bilan d'énergie (libérée ou absorbée par l'hydrure), le calcul de la vitesse et du taux d'hydruration est effectué à la fin de chaque pas de temps grâce aux lois cinétiques et thermodynamiques régissant le système Mg-MgH<sub>2</sub> (fig.19).

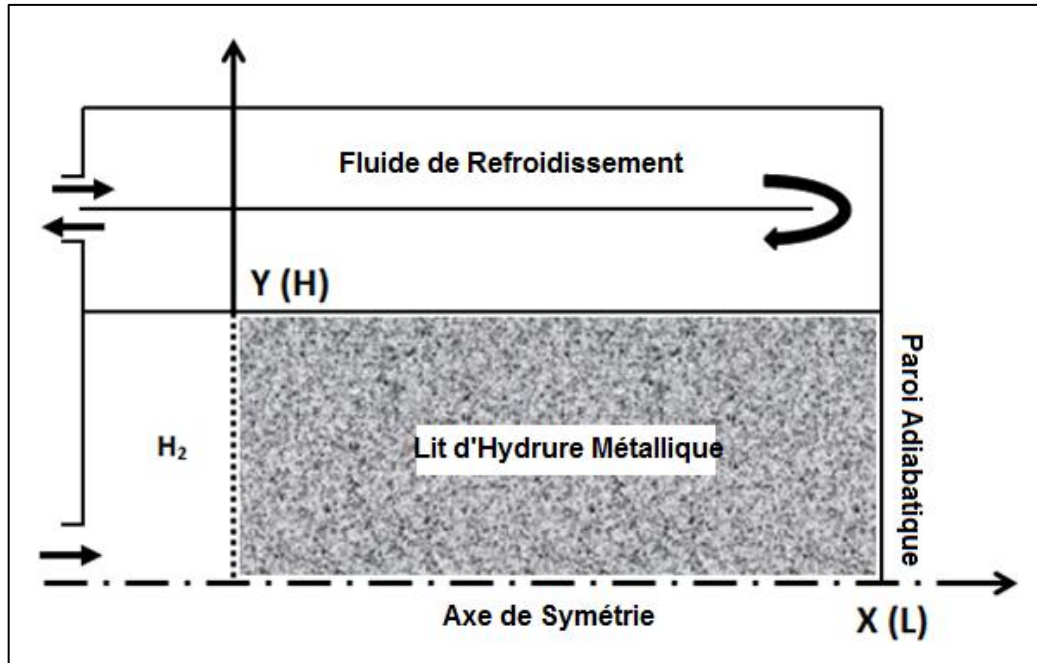


**Fig. 19** - Schématisation des processus d'absorption / désorption

### III.2.6. Géométrie Bidimensionnelle

La géométrie du réservoir est constituée d'un domaine avec des dimensions ( $L = 450 \text{ mm}$ )  $\times$  ( $H = 7,5 \text{ mm}$ ). Il est entouré d'une coque en aluminium qui uniformise la température. En

outre, il est refroidi par un procédé qui assure l'accélération des réactions. L'hydrogène entre du côté latéral gauche (fig. 20). L'hydrure de magnésium activé en poudre poreuse (alliage métallique avec éléments de transition) est retenue sur l'autre côté par un filtre à pores fines. La surface de droite est considérée comme adiabatique.



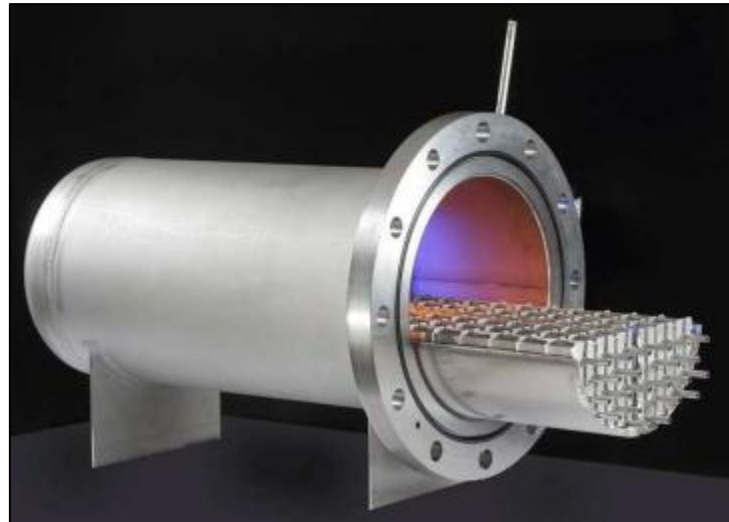
**Fig. 20** - Schéma élémentaire d'un réservoir bidimensionnel

Dans un souci de simplification du modèle, certaines hypothèses sont adoptées. En premier lieu, l'hydrogène est considéré comme un gaz parfait entre les grains d'hydrure ; et son écoulement généré avant la phase d'absorption est négligeable. La température de l'hydrogène est localement la même que celle de la poudre, l'écoulement est laminaire entre les grains de poudre, le transfert radiatif dans le milieu poreux est négligé, les énergies de pression et de frottement sont négligeables, la température d'entrée est constante. Enfin, la méthode de résolution utilisée est celle des volumes finis dans un domaine axisymétrique en régime laminaire à deux dimensions et à écoulement instationnaire.

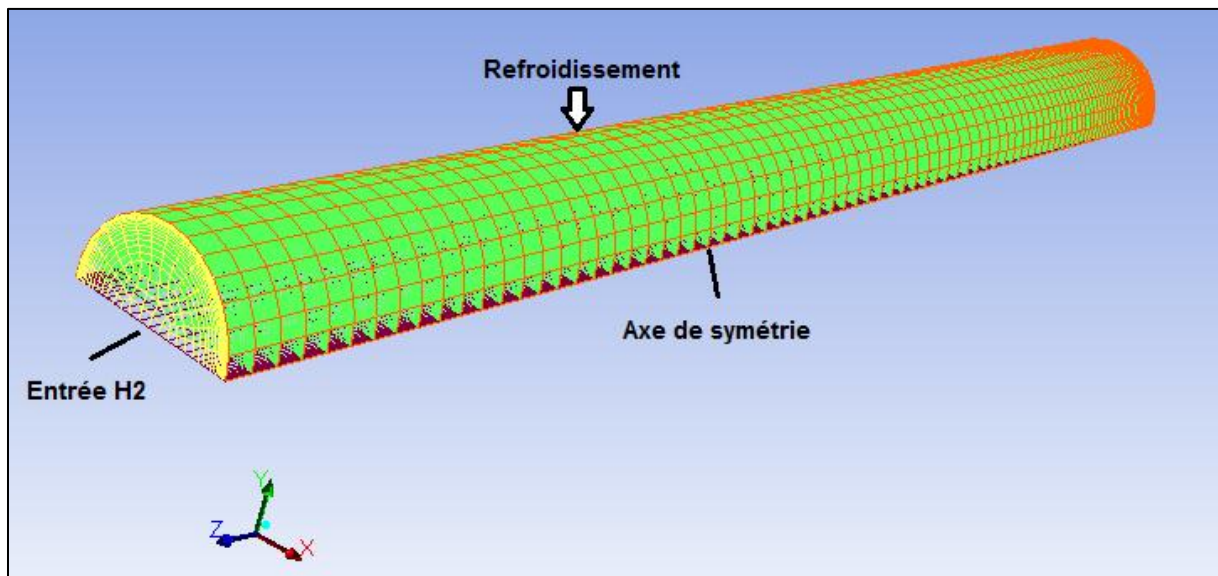
### III.2.7. Géométrie Tridimensionnelle

Le réservoir tridimensionnel de base est inspiré de celui habituellement utilisé en expérimentation. Il est de ce fait, constitué de deux cylindres concentriques en acier, celui du

centre contient la poudre d'hydrure, quant à celui de l'extérieur, c'est un échangeur de chaleur qui assure le refroidissement du réservoir pour permettre l'évolution de la phase d'hydruration (fig. 21). Pour notre modélisation, nous avons pris en considération un demi-cylindre de dimensions ( $x = 20$  mm,  $y = 20$  mm,  $z = 400$  mm).



**-A- Prototype expérimental**



**Fig. 21** - Schéma d'un réservoir tridimensionnel de base inspiré du prototype expérimental -A-

### III.2.8. Maillage bidimensionnel

Le maillage de la géométrie du réservoir a été réalisé grâce au logiciel ANSYS 13.0. Il contient en moyenne 2400 nœuds avec mailles régulières appartenant au domaine réactif.

L'influence du maillage sur la simulation a été systématiquement vérifiée au tout début des simulations. Les résultats présentés sont indépendants du maillage. Aussi, l'influence du pas de temps sur calcul a été testée (des pas de temps variant entre 0,05 – 0,1 – 0,5 s). Par ailleurs, tous les calculs sur Fluent sont effectués en double précision.

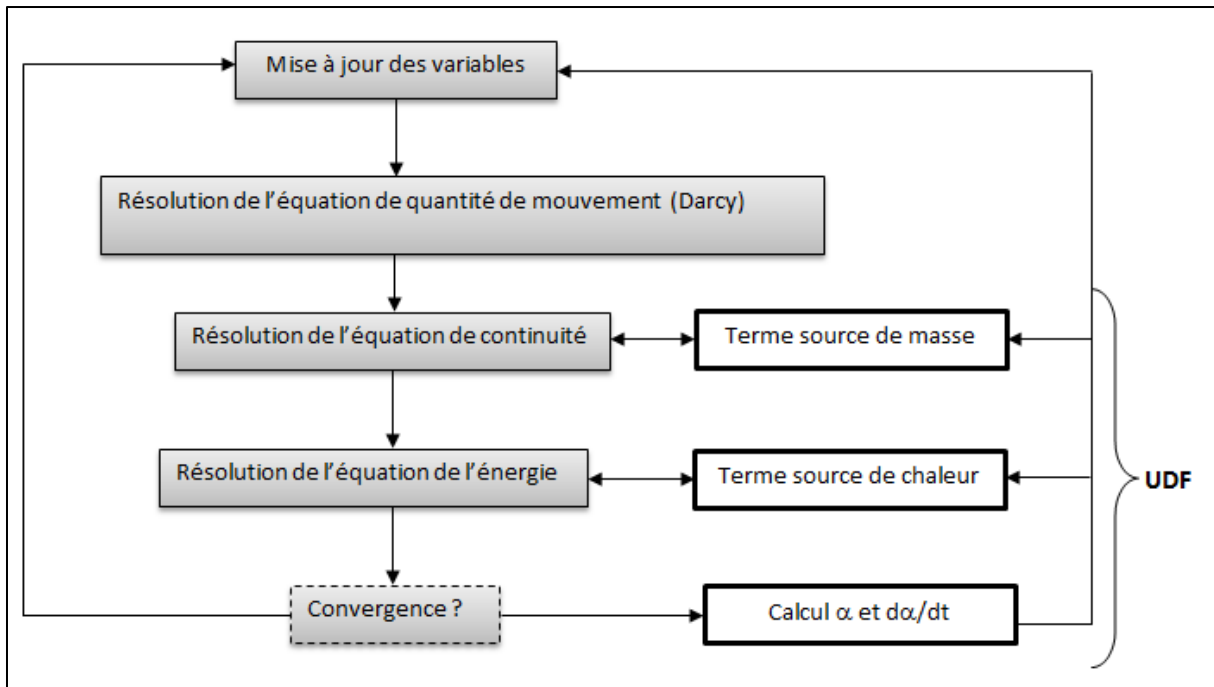
### III.2.9. Maillage tridimensionnel

Comme pour le maillage bidimensionnel, environ 19890 mailles poly-formes et une moyenne de 22400 nœuds ont été utilisées pour effectuer les calculs sous une géométrie tridimensionnelle axisymétrique.

### III.2.10. Implémentation des UDFs

Le logiciel industriel Fluent a été utilisé pour développer un modèle numérique des réactions d'absorption et de désorption du réservoir d'hydrogène. Le modèle est 2D axisymétrique. Les équations résolues sont celles de la chaleur où le terme source représente l'Exo/Endothermicité des réactions. Ce terme source dépend de la vitesse d'hydruration  $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ . Cette vitesse d'hydruration est calculée par une fonction de Fluent (UDF : User Define Function) où sont déterminés tous les paramètres réactionnels (pression d'équilibre, cinétique, degré d'hydruration  $\alpha$ ...).

La poudre d'hydrure, dont la porosité est assez grande ( $\varepsilon = 0,7$ ) n'offre qu'une résistance négligeable au passage de l'hydrogène. A tout instant, la pression peut donc être considérée comme homogène dans le réservoir. La circulation d'hydrogène dans le matériau poreux et ses effets sont négligés. La poudre et le gaz sont traités comme un seul matériau massif. La pression est une nouvelle variable gérée par l'UDF : à chaque pas de temps, la pression est déduite d'un bilan de masse d'hydrogène entrante, consommée et présente dans le réservoir. L'influence négligeable du transfert de masse dans le réservoir est vérifiée avec le développement d'un modèle tenant compte de la circulation d'un gaz dans un milieu poreux. Les paramètres globaux  $\lambda$ ,  $C_p$  et  $\rho$  sont ceux de l'ensemble poudre et gaz. Seul  $\lambda$  dépend du degré d'hydruration de la poudre. Le logiciel Fluent résout le système d'équations dans l'ordre défini à la figure 22. A la fin de chaque pas de temps, un module de l'UDF calcule les vitesses d'hydruration et les taux d'hydruration locaux. La nouvelle valeur de vitesse de réaction est prise en compte dans le pas de temps suivant par les modules définissant les termes sources de masse et d'énergie dans les équations correspondantes.



**Fig. 22** - Algorithme de résolution du système d'équations par FLUENT

En somme, à cause de ces nombreux phénomènes couplés, la simulation numérique nous permet d'anticiper et de comprendre l'évolution de la réaction de stockage de l'hydrogène. En outre, l'outil numérique permettra d'économiser un temps considérable pour l'optimisation de la conception du réservoir d'hydrogène. Le logiciel FLUENT a été utilisé pour effectuer des simulations numériques. Un des avantages majeur de ce code est qu'il consacre une partie importante à la modélisation de la thermodynamique et la cinétique réaction entre un gaz et un milieu poreux. Un fichier UDF (User Defined Function) sous forme de subroutine écrite en langage C a été réalisé et inclus dans les calculs. Le but de ce travail est de trouver la meilleure équation de la cinétique de réaction qui sera la mieux adaptée pour la modélisation du phénomène d'absorption de l'hydrogène.

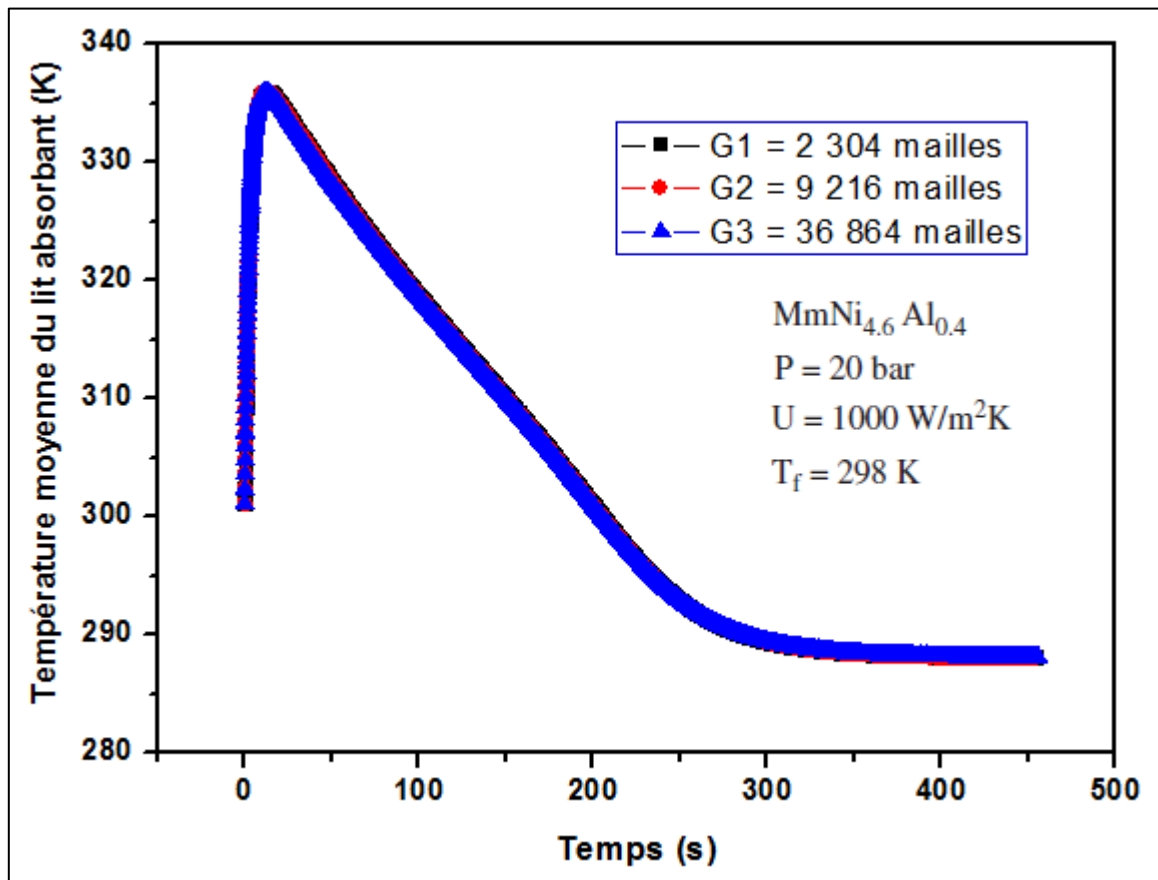
### III.3. Validation

#### III.3.1. Effet du maillage

Afin de vérifier l'impact du maillage de la géométrie bidimensionnelle sur la solution, nous avons comparé les courbes de la température moyenne du lit d'hydrure lors de la phase d'absorption en faisant varier les maillages du plus grossier au plus fin, à savoir :

G1 = 2 304 mailles ; G2 = 9 216 mailles ; G3 = 36 864 mailles

Comme les courbes étaient confondues (fig.23) et qu'aucune différence particulière n'a été enregistrée, nous avons opté pour le maillage G1 parce qu'il représente le meilleur rapport précision / durée de calcul.

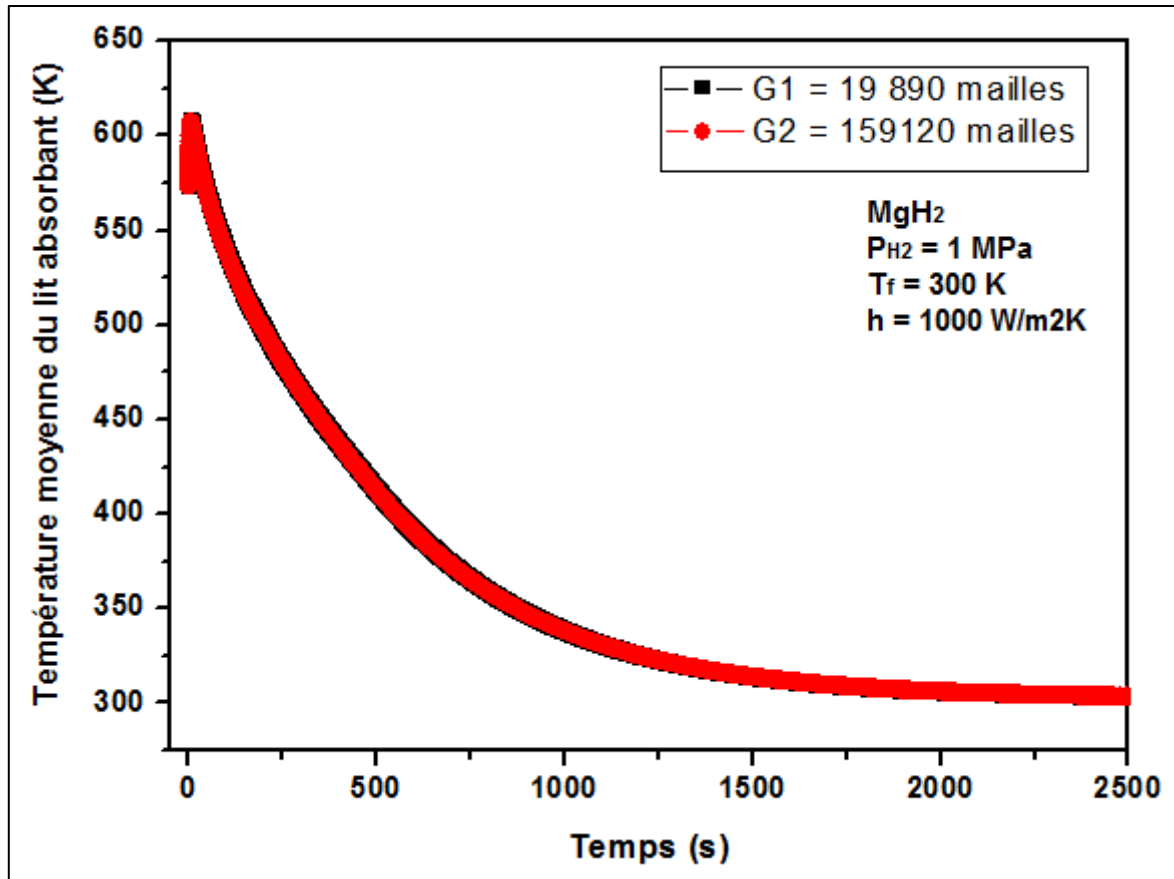


**Fig. 23** - Variation temporelle de température moyenne du lit absorbant pour différents maillages bidimensionnels (Paramètres adoptés [36])

Aussi, pour vérifier l'incidence du maillage de la géométrie tridimensionnelle sur la solution, nous avons comparé les courbes de la température moyenne du lit d'hydrure lors de la phase d'absorption en faisant varier les maillages, soit :

G1 = 19 890 mailles ; G2 = 159 120 mailles

Les résultats obtenus ont montré des courbes identiques (fig.24) et qu'aucune différence particulière n'a été enregistrée, nous avons opté pour le maillage G1 parce qu'il représente le meilleur rapport précision / durée de calcul.

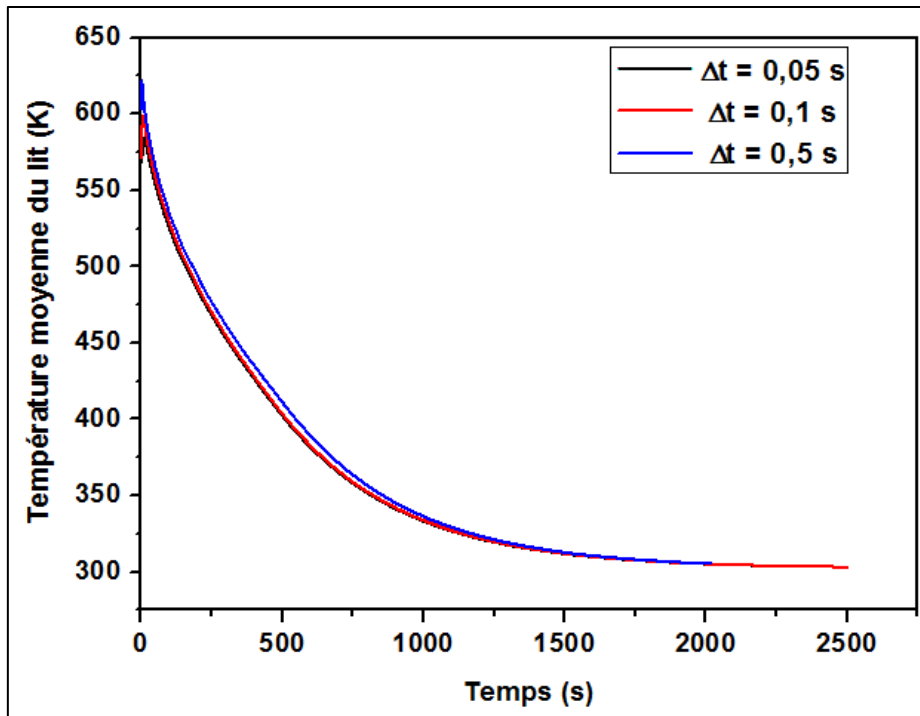


**Fig. 24** - Variation temporelle de température moyenne du lit absorbant pour deux maillages tridimensionnels (Paramètres adoptés [4] pour l'alliage de Mg)

### III.3.2. Effet du pas de temps ( $\Delta t$ )

Avant le lancement des simulations, nous avons voulu connaître l'effet du pas de temps  $\Delta t$  sur nos calculs en variant ce dernier et en fonction de la température moyenne du lit lors de la phase d'absorption. Les résultats montrent (fig. 25) que les courbes sont quasi identiques sauf en ce qui concerne la valeur de la température maximale atteinte au tout début de l'absorption. Aussi, le temps de calcul est inversement proportionnel à la valeur du pas de temps. De ce fait, nous avons opté pour un  $\Delta t = 0.1 \text{ s}$ , afin de réaliser un compromis entre précision et temps de calcul.

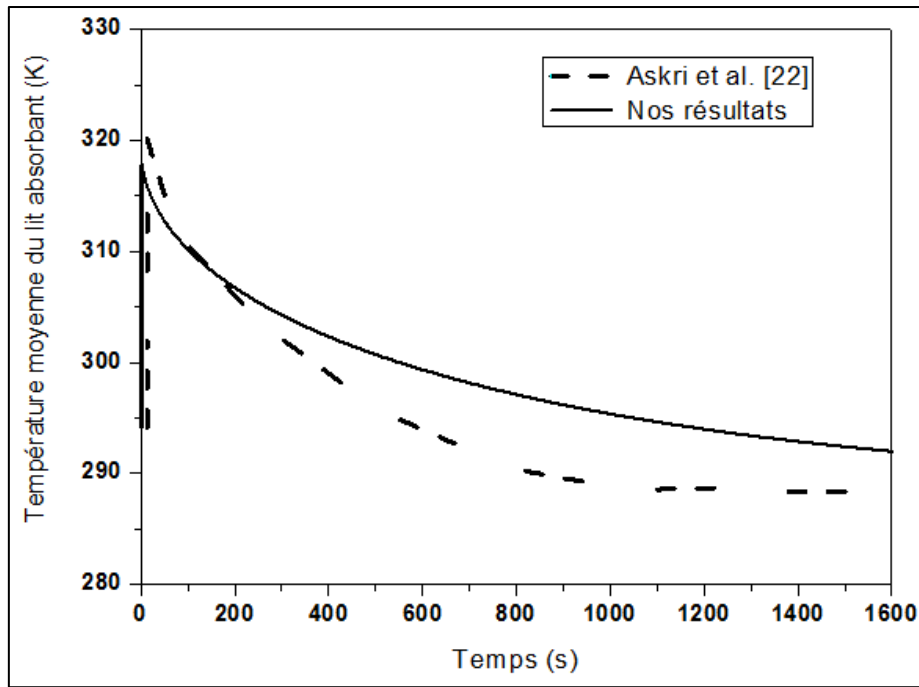




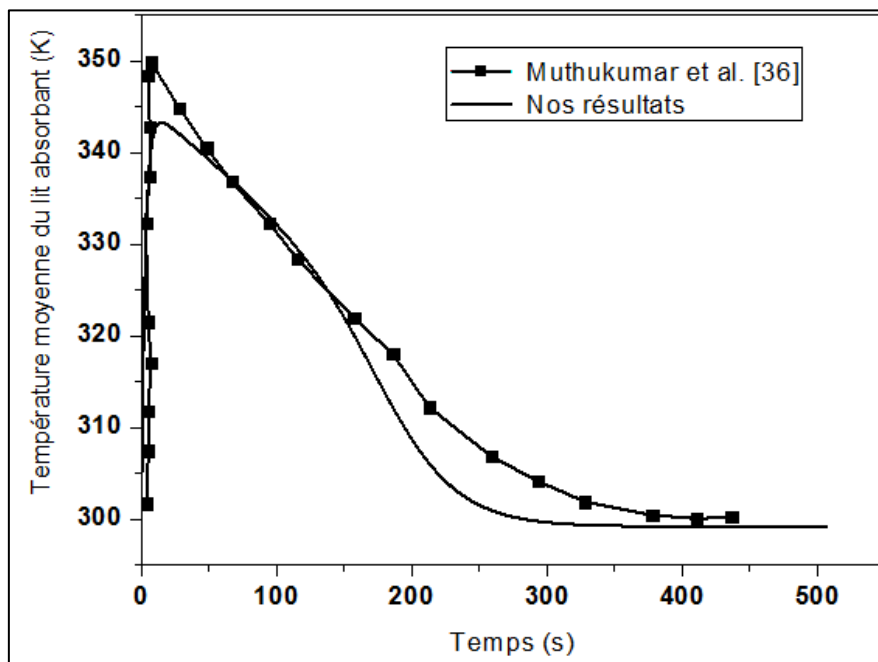
**Fig. 25** - Variation temporelle de la température moyenne du lit absorbant pour différentes valeurs de  $\Delta t$  (Paramètres adoptés [4] pour le  $MgH_2$ )

### III.3.3. Validation lors de la phase d'absorption

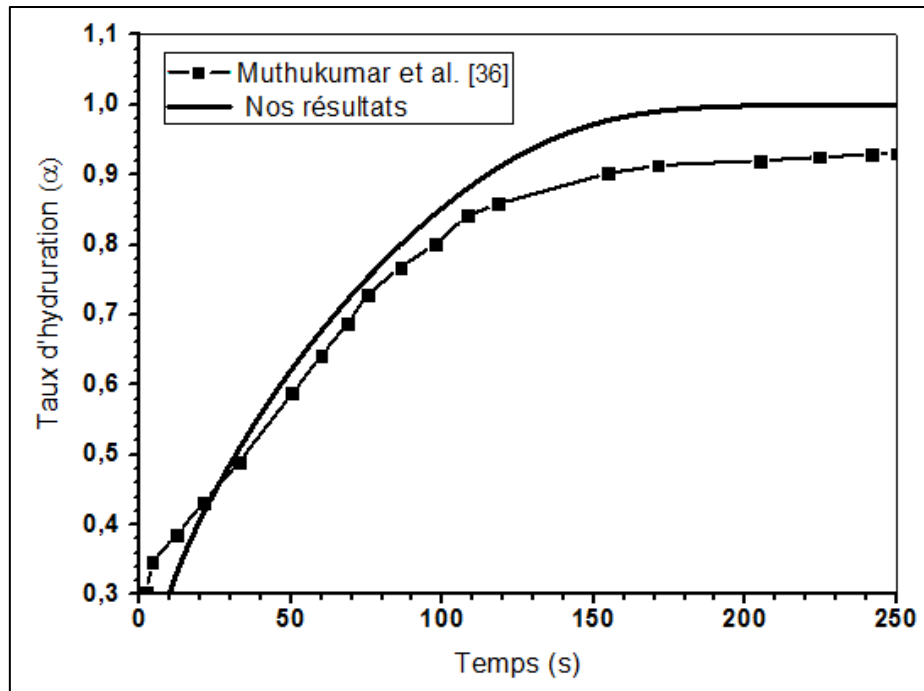
Nos résultats ont été comparés avec les données expérimentales publiées. En fait, nous avons effectué des simulations sous FLUENT et les avons confrontés à ceux disponibles dans les études similaires, telles que [22]. La figure 26 montre le profil de la température moyenne du lit d'hydrure métallique en fonction du temps écoulé de l'absorption d'hydrogène. Les figures 27 et 28 présentent la comparaison avec les profils de température moyenne et la capacité d'absorption avec la contribution de [36]. Nos résultats de calcul ont montré un bon accord avec ceux disponibles dans la littérature.



**Fig. 26** - Comparaison des profils temporels de la température moyenne d'absorption avec les travaux d'Askri et al. [22] pour  $P_{H_2} = 3$  MPa et  $\Delta t = 0,1$  s



**Fig. 27** - Comparaison des profils temporels de la température moyenne d'absorption avec les travaux de Muthukumar et al. [36] pour  $P_{H_2} = 2$  MPa et  $\Delta t = 0,1$  s

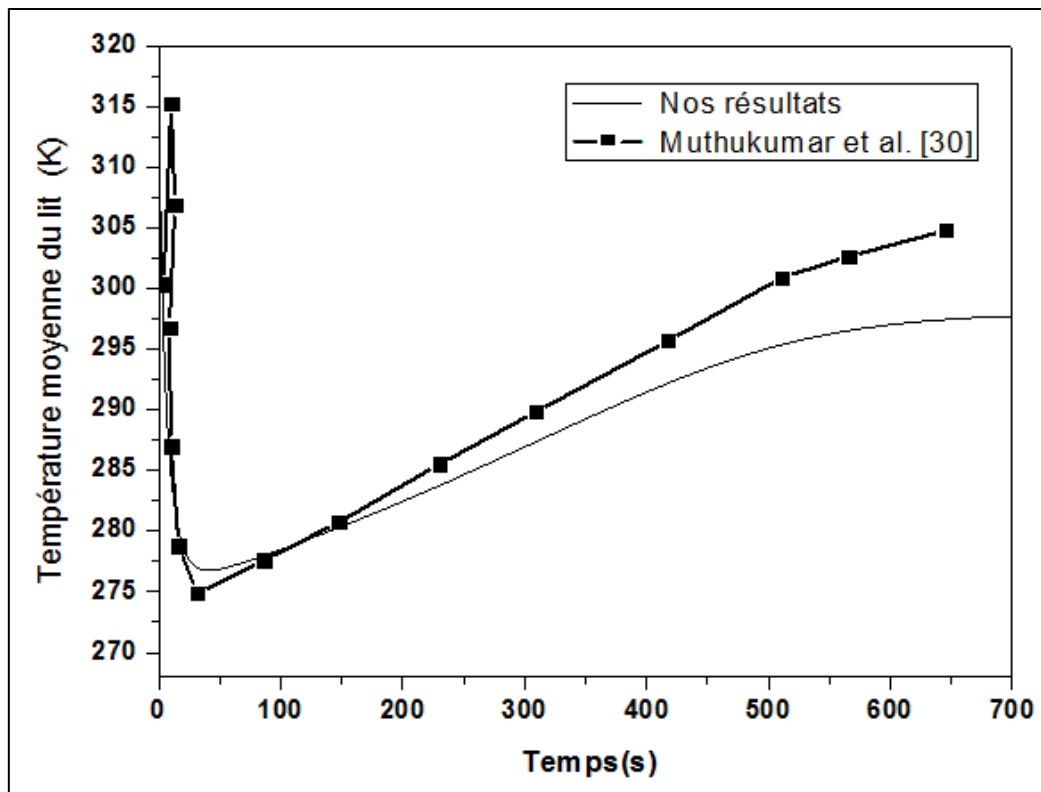


**Fig. 28** - Comparaison de la variation temporelle du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) avec les résultats de Muthukumar et al. [36]

Par conséquent, cette étude vise à modéliser le transfert de chaleur et la cinétique de la réaction au cours du chargement / déchargement de l'hydrogène dans un réservoir d'hydrure de magnésium. Le logiciel industriel Fluent a été choisi pour modéliser ce problème. Il utilise la méthode des volumes finis pour discrétiser les équations du modèle mathématique. Puis, il permet de résoudre dans le cas instationnaire les équations de masse, des quantités de mouvement et de l'énergie en prenant en considération les équations de la cinétique de réaction avec les paramètres physiques appropriés.

#### III.3.4. Validation lors de phase de désorption

Lors de la phase de désorption, nos résultats ont été comparés avec les données disponibles sur la littérature et notamment ceux de la référence [30]. La figure 29 montre le profil de la température moyenne du lit d'hydrure métallique en fonction du temps de désorption de l'hydrogène. Le matériau sur lequel nous avons confronté nos résultats est le  $MmNi_{4,6}Al_{0,4}$  avec comme hypothèses :  $P_s = 35$  bar,  $P_d = 1$  bar,  $T_f = 25^\circ\text{C}$ ,  $h = 1000$  W/m<sup>2</sup>K. Nos résultats de calcul ont montré un bon accord avec ceux disponibles dans la littérature.



**Fig. 29** - Comparaison de l'évolution temporelle de la température moyenne du lit lors de la désorption avec les résultats de Muthukumar et al. [30]

#### III.4. Conclusion

Le bon fonctionnement d'un réservoir résulte - outre des caractéristiques de stockage de l'hydrure - de la gestion des flux de gaz et de chaleur. La conductivité thermique d'un métal et de son hydrure pouvant différer de plus d'un ordre de grandeur, la modélisation et le contrôle effectif des flux thermiques dans un matériau de porosité (granulométrie) variable deviennent des opérations d'importance, compte tenu de la forte Exothermicité / Endothermicité des réactions M-H.

Afin de concevoir et confectionner un prototype de réservoir d'hydrure de magnésium il faut démontrer la faisabilité d'un tel dispositif, et de valider les résultats de sa modélisation numérique. Pour simuler le comportement d'un réservoir, il est nécessaire de connaître l'expression des cinétiques d'absorption et de désorption, en fonction de la température et de la pression appliquées. Les courbes enregistrées sur des poudres réactives suivent des lois bien connues, caractéristiques d'un mécanisme de propagation d'une réaction solide-gaz, à travers les particules du matériau poreux. Par contre, nous ne sommes pas en mesure de décrire correctement le comportement de nos poudres les plus réactives.

### Références

- [16]. P. Muthukumar, U. Madhavakrishna, A. Dewan : Parametric studies on a metal hydride based hydrogen storage device, *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4988 – 4997, (2007).
- [17]. A. Jemni, S. Ben Nasrallah: Study of two dimensional Heat and mass transfer during absorption in a metal hydrogen reactor, *In. J. of Hydrogen Energy*, vol. 20, Nr 1, pp. 43 – 52, (1995).
- [18]. Dogan, Y. Kaplan, T. N. Veziroglu : Numerical investigation of heat and mass transfer in a metal hydride bed, *Applied Mathematics and Computation*, vol. 150, pp. 169–180, (2004).
- [20]. K. Phate, M. P. Maiya, S. S. Murthy: Simulation of transient heat and mass transfer during hydrogen sorption in cylindrical metal hydride beds: *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1969 – 1981, (2007).
- [21]. M. Botzung, S. Chaudourne, O. Gillia, C. Perret, M. Latroche, A Percheron-Guegan, P. Marty: Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides, *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 98 – 104, (2008).
- [22]. F. Askri, M. Ben Salah, A. Jemni, S. Ben Nasrallah : Heat and mass transfer studies on metal-hydrogen reactor filled with  $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ , *In. J. of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 6705 – 6711,( 2009).
- [23]. F. Ye, J. Xiao, B. Hu, P. Bénard, R. Chahine: Implementation for model of adsorptive hydrogen storage using UDF in fluent, *Physics Procedia*, vol. 24, pp. 793 – 800, (2012).
- [24]. C.A. Chung, Ci-Siang Lin : Prediction of hydrogen desorption performance of  $Mg_2Ni$  hydride reactors, *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 9409 – 9423, (2009).
- [25]. 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).
- [26]. A. Chaise, P. Marty, P. de Rango, D. Fruchart : A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during hydrogen absorption in a hydride reactor, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, vol. 52 , pp. 4564-4572, (2009).
- [27]. H. Ben Mâad, F. Askri, S. Ben Nasrallah : Numerical investigation of heat and mass transfer during the desorption process of an  $Mg_2Ni-H_2$  reactor, *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 4597 - 4610, (2013)

- [28]. H. Dhaoua, S. Mellouli, F. Askri, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, Experimental and numerical study of discharge process of metal–hydrogen tank, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1922 – 1927, (2007).
- [29]. C.A. Chung, C-S. Lin: Prediction of hydrogen desorption performance of Mg<sub>2</sub>Ni hydride reactors, *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 9409 – 9423, (2009).
- [30]. P. Muthukumar, S. V. Raman: Study of heat and mass transfer in MmNi<sub>4.6</sub>Al<sub>0.4</sub> during desorption of hydrogen, *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 5, pp. 10811 – 10818, (2010)
- [31]. M. Visaria, I. Mudawar : Experimental investigation and theoretical modeling of dehydriding process in high-pressure metal hydride hydrogen storage systems, *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 5735-5749, (2012)
- [32]. G. Hermosilla-Lara, Stockage de l'hydrogène par absorption sur charbon actif : Etude des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant, Thèse de Doctorat - (Février 2007).
- [33]. R. Chahine, P. Bénard, E. Dundar, S. Ubaid , J. Xiao : Hydrogen Absorption Storage Systems From Molecular Design to System Design , WHEC 2012, June 3-7, Toronto, Canada
- [34]. Patankar, S.V.: Numerical heat transfer and fluid flow, Hemisphere, Washington. DC, (1980)
- [35]. S. Bories, M. Prat : Transferts de chaleur dans les milieux poreux, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique, B 8 250 – 1.
- [36]. P. Muthukumar, S. V Ramana : Numerical simulation of coupled heat and mass transfer in metal hydride-based hydrogen storage reactor, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 472, pp. 466 – 472, (2009).

# CHAPITRE IV

---

Résultats

&

Discussion

---

## IV.1 Résultats et Discussion

Ce travail vise à modéliser les échanges de chaleur et de masse au cours du chargement et déchargement de l'hydrogène dans un réservoir d'hydrure de magnésium. Ce genre de réactions étant fortement Exo/Endothermiques, le temps nécessaire pour atteindre la phase d'une absorption complète peut s'avérer très long et dépend fortement de l'efficacité des échanges thermiques permettant de refroidir la poudre de magnésium.

Au début de la réaction de l'absorption, les molécules de l'hydrogène se séparent en deux atomes qui vont s'insérer entre les atomes métalliques. Une réorganisation de la matière s'opère alors pour former un nouveau composé appelé *Un Hydrure Métallique (HM)* ou l'hydrure de magnésium (dans notre cas). Au cours de l'absorption la chaleur doit être évacuée à l'extérieur du réservoir, tandis qu'au contraire, un apport de chaleur est nécessaire lors de la désorption.

La conception d'un réservoir industriel débute par l'optimisation de sa géométrie au moyen d'une simulation numérique. Une géométrie optimale nécessite d'avoir recours à un modèle d'abord bidimensionnel, puis tridimensionnel. La stratégie de calcul doit donc inclure le développement d'un outil performant, tant pour la définition du maillage, que pour le traitement ultérieur des résultats.

Pour cette raison, le logiciel FLUENT a été retenu pour modéliser ce problème. Ce code de calcul utilise la technique des volumes finis. Il résout, en instationnaire, les équations de quantité de mouvement et d'énergie. Dans notre travail, il inclut également la consommation (ou la création) d'hydrogène, avec une cinétique qui peut être définie en fonction de différents paramètres physiques.

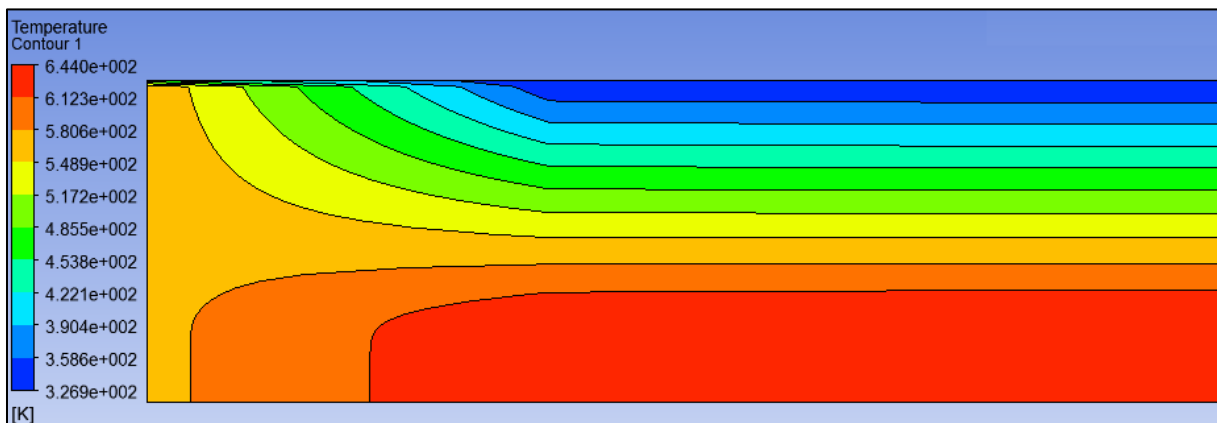
### IV.1.1. Lors de l'absorption

#### ➤ Lors de l'absorption bidimensionnelle (2D)

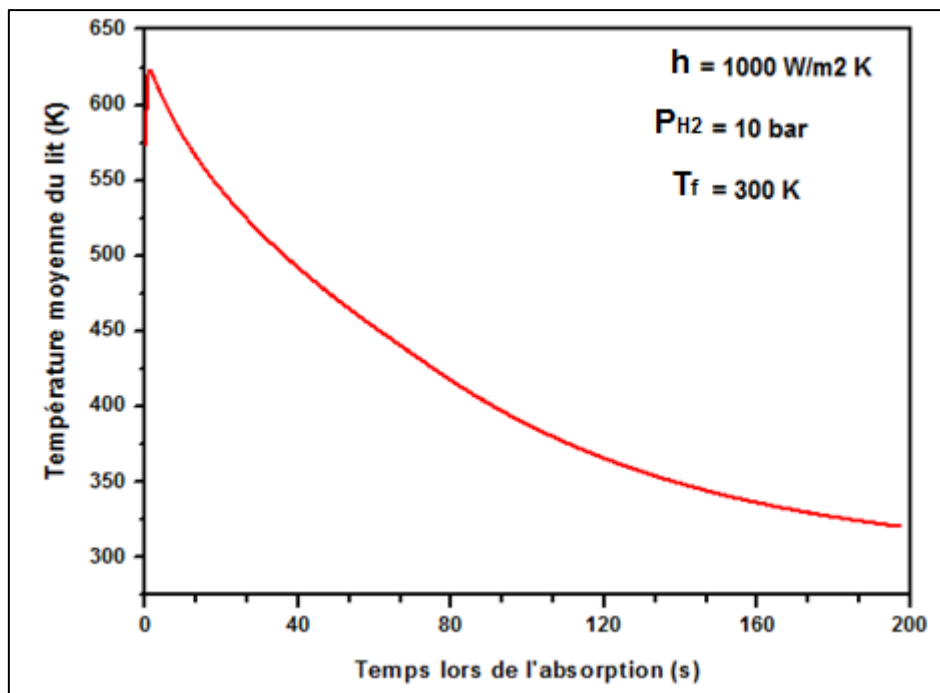
Les simulations ont été effectuées sous Windows avec un microprocesseur Intel Core i5. Ces calculs ont été exécutés sur le maillage correspondant à 22 400 nœuds. Un pas de temps  $\Delta t = 0.01$  s a donc été adopté pour toutes les simulations numériques et ce, afin d'optimiser le temps de calcul et le critère de convergence.



Au terme de nos calculs, nous avons constaté une stratification des contours des isothermes au commencement de chaque réaction d'absorption. De plus, d'importants gradients de température ont été enregistrés. Ces gradients thermiques sont axiaux. La température maximale est atteinte au centre du réservoir (fig.30). Par ailleurs, au terme des sept premières secondes de chargement, la température augmente sensiblement à l'intérieur du réservoir et atteint la température maximale de 644 K par rapport à la température initiale de 573 K. Puis, entame une baisse progressive au fur et à mesure que le temps passe et se stabilise vers la température de refroidissement, soit aux environs de 300 K (fig. 31).

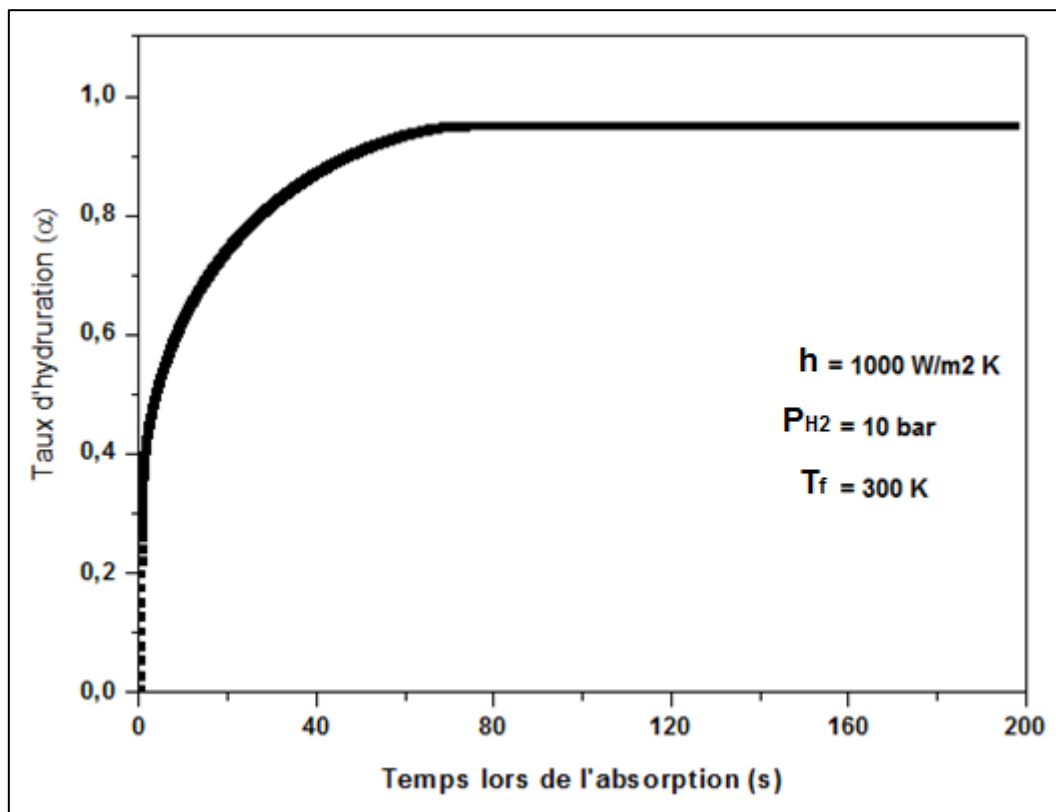


**Fig. 30** - Contours de la température du lit absorbant à  $t = 52$  s



**Fig. 31** - Profil de la température moyenne d'absorption durant 200 s avec  $\Delta t = 0,01$  s et à une pression de d'alimentation  $P_{H_2} = 1$  MPa

La figure 32 montre le profil du taux d'hydruration en fonction du temps de réaction. En effet, durant les sept premières secondes de l'hydruration, la capacité de stockage du matériau augmente très rapidement. Au-delà et au fur et à mesure que le temps passe, elle baisse progressivement jusqu'à saturation du matériau hôte (poudre de magnésium) et l'occupation par les atomes de l'hydrogène de toutes les interstices disponibles. Le temps alloué jusqu'à commencement de la saturation du métal est de près de 70 secondes. Pour permettre la poursuite de la réaction, le refroidissement de parois du réservoir d'avère nécessaire.



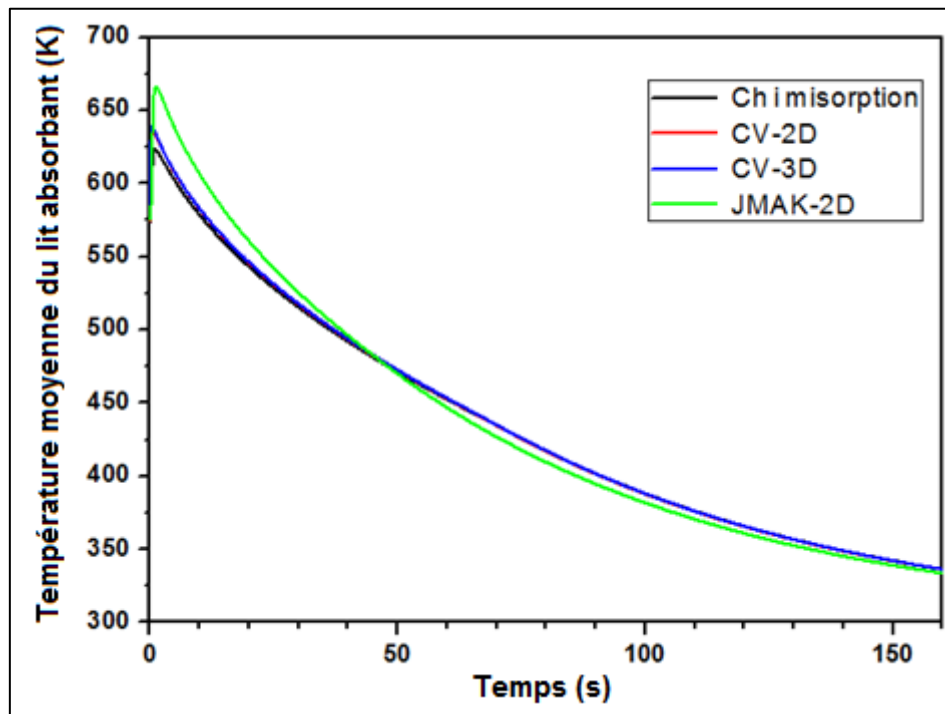
**Fig. 32** - Variation du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) en fonction du temps écoulé

#### IV.1.2. Effet de la variation du modèle de cinétique de réaction

En faisant varier le modèle de la cinétique de réaction dans notre UDF, nous avons eu les résultats ci-dessous :

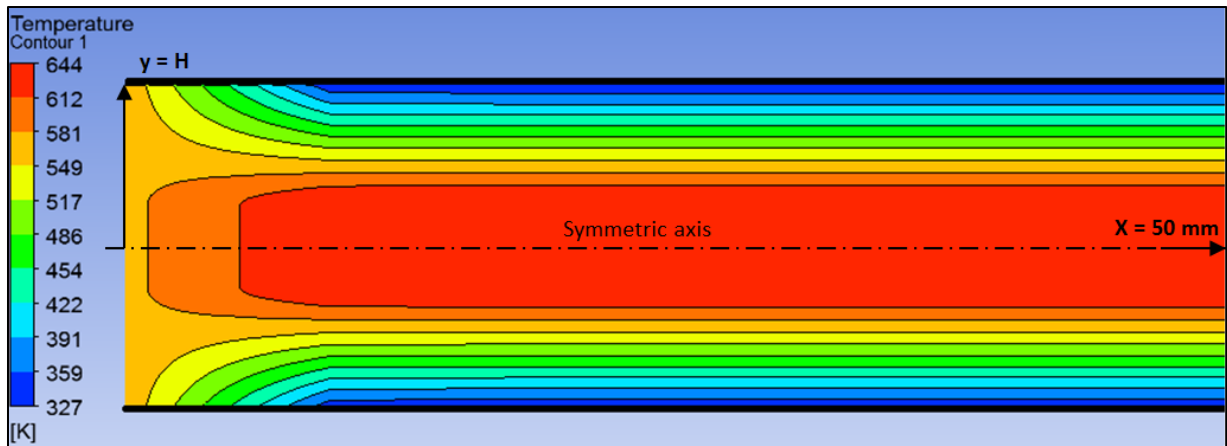
A l'issue de ces calculs, nous avons observé (fig. 33) que le phénomène d'absorption de l'hydrogène, qui commence avec le réservoir déchargé préchauffé à partir de 573 K sous une pression d'alimentation de 10 bar, entraîne une augmentation de la température de l'hydrure de métal pendant les dix premières secondes de chargement atteignant des températures

maximales allant de 625 K à 670 K en fonction du modèle cinétique de la réaction utilisée. Cette augmentation rapide de la température pendant le chargement est due aux réactions exothermiques obtenues lors du processus de compression d'hydrogène à l'intérieur du réservoir d'hydrures métalliques. Après les premières dix secondes d'introduction de l'hydrogène, le phénomène d'absorption ralentit progressivement et les températures mesurées tendent vers la température de refroidissement du réservoir, à savoir : 298 K et ce, quel que soit l'équation de la cinétique de réaction utilisée. Enfin, il est à noter que les courbes (Chimisorption et CV-2D) sont superposées



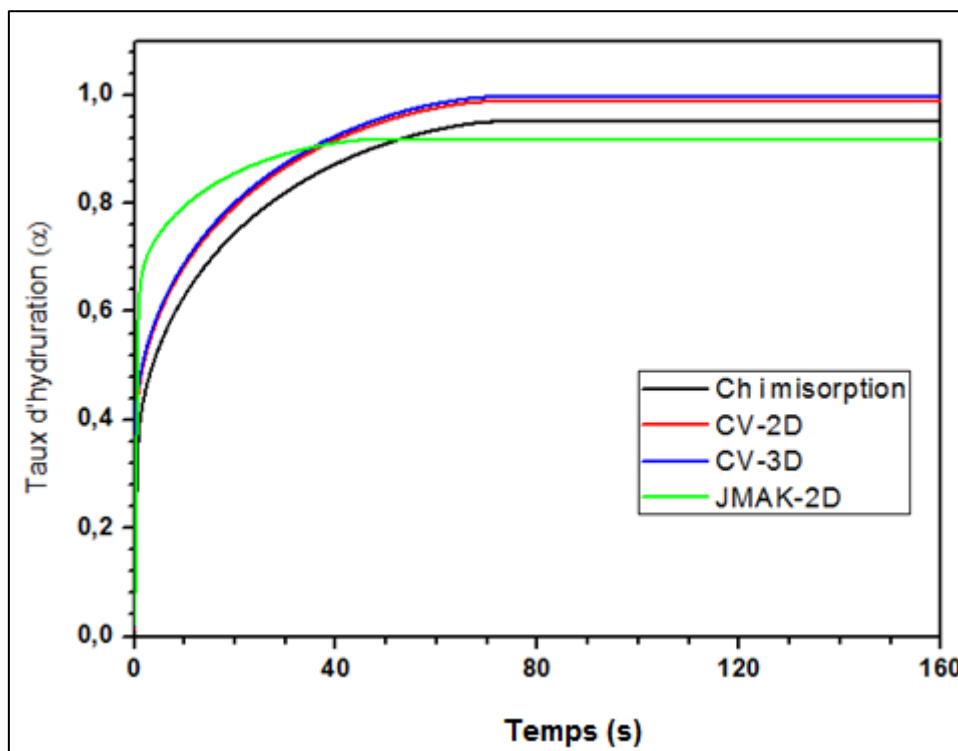
**Fig. 33** - Profils temporels de la température moyenne d'absorption avec les différentes équations de la cinétique de réaction avec :  
 $\Delta t = 0,01$  s et à une pression d'alimentation  $P_{H_2} = 1$  MPa

La figure 34 montre les contours isothermes, ces résultats ont montré peu de différences entre les contours de température enregistrées lors du changement de modèles cinétiques de réaction. Les contours de températures sont de type stratifiées lorsque  $x = 50$  mm et  $t = 52$  s en utilisant la méthode de réaction cinétique de JMAK. De plus, d'importants gradients de température ont été enregistrés entre la surface du réservoir et de son centre. Ces gradients thermiques sont axiaux et radiaux. La température atteint une valeur maximale au centre de la cuve, et est plus faible dans la zone proche de la paroi.



**Fig. 34** - Contours de la température du lit absorbant quand  $t = 52$  s et à  $x = 50$  mm avec la méthode JMAK (La ligne horizontale est l'axe de symétrie de la géométrie)

La figure 35 montre les profils du taux d'hydruration avec différentes équations cinétiques de réaction. En effet, la capacité d'absorption de l'hydrogène augmente progressivement pendant les 73 premières secondes. Ensuite, elle devient constante après l'atteinte de sa valeur maximale.



**Fig. 35** - Les courbes du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à une pression d'alimentation  $P_{H_2} = 1$  MPa avec les différentes méthodes

Enfin, étant donné que le procédé majoritairement utilisé dans des études comparatives avec des données expérimentales est le JMAK, les résultats obtenus par nos soins montrent que le CV-2D est la méthode la plus adaptée dans le cas bidimensionnel et ce, par rapport aux autres modèles. Parce que les résultats qu'elle donne sont plus proches des résultats expérimentaux que ceux des autres modèles cinétiques.

### ➤ Résultats de la phase d'absorption 3D

Les calculs ont été effectués sous Windows avec un processeur Intel Core i5. Les simulations ont été exécutées sur plusieurs maillages. Le maillage correspondant à près de 83000 nœuds et un pas de temps  $\Delta t = 0.1$  s a donc été adopté pour toutes les simulations numériques, afin d'optimiser le temps de calcul et le critère de convergence.

La figure 36 montre la courbe l'évolution de la température moyenne de l'hydrure de magnésium en fonction du temps d'absorption de l'hydrogène. En effet, durant les premières huit secondes, on enregistre une élévation depuis la température initiale de la poudre, à savoir 573 K, vers une température maximale de 618 K. Puis, la température empreinte une baisse progressive en se stabilisant à la température de refroidissement du réservoir (300 K) au bout de 45 minutes.

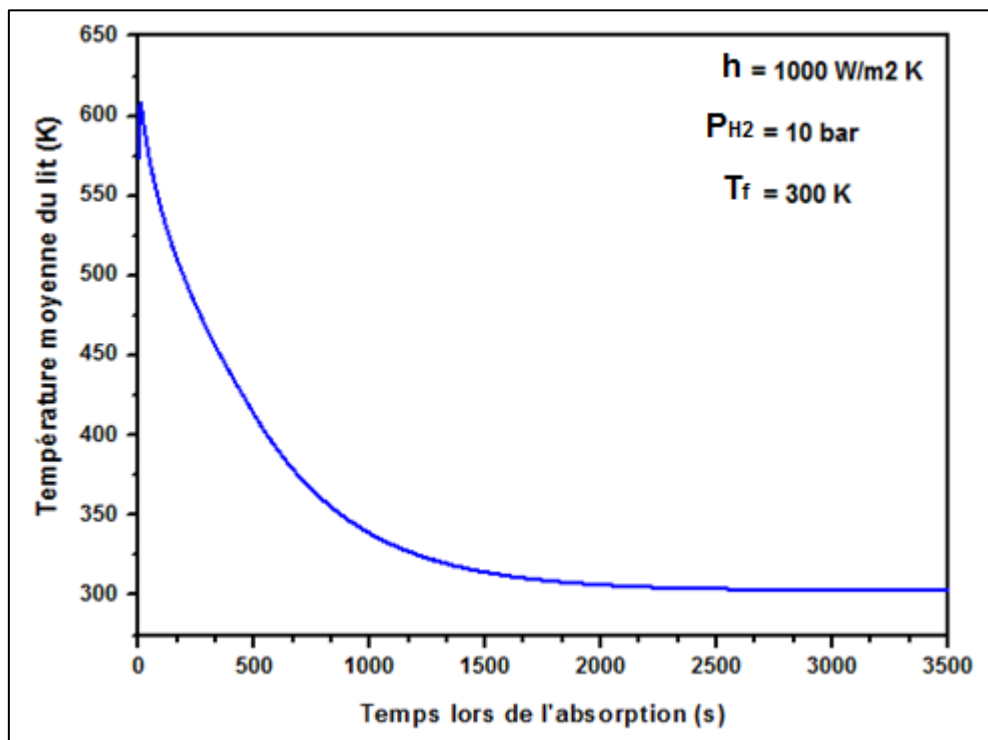
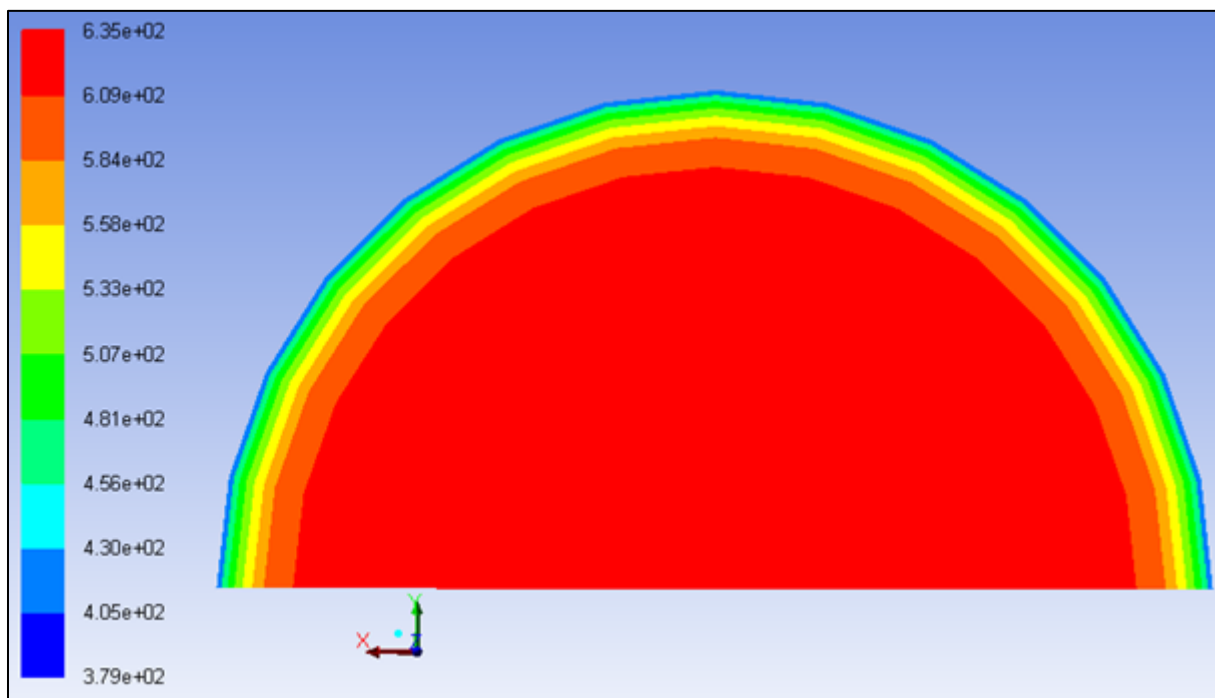


Fig. 36 - Profil de la température moyenne du lit absorbant en fonction du temps

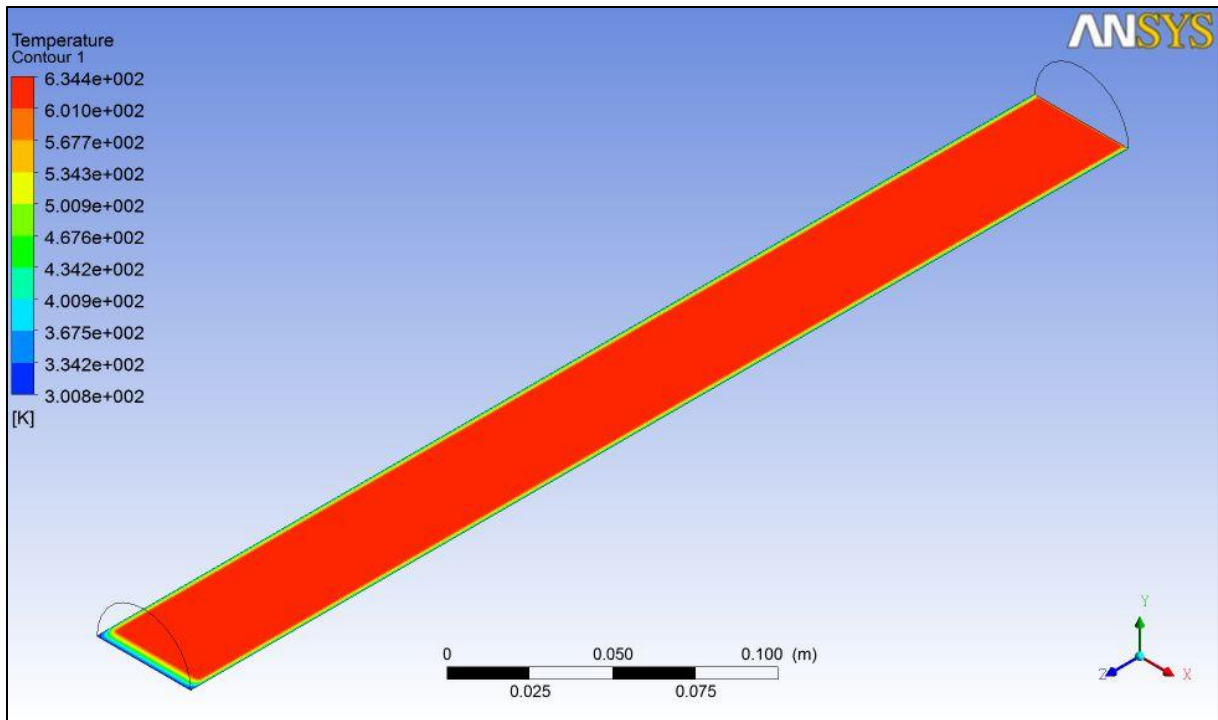
Les figures 37 et 38 montrent les gradients axiaux et radiaux (transversaux et longitudinaux) de température du lit durant les huit premières secondes de l'absorption. Ces isothermes deviennent de plus en plus espacées et irrégulières en fonction du temps écoulé. En effet, sur ces figures, la température statique maximale atteinte du lit absorbant avoisine les 635 K à seulement 7,3 s du début de l'absorption avec une pression initiale de l'hydrogène égale à 10 MPa.

Les figures 39 à 42 montrent l'aspect des isothermes à différents moments de l'hydruration et ce, dans deux plans différents, soit : XY et ZX. Les contours isothermiques dont les gradients de température sont notamment radiaux. La chaleur générée par la réaction quant à elle, est concentrée au centre du réservoir.

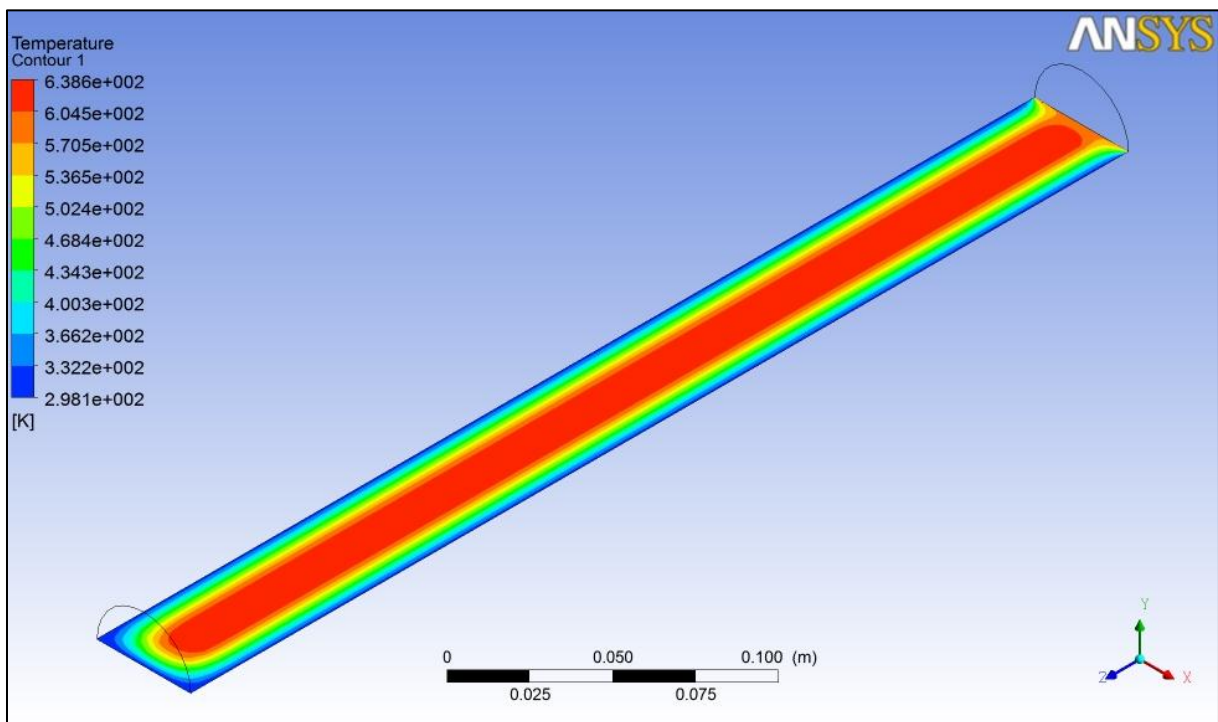
Aux alentours de 300 secondes depuis le commencement de la réaction (Fig. 43), la température à l'intérieur du réservoir devient plus homogène et tend vers la valeur de température de refroidissement  $T_f$ .



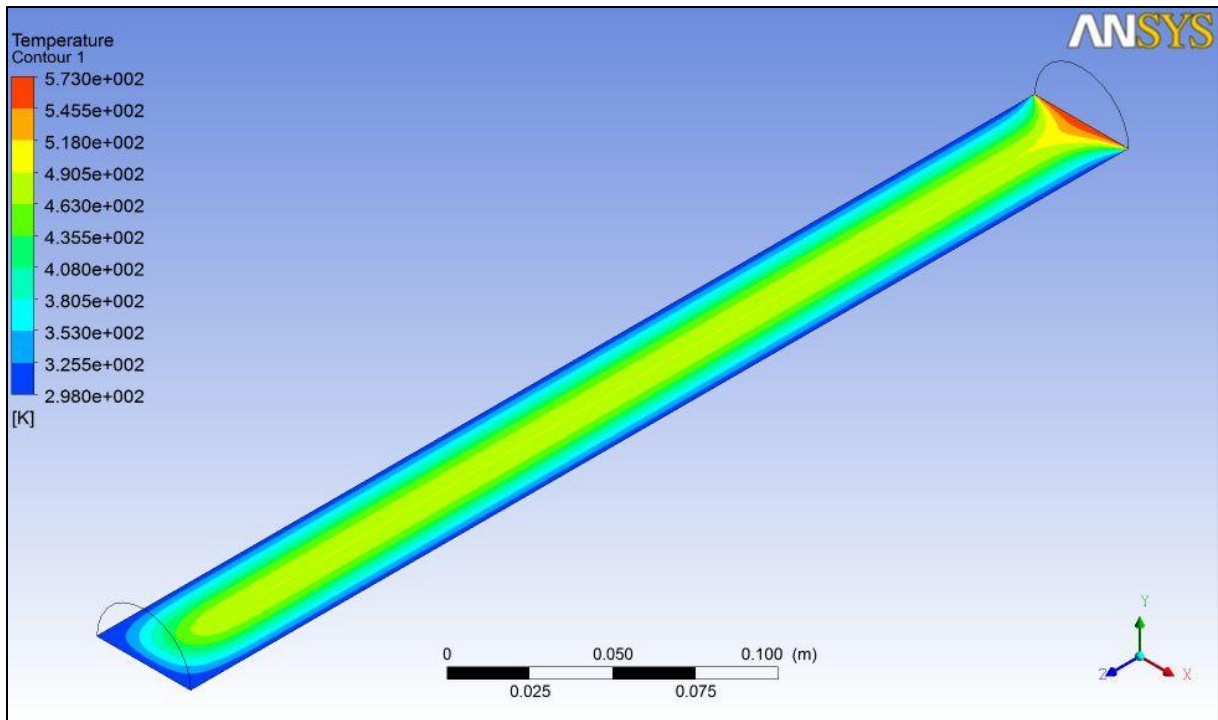
**Fig. 37** - Contours de la température statique du lit à 7,3 secondes et à  $z = 0$  mm  
(Coupe longitudinale sur plan XY)



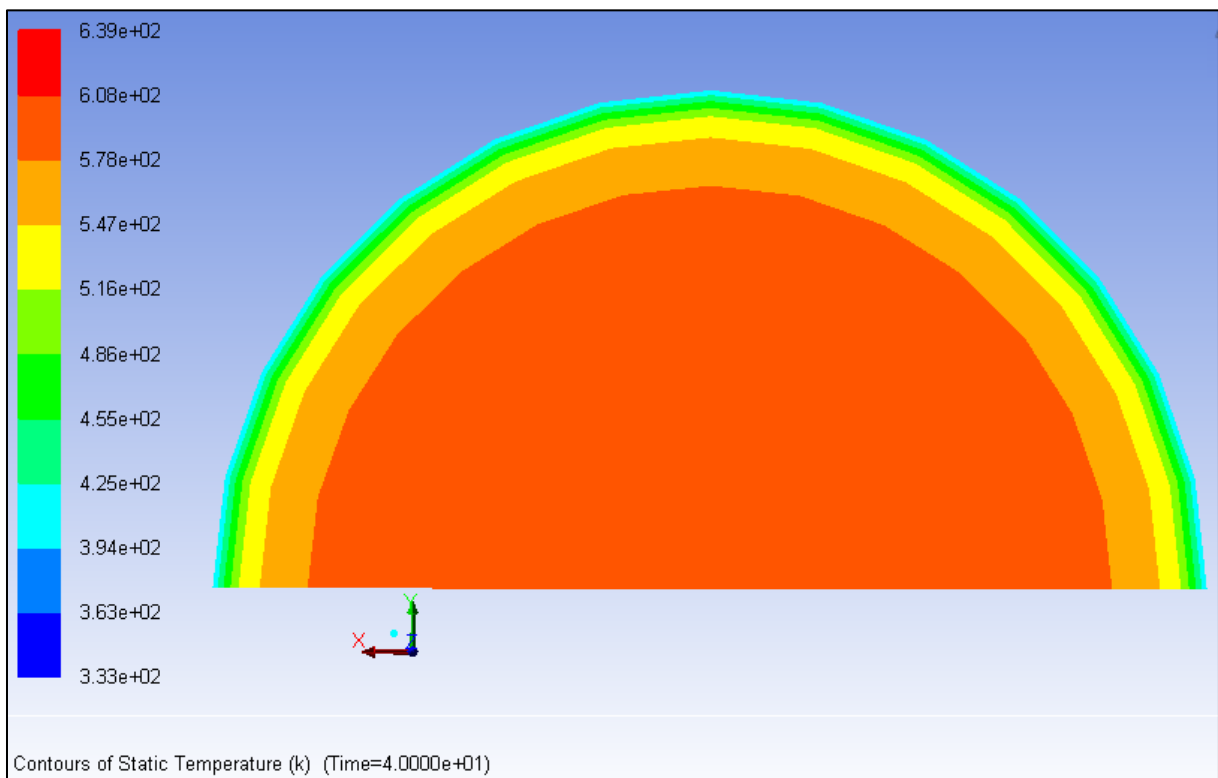
**Fig. 38** - Contours de la température lors de l'absorption sur l'axe de symétrie à 7,3 secondes



**Fig. 39** - Contours de la température lors de l'absorption sur l'axe de symétrie à 300 s (plan ZX)

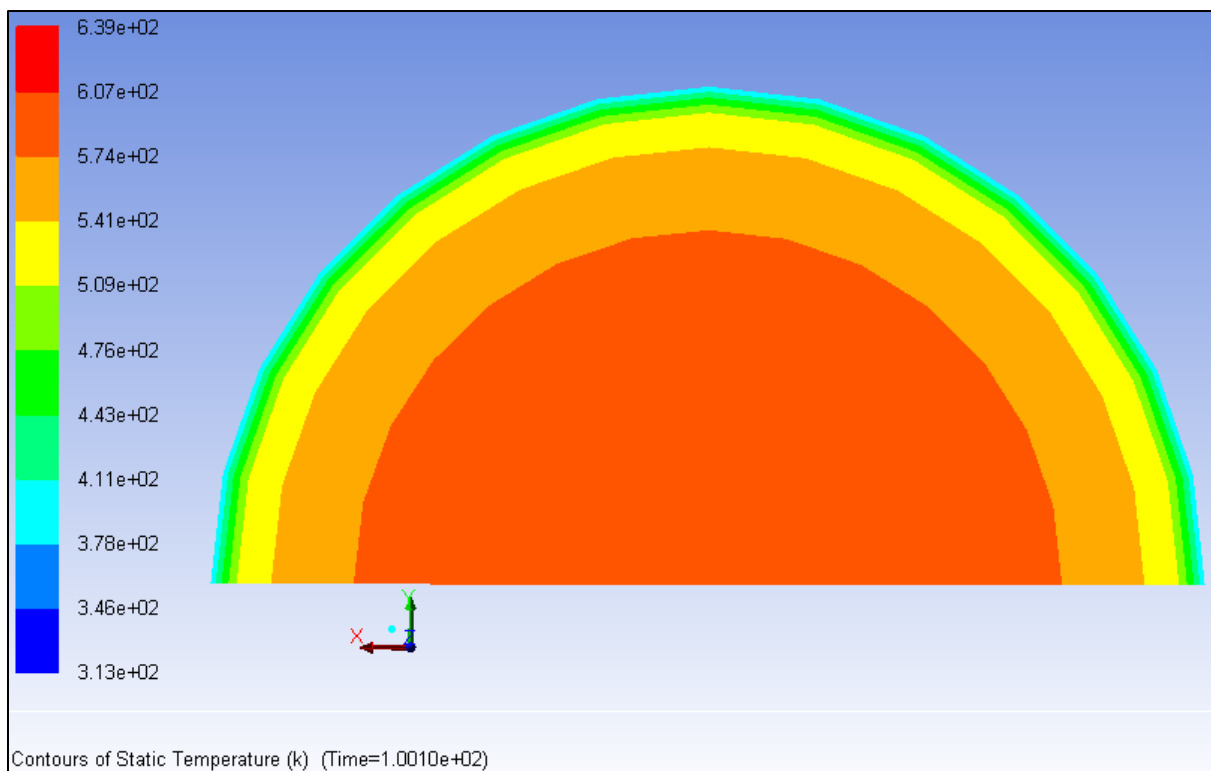


**Fig. 40** - Contours de la température lors de l'absorption sur l'axe de symétrie à 636 s  
(plan ZX)

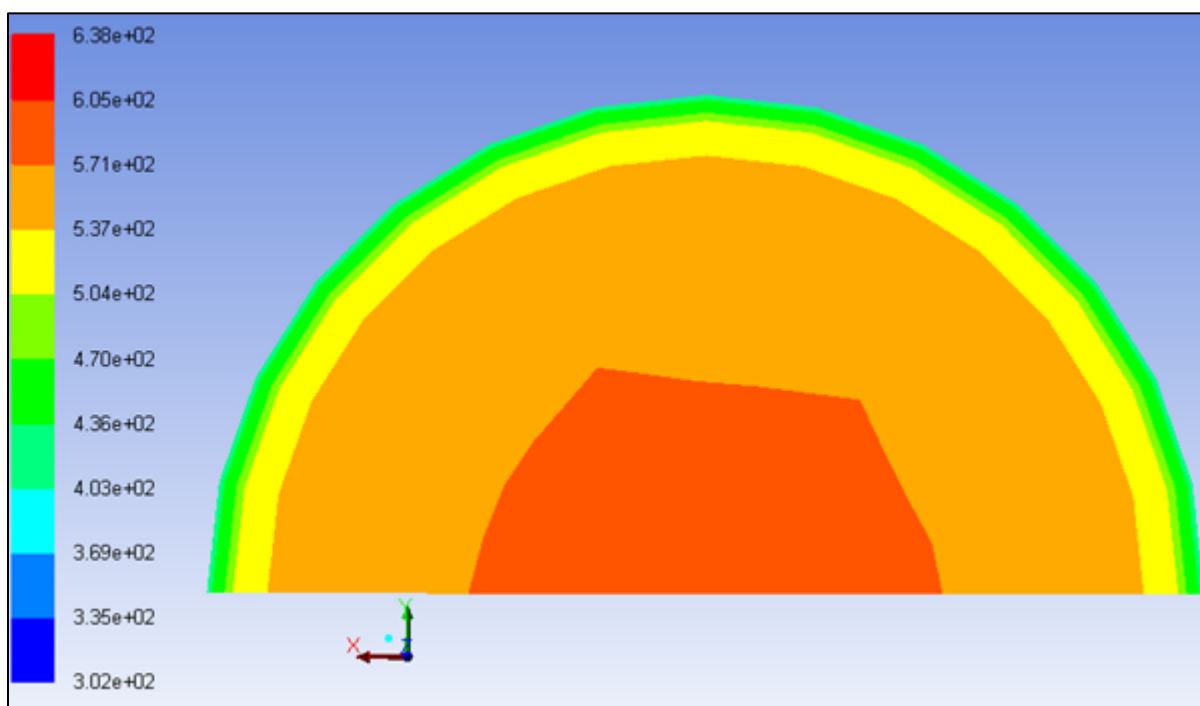


**Fig. 41** - Contours de la température statique du lit à 40 secondes et à  $z = 0$  mm



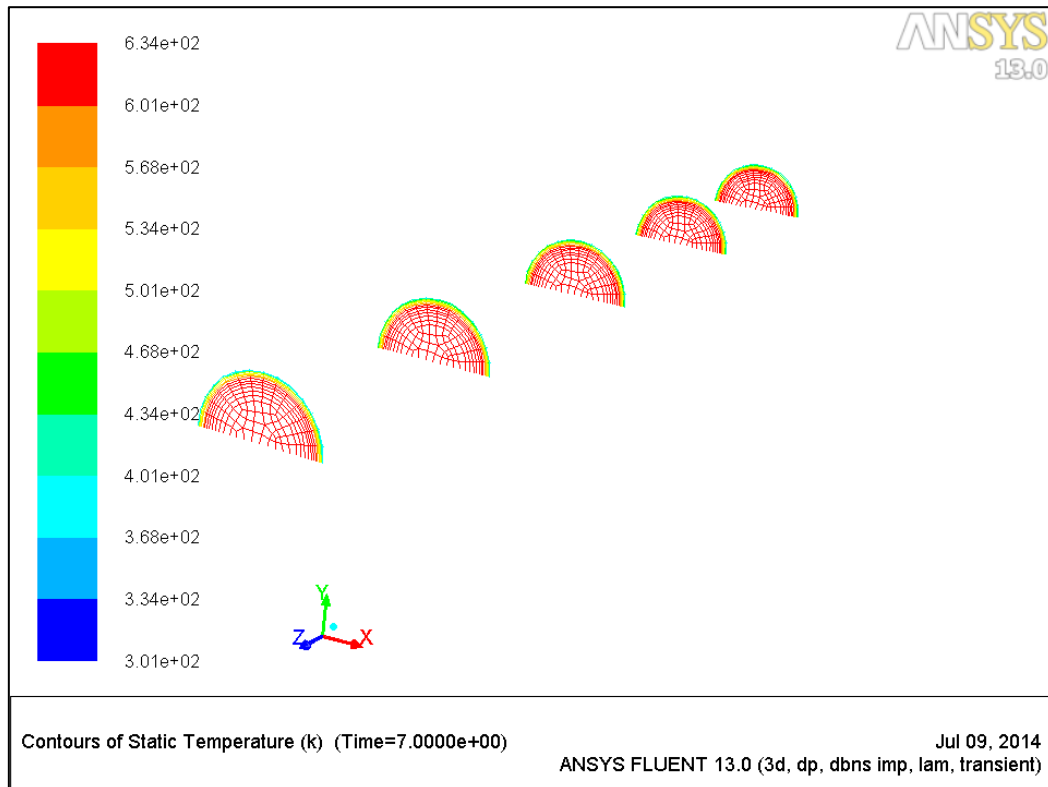


**Fig. 42** - Contours de la température statique du lit à 100 secondes et à  $z = 0$  mm

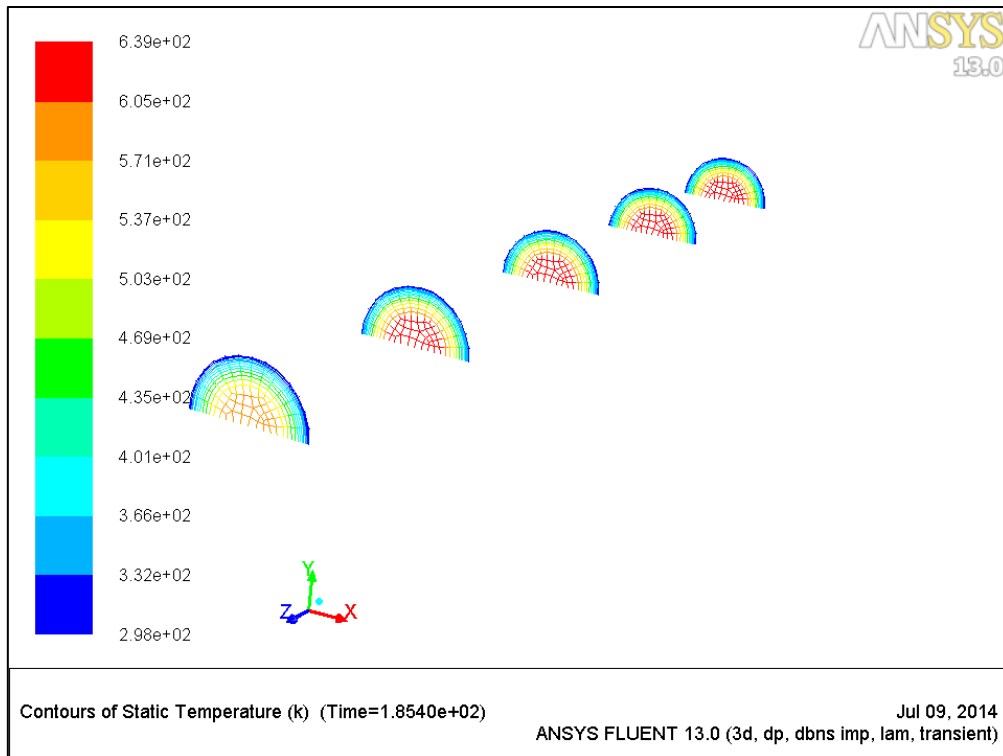


**Fig. 43** - Contours de la température statique du lit à 300 secondes et à  $z = 0$  mm

Les résultats mentionnés sur les figures 44 et 45 décrivent la variation des contours de température à différents moments (7 s et 185 s) de l'hydruration à travers des coupes longitudinales sur l'axe (Z). Ces figures nous renseignent sur le fait qu'au fur et à mesure que le temps passe la différence entre les contours de température devient de plus en plus importante quand la valeur de (z) varie tel que :  $z = 0,01$  m ;  $z = 0,1$  m ;  $z = 0,2$  m ;  $z = 0,3$  m ;  $z = 0,39$  m.



**Fig. 44** - Distribution de la température statique dans la surface (XY) en fonction de la distance (Z) à 7 secondes du début de la réaction

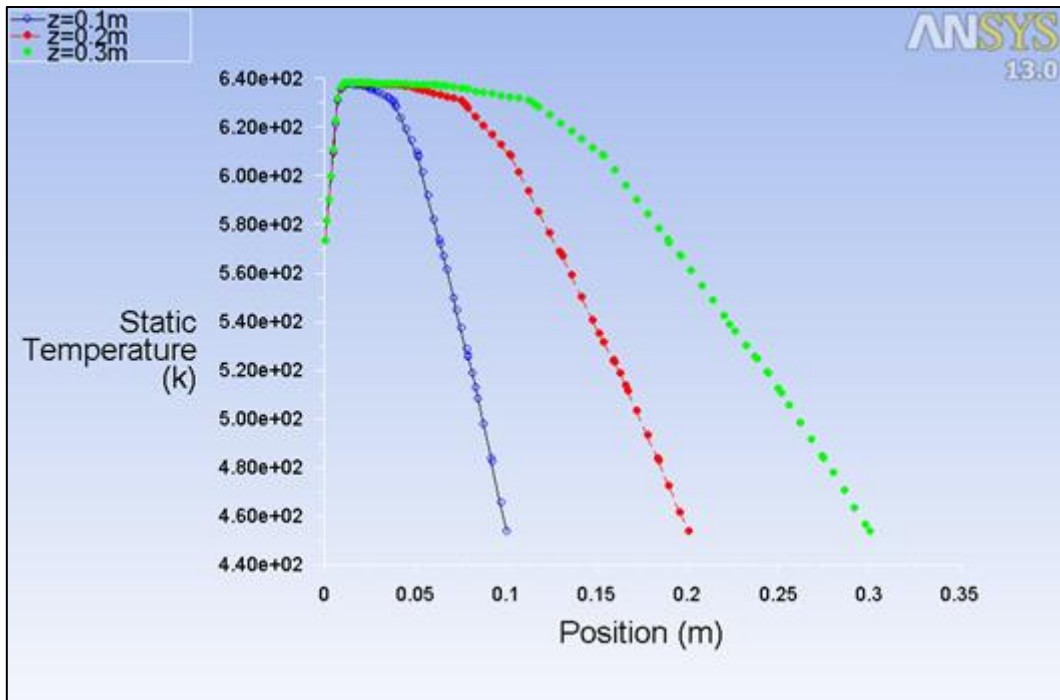


**Fig. 45** - Distribution de la température statique dans la surface (XY) en fonction de la distance (Z) à 185,4 secondes du début de la réaction

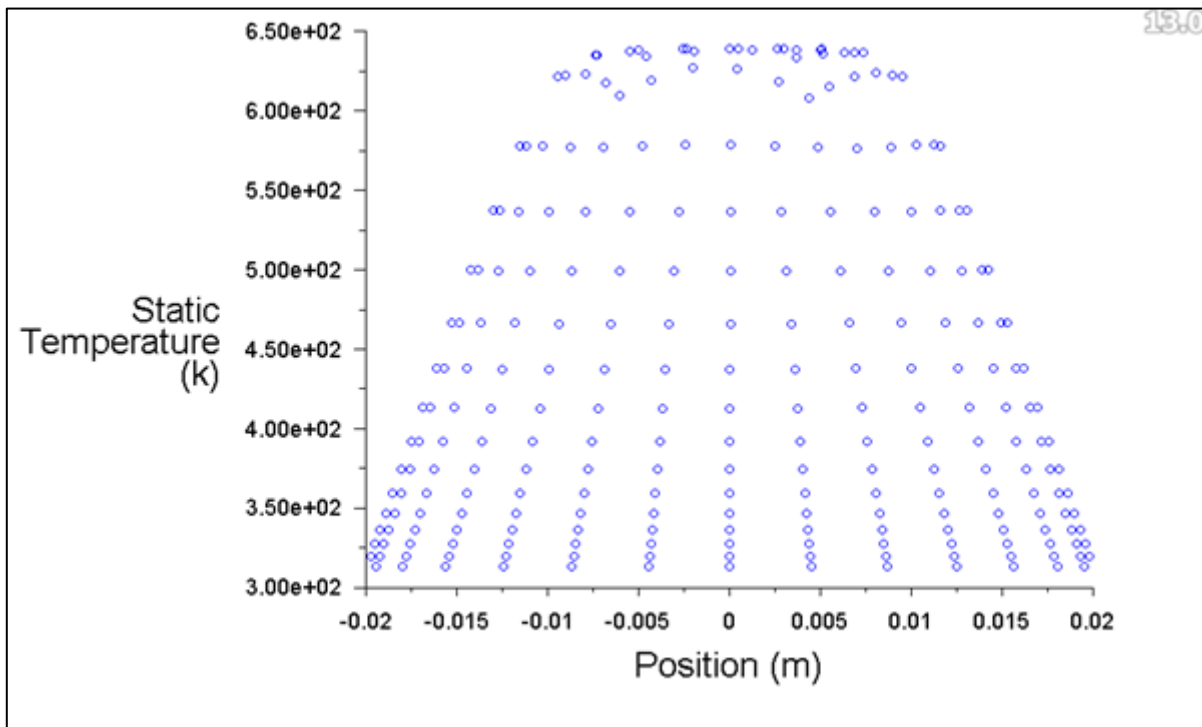
Les figures 46 à 48 montrent les courbes de la variation temporelle de la température en fonction des différentes valeurs spatiales. La figure 46 montre qu'aux alentours de 300 secondes du commencement de la réaction, la température adopte une augmentation avoisinant les 640 K quelle que soit la valeur de Z. Puis, se stabilise à une température quasi constante. Enfin, elle entame une baisse progressive selon la dimension (z). La température baisse plus rapidement, près de l'entrée par rapport au reste du réservoir.

La figure 46 montre qu'à 200 secondes du commencement de la réaction, l'évolution de la température quand  $z = 0,2$  m sur l'axe (X) adopte la forme parabolique atteignant la température maximale de 644 K au centre du réservoir.

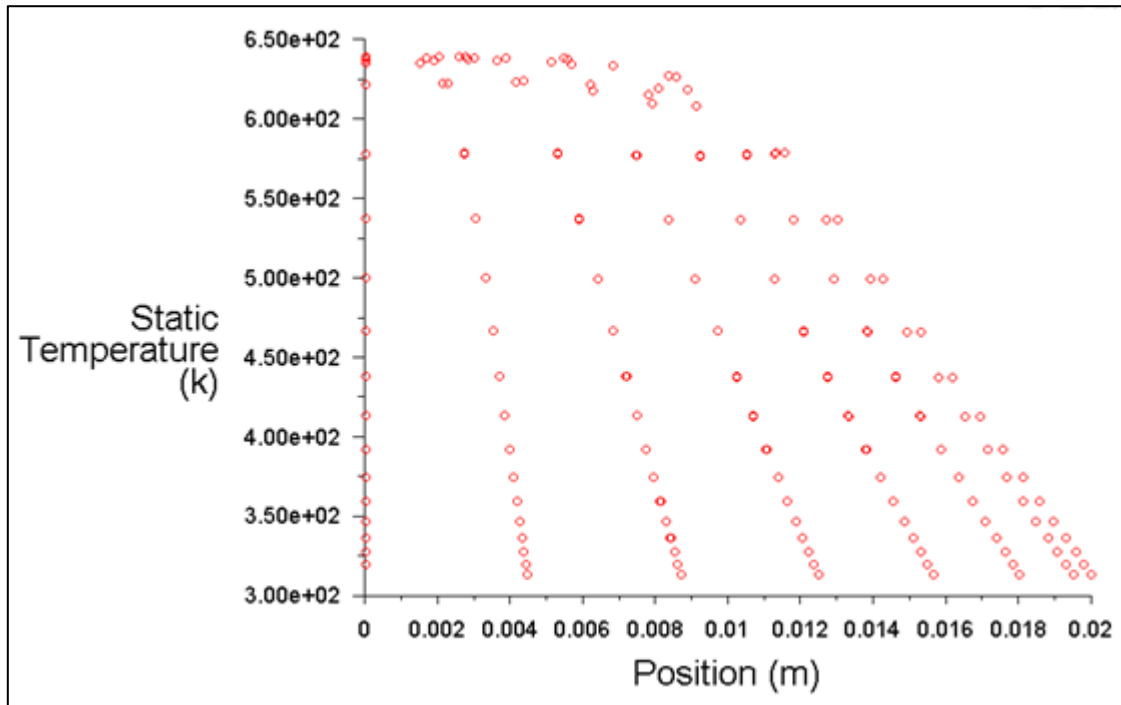
La figure 47 montre qu'aux environs de 200 secondes du commencement de la réaction, l'évolution de la température quand  $z = 0,2$  m sur le plan (XY) est descendante plus rapidement au centre de la surface (XY) qu'à ses extrémités.



**Fig. 46** - Variation du profil de la température statique du lit absorbant en fonction de Z à 300 s avec :  $z = 0,1\text{ m}$  ;  $z = 0,2\text{ m}$  ;  $z = 0,3\text{ m}$

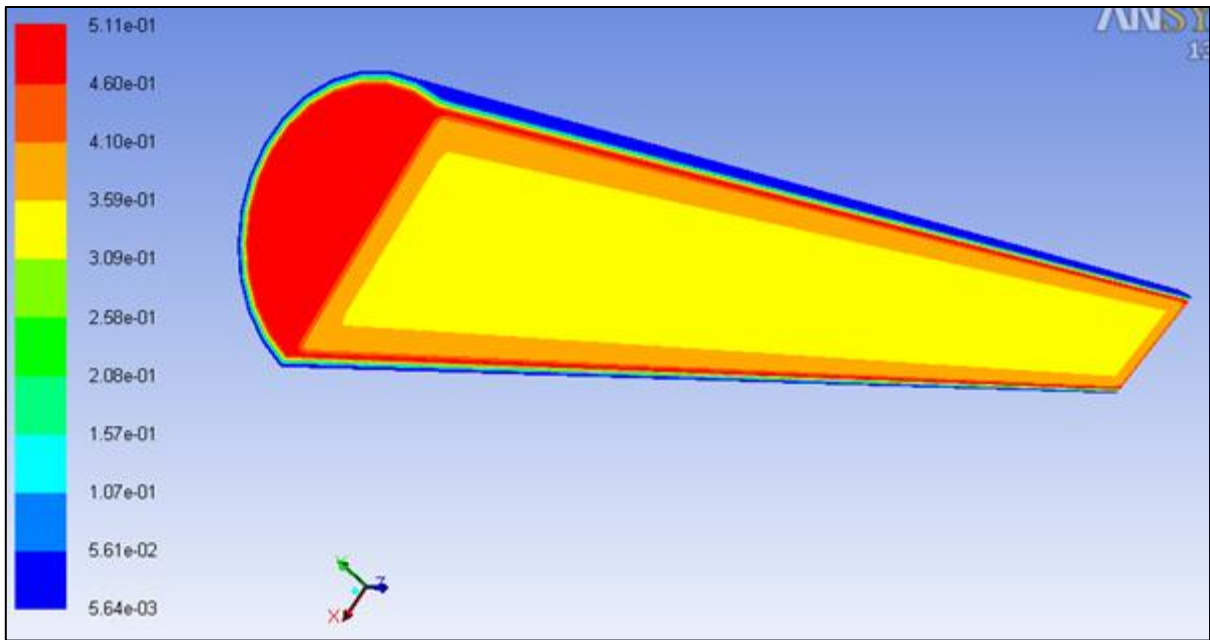


**Fig. 47** - Variation du profil de la température statique du lit absorbant à 200 s avec à  $z = 0,2\text{ m}$  en fonction de (X)

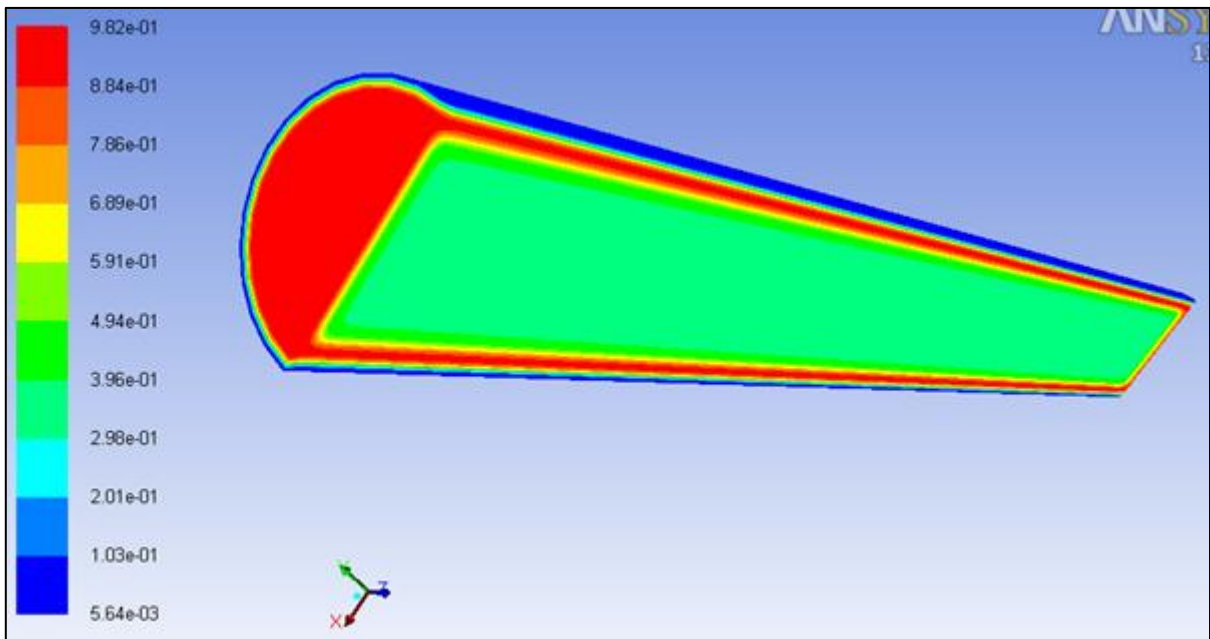


**Fig. 48** - Variation du profil de la température statique du lit absorbant à 200 s avec à  $z = 0,2$  m en fonction de X et Y

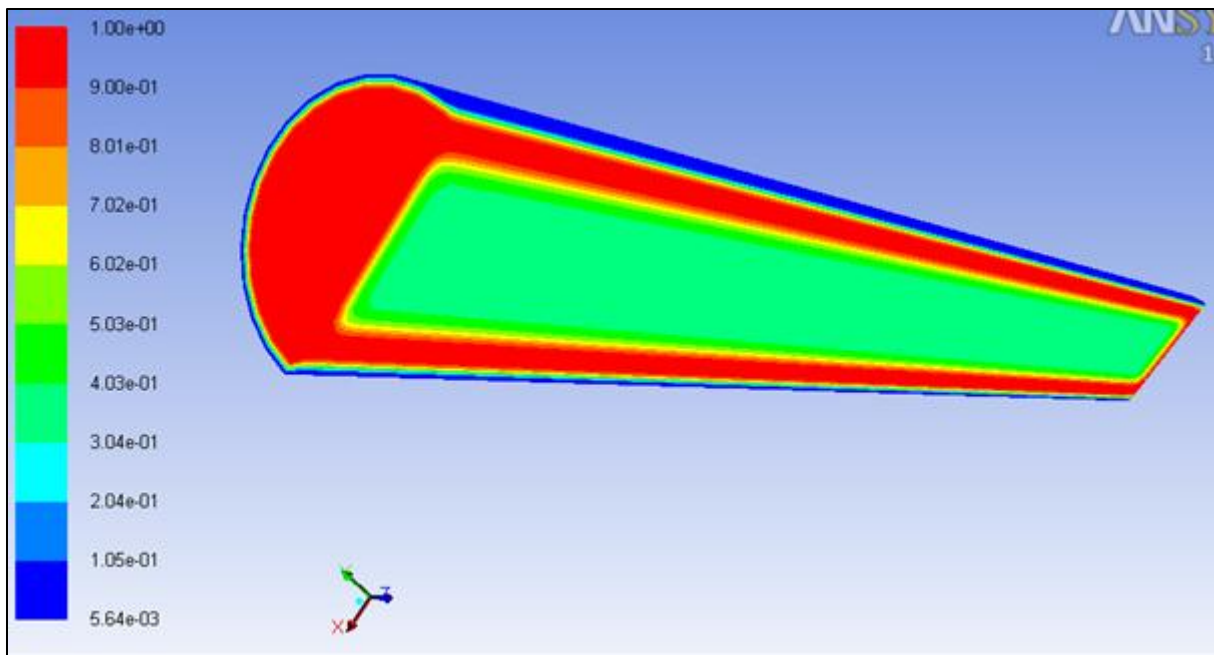
Les figures 49 à 53 montrent des contours du taux d'absorption de l'hydrogène (ou taux d'hydruration  $\alpha$ ) en fonction du temps de réaction. En effet, au tout début de l'hydruration, la capacité de stockage du matériau est maximale. Au fur et mesure que le temps passe, elle baisse progressivement jusqu'à saturation du matériau hôte (poudre de magnésium) et l'occupation par les atomes de l'hydrogène, toutes les interstices (pores) disponibles. Le temps alloué jusqu'à saturation du métal est de près de 450 secondes, soit environ 7,5 minutes.



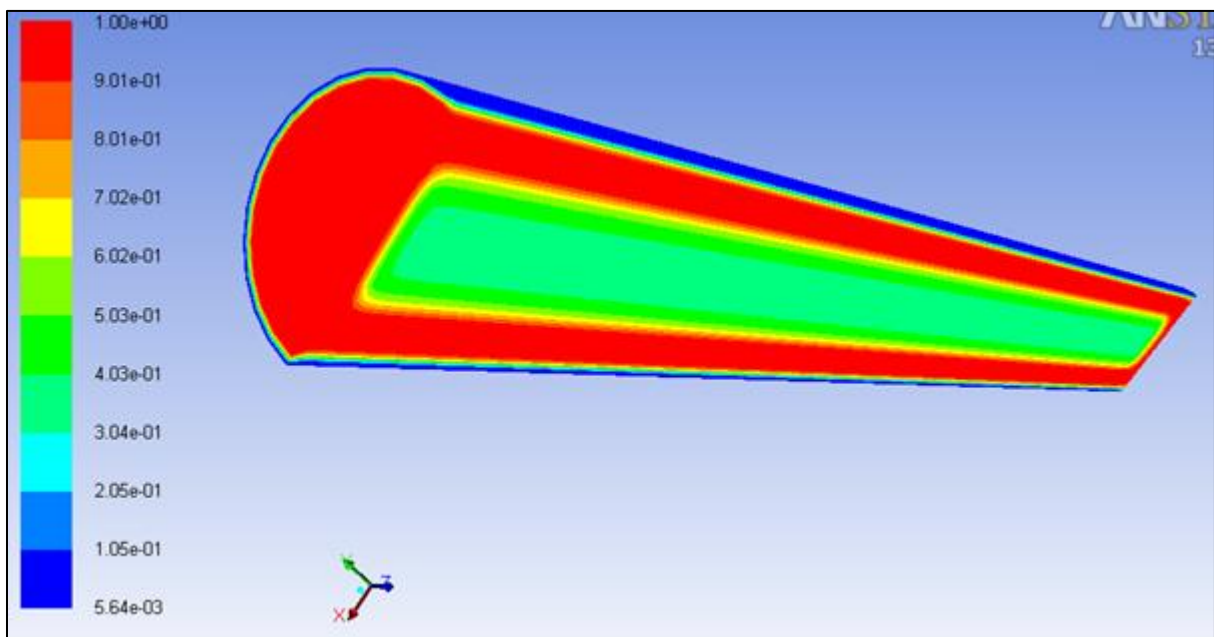
**Fig. 49** - Contours du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 7 secondes



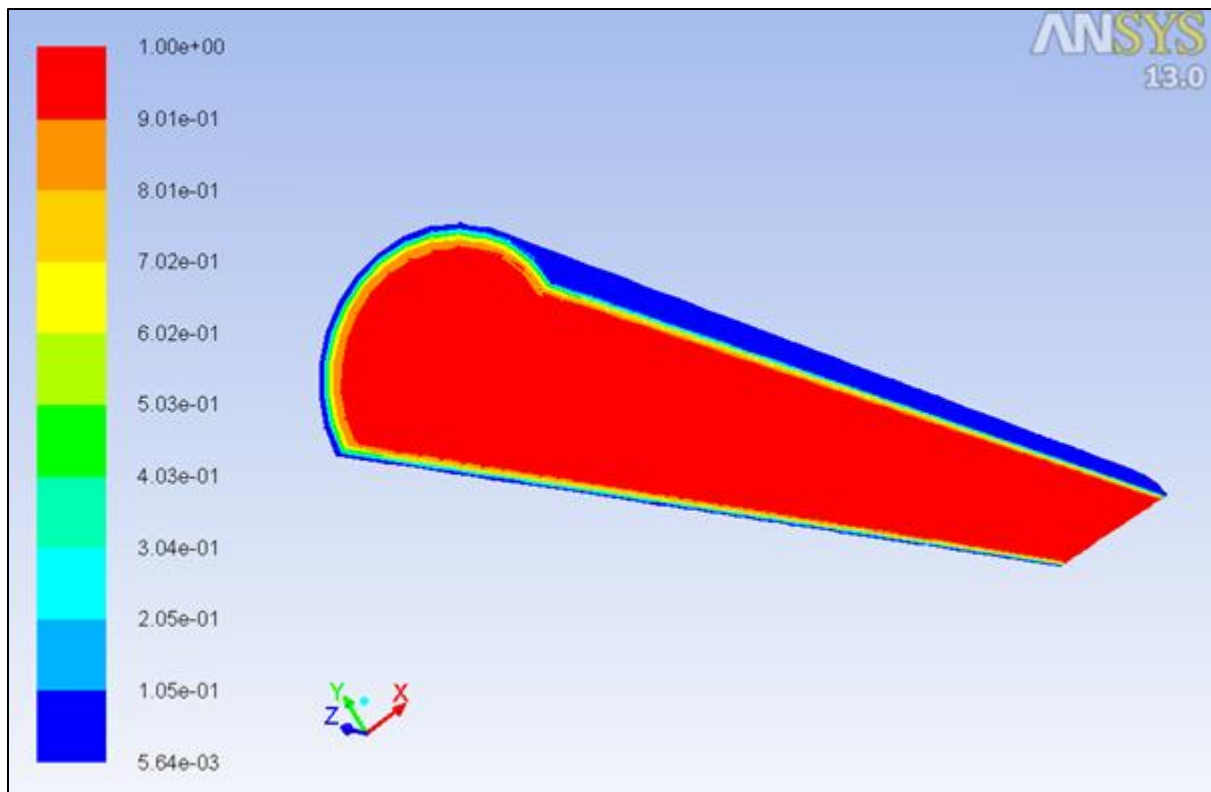
**Fig. 50** - Contours du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 40 secondes



**Fig. 51** - Contours du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 100 secondes



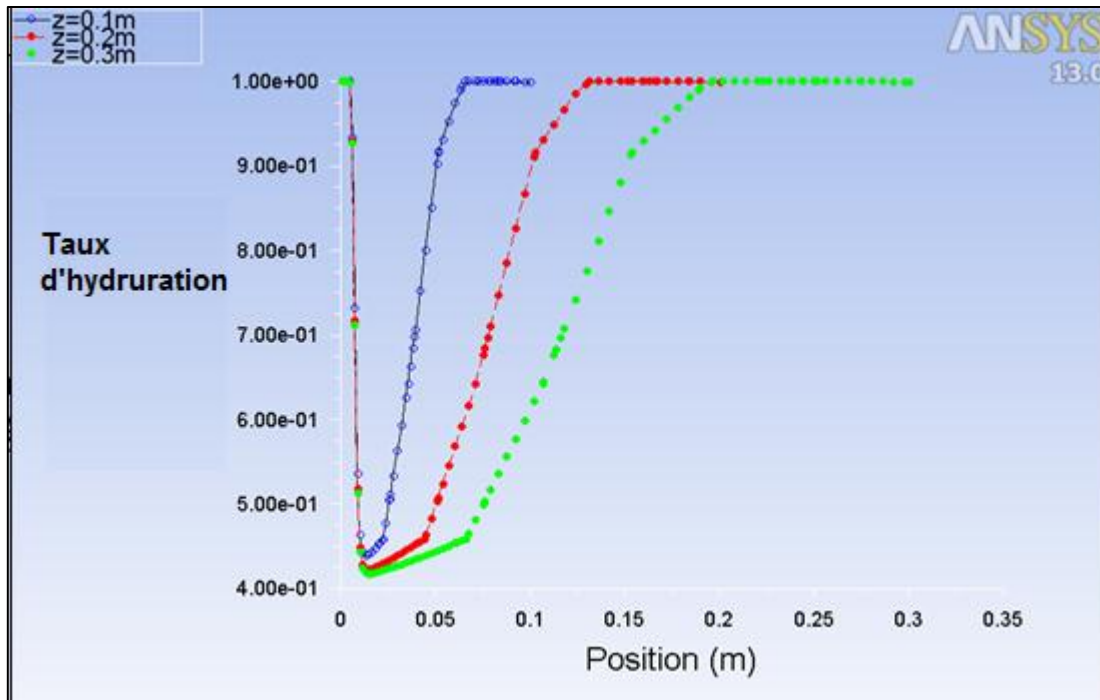
**Fig. 52** - Contours du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 170 secondes



**Fig. 53** - Contours du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 636 secondes

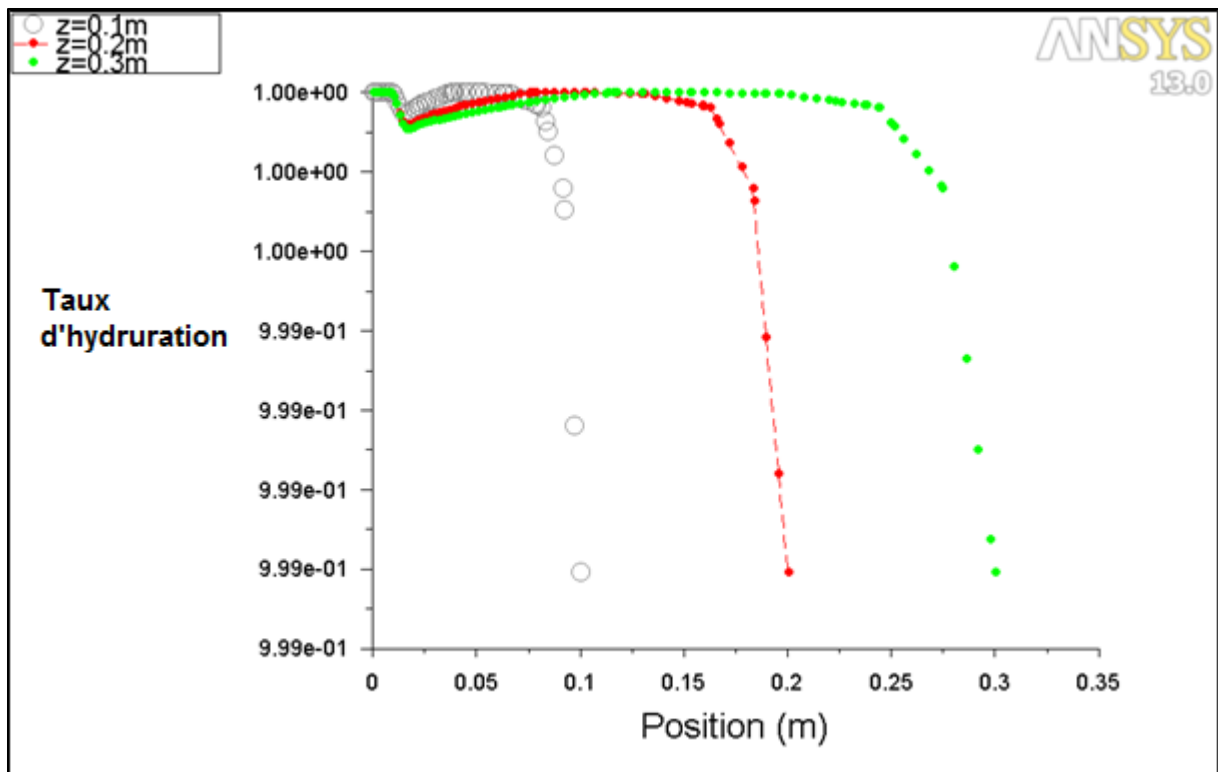
La figure 54 montre la variation du taux d'absorption de l'hydrogène (taux d'hydruration) aux alentours de 300 s avec  $z = 0,1$  m,  $z = 0,2$  m,  $z = 0,3$  m. Les courbes décrivent initialement une baisse commune de la concentration. Puis, une augmentation graduelle de cette dernière en fonction de ( $Z$ ), jusqu'à la saturation. Plus on s'éloigne de l'entrée du réservoir et plus la concentration est moins importante.





**Fig. 54** - Variation du taux d'hydruration ( $\alpha$ )  
à 300 s avec  $z = 0,1 \text{ m}$  ;  $z = 0,2 \text{ m}$  ;  $z = 0,3 \text{ m}$

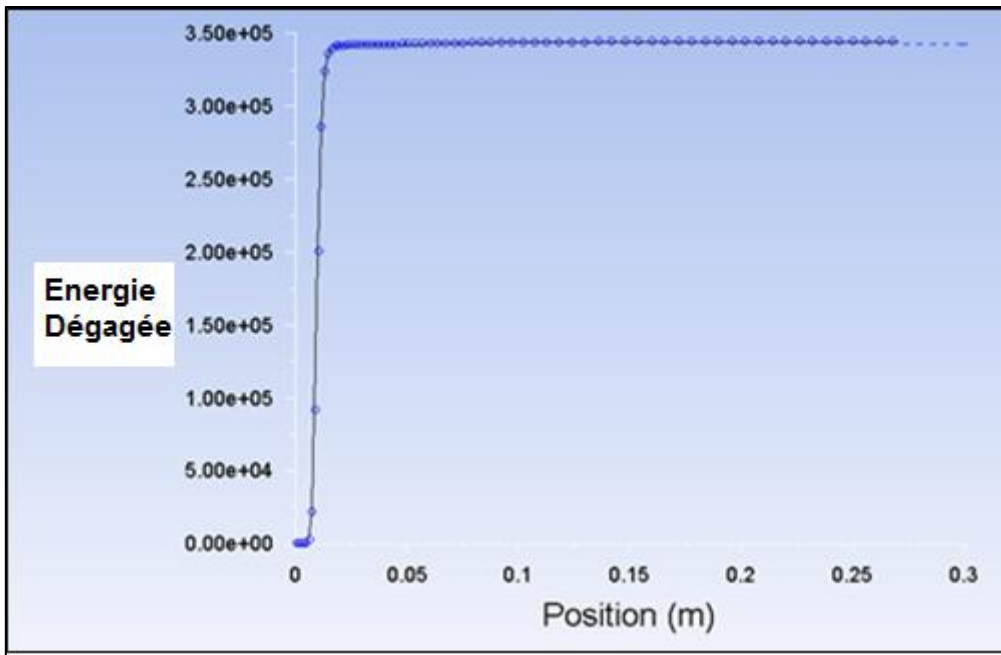
Par ailleurs, la figure 55 montre qu'à 636 s, la valeur concentration a tendance à devenir constante puis régresse en fonction de l'augmentation de la distance  $z$ . En effet, cette dernière expose les courbes de l'évolution du taux d'absorption de l'hydrogène en fonction de différentes valeurs de ( $Z$ ), soit :  $z = 0,1 \text{ m}$  ;  $z = 0,2 \text{ m}$  ;  $z = 0,3 \text{ m}$ , quand  $t = 636 \text{ s}$ . Cette figure révèle qu'à ce stade de l'hydruration, les profils de concentration sont quasi constants près de l'entrée du réservoir. La concentration de l'hydrogène baisse très peu proportionnellement aux valeurs de ( $Z$ ).



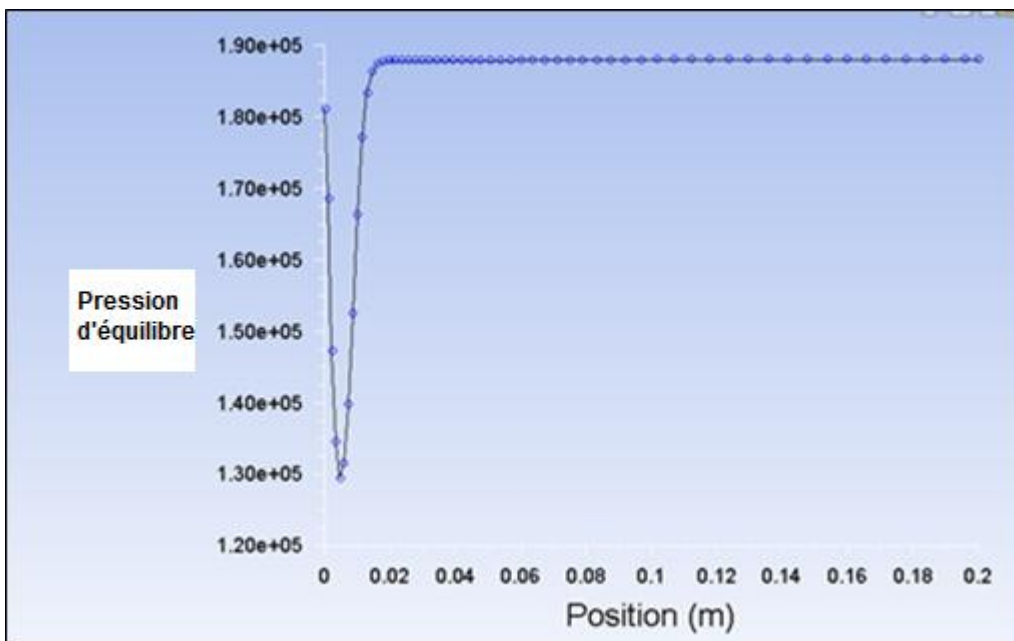
**Fig. 55** - Variation du taux d'hydruration ( $\alpha$ ) à 636 s avec :  $z = 0,1$  m ;  $z = 0,2$  m ;  $z = 0,3$  m

La figure 56 décrit la variation de la chaleur dégagée ( $\text{j/molH}_2$ ) lors de l'absorption de l'hydrogène par la poudre de magnésium en fonction de  $Z$  quand  $t = 321$  s. Cette chaleur ( $q_0$ ) augmente très rapidement à l'entrée du réservoir. Puis, elle devient stable et constante jusqu'à  $z = 0,3$  m.

La figure 57, montre l'évolution de la pression d'équilibre du réservoir lors de 300 s d'absorption de l'hydrogène à  $z = 0,3$  m. En effet, à l'entrée du réservoir la pression rencontre les grains du matériau engendrant ainsi une chute importante de la pression. Cependant, une fois les pores de la poudre, occupés par l'hydrogène, la pression à l'intérieur du réservoir augmente et devient stable tout au long de l'axe  $z$ .



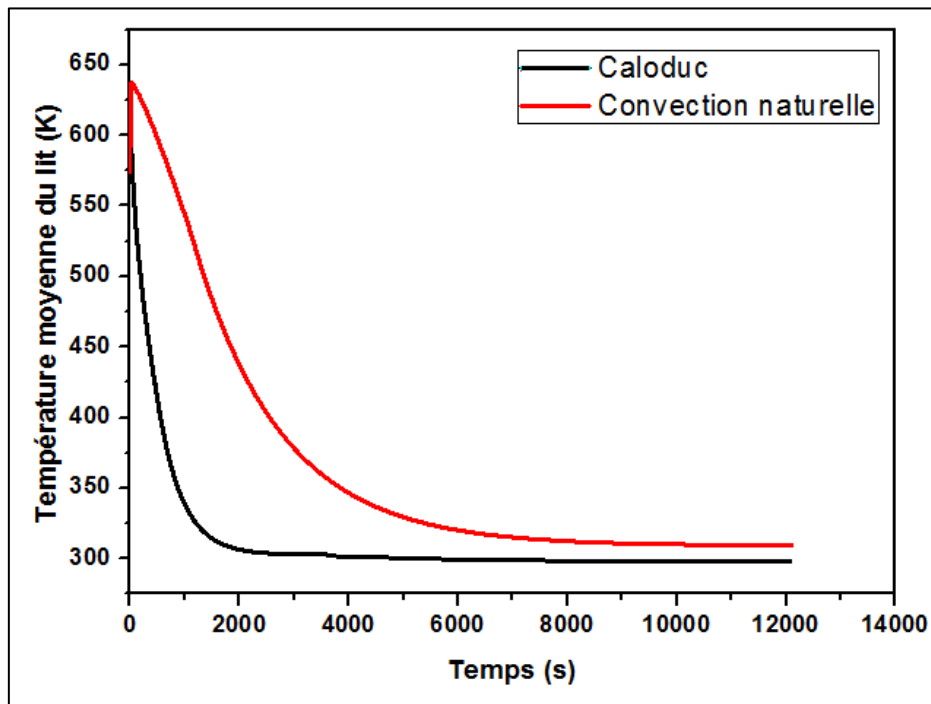
**Fig. 56** - Evolution de l'énergie dégagée (J/molH<sub>2</sub>) lors des 300 s d'absorption de l'hydrogène à z = 0,3 m



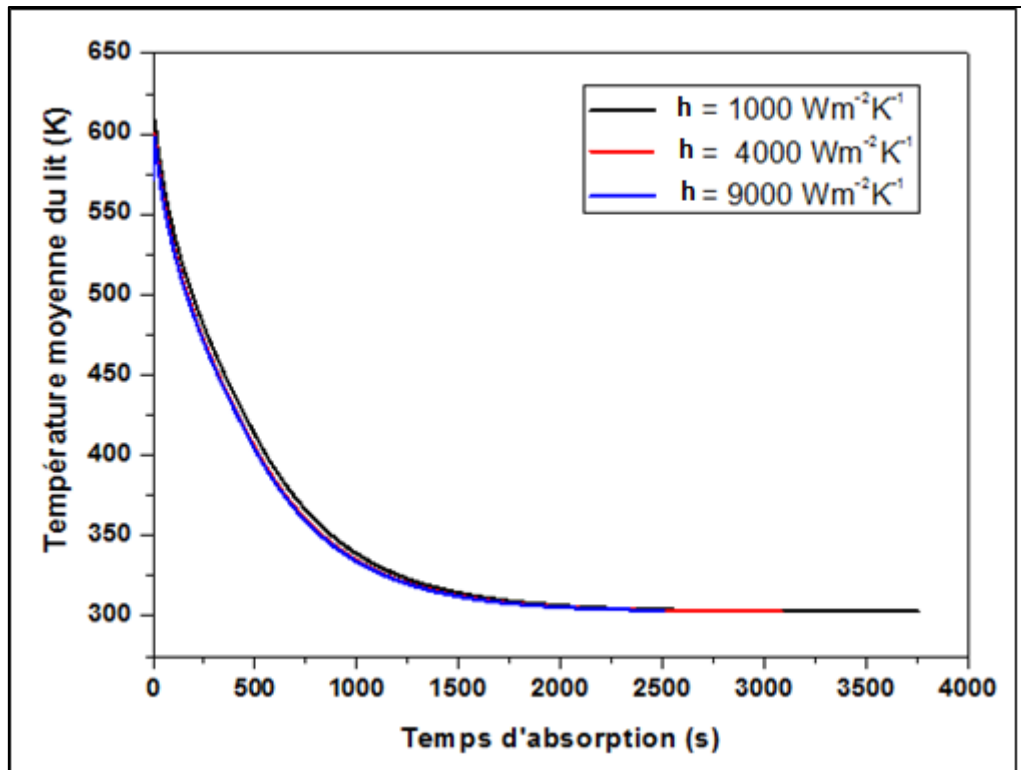
**Fig. 57** - Evolution de la pression d'équilibre ( $P_{eq}$ ) en [Pa] lors des 300s d'absorption de l'hydrogène à z = 0,2 m

#### IV.1.3. Effet du refroidissement du réservoir lors de l'absorption

Afin de connaître l'effet du refroidissement du réservoir sur les températures enregistrées lors de la phase de l'absorption, nous avons comparé les températures qui en résultent lors d'un échange thermique à l'air ambiant (convection naturelle) avec un échange thermique par fluide caloporteur sur la surface extérieure. Les résultats obtenus (figs.58 et 59) montrent que la température maximale atteinte lors des premières secondes de l'absorption est moins importante avec un échangeur de chaleur que sans. De plus, avec un simple échange à l'air libre, les cinétiques d'absorptions seront tellement lentes qu'elles engendreraient un temps de de réaction quatre fois plus long que celui avec un échange convectif forcé, ce qui motive l'utilisation d'un échangeur de chaleur qui accélérerait un tant soit peu, le phénomène d'absorption de l'hydrogène.



**Fig. 58-** Effet du refroidissement du réservoir sur la température moyenne pendant la réaction d'hydruration



**Fig. 59** - Effet de la variation temporelle de la température moyenne du lit pendant la réaction d'hydruration pour différentes valeurs du coefficient global d'échange de chaleur

#### IV.1.4. Conclusion sur l'absorption

Dans cette étude numérique, les aspects thermiques d'un réservoir à hydrure métallique en deux dimensions sont étudiés par la formulation de transfert de chaleur par conduction transitoire. Quatre modèles différents pour la réaction cinétique dans le lit poreux (hydrure métallique) ont été introduits dans notre UDF sous FLUENT. Nous avons utilisé la méthode des volumes finis pour discrétiser les équations générées par le modèle mathématique. La validation a été réalisée en comparant les résultats obtenus avec les données expérimentales et un bon accord a été observé.

Les résultats ont montré une production rapide et importante de la chaleur au début du processus d'absorption de l'hydrogène à l'intérieur de l'hydrure métallique. Ces gradients de température entre le centre et la surface du réservoir sont axiaux et radiaux. En outre, malgré la variation des modèles cinétiques de réaction, peu de différences entre les contours de température ont été remarquées lors du changement. Par ailleurs, le réservoir de refroidissement est nécessaire afin de permettre la poursuite du chargement de l'hydrogène.

L'utilisation de différentes équations pour modéliser la cinétique de la réaction a été trouvée pour produire des résultats pratiquement similaires. Toutefois, la méthode la plus appropriée pour notre étude à deux dimensions est une technique CV-2D, car elle génère une moindre erreur en particulier pendant le début de la réaction. Aussi, son temps de calcul est la plus court par rapport aux autres méthodes (par exemple, la JMAK). Aussi, dans cette partie, l'importance du refroidissement du réservoir a été mise en exergue et ce, afin que le temps de chargement puisse raccourcir en faveur d'une utilisation pratique et industrielle.

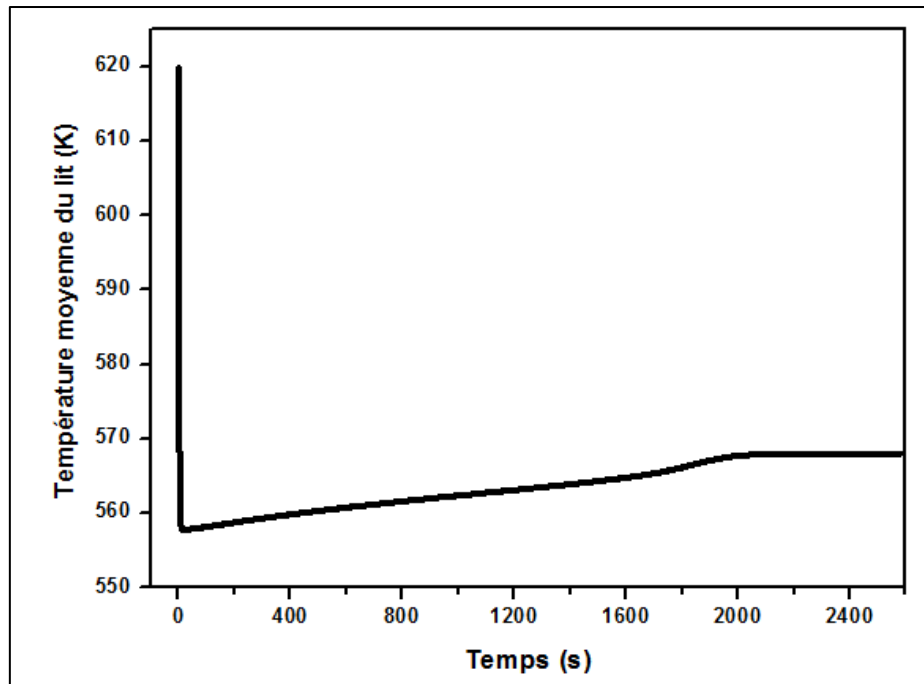
#### **IV.1.5. Lors de la désorption 2D**

La modélisation de la thermodynamique et des cinétiques permet le calcul de l'évolution spatiale et temporelle de la vitesse et du taux d'hydruration dans le matériau. Ces lois sont incluses dans l'UDF qui permet ce calcul à la fin de chaque pas de temps.

La loi de la cinétique de la réaction de désorption propre à l'hydrure de magnésium tel que mentionné dans l'équation 19.

Le réservoir est chauffé jusqu'à une température initiale de 350 °C. On impose ensuite une pression d'hydrogène de 0,1 MPa en ouvrant le réservoir vers l'atmosphère. A  $t = 0$  s les vannes sont ouvertes et l'hydrogène s'échappe à la pression ambiante (atmosphérique). La réaction de désorption étant endothermique, la température s'abaisse et atteint l'équilibre. Il faut alors fournir de la chaleur au réservoir pour permettre à la réaction de se poursuivre.

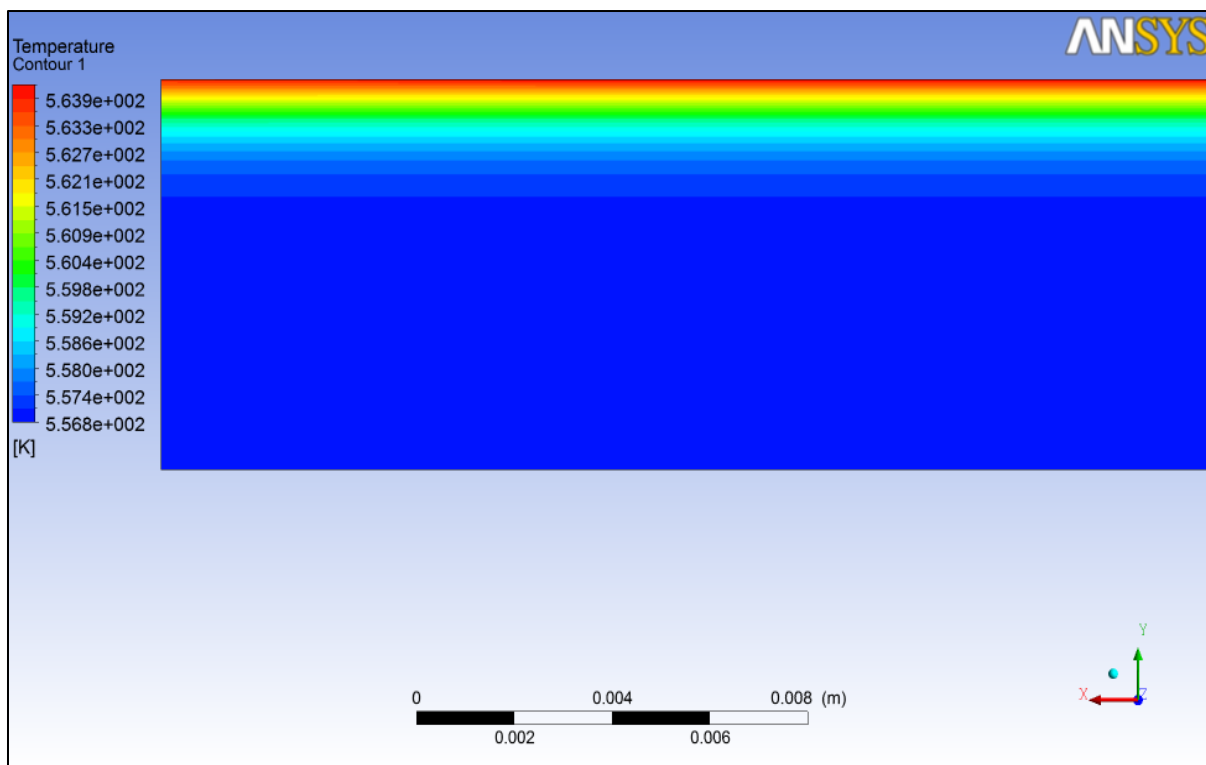
En effet, la température chute rapidement dans le réservoir jusqu'à la température d'équilibre correspondant à cette pression (figure 60). Le débit est plus faible que dans le cas de l'absorption car l'écart de température entre la surface du réservoir et la température d'équilibre est moins importante. Pour ces valeurs de débit, les pertes de charge dans la conduite de gaz sont faibles et la pression dans le réservoir est stable et peu différente de la pression atmosphérique.



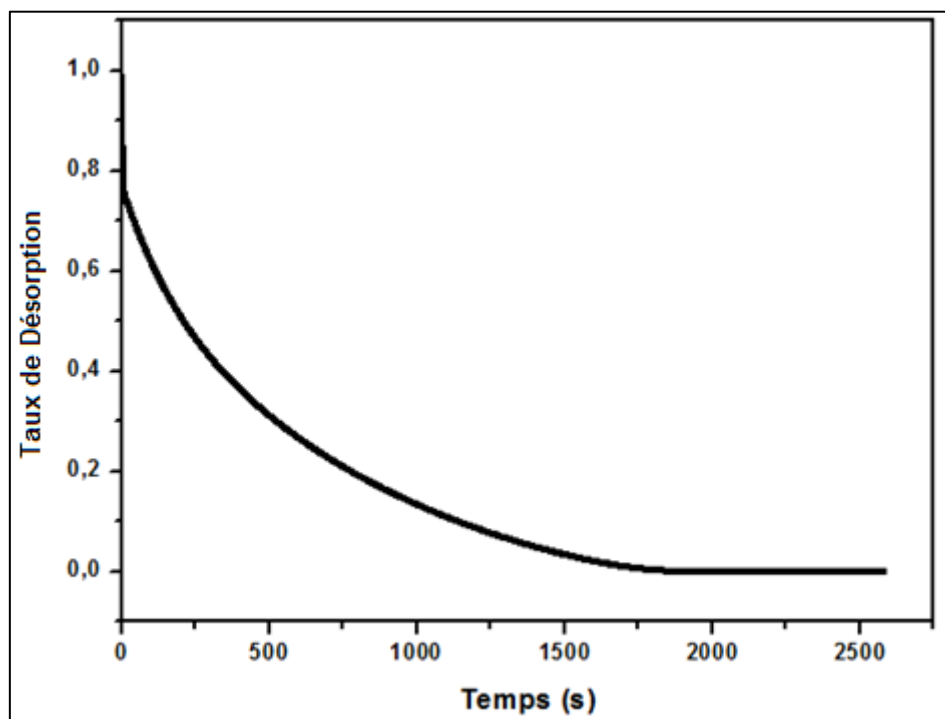
**Fig. 60** - Variation de la température moyenne du lit en fonction du temps lors de la désorption

On observe, comme dans le cas de l'absorption que la réaction évolue sous la forme d'un front longitudinal. On observe également une variation de la température d'équilibre suivant l'axe (Y) du réservoir. Ceci peut être dû à la présence d'un gradient de pression longitudinal au sein de l'hydrure (fig. 61). Des travaux précédents [12] ont en effet montré que dans certaines conditions, des gradients de pression peuvent apparaître au sein du matériau.

Au cours de la désorption, l'hydrogène se décharge progressivement du réservoir sous l'influence de l'apport en chaleur engendré par l'échangeur de chaleur situé sur la surface de ce dernier (fig. 62). La durée de cette phase est sensiblement plus courte car elle profite directement de la maîtrise de la chaleur soumise contrairement à la phase d'absorption qui exige un refroidissement en rapport avec la quantité d'hydrogène à charger et la conception du réservoir.



**Fig. 61** - Profil des isothermes à  $x = 21\text{mm}$  quand  $t = 20\text{ s}$  du début de la désorption



**Fig. 62** - Evolution temporelle du taux de désorption lors de la phase de décharge



#### IV.1.6. Conclusion sur la désorption

Les résultats des simulations obtenus au terme de cette phase ont montré ce qui suit :

- Que la cinétique de réaction lors de la désorption est lente par rapport à celle enregistrée lors de l'absorption
- Que la durée de cette phase (désorption) est considérablement plus courte par rapport à la celle enregistrée lors de la phase d'absorption
- Que des gradients de pression peuvent apparaître au sein du matériau pendant cette phase

#### IV.1.7. Effet du changement de matériau hôte sur l'absorption

Comme pour l'hydrure de Magnésium, une simulation d'un échantillon tridimensionnel du réservoir d'hydrogène dans l'hydrure d'aluminium a été réalisée dans le but de vérifier l'impact de la variation du modèle d'équation cinétique de réaction sur le phénomène d'hydruration quand le changement de matériau est effectué.

La modélisation de la thermodynamique et la cinétique de réaction permettent le calcul de l'évolution temporelle et spatiale de la vitesse d'absorption ainsi que le taux d'hydruration dans le matériau. Ces lois sont incluses dans l'UDF qui permet un calcul itératif à la fin de chaque pas de temps.

Nous avons noté au préalable qu'il existe différents mécanismes qui peuvent modéliser la cinétique de réaction d'un tel phénomène. Dans cette partie de l'étude, nous avons comparé les résultats obtenus au terme de cette modélisation, afin de connaître le mécanisme le mieux adapté à une telle simulation et où les résultats se rapprocheraient de très près à ceux obtenus par l'expérimentation. Les modèles utilisés à cet effet sont représentés sur le tab.10.

**Table 10** – Modèles de cinétique d'absorption utilisés lors des simulations [15]

Modèles d'équation	Méthode
$k.t = \alpha$	Chimisorption (SC1)
$k.t = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	3D / Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov nucléation avec vitesse d'interface constante (JMAK3)
$k.t = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	2D / Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov nucléation avec vitesse d'interface constante (JMAK2)
$k.t = 1 - \ln(1-\alpha)^{1/3}$	3D / Contraction de volume avec vitesse d'interface constante (CV3)
$k.t = 1 - \ln(1-\alpha)^{1/2}$	2D / Contraction de volume avec vitesse d'interface constante (CV2)

Par ailleurs, la conception du réservoir commence par l'optimisation de la géométrie en utilisant différentes grandeurs de maille. En ce qui nous concerne, nous avons opté pour un maillage 19890 cellules parce qu'il représentait le meilleur rapport précision/durée de calcul. Puis, afin de vérifier les bilans énergétiques, nous avons utilisé le logiciel Fluent pour résoudre le système d'équations qui en découle. Enfin, les simulations ont été effectuées sous Windows avec un processeur Intel Core i5. Les calculs ont été exécutés à l'aide de pas de temps allant de 0,01 s à 1s. À cet effet, les paramètres physiques utilisés dans la modélisation sont présentés dans la table 11.

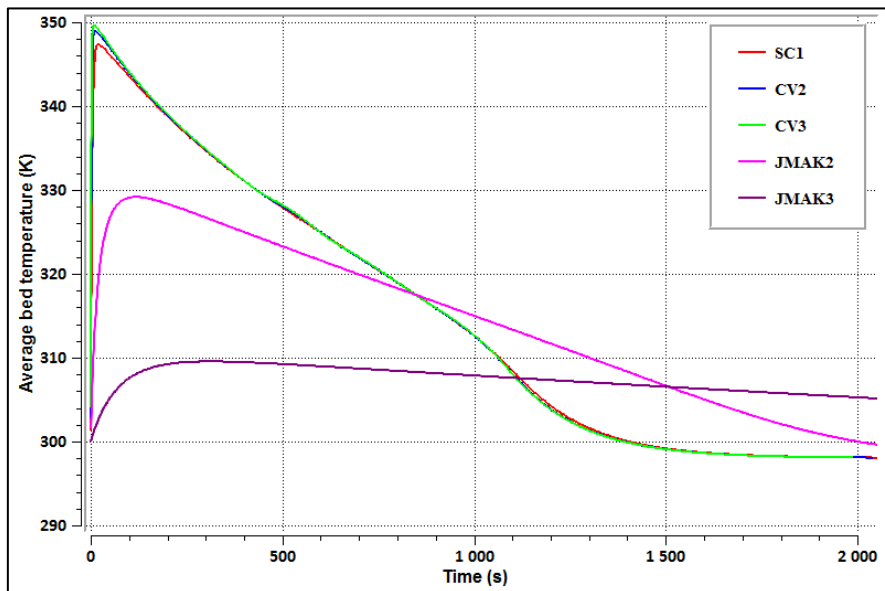
**Tab. 11** - Paramètres physiques utilisés dans la modélisation

<i>Propriétés du métal</i>	
$\rho_m = 8400$	Masse volumique du métal $\text{kg/m}^3$
$C_{p_m} = 419$	Chaleur spécifique du métal $\text{J/kg-K}$
$\lambda_m = 1.6$	Conductivité thermique effective in $\text{W/m-K}$
$\varepsilon = 0.5$	Porosité
$\rho_{ss} = 8518$	Masse volumique de hydrure à saturation $\text{kg/m}^3$
$E_a = 21170$	Energy d'activation $\text{J/mol H}_2$
$K = 10^{-8}$	Perméabilité
$\Delta S = 107.2$	Entropie de formation in $\text{J/mol H}_2\text{-K}$
$\Delta H = 28000$	Enthalpie de formation in $\text{J/mol H}_2$
<i>Propriétés de l'hydrogène</i>	
$\lambda_g = 0.127$	Conductivité thermique de l'hydrogène $\text{W/m-K}$
$C_{p_g} = 14283$	Chaleur spécifique de l'hydrogène $\text{J/kg-K}$
$\rho_g = 0.0838$	Masse volumique de l'hydrogène $\text{kg/m}^3$
$M_g = 2.016$	Masse molaire de l'hydrogène en $\text{g/mol}$
<i>Paramètres de calcul</i>	
$T_c = 298$	Température de refroidissement, $\text{K}$
$h = 1000$	Coefficient du transfert convectif, $\text{W/m}^2 \text{K}$

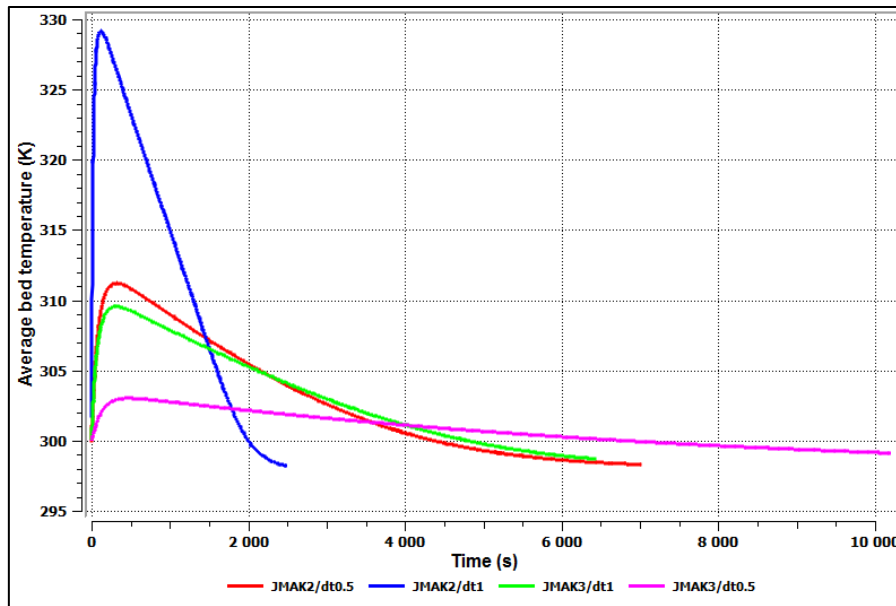
Au bout de ces calculs, nous avons observé (figure 63) que le phénomène d'absorption de l'hydrogène, qui commence à la température de 300 K et à pression d'alimentation de 3 MPa entraîne une augmentation rapide de la température de l'hydrure métallique durant les 24 premières secondes du chargement de l'hydrogène et une valeur maximale de la température survient. En effet, les valeurs de ces températures optimales quasi identiques (environ 350 K) en utilisant les équations de modèles de SC1 et CV avec  $\Delta t = 0,1$  s. Cependant, si l'on utilise les modèles de cinétique de réaction JMAK, la solution est obtenue seulement dans le cas où

$\Delta t = 1$  s, mais n'atteint jamais la même température maximale du lit absorbant obtenue par les trois modèles précédents. L'augmentation rapide de la température pendant l'alimentation du réservoir en hydrogène est due à l'exothermicité du processus d'absorption motivé par la compression de l'hydrogène dans sa quête d'occuper les pores du matériau. Ensuite, la température baisse progressivement et devient égale à la température de refroidissement, à savoir, 298 K. Cependant, le temps de calcul est 3,5 fois plus long lors de l'utilisation du modèle JMAK3.

La figure 64 montre l'effet du pas de temps ( $\Delta t$ ) sur la variation de la température moyenne du lit absorbant lorsque l'on utilise les modèles JMAK2 et JMAK3. En effet, la solution est obtenue uniquement lorsque  $\Delta t \geq 0,5$  s et une différence importante du profil de température a été observée lors de l'étape de faire varier le temps. En somme, les profils de température les plus proches des modèles de SC1 et CV sont certainement JMAK2.

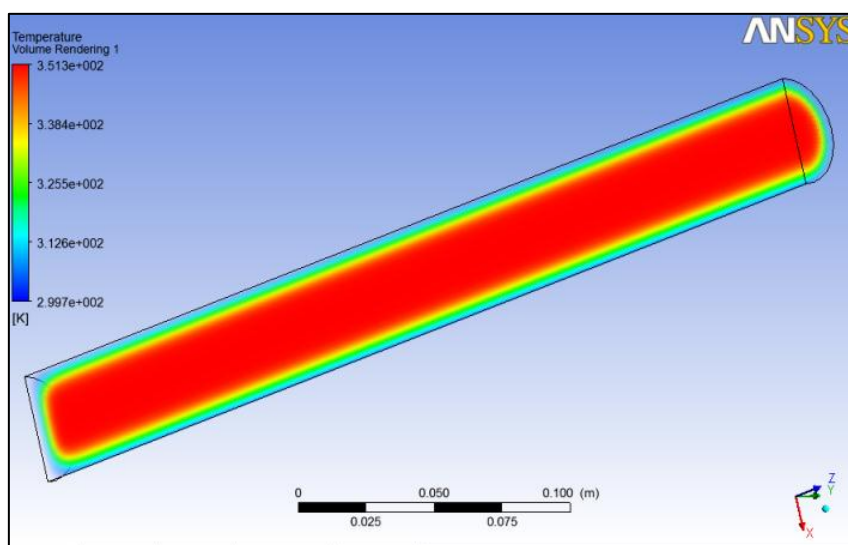


**Fig. 63** - Profils de la température moyenne d'absorption avec différents modèles d'équation de la cinétique avec  $\Delta t = 0,1$  s utilisé pour les trois premiers modèles et  $\Delta t = 1$  s pour les deux derniers à une pression d'alimentation  $P_{H_2} = 3$  MPa

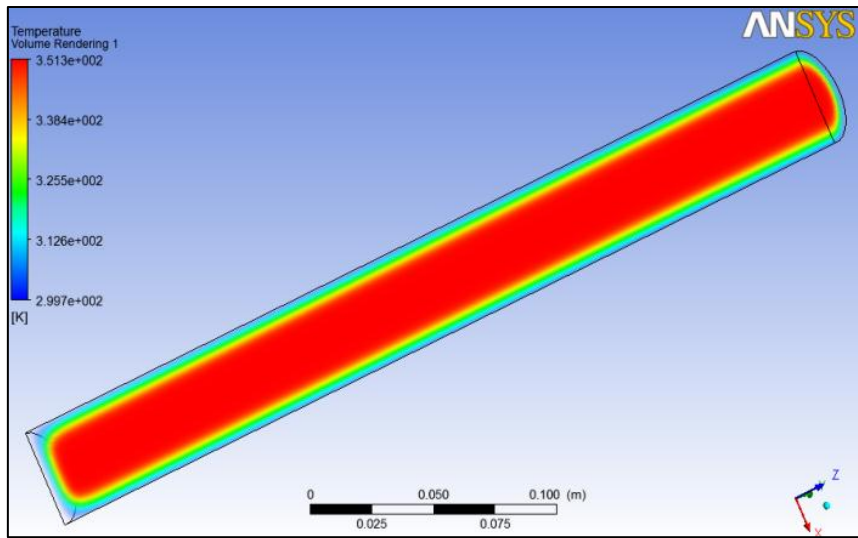


**Fig. 64** - Profils de la température moyenne d'absorption du lit durant la phase d'hydruration réalisés avec les modèles JMAK avec  $\Delta t = 0,5$  s et  $\Delta t = 1$  s

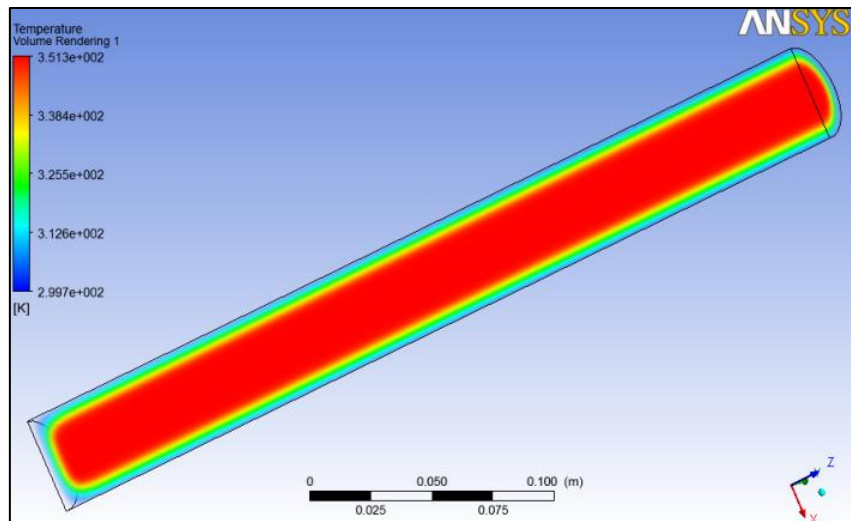
Les figures 65 à 69 montrent les contours des isothermes où à chaque variation de modèle de cinétique de réaction, un gradient de température axial et radial est observé à 300 secondes du début de l'hydruration. En effet, sur ces figures, la température maximale du lit d'hydrure métallique est d'environ 351 K lorsque les modèles SC1 et CV1-2 sont utilisés. Cependant, l'utilisation des modèles de JMAK1-2 engendre des gradients de température plus importants et la valeur maximale de celle-ci est plus faible comparée à celle obtenue avec les trois premiers modèles.



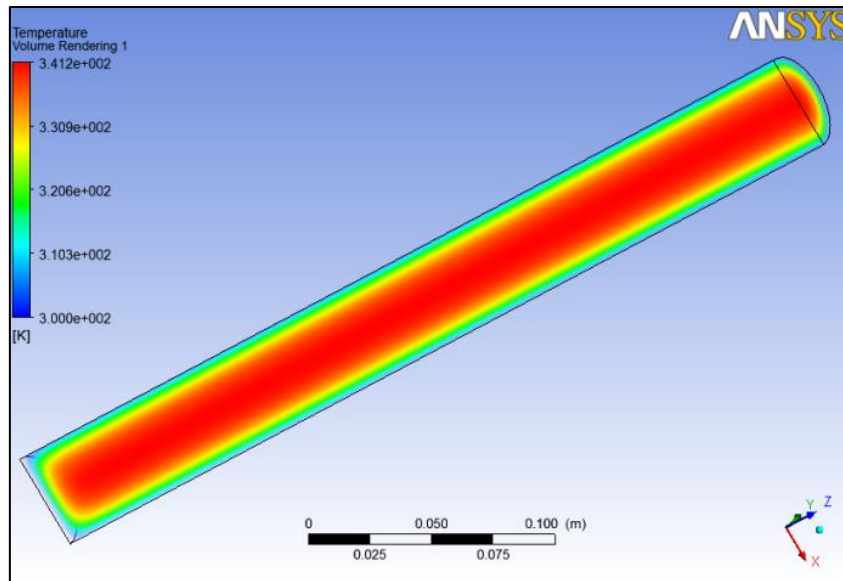
**Fig. 65** - Contours de température obtenus avec le modèle SC1 à 300 s et  $\Delta t = 0,1$  s



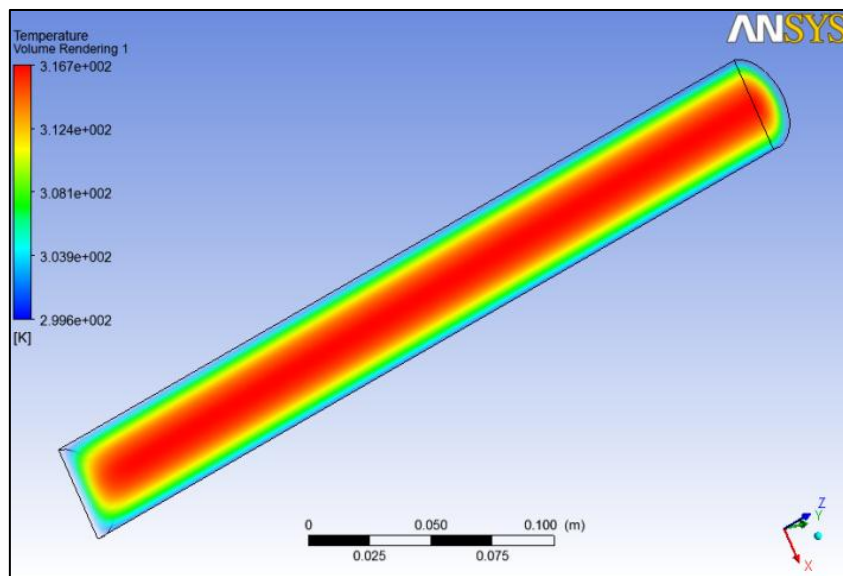
**Fig. 66** - Contours de température obtenus avec le modèle CV2 à 300 s et  $\Delta t = 0,1$  s



**Fig. 67** - Contours de température obtenus avec le modèle CV3 à 300 s et  $\Delta t = 0,1$  s

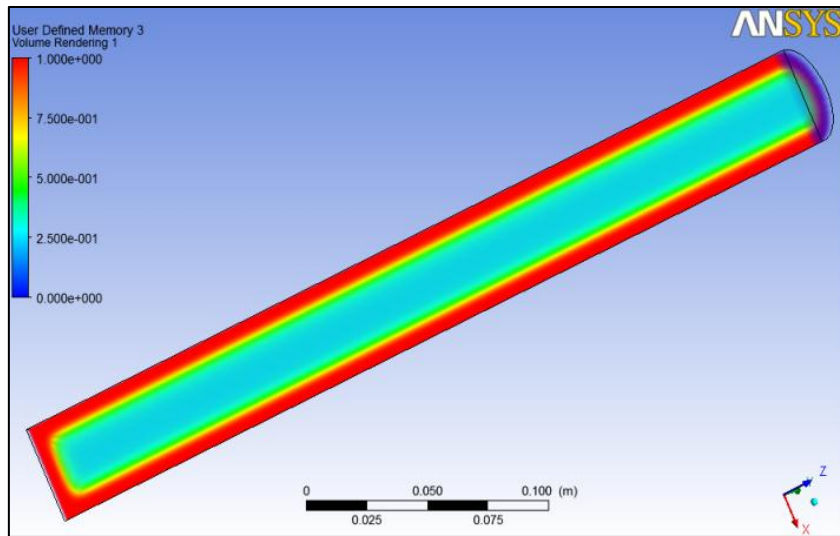


**Fig. 68** - Contours de température obtenus avec le modèle JMAK2 à 300 s et  $\Delta t = 1$  s

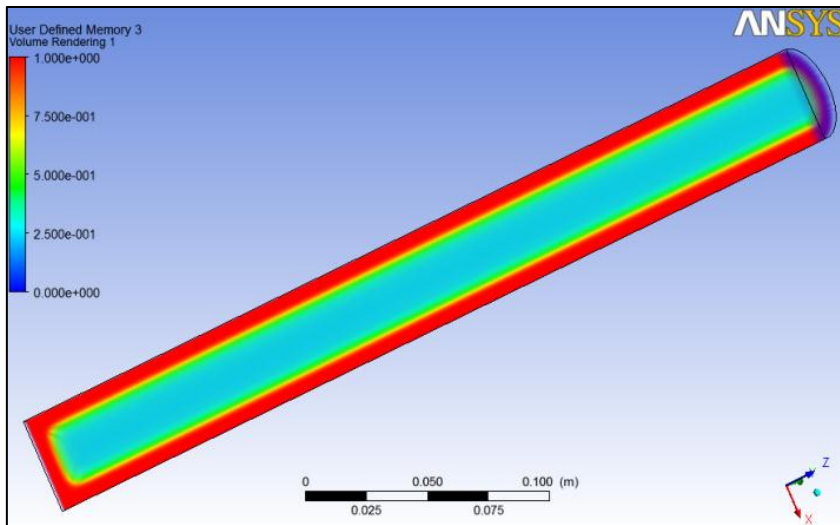


**Fig. 69** - Contours de température obtenus avec le modèle JMAK3 à 300 s et  $\Delta t = 1$  s

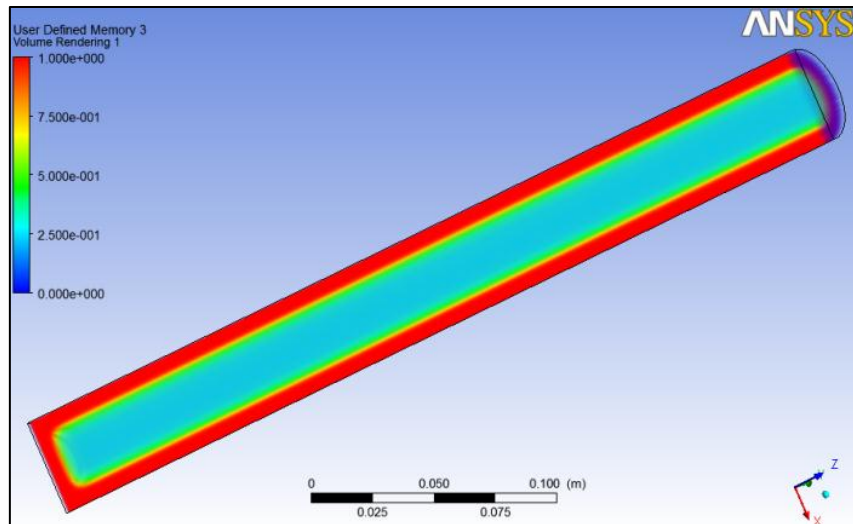
Quant aux figures 70 à 73, elles montrent les contours du taux d'hydruration ou la concentration de l'hydrogène en fonction de modèles cinétiques à 300 s. En effet, au début de l'hydrogénation, la capacité de stockage de la matière est maximale, cette capacité diminue progressivement avec le temps d'hydruration. L'aspect des isothermes est le même pour les modèles de SC1 et CV1-2, mais devient différent pour les modèles de JMAK1-2. Au final, la valeur maximale de  $(\alpha)$  n'est pas atteinte comparée à celle enregistrée en utilisant les modèles précédemment.



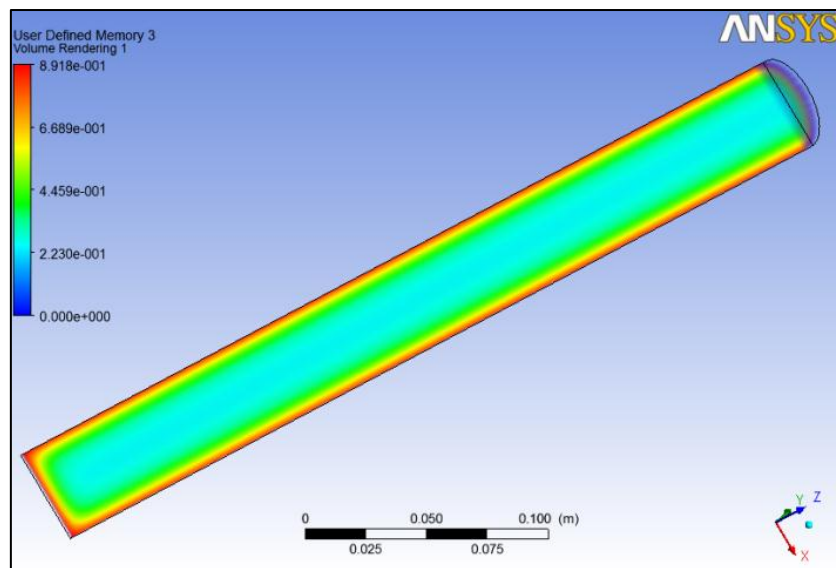
**Fig. 70** - Contours de la concentration d'hydrogène obtenus avec le modèle SC1 à 300 s et  $\Delta t = 0,1$  s



**Fig. 71** - Contours de la concentration d'hydrogène obtenus avec le modèle CV2 à 300 s et  $\Delta t = 0,1$  s

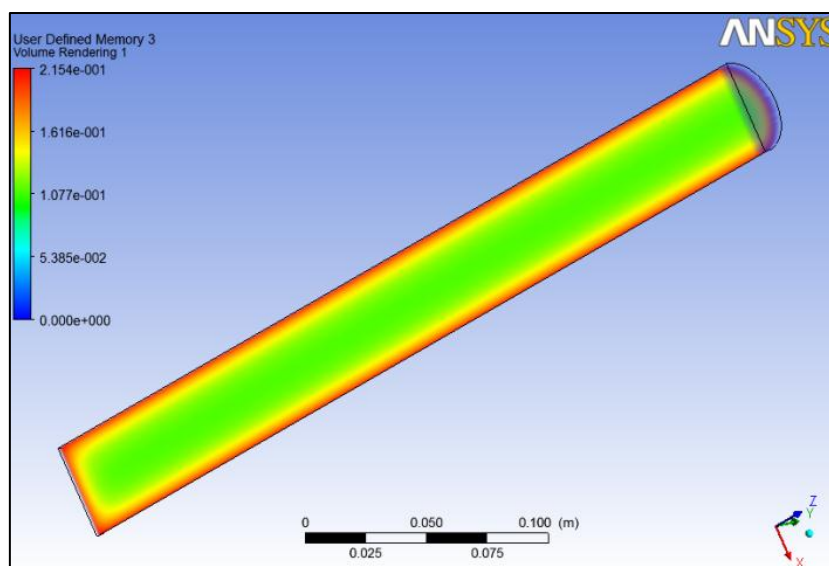


**Fig. 72** - Contours de la concentration d'hydrogène obtenus avec le modèle CV3 à 300 s et  $\Delta t = 0,1$  s



**Fig. 73** - Contours de la concentration d'hydrogène obtenus avec le modèle JMAK2 à 300 s et  $\Delta t = 1$  s





**Fig. 74** - Contours de la concentration d'hydrogène obtenus avec le modèle JMAK3 à 300 s et  $\Delta t = 1$  s

#### IV.1.8. Conclusion

L'objectif de ce travail était de connaître le comportement thermodynamique et cinétique de l'hydrogène au sein d'un réservoir d'hydruure métallique. Dans cette optique, et comme la simulation numérique reste un outil incontournable grâce aux nombreux avantages qu'elle offre, à chaque fois, une UDF a été réalisée et introduite au logiciel FLUENT afin de connaître, les effets résultants du type de géométrie adoptée ; l'impact au cas où il y aurait une variation de l'équation de la cinétique dans le lit poreux, et enfin, si un autre type d'hydruure est utilisé. Pour se faire, nous avons utilisé la méthode des volumes finis pour discrétiser les équations générées par le modèle mathématique. La validation a été réalisée en comparant les résultats avec les données expérimentales et à cet effet un bon accord a été observé.

Les résultats ont montré une production importante et rapide de la chaleur au tout début du processus d'absorption de l'hydrogène. Ces gradients de température entre le centre et la surface du réservoir sont axiaux et radiaux. En outre, malgré le changement de modèles cinétiques de réaction, peu de différences entre les contours de température ont été observées au cours de la réaction. La principale conclusion est que les modèles JMAK ne sont pas appropriés pour la modélisation de l'absorption d'hydrogène en raison de leur énorme sensibilité au pas de temps. De plus, ces modèles engendrent un temps de calcul très important par rapport aux autres modèles. Cependant, entre les modèles de SC1 et CV1-2, il n'y a pas de différence thermique importante enregistrée.

Enfin, les travaux de calcul nous ont permis de:

- Prouver que l'utilisation d'une équation du mécanisme de réaction plutôt qu'une autre affecte les résultats
- Vérifier l'impact de chaque équation de la cinétique de réaction sur les résultats
- Vérifier la sensibilité de certains paramètres physiques de la réaction d'absorption
- Confirmer la présence d'un gradient de température lors du remplissage du réservoir,
- Acquérir une compréhension globale sur la façon dont se comporterait un réservoir afin d'en concevoir un système plus performants.

## **IV.2. Conclusion générale et perspectives**

L'hydrogène étant un vecteur énergétique intéressant et efficace, ainsi que les technologies qui lui sont associées, suscitent un intérêt croissant. Dans le but de parvenir à stocker de grandes quantités d'hydrogène de façon sûre, légère, dense, réversible et économique, le stockage sous forme solide dans des hydrures métalliques semble le plus approprié et le plus prometteur à court et moyen terme. L'hydrure de magnésium  $MgH_2$ , avec une capacité de stockage massique théorique en hydrogène de 7,6% autour des conditions normales représente un candidat idéal vers le développement pratique et pour une application industrielle effective.

L'objectif de ce travail était l'étude paramétrique d'un réservoir d'hydrures de magnésium lors de son fonctionnement cyclique de remplissage et de vidange dynamiques.

En effet, la conception et l'évaluation d'un système de stockage d'hydrogène solide exigent des coûts élevés et nécessitent beaucoup de temps pour la réalisation de ce système et les tests de son fonctionnement dans le strict respect des exigences sécuritaires. Avec le développement des logiciels de modélisation, les simulations sur outils numériques s'avèrent, la solution pour étudier le comportement du réservoir de stockage d'hydrogène pour une variété de configurations et sous différentes conditions opérationnelles, à condition de disposer d'une procédure fiable pour la validation des résultats numériques. Dans ce cadre, le logiciel de calcul FLUENT d'Ansys 13.0 a été utilisé au cours de cette étude doctorale pour décrire le processus d'absorption/désorption de l'hydrogène dans un système de stockage à base d'hydrures de magnésium.

Cet outil numérique a été développé afin de mieux appréhender le fonctionnement d'un réservoir d'hydrures de magnésium échangeant de la chaleur avec un échangeur de chaleur et ce, par l'introduction dans le code de calcul d'une Subroutine réalisée en langage informatique -C- appelée (UDF), regroupant des paramètres tels que les lois de la cinétique de réaction, la vitesse et le taux d'hydruration, ainsi que les paramètres physico-chimiques du matériau. Les géométries bi et tri-dimensionnelles nous ont permis de cerner les paramètres de fonctionnement pour un futur prototype expérimental d'un tel réservoir. Par ailleurs, le choix d'explorer le phénomène en 3D a été motivé par la variation des mécanismes de formation de l'hydrure.

Par ailleurs, nos résultats, bien qu'ils soient en accord avec ceux disponibles dans la littérature, devraient se concrétiser par la conception et la fabrication d'un réservoir expérimental et le développement du matériau hôte et ce, afin d'améliorer performances relatives à ce type d'applications prometteuses.

Des pistes à explorer, seraient par exemple :

- la compréhension de l'effet de la dilation du matériau sur le comportement du réservoir.
- l'effet de la radiation thermique sur l'absorption aux hautes températures.
- l'impact d'un autre type de système de refroidissement sans fluide caloporteur.

**Articles objet de publications internationales :**

**1- Karim LAHMER, Rachid BESSAÏH, “Impact of kinetic reaction models on hydrogen absorption in metal hydride tank modeling”, *International Journal of Hydrogen Energy*, in press.**

[doi:10.1016/j.ijhydene.2015.04.150](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.150)

**2- Karim Lahmer, Rachid Bessaïh, Angel Scipioni, Mohammed El Ganaoui, “Simulation of Hydrogen Absorption in a Magnesium Hydride Tank”, *Fluid Dynamics & Materials Processing - FDMP*, vol.10, no.1, pp.149-162, 2014.**

[doi:10.3970/fdmp.2014.010.149](https://doi.org/10.3970/fdmp.2014.010.149)

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he)

## Impact of kinetic reaction models on hydrogen absorption in metal hydride tank modeling

K. Lahmer\*, R. Bessaih

Dept. of Mechanical Engineering, University of Constantine 1, Route d'Ain El Bey, Algeria

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 21 January 2015

Received in revised form

25 April 2015

Accepted 27 April 2015

Available online xxx

#### Keywords:

Hydrogen storage

Metal hydride tank

3D geometry

FLUENT – ANSYS 13.0

Thermal modeling

Reaction kinetic mechanisms

### ABSTRACT

This numerical work presents thermal investigation of transient hydrogen solid storage in  $MmNi_{4.6}Al_{0.4}$  metal hydride three dimensional tank. Indeed, thanks to its moderate reaction temperatures and pressure, it is considered among the best hydrogen storage material. The laws governing the chemical and thermal phenomena have been determined experimentally. However, computational simulation allows prediction and understanding of the spatial and temporal evolution of the hydrogen reactions and participates in saving significant time in the design and optimization of hydrogen tanks. Also, an UDF was implemented to FLUENT and used for simulations. In what follows, we describe the contribution to hydrogen absorption process in metal hydride tank in order to consider a better control of the generated phenomena. Finally, results show that because of great sensitivity to time step values and to the very long calculation time, JMAK model is not appropriate for the hydrogen absorption kinetic reaction modeling.

Copyright © 2015, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

### Introduction

Nowadays the most useful methods for hydrogen storage are under high compression 700 bar where ( $\rho_{H_2} = 39 \text{ kg/m}^3$ ) and through cryogenic form with ( $\rho_{H_2} = 71 \text{ kg/m}^3$ ). However, a recent promising one is by solid form through metal hydride powder ( $\rho_{H_2} \approx 200 \text{ kg/m}^3 \text{ MgH}_2$ ) because of its many advantages such as relative high specific storage capacity, it could be used on a large scale in the near future to enable the rapid development of green and renewable energies especially for nomad applications.

Numerical simulations, allow predicting and understanding the spatial and temporal evolution of the hydrogen storage reaction. In addition, the computational tool saves valuable time in the design and optimization of hydrogen tanks. In this

work, we describe the development of a model for filling a specific metal hydride tank for better control of the phenomenon. We are particularly interested in the description of thermal phenomena associated with the process generated by the reaction of hydrogen reaction.

FLUENT software of ANSYS 13.0, was used to perform numerical simulations. One of its specific advantages consists for the most important part on the fact that it attaches to the modeling of thermodynamics and kinetics reactions between the gas and a porous medium. An UDF (User Defined Function) written in C was developed and implemented in "FLUENT" software. The results were validated by those available in the literature. Tridimensional cylindrical tank geometry was used for that modeling.

The obtained equations system was solved with a numerical scheme for fully implicit finite volume. The effect of

\* Corresponding author. Tel.: +213 672 391 940.

E-mail address: [k.lahmer77@gmail.com](mailto:k.lahmer77@gmail.com) (K. Lahmer).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.150>

0360-3199/Copyright © 2015, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Please cite this article in press as: Lahmer K, Bessaih R, Impact of kinetic reaction models on hydrogen absorption in metal hydride tank modeling, International Journal of Hydrogen Energy (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.150>

**Nomenclature**

$C_p$	specific heat, J/kg/K
$\Delta H$	molar enthalpy of reaction at standard conditions, J/mol
$K$	permeability, $m^2$
$M$	molar mass of hydrogen, kg/mol
$P$	hydrogen pressure, Pa
$P_{eq}(T)$	equilibrium pressure, Pa
$R$	universal gas constant = 8.314 J/mol.K
$S$	source term reaction, mol/m.s
$\Delta S$	molar entropy of reaction under standard conditions, J/mol.K
wt	maximum weight percentage of hydrogen into material, %

**Greek symbols**

$\lambda$	thermal conductivity, W/m.K
$\epsilon$	porosity
$\rho$	density, kg/m <sup>3</sup>
$da/dt$	hydriding velocity, s <sup>-1</sup>

**Subscripts and Superscripts**

$e$	energy
$eff$	effective
$eq$	balance
$f$	final
$g$	gas
$H$	hydrogen
$M$	metal
$m$	mass
$MH$	metal hydride
$i$	initial

different kinetic equations of absorption reaction was studied in order to determine which one will be the more adapted for this kind of cases.

**State of art**

Many experimental and numerical studies have been conducted to improve the performance of hydrogen tanks. A. Jemni and S. Ben Nasrallah [1] conducted one of the first two-dimensional numerical studies of a hydrogen reactor. Their results showed the importance of the geometry of the inlet pressure and the choice of the inlet temperature. A. Dogan et al. [2] presented a mathematical model for the storage of hydrogen in a metal hydride bed; the team concluded that rapid load requires efficient cooling. P. Muthukumar et al. [3] performed a parametric study of a hydrogen storage device in metal hydride, they demonstrated that the increase of overall coefficient of heat transfer is not beneficial. A. Phate et al. [4] realized the analysis of a model of a cylindrical metal hydride bed; their conclusion is that the concentration gradient in the bed is the main driving force of the hydrogen flow. M. Botzung et al. [5] added an experimental validation of numerical simulations of the hydrogen storage tank with metal hydrides; their goal was to obtain performance against

the objectives set by a stationary cogeneration system. A CFD model to simulate the storage of hydrogen in a charcoal tank was described by F. Ye et al. [6]; this model showed that the amount of hydrogen adsorbed is greater than that of the compressed gaseous hydrogen. F. Askri and al. [7] as several groups of researchers have proposed to optimize the tank cooling system. They observed that the use of fins enhances heat transfer within the hydride bed and consequently 40% improvement of the time required for 90% storage can be achieved over the case without fins.

**Geometry and mathematical model****Modeled geometry**

The used geometry in the simulations is an axisymmetric cylindrical canister of hydride bed powder, which is cooled on the surface. For our modeling, we considered the dimensions: ( $x = 20$  mm,  $y = 20$  mm,  $z = 400$  mm or  $r_0 = 20$  mm and  $z = 400$  mm). This model is directly inspired by experimental prototypes available in the literature as shown in Fig. 1.

**Formulation of the problem**

The hydrogen absorption consists on supplying hydrogen radially in discharged tank at temperature of 300 K with a pressure of 3 MPa. The hydriding reaction is very exothermic ( $\Delta H = -28,000$  J/molH<sub>2</sub>), the temperature should increase very quickly and reach equilibrium temperature then generates a stagnation of the reaction. That's why, an effective cooling becomes necessary in order to allow the continuation of hydrogen absorption.

The following assumptions are made in the heat transfer simulations:

- Hydrogen is considered as a perfect gas between the hydride's pores,

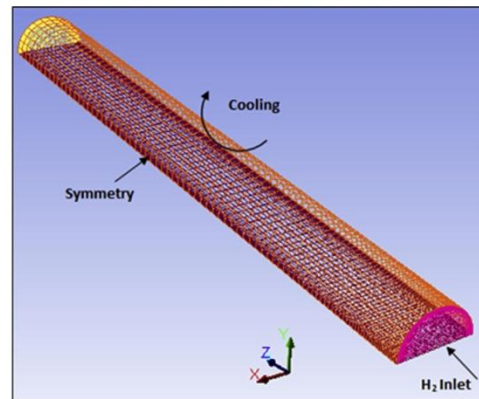


Fig. 1 – 3D tank's geometry based on an experimental tank model.

Please cite this article in press as: Lahmer K, Bessaih R, Impact of kinetic reaction models on hydrogen absorption in metal hydride tank modeling, International Journal of Hydrogen Energy (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.150>

**Table 1 – Equations system governing hydriding reaction phenomena.**

Equation	$\phi$	$\rho$	$\Gamma$	S
Continuity for hydrogen	1	$\varepsilon \rho_g$	0	$-d\alpha/dt$
Continuity for MH	1	$(1 - \varepsilon) \rho_{MH}$	0	$d\alpha/dt$
Energy for MH	T	$\varepsilon \rho_g C_{p_g} + (1 - \varepsilon) \rho_{MH} C_{p_{MH}}$	$\varepsilon \lambda_{g^+} + (1 - \varepsilon) \lambda_{MH}$	$T (C_{p_g} - C_{p_{MH}}) d\alpha/dt + \Delta H d\alpha/dt$

- The gas temperature is locally the same as that of the powder,
- The flow is laminar between the powder grains,
- The radiative transfer in the porous medium is neglected,
- Pressure and friction energies are considered negligible,
- The inlet supply temperature is constant,
- The flow of hydrogen before absorption is negligible.

Considering these assumptions, governing transport equation is described as follows:

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u \phi) = \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) + S \quad (1)$$

Which solved the variable  $\phi$  (u, v, T),  $\Gamma$  is the exchange coefficient and S is the source term (See Table 1).

**Modeling of thermodynamics and kinetic reaction**

The modeling of thermodynamics and kinetics reaction permits the calculation of the spatial and temporal evolution of absorption rate and hydriding velocity into the material. These laws are included in the UDF that allows an iterative calculation at the end of each time step ( $\Delta t$ ).

There are different mechanisms that can model the reaction kinetics. In this study, we compared the results of these models in order to know the best mechanism which closely approximates the results obtained from the experiences of the real phenomenon. The considered mechanisms are (See Table 2):

Finally, the thermodynamic law that defines the equilibrium pressure ( $P_{eq}$ ) separating the two existing phases of metal and the metal hydride is from the Van't Hoff equation and is given by the following modified expression:

$$P_{eq}(T) = P^* \cdot e^{\left[ \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} + (\varphi_p + \varphi_0) \cdot \tan \left[ \pi \cdot \left( \frac{T}{T_f} - 0.5 \right) \right] + \frac{\Delta H}{2T} \right]} \quad (2)$$

$P^* = P_{atm}$ ,  $\Delta H$ : absorption enthalpy,  $\Delta S$ : absorption entropy,  $\varphi_p$ : slope factor,  $\varphi_0$ : constant,  $\varphi$ : hysteresis factor,  $\alpha_f$ : maximum gas concentration.

**Initial and boundary conditions**

**Initial conditions**

Initially, the powder temperature, the gas pressure and the hydride density of the reaction bed are considered uniform through the tank.

$$T_s = T_{H2} = T_i; P_{H2} = P_i; \rho_{H2} = \rho_i$$

**The boundary conditions**

The boundary conditions taken into consideration are:

- Wall with heat transfer at the curved tank surface (forced convection by cold fluid)

$$\lambda_{eff} \frac{\partial T_{MH}}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = h \cdot (T_{MH} - T_f) \quad ; \quad \frac{\partial P_g}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = 0$$

$T_f$ : is variable along the axial direction and can be calculated as follows:

$$h \cdot (T_{MH} - T_f) = q_f \cdot C_{p_f} \cdot \frac{\partial T_f}{\partial z}$$

- Adiabatic radial tank wall:

$$\frac{\partial T_{MH}}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial P_{H2}}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial T_{MH}}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0, \quad \frac{\partial P_{H2}}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0$$

**Validation**

Our results were compared with published results. We have performed simulations in FLUENT and have compared them to those available in similar studies. Fig. 2 shows the comparison of the average temperature profile of metal hydride bed based on the elapsed time of the hydrogen absorption. Fig. 3 shows the confrontation with the average temperature profiles of hydrogen desorption. Our results showed good agreement with those available in the literature.

**Table 2 – Kinetic models of hydrogen absorption used in simulations [8,9].**

Models equation	Method
$k.t = \alpha$	Chemisorption (SC1)
$k.t = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	3D/Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov nucleation with constant interface velocity (JMAK3)
$k.t = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	2D/Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov nucleation with constant interface velocity (JMAK2)
$k.t = 1 - \ln(1 - \alpha)^{1/3}$	3D/Contracting Volume with constant interface velocity (CV3)
$k.t = 1 - \ln(1 - \alpha)^{1/2}$	2D/Contraction Volume with constant interface velocity (CV2)

Please cite this article in press as: Lahmer K, Bessaih R, Impact of kinetic reaction models on hydrogen absorption in metal hydride tank modeling, International Journal of Hydrogen Energy (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.150>

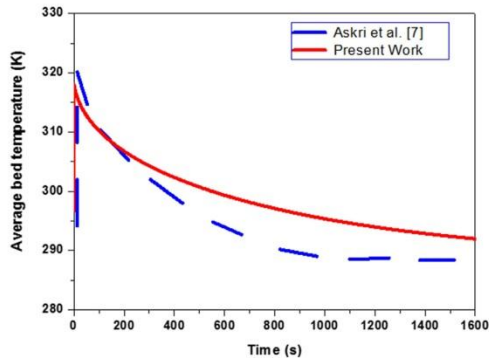


Fig. 2 – Comparison of average temperature of  $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$  metal hydride bed during hydrogen absorption.

## Results and discussion

Tank design starts by optimizing the geometry using computational studies. This work aims to model the exchange of heat and the reaction kinetics during hydrogen filling canister of an activated metal powder. In order to verify the energy balances, the FLUENT software was chosen to model the problem. It uses finite volumes [11] to solve transient equation system of mass, momentum and energy balance when including in the model, the reaction kinetics different equations based on different physical parameters. The physical parameters used in the numerical modeling are shown in Table 3:

Simulations were carried out under windows with an Intel core i5 processor. The computations were executed on several grids and time steps ranging from 0.01 s to 1s. The mesh corresponding to 19,890 cells and time step  $\Delta t = 0.1$  s was therefore adopted for all numerical simulations, in order to optimize the calculating time and the convergence criterion.

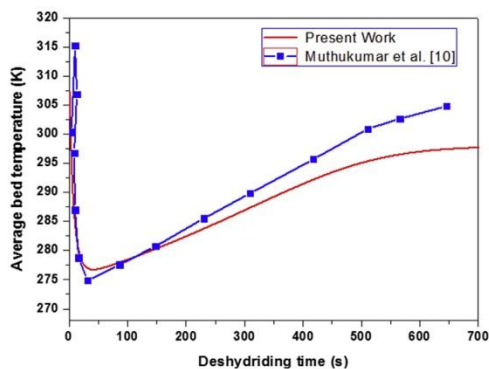


Fig. 3 – Comparison of temperature curves of hydrogen desorption at  $P_{dH_2} = 0.1$  MPa and  $\Delta t = 0.1$  s [10].

Table 3 – Used computational parameters [12,13].

Properties of metal	
$\rho_m = 8400$	Density of metal in $kg/m^3$
$C_{p,m} = 419$	Specific heat of metal in $J/kg\cdot K$
$\lambda_m = 1.6$	Thermal effective conductivity in $W/m\cdot K$
$\epsilon = 0.5$	Porosity
$\rho_{ss} = 8518$	Density of metal hydride at saturation $kg/m^3$
$E_a = 21,170$	Activation energy in $J/mol H_2$
$K = 10^{-8}$	Permeability
$\Delta S = 107.2$	Entropy of formation in $J/mol H_2\cdot K$
$\Delta H = 28,000$	Enthalpy of formation in $J/mol H_2$
Properties of hydrogen	
$\lambda_g = 0.127$	Thermal Conductivity of hydrogen in $W/m\cdot K$
$C_{p,g} = 14,283$	Specific heat of hydrogen in $J/kg\cdot K$
$\rho_g = 0.0838$	Density of hydrogen in $kg/m^3$
$M_g = 2.016$	Molecular weight of hydrogen in $g/mol$
Calculating parameters	
$T_c = 298$	Cooling temperature, K
$h = 1000$	heat transfer coefficient, $W/m^2\cdot K$

At the end of the computations, we observed on Fig. 4 that the hydrogen absorption phenomenon which starts at the temperature of 300 K at supply pressure of 3 MPa causes an increase of the metal hydride temperature during the 24 s of loading and reach maximum temperatures values. In fact, the optimal temperature values are almost the same (about 350 K) when using the equations of SC1 and CV models with  $\Delta t = 0.1$  s. However, if we use JMAK kinetic reaction models, the solution is obtained only in the case of  $\Delta T = 1$  s, but never reaches the same maximum bed temperature obtained by the three first models. The temperature rapid increase during tank loading is due to absorption exothermic reaction and hydrogen compression process which produce heat. Then, it slows down gradually and becomes equal to the cooling temperature of 298 K, but the calculating time is 3.5 times longer when using JMAK3.

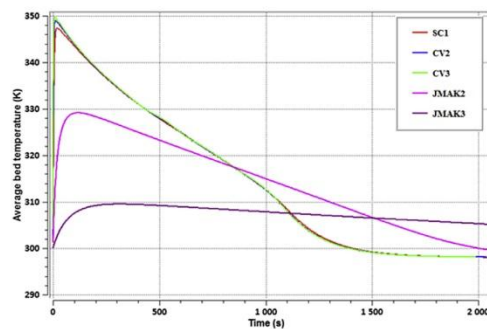


Fig. 4 – Absorption average temperature profiles with the different kinetic equations models with  $\Delta t = 0.1$  s used for the three first methods and  $\Delta t = 1$  s for the two last one with supply hydrogen pressure 3 MPa.

Please cite this article in press as: Lahmer K, Bessaih R, Impact of kinetic reaction models on hydrogen absorption in metal hydride tank modeling, International Journal of Hydrogen Energy (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.150>



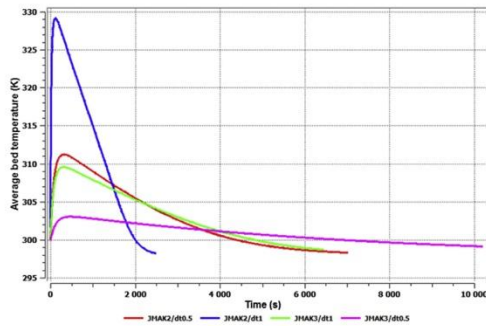


Fig. 5 – Profiles of average bed temperature during hydriding reaction with JMAK models at  $\Delta t = 0.5$  s and  $\Delta t = 1$ .

Fig. 5 shows the impact of the time step ( $\Delta t$ ) on the variation of the average bed temperature when we use the JMAK models. Indeed, the solution is obtained only when  $\Delta t \geq 0.5$  s and an important difference of the temperature profiles was observed when varying the time step. Moreover, the nearest temperature profiles of the SC1 and CV models is JMAK2 one.

Left side of Figs. 6 to 10 show isothermal contours where an axial and radial gradients of temperature is observed at 300 s

of hydriding reaction by varying kinetic model. Indeed, in these figures, the metal hydride bed maximum temperature is around 351 K when the SC1 and CV kinetic models are used. However, when using JMAK models, the temperature gradients become more important and the maximum temperature value is lower comparing to that obtained with the three first models.

Right side of Figs. 6 to 10 shows contours of hydrogen concentration as a function of kinetic models at 300 s. Indeed, at the beginning of the hydrogenation, the storage capacity of the material is maximum. The isotherms aspect is the same for the SC1 and CV models, but become different for the JMAK models. Also, the maximum value of ( $\alpha$ ) is not reached comparing to the other models use.

## Conclusion

The objective of this work was to identify with which kind of kinetic model is more adapted for the hydrogen absorption modeling. In this numerical study, an UDF was implemented on Fluent in order to obtain the thermal aspects of a metal hydride tank in three dimensions by varying five different models for the kinetics reaction in the porous bed. We used the finite volume method to discretize the equations generated by the mathematical model. The validation was performed by comparing

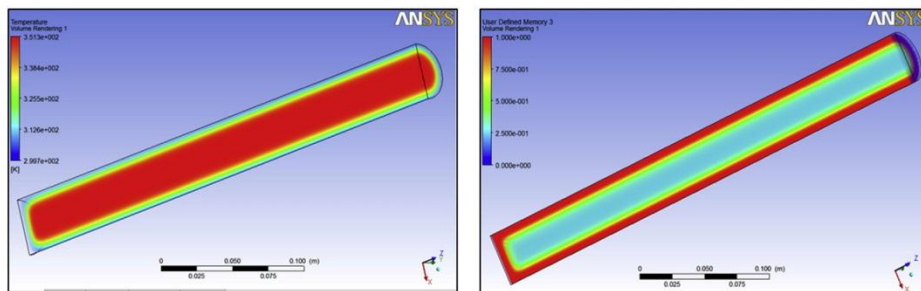


Fig. 6 – Contours of temperature and hydrogen concentration with SC1 Model at 300 s and  $\Delta t = 0.1$ s.

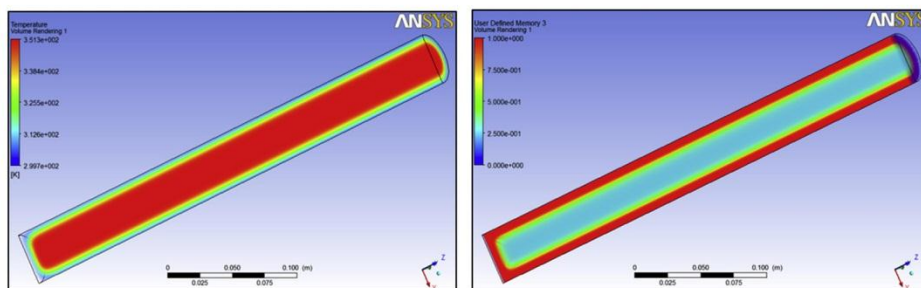


Fig. 7 – Contours of temperature and hydrogen concentration ( $\alpha$ ) with CV2 Model at 300 s and  $\Delta t = 0.1$ s.

Please cite this article in press as: Lahmer K, Bessaih R, Impact of kinetic reaction models on hydrogen absorption in metal hydride tank modeling, International Journal of Hydrogen Energy (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.150>

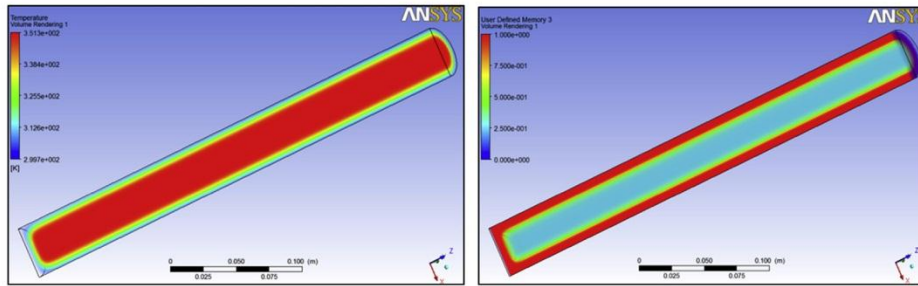


Fig. 8 – Contours of temperatures and hydrogen concentration with CV3 Model at 300 s and  $\Delta t = 0.1s$ .

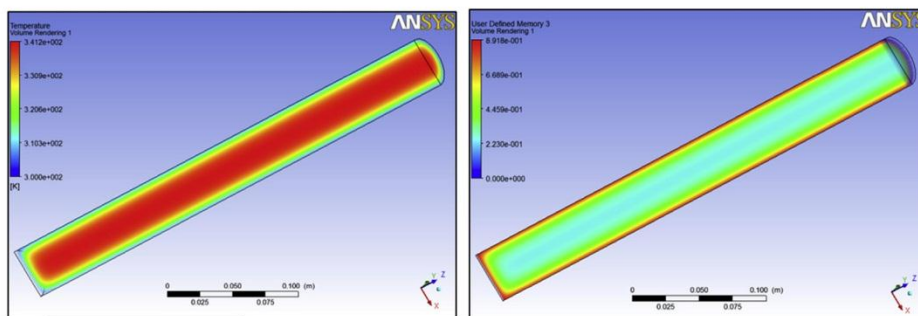


Fig. 9 – Contours of temperatures and hydrogen concentration with JMAK2 Model at 300 s and  $\Delta t = 1s$ .

the results with the experimental data and for this purpose a good agreement was observed.

The results showed a significant and quick production of heat in the beginning of the hydrogen absorption process. These temperature gradients between the center and the tank surface are axial and radial. In addition, despite the change in kinetic reaction models, few differences between temperature contours were noted during the reaction. The main conclusion is that JMAK models are not appropriate for modeling the hydrogen absorption because of their sensitivity to time step

and the huge computational time compared to the other methods. However, between SC1 and CV models, there is no significant thermal difference.

Finally, computational work allowed us to:

- prove that the use of an equation of the reaction mechanism rather than another affects the results,
- Verify the impact of each equation of the reaction kinetics on the results,

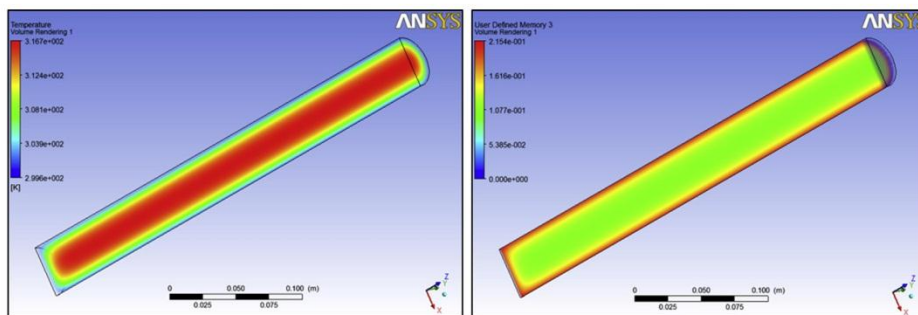


Fig. 10 – Contours of temperatures and hydrogen concentration with JMAK3 Model at 300 s and  $\Delta t = 1s$ .

Please cite this article in press as: Lahmer K, Bessaih R, Impact of kinetic reaction models on hydrogen absorption in metal hydride tank modeling, International Journal of Hydrogen Energy (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.150>

- Show the sensitivity of certain physical parameters to the absorption reaction,
- confirm the presence of a temperature gradient during the tank filling,
- gain a comprehensive understanding of how this kind of tank reacted in order to design an efficient cooling system in order to improving its performances.

Moreover, our results, although they are in line with those available in the literature, should be achieved by experimental activities.

### Acknowledgments

A special thanks to the Professors M. El Ganaoui (IUT Longwy - France) and H. Kahalerras (USTHB-Algiers) for their precious help and their patience.

### REFERENCES

- [1] Jemni A, Ben Nasrallah S. *Int J Hydrogen Energy* 1995;20:43–52.
- [2] Dogan A, Kaplan Y, Veziroglu TN. Numerical investigation of heat and mass transfer in a metal hydride bed. *Appl Math Comput* 2004;150:169–80. [http://dx.doi.org/10.1016/S0096-3003\(03\)00207-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0096-3003(03)00207-8).
- [3] Muthukumar P, Madhavakrishna U, Dewan A. Parametric studies on a metal hydride based hydrogen storage device. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4988–97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.08.010>.
- [4] Kumar Phate A, Prakash Maiya M, Murthy SS. Simulation of transient heat and mass transfer during hydrogen sorption in cylindrical metal hydride beds. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1969–81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.020>.
- [5] Botzung M, Chaudourne S, Gillia O, Perret C, Latroche M, Percheron-Guegan A, et al. Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:98–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.08.030>.
- [6] Ye F, Xiao J, Hu B, Benard P, Chahine R. Implementation for model of adsorptive hydrogen storage using UDF in fluent. *Phys Procedia* 2012;24:793–800. <http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2012.02.118>.
- [7] Askri F, Ben Salah M, Jemni A, Ben Nasrallah S. Heat and mass transfer studies on metal-hydrogen reactor filled with MmNi<sub>4.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:6705–11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.069>.
- [8] Varin RA, Czujkon T, Wronski ZS. In: *Nanomaterials for solid state hydrogen storage (Fuel cells and hydrogen energy)*. New York: Springer Science & Business Media; 2009. p. 64. E-ISBN: 978-0-387-77712-2.
- [9] Walker G, Al. In: Walker Gavin, editor. *Solid state hydrogen storage materials and chemistry*. Cambridge – England: Woodhead Publishing Limited; 2008. p. 372. E-ISBN: 978-1-84569-494-4.
- [10] Muthukumar P, Venkata Ramana S. Study of heat and mass transfer in MmNi<sub>4.6</sub>Al<sub>0.4</sub> during desorption of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:10811–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.069>.
- [11] Patankar SV. In: Minkowycz WJ, Sparrow EM, editors. *Numerical heat transfer and fluid flow*. Washington. DC: Hemisphere; 1980. ISBN 0-89116-522-3.
- [12] Muthukumar P, Ramana SV. Numerical simulation of coupled heat and mass transfer in metal hydride-based hydrogen storage reactor. *J Alloys Compd* 2009;472:466–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.088>.
- [13] Muthukumar P, Maiya MP, Murthy SS. Experiments on a metal hydride-based hydrogen storage device. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30:1569–81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.12.007>.

Please cite this article in press as: Lahmer K, Bessaih R, Impact of kinetic reaction models on hydrogen absorption in metal hydride tank modeling, *International Journal of Hydrogen Energy* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.150>

## Simulation of Hydrogen Absorption in a Magnesium Hydride Tank

K. Lahmer<sup>1</sup>, R. Bessaïh<sup>1</sup>, A. Scipioni<sup>2</sup> and M. El Ganaoui<sup>2</sup>

**Abstract:** This paper summarizes the outcomes of a numerical study about the phenomenon of hydrogen absorption in an axisymmetric tank geometry containing magnesium hydride heated to 300°C and at moderate storage pressure 1 MPa. The governing equations are solved with a fully implicit finite volume numerical scheme (as implemented in the commercial software FLUENT). Different kinetic reaction equations modeling hydrogen absorption are considered and the related numerical simulations are compared with experimental results. Spatial and temporal profiles of temperature and concentration in hydride bed are plotted.

**Keywords:** Hydrogen storage, Magnesium hydrides, CFD simulation, Absorption kinetic equation.

### Nomenclature

$C_p$	specific heat, $J/kg.K^{-1}$
$C_a$	kinetic coefficient, $s^{-1}$
$\Delta H$	molar enthalpy of reaction at standard conditions, $J/mol$
$K$	permeability, $m^2$
$P$	hydrogen pressure, Pa
$P_{eq}(T)$	equilibrium pressure, Pa
$R$	universal gas constant = $8.314 J/mol.K$
$S$	source term of reaction, $mol/m.s$
$\Delta S$	molar entropy of reaction at standard conditions, $J/mol.K$
$wt$	maximum weight percentage of hydrogen in the material, %

---

<sup>1</sup> Université Constantine 1, Département de Génie Mécanique, Laboratoire d'Énergétique Appliquée et de Pollution (LEAP), Route d'Ain El Bey, 25000, Constantine, ALGÉRIE.

<sup>2</sup> University of Lorraine, (LERMAB & GREEN), Longwy Institute of Technology, FRANCE.

**Greek symbols**

$\alpha$	absorption rate
$\lambda$	thermal conductivity, W/m.K
$\varepsilon$	porosity
$\rho$	density, kg/m <sup>3</sup>
$d\alpha/dt$	hydriding velocity, s <sup>-1</sup>

**Subscripts and superscripts**

$e$	energy
$eff$	effective
$eq$	balance
$g$	gas
$H$	hydrogen
$M$	metal
$m$	mass
$MH$	metal hydride
$i$	initial

**1 Introduction**

Because of the huge amounts of dangerous gases emitted by industry, the predicted shortage of fossil fuels and the announced general climate change, SOFC fuel cells running with hydrogen could be the solution to the recurring problem of intermittent renewable energy. These kinds of systems are particularly interesting for electricity production in isolated areas, for the daily stabilization of electricity demand or as security high power kits. However, the major obstacle to the rapid growth of this technology is the hydrogen storage in the most compact volume. One of the most promising methods is that of storing hydrogen in metal hydrides. Indeed, magnesium hydride is a very good substance for reversible hydrogen storage because of its highest capacity of storage (7.6 %m.H<sub>2</sub>) compared to the others such as TiVCrH<sub>6</sub> (2 %m.H<sub>2</sub>), FeTiH<sub>1.95</sub> (1.6 %m.H<sub>2</sub>), LaNi<sub>5</sub>H<sub>6.7</sub> (1.5 %m.H<sub>2</sub>). Its volume capacity (111 kg/m<sup>3</sup>) is greater than that of liquid hydrogen (71 kg/m<sup>3</sup>), that's why it would be used in a large scale in the few next years. The hydrogen storage in a solid form offers significant advantages, like reducing the tank dimensions, resulting chemical reactions running at moderate temperatures 300°C and at pressures about 1 to 1 MPa; also, hydrogen density in the solid form is more important than the one in molecular form. Finally, this type of storage allows better safety compared to conventional methods such as compression or liquefaction of hydrogen.

Many experimental and computational studies were realized in order to improve the hydrogen tank performances. M. H. Mintz and Y. Zeiri (1994) studied the effects on the corresponding reaction mechanism and intrinsic kinetic parameters of the MH powder particle size distributions, its particle shape variations and its time distributions from the beginning of hydrogen absorption reaction. They realized the corresponding equations which models the hydriding mechanism and the intrinsic kinetic parameters. A. Jemni and S. Ben Nasrallah (1995) realized one of the first numerical studies of 2D - hydrogen reactor. The results showed the importance of the geometry, inlet pressure and inlet temperature choice. Y. Kaplan et al. (2004) presented a mathematical model for hydrogen storage in a metal hydride bed; the team concluded that a rapid charge needs efficient cooling. G. Barkhordarian's team (2004) investigated the effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> concentration on the kinetics of the magnesium hydrogen reaction at 300°C and 250°C. Their results show that the activation energy decreases exponentially with catalyst additions, reaching the lower saturation limit and that there is a change in the rate-limiting step with catalyst content. P. Muthukumar et al. (2007) made a parametric investigation of a metal hydride hydrogen storage device, they showed that overall increasing heat transfer coefficient is not beneficial. A. Phate et al. (2007) carried out a computational analysis of a cylindrical metal hydride bed; their conclusion is that the concentration gradient in the bed is the major driving force of hydrogen flow in the bed. Marty et al. (2008) added an experimental validation to the computational simulations of the hydrogen storage tank with metal hydrides; their goal was to obtain performances according to the objectives imposed by a stationary cogeneration system. Askri et al. (2009) made a numerical investigation of heat and mass transfer of a 3D annular tank. Results showed that the use of fins enhances heat transfer and consequently 40% improvement of the time required for 90% storage can be achieved over the case without fins. Y. Zheng et al. (2010) investigated the effect of coolant flow and the variation of inlet pressure of hydrogen on temperature profiles of hydriding and dehydriding. The conclusion of their study was that by varying the coolant flow rates, a hydrogen filling time of 12 min has been achieved. A CFD model for simulating hydrogen storage in an activated carbon tank was described by R. Chahine et al. (2012); this model showed that the amount of absorbed hydrogen is greater than that of the compressed gas hydrogen.

Because of these many coupled phenomena, numerical simulation allows us to anticipate and understand the evolution of the hydrogen storage reaction. In addition, the numerical tool will save considerable time for the optimization of hydrogen tank design. FLUENT was used to perform numerical simulations. One of the advantages of this software consists of the important part devoted to the modeling of thermodynamics and kinetics reaction between a gas and a porous medium. A file

called (UDF: User Defined Function) in C grouping models was included in the calculations. The purpose of this work is to find the best reaction kinetics equation modeling the phenomenon of hydrogen absorption.

## 2 Geometry and mathematical formulation

The tank geometry consists of a domain with ( $L = 450 \text{ mm}$ )  $\times$  ( $H = 7.5 \text{ mm}$ ) dimensions. It is surrounded by an aluminum shell which equalizes the temperature. Also, it is cooled by a process which ensures effective further reactions. Hydrogen enters from a lateral left side. The activated magnesium hydride porous powder (Metal alloy) is retained on the other side by a thin filter. The right side wall is considered adiabatic.

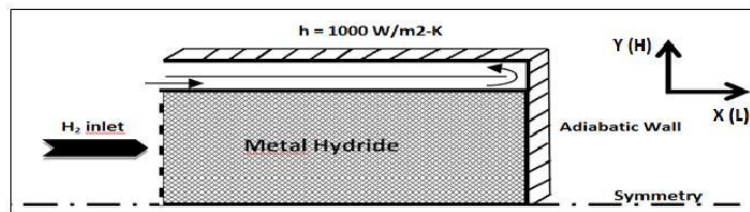


Figure 1: Schematic of a basic tank.

In order to simplify the model, some assumptions are adopted. First, hydrogen is considered as an ideal gas between the hydride pores and its generated flow before the absorption phase is negligible. Then, the hydrogen temperature is locally the same as that of the powder, the flow is laminar between the powder grains, the radiative transfer in the porous medium is neglected, the pressure and friction energies are negligible, the inlet temperature is constant. Finally, the resolution method used is the finite volume in a two-dimensional, axisymmetric, laminar regime and at unsteady flow.

The governing equations of the phenomenon are:

### 2.1 The equations of mass balance and Darcy

- Continuity equation in the gas phase

$$\varepsilon_M \cdot \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \text{div}(\rho_g \cdot \vec{U}) = -S_m \cdot M_{H_2}$$

- Continuity equation in the solid phase

Mass transfer is taken into account by Fluent with the continuity equation and the Darcy one:

$$\varepsilon_{MH} \cdot \frac{\partial \rho_{MH}}{\partial t} = S_m \cdot M_{H_2} \quad (1)$$

The term source of hydrogen mass depends on the reaction rate and can be expressed:

$$S_m = \rho_{MH} \cdot wt \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

The Darcy equation is:  $\vec{\nabla} P_{H_2} = -\frac{\mu}{K} \cdot \vec{U}$

This expression is the balance between viscous friction and pressure gradient where (K) is the permeability of the metal hydride. Considering a high porosity of the material and a low velocity of the flow, we can suppose that:  $\vec{\nabla} P_{H_2} = 0$ .

## 2.2 The energy equation

The energy conservation equation simplified and solved by fluent in both phases is:

$$\varepsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot C_{p_s} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \nabla (T \cdot \vec{U}) = \nabla (\lambda_{eff} \nabla T_{MH}) + S_e \quad (3)$$

- Since the solid medium (s) + gas (g) is treated as a continuous medium with:

$$\rho_{MH} \cdot C_{p_{MH}} = \varepsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_m \cdot C_{p_m} = \int_i \varepsilon_i \cdot \rho_i \cdot C_{p_i}$$

and  $\lambda_{eff} = \varepsilon \cdot \lambda_g + (1 - \varepsilon) \cdot \lambda_m$

So, to the absorption source term of the energy equation taken into account through a module in Fluent UDF is:

$$S_e = \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \cdot S_m \quad (4)$$

The material thermal parameters are a function of the powder compactness, temperature and hydrogen inlet pressure and absorption rate. Also, a good knowledge of the thermal conductivity of the activated powder is particularly necessary to obtain perfect simulation accuracy. This value was already obtained experimentally and taken into account such as:  $\lambda_{eff} = 0.48$  W/m/K.



### 2.3 Initial and boundary conditions

#### 2.3.1 Initial conditions

Initially, the powder temperature, the gas pressure and the hydride density of the reaction bed are considered uniform through the tank and the system was assumed under the P-c-T equilibrium.

$$T_s = T_{H_2} = T_i; \quad P_{H_2} = P_i; \rho_{H_2} = \rho_i$$

#### 2.3.2 The boundary conditions

The boundary conditions taken into consideration are:

- Hydrogen is supplied axially to the hydride bed through a porous filter.

$$\left. \frac{\partial T_{H_2}}{\partial X} \right|_{x=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial P_g}{\partial X} \right|_{x=0} = 0$$

- Wall with heat transfer at the top of tank (forced convection by cold fluid)

$$-\lambda_{\text{eff}} \left. \frac{\partial T_{MH}}{\partial Y} \right|_{y=H} = h \cdot (T_{MH} - T_{\infty}); \quad \left. \frac{\partial P_g}{\partial Y} \right|_{y=H} = 0$$

- Adiabatic right tank wall:

$$\left. \frac{\partial T_{MH}}{\partial X} \right|_{x=L} = 0, \quad \left. \frac{\partial P_{H_2}}{\partial X} \right|_{x=L} = 0$$

### 2.4 Modeling of thermodynamics and kinetic reaction

The modeling of thermodynamics and kinetics reaction permits the calculation of the spatial and temporal evolution of absorption rate and hydriding velocity into the material. These laws are included in the UDF that allows an iterative calculation at the end of each time step ( $\Delta t$ ).

There are different mechanisms that can model the reaction kinetics. In this study, we have compared the results of these models in order to know the best mechanism which closely approximates the results obtained from the experiences of the real phenomenon. The considered mechanisms are:

with:  $k(T, P) = C_a \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \frac{P - P_{\text{eq}}}{P_{\text{eq}}}$  (the Arrhenius law) and  $E_a$ ,  $C_a$ ,  $R$  are extracted values from the experiment study [Chaise, Marty, de Rango and Fruchart (2009)]. The terms of the absorption rate ( $0 < \alpha < 1$ ) and the hydriding velocity  $\frac{d\alpha}{dt}$  are derived from the models equations of different reaction.

Table 1: Different modeling mechanisms equations [R. Varin's book (2009)].

Models Equation	Method
$k.t = \alpha$	Chemisorption
$k.t = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	2D / Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov : two-dimensional growth of existing nuclei with constant interface velocity (JMAK-2D)
$k.t = 1-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	3D / Contracting Volume with constant interface velocity (C V-3D)
$k.t = 1-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	2D / Contraction Volume with constant interface velocity (C V-2D)

The law which defines the thermodynamic equilibrium pressure ( $P_{eq}$ ) between the two domains of existence of Mg and  $MgH_2$  is the Van't Hoff law. It is given by the following expression:

$$P_{eq}(T) = P^{\circ} \cdot e^{\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right]} \quad (5)$$

where :  $P^{\circ} = P_{atm}$ ,  $\Delta H$  : the absorption enthalpy,  $\Delta S$ : the entropy of the reaction.

### 3 Validation

Our results were compared with the published experimental data. In fact, we performed FLUENT simulations and confronted them with those available in relevant studies such as [Askri, Ben Salah, Jemni and Ben Nasrallah (2008)]. Figure 2 shows the profile of the average temperature of the metal hydride bed as a function of elapsed hydrogen absorption time. The figures 3 and 4 present the comparison with the average bed temperature contours and the hydrogen capacity with the contribution of [Muthukumar and V. Ramana (2008)]. Our computational results showed good agreement with those available in the literature.

This study aims to model the heat transfer and reaction kinetics during hydrogen loading magnesium hydride tank. FLUENT industrial software was chosen to model this problem. It uses the finite volume method to discretize the equations of the mathematical model. Then, it solves in an unsteady case the equations of mass, momentum and energy and includes the kinetic reaction differential equations with the appropriate physical parameters. These physical parameters used in the numerical simulations are presented in Tab. 2.

### 4 Results and Discussion

Computations were carried out under windows with an Intel core i5 processor. The simulations were executed on several grids and time steps ranging from 0.01 s to 1s.

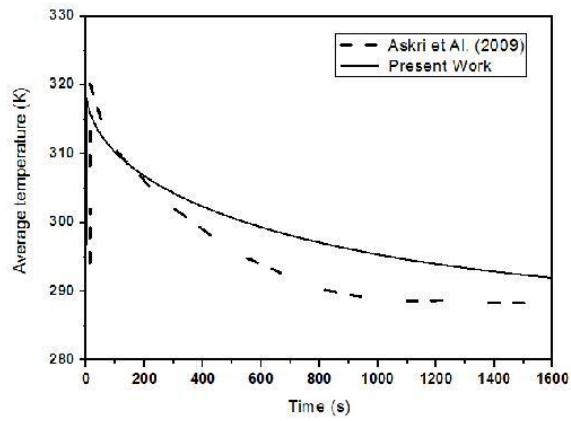


Figure 2: Absorption average bed temperature profiles with  $P_{H_2} = 3$  MPa and  $\Delta t = 0.1$ s.

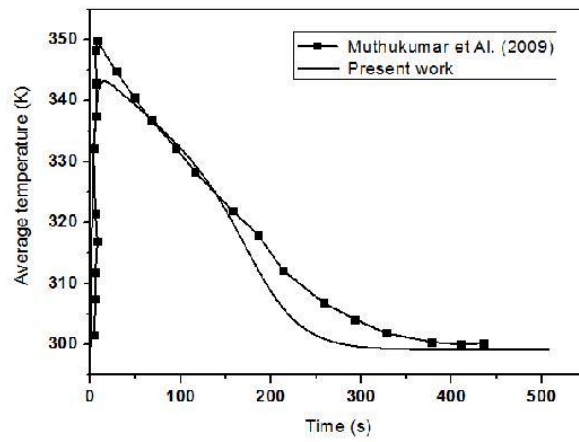


Figure 3: Absorption average bed temperature profiles with  $P_{H_2} = 2$  MPa and  $\Delta t = 0.1$ s.

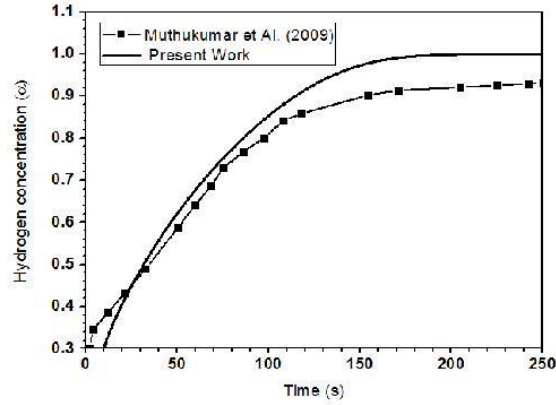


Figure 4: Variation of hydrogen concentration with time.

Table 2: Main parameter values used in computations [A. Chaise's thesis (2008)]

Input Boundary Conditions	
$T_i = 573 \text{ K}$	Initial bed temperature
$T_f = 300 \text{ K}$	Cold fluid temperature
$P_i = 10 \text{ bar}$	Supply pressure
$h = 1000 \text{ W/m}^2\text{-K}$	Heat transfer coefficient
Properties of Metal Hydride	
$\rho_m = 1945 \text{ kg/m}^3$	Metal density
$C_{pMH} = 1545 \text{ J/kg-K}$	Specific heat of metal
$\lambda_{eff} = 0.48 \text{ W/m-K}$	Effective thermal conductivity
$\varepsilon = 0.77$	Porosity
$E_a = 130000 \text{ J/mol H}_2$	Activation energy
$\Delta S = 135.6 \text{ J/mol H}_2\text{-K}$	Entropy of formation
$\Delta H = 75000 \text{ J/mol H}_2$	Enthalpy of formation
Properties of Hydrogen	
$\lambda_g = 0.127 \text{ W/m-K}$	Thermal conductivity of hydrogen
$C_{p_g} = 14283 \text{ J/kg-K}$	Specific heat of hydrogen
$\rho_g = 0.0838 \text{ kg/m}^3$	Hydrogen density
Constants	
$R = 8.314 \text{ J/mol-K}$	Universal gas constant
$k_c = 1e11 \text{ s}^{-1}$	Reaction constant

The mesh corresponding to  $396 \times 210$  nodes and time step.  $\Delta t = 10^{-2}$  s was therefore adopted for all numerical simulations, in order to optimize the calculating time and the convergence criterion. At the end of the computations, we observed (fig.5) that the hydrogen absorption phenomenon which starts with preheated discharged tank from 573 K at supply pressure of 10 MPa causes increase in the metal hydride temperature during the first ten seconds of loading and reaches different maximum temperatures from 625 K to 670 K depending on the used kinetic reaction model. This quick temperature increase during tank loading is due to absorption exothermic reactions and hydrogen compression process which produce heat. Then, it slows down gradually and becomes equal to the cooling temperature of 300 K.

The figure 6 shows stratified isothermal contours when  $x = 50$  mm at 52 s using the kinetic reaction method of JMAK. In addition, significant temperature gradients were recorded between the tank surface and its center. These thermal gradients are axial and radial. The temperature reaches a maximum value at the center of the tank, and is lower in the area close to the wall. Finally, the results showed little differences between temperature contours when changing kinetic reaction models.

The figure 7 shows hydrogen capacity profiles with different kinetic reaction equations. Indeed, the hydrogen capacity increases gradually during the first 73 seconds. Then, it becomes constant after reaching its maximum value.

Since the JMAK method is the mostly used in comparative studies with experimental data, the obtained results show that the CV-2D is the most suitable method in such a case as compared to the other models.

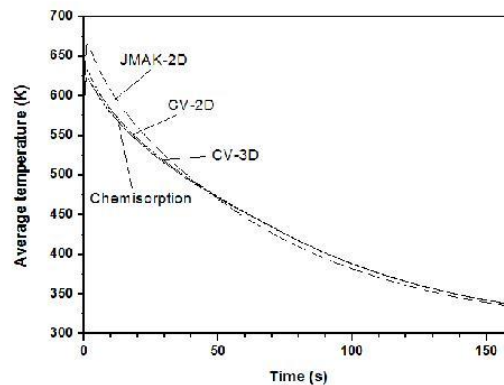


Figure 5: Absorption average temperature profiles with the different kinetic equations methods with  $\Delta t = 0.01$  s and at supply pressure of 1 MPa.

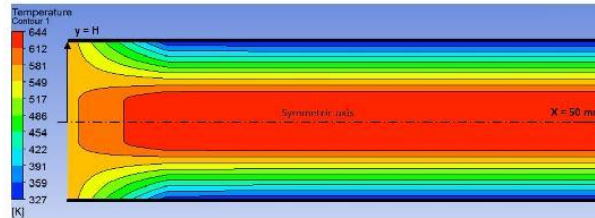


Figure 6: Average bed temperature contours at absorption time  $t = 52$  seconds and  $x = 50$  mm with JMAK method (horizontal line is the symmetric axis of geometry).

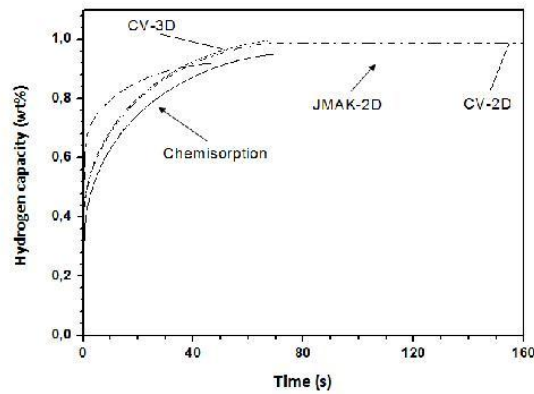


Figure 7: Hydrogen storage capacity profiles at supply pressure of 1 MPa with different methods.

## 5 Conclusion

In this numerical study, the thermal behaviour of a two-dimensional metal hydride tank has been explored by solving the relevant equations for heat transfer. Four different models have been introduced for the kinetic reactions in porous bed (metal hydride) in the framework of Fluent simulations. Fluent uses the finite volume method to discretize the equations generated from the mathematical model. The validation has been achieved by comparing the obtained results with experimental data.

Results have shown an important and quick generated heat at the beginning of the hydrogen absorption process into metal hydride. These temperature gradients between the center and the surface of the tank are axial and radial. Also, little differ-

ences between temperature contours were noticed when changing kinetic reaction models.

The use of different equations to model the kinetics of reaction has been found to produce almost similar results. However, the most suitable method for our two-dimensional study is a CV-2D technique because it generates the smallest error especially during the beginning of the reaction. Also, its computational time is the shortest one compared to the other methods (e.g., the JMAK)

Further work is in progress to extend the present study to the effective three-dimensional configuration.

**Acknowledgement:** Special thanks to “Longwy IUT – France” for their welcoming, their support and their important contributions to this work.

### References

- Askri, F.; Ben Salah, M.; Jemni, A.; Ben Nasrallah, S.** (2009): Heat and mass transfer studies on metal-hydrogen reactor filled with  $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ . *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 6705 – 6711.
- Albin Chaise** (2008): Etude expérimentale et numérique des réservoirs à hydrures de magnésium. Ph.D. dissertation, Material Physics specialty, Joseph Fourier University.
- Barkhordarian, G.; Klassen, T.; Bormann, R.** (2004): Effect of  $Nb_2O_5$  content on hydrogen reaction kinetics of Mg. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 364, pp. 242 – 246.
- Botzung, M.; Chaudourne, S.; Gillia, O.; Perret, C.; Latroche, M.; Percheron-Guegan, A.; Marty, P.** (2008): Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides. *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 98 – 104.
- Chaise, A.; Marty, P.; de Rango, P.; Fruchart, D.** (2009): A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during hydrogen absorption in a hydride reactor. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, vol. 52, pp. 4564 – 4572.
- de Rango, P.; Chaise, A.; Charbonnier, J.; Fruchart, D.; Jehan, M.; Marty, Ph.; Miraglia, S.; Rivoirard, S.; Skryabina, N.** (2007) : Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 52–57, pp. 446 – 447.
- Gambini, M.; Manno, M.; Vellini, M.** (2008): Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems. *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 6178 – 6187.

**Hermosilla-Lara, G.; Momen, G.; Marty, P. H.; Le Neindre, B.; Hassouni, K.;** (2007): Hydrogen storage by absorption on activated carbon. *Investigation of the Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1542 – 1553.

**Jemni, A.; Ben Nasrallah, S.; Lamloumi, J.** (1999): Experimental and theoretical study of a metal hydrogen reactor. *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 24, pp. 631 – 644.

**Jemni, A.; Ben Nasrallah, S.**(1995): Study of two dimensional heat and mass transfer during absorption in metal hydrogen reactor. *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 20, No. 1, pp. 43 – 52.

**Marty, P.; Fourmigue, J. F.; De Rango, P.; Fruchart, D.; Charbonnier, J.** (2006): 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.

**Mintz, M. H.; Zeiri, Y.** (1994): Review Hydriding kinetics of powders. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 216, pp. 159 – 175.

**Muthukumar, P.; Venkata Ramana, S.** (2009): Numerical simulation of coupled heat and mass transfer in metal hydride-based hydrogen storage reactor. *Journal of Alloys and Compounds*, vol.472, pp. 466 – 472.

**Muthukumar, P.; Prakash Maiya, M.; Srinivasa Murthy, S.; Vijay, R.; Sundaresan, R.** (2008): Tests on mechanically alloyed Mg<sub>2</sub>Ni for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 452, pp. 456 – 461.

**Muthukumar, P.; Madhavakrishna, U.; Dewan, A.** (2007): Parametric studies on a metal hydride based hydrogen storage device. *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4988 – 4997.

**Phate, A. K.; Maiya, M. P.; Murthy, S. S.** (2007): Simulation of transient heat and mass transfer during hydrogen sorption in cylindrical metal hydride beds. *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1969 – 1981.

**Pourpoint, T. L.; Velagapudi, V.; Mudawar, I.; Zheng, Y.; Fisher, T. S.** (2010): Active cooling of a metal hydride system for hydrogen storage. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol 53, pp. 1326–1332.

**Varin, R.; Czujkon, T.; Wronski, Z. S.** (2009): Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage.

**Xiao, J.; Tong, L.; Deng, C.; Bénard, P.; Chahine, R.** (2010): Simulation of heat and mass transfer in activated carbon tank for hydrogen storage. *Int. j. of hydrogen energy*, vol. 35, pp. 8106– 8116.

**Ye, F.; Xiao, J.; Hu, B.; Bénard, P.; Chahine, R.** (2012): Implementation for model of adsorptive hydrogen storage using UDF in fluent. *Physics Procedia*, vol.



24, pp. 793 –800.

**Yang, F.; Zhang, Z.** (2011): Simulation studies on the coupling process of heat/mass transfer in a metal hydride reactor. *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications, Pub.11, February.*