



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI - CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES DE LA TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

N° d'ordre : 94 /DS/2015

Série : 06 /MECA/2015

## THÈSE

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

**Étude du comportement dynamique du transfert de chaleur et de masse d'un réacteur  
de métal-hydrogène fermé**

OPTION : Energétique

Par : **BOUKHARI Ali**

Soutenue le : 11 /11 / 2015

Devant le jury composé de :

Président :	M. Z. NEMOUCHI	Université Frères Mentouri-Cne	Professeur
Rapporteur :	M. R. BESSAIH	Université Frères Mentouri-Cne	Professeur
Examineurs :	M. S. BENISSAAD	Université Frères Mentouri-Cne	Professeur
	M. C. BOUGRIOU	Université Hadj Lakhdar - Batna	Professeur
	M. S. BOUABDALLAH	Université de Laghouat	Maître de Conférences A

وَمَا نُنْفِئُكَ مِنَ اللَّهِ  
وَمَا نُنْفِئُكَ مِنَ اللَّهِ  
وَمَا نُنْفِئُكَ مِنَ اللَّهِ  
وَمَا نُنْفِئُكَ مِنَ اللَّهِ

## REMERCIEMENTS

*Avant tout, je remercie **ALLAH** ﷻ le Seigneur de l'Univers de m'avoir donné le courage, la force et la patience de mener à bien ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à **Mr. Rachid BESSAÏH**, Professeur à l'université des frères Mentouri - Constantine, pour la confiance qu'il m'a témoigné en acceptant de diriger et encadrer les travaux de cette thèse. Je lui réitère ici mes remerciements les plus vifs pour sa patience, son aide et ses directives.*

*Mes remerciements s'adressent à **Mr. Z. NEMOUCHI**, Professeur à l'université des frères Mentouri - Constantine, d'avoir accepté de présider ce jury de soutenance.*

*Pareillement, Je tiens à remercier **Mr. S. BENISSAAD**, Professeur à l'université des frères Mentouri - Constantine, **Mr. C. BOUGRIOU**, Professeur à l'université Hadj Lakhdar - Batna, et **Mr. S. BOUABDALLAH**, Maître de Conférences à l'université Ammar Thelidji – Laghouat d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse.*

*Enfin, je tiens à remercier tous qui m'ont aidé.*

*A. Boukhari*

# *Dédiée à*

*Ma compatissante mère,*

*Mon adorable fiancée,*

*Mes chers sœurs & frères,*

*Mes chers amis,*

*...au nombre d'φr.*

*Aly*

## SOMMAIRE

Nomenclature .....	i
Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux.....	vi

---

### INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale .....	01
-----------------------------	----

---

### CHAPITRE I

#### GENERALITES ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.1 Introduction</b> .....	<b>04</b>
<b>I.2 Stockage d'hydrogène</b> .....	<b>05</b>
I.2.1 Les processus qui changent l'état ou la phase d'hydrogène .....	05
I.2.2 Les processus qui associent l'hydrogène à d'autres substances .....	07
<b>I.3 Hydrures de métal</b> .....	<b>08</b>
I.3.1 Propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques .....	09
I.3.2 Les types différents d'hydrures métalliques .....	13
<b>I.4 Revue bibliographique</b> .....	<b>15</b>
<b>I.5 Conclusion</b> .....	<b>39</b>

---

### CHAPITRE II

#### FORMULATION MATHEMATIQUE

<b>II.1 Introduction</b> .....	<b>41</b>
<b>II.2 Géométrie et modèle physique</b> .....	<b>41</b>
<b>II.3 Modèle mathématique</b> .....	<b>42</b>
II.3.1 Formulation en moyenne volumique.....	42
II.3.2 Hypothèses simplificatrices.....	43
II.3.3 Equation moyennée-volumique de la continuité pour le gaz d'hydrogène.....	44

II.3.4 Equation moyennée-volumique de conservation de la masse pour l'alliage de métal.....	44
II.3.5 Masse volumique du gaz d'hydrogène.....	44
II.3.6 Equation moyennée-volumique de la quantité de mouvement du gaz.....	44
II.3.7 Equation de l'énergie moyennée-volumique.....	45
II.3.8 Cinétique de réaction.....	46
II.3.9 Pression d'équilibre.....	46
II.3.10 Conditions initiale et aux limites.....	47
II.4 Propriétés thermophysiques .....	49
II.5 Conclusion.....	50

---

### CHAPITRE III MODELISATION NUMERIQUE

III.1 Introduction.....	51
III.2 Principe de la méthode des volumes finis .....	51
III.3 Equation différentielle gouvernante .....	52
III.4 Maillage et volume de contrôle .....	53
III.5 Techniques de résolution en CFD .....	53
III.5.1 Maillage à l'aide de GAMBIT .....	53
III.5.2 Définition des frontières sous GAMBIT .....	55
III.5.3 Invocation du solveur ANSYS® FLUENT® .....	56
III.5.3.1 Schémas numériques de discrétisation.....	57
III.5.3.2 Algorithme PISO pour le découplage vitesse-pression.....	57
III.5.3.3 Facteurs de sous-relaxation.....	57
III.6 Accommodation du solveur FLUENT® pour les présentes simulations...	58
III.6.1 Calculs du terme source de l'équation de continuité .....	59
III.6.2 Calculs du terme source de l'équation d'énergie moyennée-volumique.....	60
III.6.3 Calculs de la masse volumique du gaz d'hydrogène.....	60

III.6.4 Calculs de la masse volumique de l'hydrure (de solide).....	60
III.6.5 Initialisations des différentes variables de l'écoulement.....	62
III.6.6 Calculs de différentes quantités variables de l'écoulement.....	62
III.6.7 Critères de convergence, temps de calculs et optimisations.....	63
III.7 Moyenne pondérée en volume .....	64
III.8 Sensibilité de la solution au maillage .....	64
III.9 Validation des résultats numériques .....	66
III.10 Conclusion.....	68

---

## CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Introduction.....	69
IV.2 Partie A : Absorption d'hydrogène dans LaNi <sub>5</sub> .....	70
IV.2.1 Effet du nombre de tubes incorporés .....	75
IV.2.2 Effet du rayon des tubes .....	78
IV.2.3 Effet de la pression d'admission d'hydrogène .....	82
IV.2.4 Effet de la température de refroidissement .....	85
IV.3 Partie B : Désorption d'hydrogène de MmNi <sub>4.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> .....	88
IV.3.1 Effet de la température d'échauffement .....	88
IV.3.2 Effet de la conductivité thermique du métal .....	91

---

## CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale.....	95
Références bibliographiques .....	97
Annexe : Publication internationale .....	103
Résumé .....	113
Abstract .....	114
ملخص .....	115

## NOMENCLATURE

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

### ***Symboles grecs***

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

### ***Indices et exposants***

0	initial, ou d'admission
$e$	effectif



<i>emp</i>	vide
<i>eq</i>	équilibre
<i>f</i>	fluide
<i>g</i>	gaz
<i>pore</i>	pore
<i>s</i>	solide
<i>sat</i>	saturé

***Abréviations utilisées dans le texte***

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

## LISTE DES FIGURES

<b>Fig. 1.1</b>	Appareil pour la détermination de pression en fonction des isothermes de concentration.	<b>09</b>
<b>Fig. 1.2</b>	Schéma d'un cycle d'hystérésis d'une isotherme de pression-composition.	<b>11</b>
<b>Fig. 1.3</b>	<b>a)</b> Les isothermes de pression-composition et <b>b)</b> le diagramme de van't Hoff.	<b>11</b>
<b>Fig. 1.4</b>	Droites de van't Hoff pour divers composés intermétalliques, le secteur encadré représente la zone d'opération convenable pour les applications véhiculaires (Adapté de [6]).	<b>14</b>
<b>Fig. 1.5</b>	Schéma du réacteur d'hydrure de métal étudié expérimentalement et théoriquement par Jemni et al. [16]	<b>18</b>
<b>Fig. 1.6</b>	Système de stockage proposé par Bilgili et Ataer [21].	<b>20</b>
<b>Fig. 1.7</b>	Schéma du réservoir d'hydrure de métal employé dans les calculs de MacDonald et Rowe [23].	<b>21</b>
<b>Fig. 1.8</b>	Configuration géométrique du réacteur proposée par Mellouli et al. [30], <b>a)</b> vue éclatée du réacteur, <b>b)</b> vue en coupe du réacteur.	<b>24</b>
<b>Fig. 1.9</b>	Schéma du système de stockage figurant dans le travail de Gambini et al. [32].	<b>25</b>
<b>Fig. 1.10</b>	Schématisation d'un réacteur annulaire à disque (ADR) d'après Yang et al. [33].	<b>26</b>
<b>Fig. 1.11</b>	Schémas <b>a)</b> du modèle physique de réacteur MH et <b>b)</b> Arrangement général du jeu de tubes elliptiques de ce réacteur [38].	<b>29</b>
<b>Fig. 1.12</b>	Domaine 2D axisymétrique impliqué dans les calculs de Chung et Ci-Jyun Ho [39].	<b>30</b>
<b>Fig. 1.13</b>	Schéma du réacteur expérimenté par Førde et al. [41] avec des thermocouples placés dans des positions radiales diverses, et les conditions aux limites appropriées	<b>31</b>
<b>Fig. 1.14</b>	Réacteur MH équipé d'un échangeur de chaleur en spirale ailetée [46].	<b>33</b>
<b>Fig. 1.15</b>	Rendus tridimensionnels détaillés des systèmes de stockage étudiés par Visaria et Mudawar [50], utilisant <b>a)</b> un échangeur thermique tubulaire à ailettes, <b>b)</b> un échangeur thermique à tube hélicoïdal (enroulé).	<b>36</b>
<b>Fig. 1.16</b>	Schéma du réacteur d'hydrure de métal de type RSP-3 (d'après Blinov et al. [55]).	<b>39</b>
<b>Fig. 2.1</b>	Unité de stockage de H <sub>2</sub> d'un réacteur ADR à 5 tubes incorporés ; <b>a)</b> vue en perspective, <b>b)</b> représentation schématique.	<b>42</b>
<b>Fig. 2.2</b>	Domaine de calcul considéré avec les conditions physiques prescrites aux limites.	<b>48</b>
<b>Fig. 2.3</b>	Récapitulation des conditions aux limites de l'unité ADR modélisée.	<b>49</b>
<b>Fig. 3.1</b>	Configuration à six tubes incorporés (cas de base) de réacteur ADR, maillée en volumes quadrilatères (structurés).	<b>54</b>
<b>Fig. 3.2</b>	Portions étudiées des différentes configurations géométriques du réacteur ADR ; <b>a)</b> disque à 4 tubes, <b>b)</b> 5 tubes, et <b>c)</b> 6 tubes incorporés.	<b>54</b>

<b>Fig. 3.3</b>	Quatre variantes géométriques du disque annulaire à 6 tubes incorporés du réacteur MH étudié ; <b>a)</b> $r/R = 0.1$ , <b>b)</b> $r/R = 0.15$ , <b>c)</b> $r/R = 0.2$ <b>d)</b> $r/R = 0.25$ .	<b>55</b>
<b>Fig. 3.4</b>	Conditions aux limites dans GAMBIT.	<b>56</b>
<b>Fig. 3.5</b>	Liaison dynamique de l'UDF mass_source au solveur FLUENT.	<b>59</b>
<b>Fig. 3.6</b>	Liaison dynamique de l'UDF energy_source à FLUENT.	<b>60</b>
<b>Fig. 3.7</b>	Définition de l'UDF cell_H2_density qui calcule la masse volumique d'hydrogène.	<b>61</b>
<b>Fig. 3.8</b>	Définition de la propriété de masse volumique de l'hydrure à l'aide des UDFs.	<b>61</b>
<b>Fig. 3.9</b>	Liaison dynamique (Hooking) des deux fonctions UDFs spécialisées à FLUENT.	<b>62</b>
<b>Fig. 3.10</b>	Critères de convergence adoptés pour les calculs avec FLUENT.	<b>63</b>
<b>Fig. 3.11</b>	Influence du maillage sur le comportement transitoire de la température moyenne du lit absorbant.	<b>65</b>
<b>Fig. 3.12</b>	Effet de maillage sur la fraction moyenne absorbée en H <sub>2</sub> .	<b>65</b>
<b>Fig. 3.13</b>	Evolution de la température en trois points dans le réservoir cylindrique d'hydrure de métal expérimenté par Jemni et al. [16] dans le cas de ; <b>a)</b> absorption, <b>b)</b> désorption à 20°C.	<b>67</b>
<b>Fig. 4.1</b>	Historiques des températures moyennes et au point de coordonnées ( $x = 0.10, y = 0.076$ ) au sein du réacteur MH simulé. Les miniatures représentent les contours de la température du lit empaqueté.	<b>70</b>
<b>Fig. 4.2</b>	Contours de la température (moyennée-volumique) régnant dans le réacteur MH.	<b>70</b>
<b>Fig. 4.3</b>	Répartition des vitesses du gaz (en magnitude) dans le lit absorbant.	<b>72</b>
<b>Fig. 4.4</b>	Historique de la masse volumique du solide aux points de contrôle choisis.	<b>72</b>
<b>Fig. 4.5</b>	Profils de la température de lit absorbant le long de la ligne médiane, pendant différents laps du temps choisis.	<b>73</b>
<b>Fig. 4.6</b>	Profils de la fraction absorbée le long de la ligne médiane de lit absorbant, aux instants choisis.	<b>73</b>
<b>Fig. 4.7</b>	Distribution de la température à $t = 1h$ , pour les configurations étudiées du réacteur; <b>a)</b> sans tube incorporés, <b>b)</b> à 4, <b>c)</b> 5, et <b>d)</b> 6 tubes de refroidissement.	<b>76</b>
<b>Fig. 4.8</b>	Distribution de la température à $t = 2h$ , pour les configurations étudiées du réacteur; <b>a)</b> sans tube incorporés, <b>b)</b> à 4, <b>c)</b> 5, et <b>d)</b> 6 tubes de refroidissement.	<b>76</b>
<b>Fig. 4.9</b>	Evolutions de la température moyenne du lit pour diverses configurations de réacteur.	<b>77</b>
<b>Fig. 4.10</b>	Capacité de stockage d'hydrogène moyenne pour les différentes configurations étudiées de réacteur ( $wt\%_{max} = 1.42$ ).	<b>77</b>
<b>Fig. 4.11</b>	Distribution de température à $t = 1h$ pour différents rayons; <b>a)</b> $r/R = 0.1$ , <b>b)</b> $r/R = 0.15$ , <b>c)</b> $r/R = 0.2$ et <b>d)</b> $r/R = 0.25$ dans le réacteur ADR à 6 tubes de refroidissement.	<b>79</b>
<b>Fig. 4.12</b>	Répartition de la fraction absorbée en H <sub>2</sub> après 1h pour différents rayons des tubes du réacteur ADR ; <b>a)</b> $r/R = 0.1$ , <b>b)</b> $r/R = 0.15$ , <b>c)</b> $r/R = 0.2$ et <b>d)</b> $r/R = 0.25$ .	<b>79</b>

<b>Fig. 4.13</b>	Evolution de la température moyenne du lit pour différentes dimensions de tubes de refroidissement du réacteur étudié.	<b>80</b>
<b>Fig. 4.14</b>	Fraction d'hydrogène absorbée moyenne $\zeta$ dans les réacteurs MH de dimensions de tubes différentes.	<b>80</b>
<b>Fig. 4.15</b>	Evolution temporelle de la masse volumique du solide enregistrée au point $S_1(0.089, 0.052)$ , pour différentes pression d'admission du gaz $H_2$ .	<b>83</b>
<b>Fig. 4.16</b>	Effet de la pression d'admission sur le temps de stockage dans le réacteur MH étudié.	<b>83</b>
<b>Fig. 4.17</b>	Distributions des vitesses dans le réacteur étudié aux instants 120 s, 10 min, 20 min, 30 min, 1 hr, 1.5 hr, 2 hr, 2.5 hr, 3 hr, (où $P_0= 5$ bars, $T_f= 20$ °C).	<b>84</b>
<b>Fig. 4.18</b>	Historique de la pression d'équilibre du lit absorbant, enregistré au point $S_5(0.106, 0.067)$ montrant l'effet de la température du fluide caloporteur.	<b>86</b>
<b>Fig. 4.19</b>	Effet de la température du fluide caloporteur sur la fraction absorbée en hydrogène.	<b>86</b>
<b>Fig. 4.20</b>	Contours de la température du réacteur MH aux instant indiqués 120 s, 10 min, 20 min, 30 min, 1 hr, 1.5 hr, 2 hr, 2.5 hr, 3 hr, ( $P_0= 8$ bars, $T_f= 25$ °C).	<b>87</b>
<b>Fig. 4.21</b>	Evolution temporelle de la capacité de stockage du lit de $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ au point $S_3(0.092, 0.094)$ .	<b>89</b>
<b>Fig. 4.22</b>	Effet de la température d'échauffement sur la desorption de $H_2$ à pression de déchargement constante.	<b>89</b>
<b>Fig. 4.23</b>	Profils de la quantité désorbée (en kg $H_2$ /kg d'hydrure) tracés le long de la ligne médiane de lit absorbant, aux instants choisis.	<b>90</b>
<b>Fig. 4.24</b>	Evolutions temporelles des températures de desorption pour différentes conductivités thermiques du métal utilisé pour le stockage.	<b>92</b>
<b>Fig. 4.25</b>	Effet de différentes conductivités thermiques sur la masse volumique de l'hydrure durant la desorption de $H_2$ .	<b>92</b>
<b>Fig. 4.26</b>	Contours de la fraction d'hydrogène désorbée dans le réacteur d'hydrure durant aux instants ; 100 s, 300 s, 600 s, 1800 s, 3600 s, 5400 s, 7200 s, 9000s et 10800 s.	<b>93</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1</b>	Contenu énergétique des divers types d'hydrures métalliques réversibles [1].	<b>13</b>
<b>Tableau 2.1</b>	Coefficients du polynôme d'interpolation de la pression d'équilibre [16, 32].	<b>47</b>
<b>Tableau 2.2</b>	Propriétés thermophysiques des hydrures de métal, d'hydrogène et d'autres paramètres adoptés dans les simulations [6, 14-16, 23].	<b>49</b>
<b>Tableau 3.1</b>	Différentes quantités moyennées-volumiques et leurs termes de transport.	<b>52</b>
<b>Tableau 3.2</b>	Conditions aux limites imposées aux frontières du domaine de calcul.	<b>55</b>
<b>Tableau 3.3</b>	Paramètres de contrôle des solutions (sous-relaxation).	<b>58</b>
<b>Tableau 3.4</b>	Tailles et attributs de différentes grilles de maillages employées dans les tests de sensibilité de la solution.	<b>61</b>
<b>Tableau 4.1</b>	Coordonnées des points choisis comme sondes au sein du lit de réacteur MH.	<b>68</b>

## INTRODUCTION GENERALE

L'énergie d'hydrogène semble être la meilleure alternative pendant l'avenir pour remplacer les carburants de fossile comme le pétrole et le charbon. Son utilisation comme énergie renouvelable est particulièrement rendue attirant à cause de l'énorme demande d'énergie et l'épuisement accéléré de ressources en énergies fossiles, par conséquent le fait de développer une technique efficace pour son stockage est essentiellement primordial. En raison de sa valeur énergétique, l'énergie d'hydrogène étant avantageuse parce qu'elle est renouvelable et son utilisation réduirait l'émission de polluants dans l'environnement. Cependant, le problème de stockage et de transport d'hydrogène sans risque et efficacement empêche sa large utilisation et commercialisation. Parmi les techniques disponibles pour le stockage d'hydrogène (la liquéfaction, la compression, l'hydrure de métal et l'absorption), le stockage (solide) sous forme d'hydrures de métal est considéré comme une technique sûre, efficace et a de larges applications industrielles qui ont récemment été développées, telles que les batteries rechargées, les systèmes énergétiques de chauffage ou de refroidissement (des pompes à chaleur, des transformateurs de chaleur, des réfrigérateurs, des compresseurs thermiques, des pompes hydrauliques). Par conséquent, plusieurs investigations théoriques et expérimentales dans la littérature sur les aspects différents de méthodes de stockage d'hydride ont été effectuées ces dernières années. Et ces investigations montraient que les techniques de stockage d'hydrogène à base d'hydrures de métal offrent une haute densité volumétrique comparée à celle offerte par l'hydrogène liquide, mais malheureusement a une basse capacité d'absorption. Outre leurs inconvénients du poids et du coût, les hydrures de métal ont un autre inconvénient qui est leurs cinétiques limitées, parce qu'ils libèrent ou absorbent d'énormes quantités de chaleur lors du processus d'hydruration ou déshydruration respectivement. Cela cause de sérieux défis face à la gestion thermique des processus d'hydruration et de déshydruration. Les performances des systèmes de stockage basés sur des hydrures de métal sont mesurés via les taux d'absorption ou de désorption d'hydrogène qui à leur tour dépendent du taux auquel la quantité de chaleur est enlevée ou fournie au système géré.

La recherche sur la conception et l'optimisation (du point de vue du transfert de chaleur et de masse) des performances des réacteurs d'hydrure de métal (MH) est indispensable pour le fonctionnement efficace des systèmes considérés dans de nombreuses applications industrielles à

côté du stockage d'hydrogène, notamment les pompes à chaleur et les compresseurs thermiques, etc. De ce fait, la configuration est la partie extrêmement impérieuse dans la conception d'un réacteur de métal-hydrogène (MH).

La présente étude consiste en une série de simulations numériques des processus du transfert de chaleur et de masse dans un réacteur d'hydrure de métal fermé. Le comportement dynamique (au cours du temps) des réacteurs à disques annulaires (ADR), destinés pour le stockage solide d'hydrogène est investigué. Les évolutions temporelles de la température, de la quantité de matière réagie, des profils de vitesse et de pression, et les distributions des nombres de Nusselt au sein du réacteur (c.-à-d. la poudre d'hydrure du métal ou le milieu poreux), qui est thermiquement sollicité à une température de refroidissement/échauffement constante, seront examinés et analysés lors de l'absorption ainsi que la désorption.

1. Pour le cas de l'absorption, nous nous proposons d'analyser le processus couplée du transfert de chaleur et de masse lors de la réaction d'hydruration, jusqu'à l'atteinte de la limite de saturation en hydrogène du matériau utilisé pour le stockage. Ceci est fait pour différentes configurations du réacteur de type ADR avec refroidissement tubulaire, afin d'inspecter l'effet de la géométrie sur les performances du fonctionnement, puis on examine les effets de la température de refroidissement et de la pression d'admission sur le temps et le taux de chargement (hydruration).

2. Pour le cas de la désorption, on étudiera les effets de la température d'échauffement du réacteur, puis l'influence de la conductivité thermique du métal sur les deux paramètres cruciaux pour la conception de ce type de réacteurs, à savoir le transfert de chaleur et de masse induits par l'écoulement du gaz (d'hydrogène) dans le milieu poreux, lors de la réaction de déshydruration, et le taux de désorption d'hydrogène.

La présentation de cette thèse est articulée de la façon suivante:

- Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur le stockage (solide) d'hydrogène dans les hydrures de métal, ainsi qu'une synthèse bibliographique des travaux théoriques, expérimentaux et numériques ayant trait à la conception des réacteurs d'hydrures de métal destinés au stockage solide d'hydrogène et la modélisation des phénomènes de transfert de chaleur et de masse gouvernant la physique sous-jacente.
- La géométrie du problème, le modèle mathématique choisi, les équations gouvernantes ainsi que les conditions aux limites associées, l'équation d'état et les expressions auxiliaires (cinétiques de la réaction, moyenne pondérée, etc.), constituent le deuxième chapitre.

- Le troisième chapitre est consacré à la présentation des techniques spécifiques concernant l'application de la méthode des volumes finis, via le code commercial Fluent, et la mise en œuvre de ce dernier pour la simulation numérique des phénomènes étudiés.
- On rassemble dans le quatrième chapitre les principaux résultats numériques de cette étude. Les commentaires, interprétations et analyse des divers résultats sont présentés à partir de certaines quantifications des grandeurs physiques étudiées.

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



# **CHAPITRE I**

## **Généralités et Revue Bibliographique**

# GENERALITES ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1 Introduction

Plusieurs statistiques certifient à l'énorme intérêt au gaz d'hydrogène. Par exemple, pour la production d'ammoniac seulement, il y avait une augmentation à 46 fois de l'utilisation d'hydrogène entre 1946 et 2003, où plus de 19 millions de tonnes ont été produits. L'introduction massive de piles à combustible dans l'économie causera la demande de l'hydrogène pour monter beaucoup plus rapidement dans le proche avenir. Les techniques pour sa production et utilisation en global et à l'échelle locale (particulièrement dans des véhicules) seront perfectionnées par des industries hautement établies, en essayant de profiter du nouveau marché. Un approfondissement intéressant des méthodes de production d'hydrogène peut être trouvé dans le livre de référence de Gupta [1].

Il est important de commencer par la claire compréhension que, quoiqu'extrêmement abondant, l'hydrogène, à la différence des carburants de fossile, n'est pas une source d'énergie. Beaucoup de l'hydrogène existant est dans la forme d'eau « la cendre d'hydrogène », et une considérable quantité d'énergie sera nécessaire afin d'extraire cet élément désirable. L'hydrogène est, au mieux un excellent vecteur d'énergie. Il tient de grandes promesses comme :

1. Carburant pour véhicules terrestres et marines, particulièrement quand employé dans piles à combustible à haute efficacité.
2. Carburant pour vaisseaux aériennes et spatiales par suite de sa haute proportion énergie/poids quand à sa forme cryogénique.
3. Carburant industriel et domestique pour génération de chaleur et d'électricité.
4. Moyen pour transporter de grandes quantités d'énergie sur de longues distances.

Les avantages d'hydrogène incluent :

**La basse pollution;** puisque l'hydrogène brûle proprement en produisant seulement de l'eau, et selon la température de la flamme quand brûlé en air, des petites quantités d'oxydes d'azote peuvent être aussi produites. La pollution, cependant, peut être associée à quelques processus de production d'hydrogène.

**Sa contrôlabilité ;** car aux températures ambiantes, l'hydrogène réagit extrêmement lentement avec l'oxygène. Les catalyseurs permettent d'ajuster la vitesse de réaction sur une grande gamme s'étendant des flammes à très basses températures à celles intenses.

**Sa sécurité** ; malgré sa réputation comme un gaz dangereux, l'hydrogène :

- Etant le plus léger de tous les gaz, il monte rapidement et se disperse, tandis que des carburants liquides forment des bassins qui étendent le feu.
- La petitesse de la molécule d'hydrogène cause que ce gaz fuit facilement par des fentes minuscules et des trous, le faisant difficile de s'accumuler dans des concentrations explosives.
- Par suite de sa basse masse volumique, un volume donné d'hydrogène contient peu d'énergie et représente ainsi un danger beaucoup plus petit que le gaz naturel ou l'essence (la vapeur de ce dernier contient 20 fois l'énergie de H<sub>2</sub> sur le même volume).
- A la pression atmosphérique, la température d'auto-ignition pour l'hydrogène est environ 580°C, tandis que celle pour l'essence est aussi basse que 260°C. La probabilité de déclencher accidentellement un feu est beaucoup plus haute avec l'essence.
- Une flamme d'hydrogène pure émet peu d'énergie, permettant aux pompiers de rapprocher beaucoup tout près du site d'un feu.
- L'hydrogène est totalement non-toxique et peut inhaler dans la haute concentration.

### I.2 Stockage d'hydrogène (généralités)

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

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

**I.2.1 Les processus qui changent l'état ou la phase d'hydrogène** (hydrogen-only systems), qui se catégorisent en deux grandes classes :

- i. Stockage par compression**, ou une combinaison de compression et réfrigération. Pour des conteneurs du gaz comprimé, la quantité principale d'intérêt est **la concentration gravimétrique (CG)** qui est ; la proportion de la masse de l'hydrogène stocké à la masse complète du stockage (chargé) et le système de récupération. C'est un paramètre sans

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

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

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

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

Au vu de la très basse température, les pertes thermiques sont inévitables de même, par suite de la cinétique lente de la réaction, l'hydrogène récemment refroidi a tendance de dégager de la chaleur, causant son ébullition bien qu'aucune chaleur externe ne soit fournie, et ainsi l'évaporation d'une partie de la quantité refroidie (phénomène de boil off). Néanmoins, les progrès techniques ont permis d'amener ce boil off à 1% d'évaporation/jour.

Malgré tout, ce procédé reste très gourmand en énergie, puisque le coût énergétique de la liquéfaction de l'hydrogène est estimé à 30% de son pouvoir calorifique inférieur, réduisant ainsi la rentabilité d'un tel mode de stockage.

### I.2.2 Les processus qui associent l'hydrogène à d'autres substances :

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

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

Des nanotubes de carbone promettent l'assimilation d'hydrogène beaucoup plus efficacement. Des nanotubes carboniques simple couche ont été annoncés d'atteindre des concentrations gravimétriques allant jusqu'à 10 % quand on fait fonctionner à 120 K et 0.4 atmosphères. Ce mode de stockage reste à l'état de recherche, notamment pour améliorer les performances grâce à l'utilisation de dopants et à l'amélioration de la fabrication de masse. Il doit être noté à ce point que si chaque atome de carbone devait attacher 1 atome d'hydrogène, donc la CG serait seulement 8 % [2].

**ii. Stockage d'hydrogène dans des composés chimiques ;** la difficulté principale rencontrée dans le stockage d'hydrogène est, comme il a été signalé, sa basse densité. Il est possible d'augmenter considérablement la densité du stockage en associant l'hydrogène avec d'autres substances. Les processus de stockage et de récupération consistent alors en synthèse d'un composé riche en hydrogène suivi, quand il est nécessaire, par sa dissociation.

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

- **Haute capacité de stockage**

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

- **Basse énergie de réaction**

L'hydrogène comme un carburant est presque toujours, employé en le combinant avec l'oxygène et produisant de l'eau. Cela dégage 143 MJ par kilogramme d'eau liquide.

Evidemment, l'énergie de formation de l'hydrure dans lequel l'hydrogène est stocké doit être considérablement plus basse que cette valeur pour qu'un système de stockage soit utile.

- **Réversibilité**

La réaction doit être facilement réversible; c'est-à-dire il doit être facile d'alterner l'équilibre ou bien au côté de  $H_2$  ou bien au côté d'hydrure.

- **Cinétique**

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

- **Séparabilité**

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

- **Basse corrosivité.**

### I.3 Hydrures de métal

La majorité des exigences inscrites dans la section précédente (sect. 2.ii) peut être rencontrée par une classe de substances appelées les **hydrures de métal**, ou simplement des hydrures. Ces éléments ont la propriété de former des liaisons (covalentes ou ioniques) avec l'hydrogène, permettant ainsi son stockage puisque le phénomène est réversible sous certaines conditions opératoires.

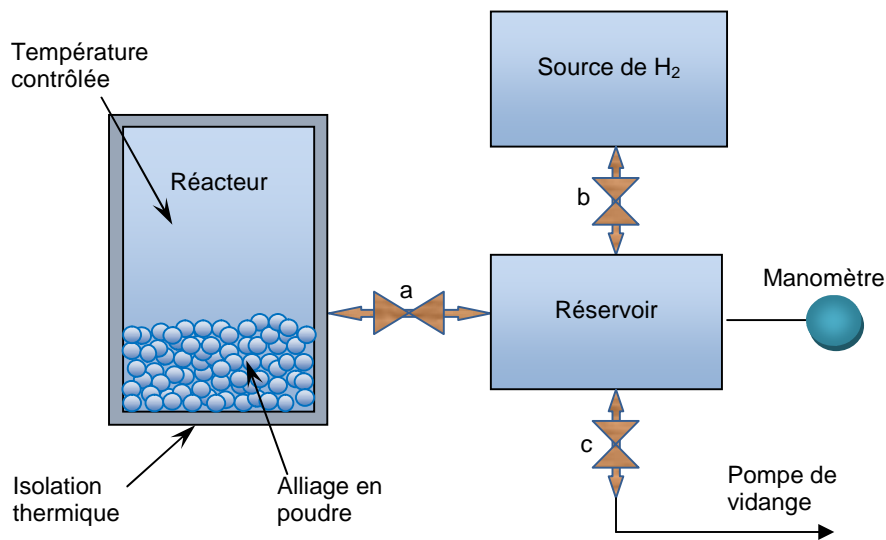
Quelques éléments forment des hydrures instables (les hydrures qui peuvent facilement être reversés). Le magnésium Mg, le fer Fe, le titanium Ti, le zirconium Zr, l'yttrium Y, le lanthane La et le palladium Pd sont des exemples. Les hydrures élémentaires sont appelés **binaires**. Des **hydrures ternaires** formés par une combinaison d'hydrogène avec un composé binaire sont plus prometteurs. Un exemple typique est les hydrures de TiFe. L'addition d'un troisième élément, menant aux **hydrures quaternaires**, pousse même plus loin le degré de liberté dans le choix des caractéristiques du système. Comme on peut imaginer, un grand nombre de combinaisons est possible. La recherche a seulement griffé la surface dans ce secteur [2].

L'échange d'hydrogène (ou un autre gaz) avec un solide est appelé **la sorption**. Si l'hydrogène est fixé, la réaction est appelée **absorption**; si l'hydrogène est cédé, elle est appelée **désorption**. Il existe deux classes d'hydrures : les hydrures à haute et à basse température. Le stockage s'effectue à haute pression avec évacuation de chaleur. La pression de dissociation est fonction de la température : pour des températures entre 0 et 100°C, les pressions se situent entre 2

et 10 bars, mais elles atteignent 30 à 50 bars avec des températures plus élevées. Le déstockage a lieu à basse pression avec apport de chaleur. La densité d'énergie massique est faible pour les hydrures à basse température : 1.5 MJ/kg ; elle augmente cependant pour les hydrures à haute température : 4 MJ/kg (CG de 3.5%).

### I.3.1 Propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques

Les caractéristiques d'hydrure sont mieux inspectées en examinant la pression en fonction des isothermes de concentration d'hydrogène dans le matériau. De telles données sont appelées **diagrammes de pression-composition-température (PCT)**, ou courbes **isothermes de pression-composition (PCI)**, et peuvent être une importante source d'information fondamentale liée aux propriétés thermodynamiques d'hydrures métalliques. Il y a plusieurs méthodes pour déterminer les propriétés PCT allant des méthodes thermogravimétriques aux mesures volumétriques précises obtenues en employant un appareil de type Sievert classique, similaire à l'un schématisé dans la figure 1.1.



**Fig. 1.1** Appareil pour la détermination de pression en fonction des isothermes de concentration.

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

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

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

**La capacité de stockage** (d'hydrogène) dans la figure 1.2 peut être exprimée à l'aide du rapport atomique  $H/M$  ( $H$  - le nombre d'atomes d'hydrogène,  $M$  - le nombre d'atomes du métal) ou bien en **pourcentage du poids (wt%)**, dont tout les deux sont communément employés. Il doit être noté qu'en calculant  $wt\%$ , la masse d'hydrogène  $m_H$  et la masse du métal  $m_M$  (non seulement la masse du métal) doivent être considérées dans le dénominateur.

$$CG = \frac{m_H}{m_{Hydrure}} [wt\%] \quad (I.1)$$

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

La représentation de la capacité de stockage  $wt\%$  est très utile du point de vue technologique, parce qu'elle donne l'information directe sur combien d'hydrogène peut être stocké dans un matériau. Indépendamment des unités de mesure, il y a plusieurs façons d'exprimer la capacité de stockage d'hydrogène. En pratique, la capacité réversible  $\Delta(m_H/m_{Hydrure})_R$  est définie comme la largeur de plateau [4].

La procédure est répétée avec les quantités croissantes d'hydrogène, et le ratio  $H/M$  (ou l'index stœchiométrique  $x$ ) est tabulé en fonction de la pression d'équilibre  $p$ . Une isotherme typique d'un hydrure réversible est montrée dans la figure 1.2. En mesurant les changements de la pression d'hydrogène et les changements correspondants de la concentration d'hydrogène dans le métal à une température donnée, les courbes PCT peuvent être construites en attendant de donner une pression de plateau. Dans la pratique, les hydrures ne montrent pas une pression d'équilibre parfaitement en plateau ou à hystérésis nul. Un comportement incliné (en pente) est observé probablement en raison de différentes pressions d'équilibre, des défauts localisés et des inhomogénéités de surface [4].



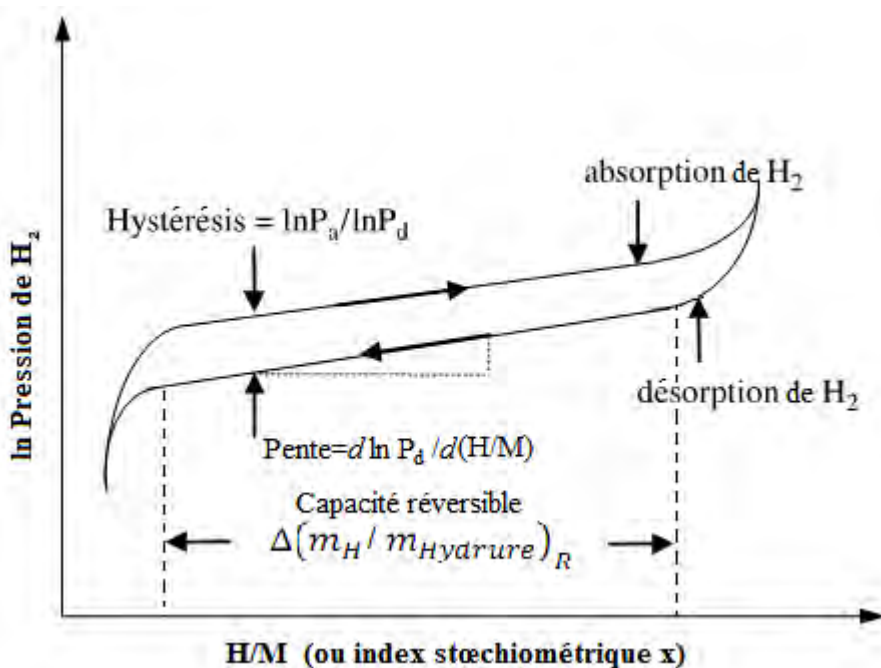


Fig. 1.2 Schéma d'un cycle d'hystérésis d'une isotherme de pression-composition.

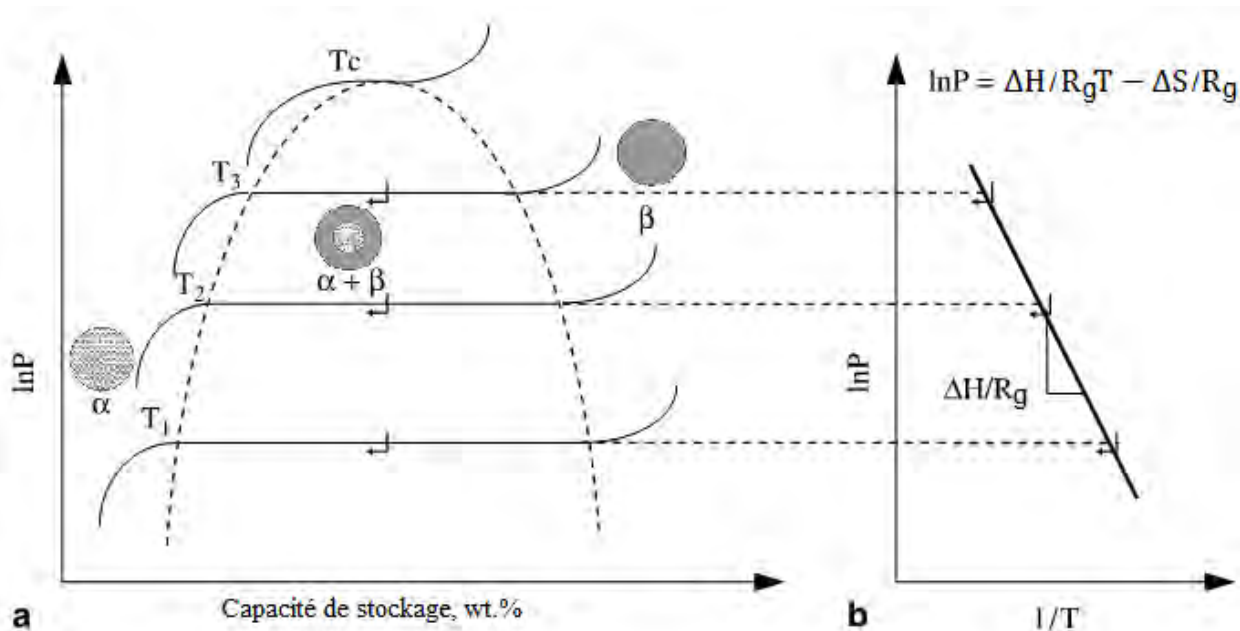
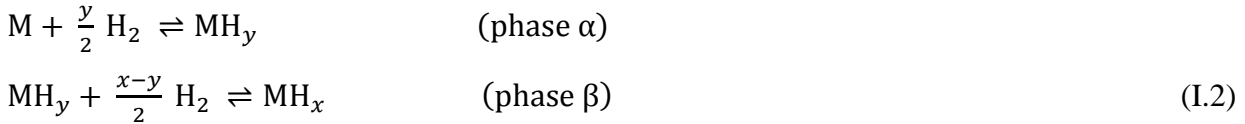


Fig. 1.3 a) Les isothermes de pression-composition et b) le diagramme de van't Hoff.

On montre l'effet de la température sur les courbes PCT sur la figure 1.3a. Le métal dissout au commencement seulement une petite quantité d'hydrogène ( $< 0.3 \text{ wt}\%$ ), qui crée une solution solide d'hydrogène dans un matrice de métal (appelée la **phase  $\alpha$** ), cette phase est observée quand l'absorption d'hydrogène est contrôlée par la chemisorption dissociative  $H_2 \rightleftharpoons 2H$  et suit la loi de Sievert  $H/M = k\sqrt{p}$ , où  $k$  est une constante qui dépend de la température [5]. Comme la pression et la concentration d'hydrogène dans le métal augmentent, les interactions entre les atomes

d'hydrogènes et du métal deviennent localement importantes, la nucléation et la croissance d'un nouvel hydrure de métal est observées (appelée la **phase  $\beta$** ). Dans la région de plateau existe un mélange de la solution solide (phase  $\alpha$ ) et l'hydrure de métal (phase  $\beta$ ), à pression quasiment constante selon les équations simples :



La longueur de plateau détermine combien de  $H_2$  peut être stocké réversiblement avec une petite variation de pression. On peut voir selon les courbes PCI de la figure 1.3 que l'augmentation de la température engendre l'augmentation de la pression d'équilibre (de plateau), et au-delà de la température critique  $T_c$ , la région de plateau disparaît et la phase  $\alpha$  convertit à la phase  $\beta$  continuellement. La relation entre la pression d'équilibre (prise en mi-plateau)  $P_{eq}$  et la température  $T$  est donnée par l'équation bien connue de van't Hoff:

$$\ln(P_{eq}/P_0) = \frac{\Delta H}{R_g T} - \frac{\Delta S}{R_g} \quad (I.3)$$

où  $P_0$  est la pression atmosphérique,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont les variations d'enthalpie et d'entropie de la réaction d'hydruration/déshydruration, respectivement,  $T$  est la température absolue et  $R_g$  est la constante universelle des gaz ( $8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Pour presque la majorité des hydrures (à quelques exceptions près) l'enthalpie et l'entropie de d'hydruration sont négatives, c.-à-d. la réaction d'hydruration est exothermique et la réaction de déshydruration est endothermique [4].

La connaissance de l'enthalpie de réaction  $\Delta H$  est particulièrement importante pour la gestion de l'énergie thermique (chaleur) essentielle pour les dispositifs techniques pratiques et est une mesure fondamentale de la force de la liaison M-H. L'enthalpie d'absorption et de désorption  $\Delta H$ , peut être déterminée en calculant la pente ( $\Delta H/R_g$ ) à partir du diagramme de van't Hoff (logarithme de la pression en mi-plateau contre l'inverse de température :  $\ln P \equiv \chi(1/T)$ , où  $P$  est couramment exprimée en atmosphères) présenté sur la figure 1.3b. Le terme d'enthalpie caractérise la stabilité de la liaison M-H et la température d'opération de l'hydrure métallique est fixée ; thermodynamiquement par la pression de plateau, et généralement par la cinétique de la réaction. Le terme d'entropie correspond principalement au changement de l'état moléculaire du gaz d'hydrogène à l'état atomique d'hydrogène dissous et est plus ou moins constant pour tous les hydrures.

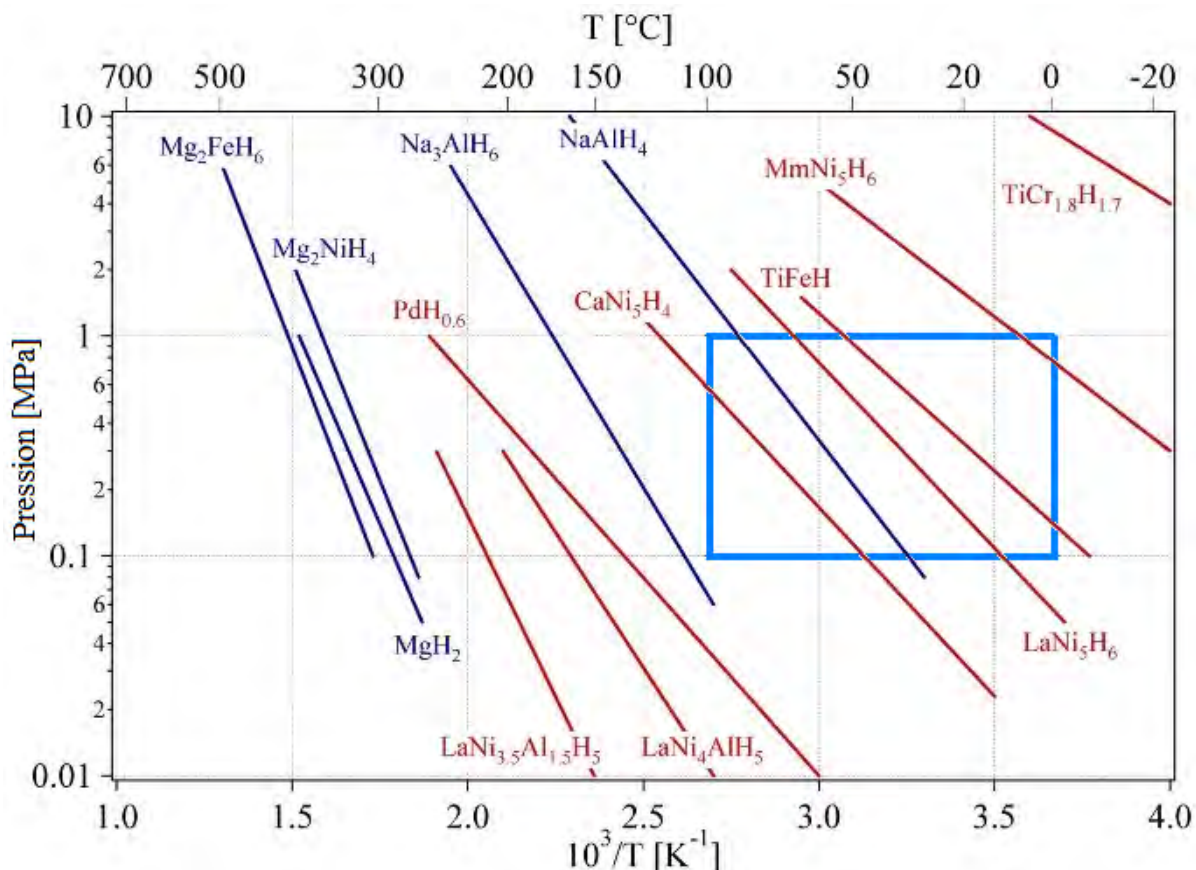
### I.3.2 Les différents types d'hydrures métalliques

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

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

**Tableau 1.1** Contenu énergétique des divers types d'hydrures métalliques réversibles [1].

Type	Matériau	Forme d'hydrure	Capacité de stockage [wt%]	Densité d'énergie [kJ/kg d'hydrure]	Enthalpie de formation [kJ/mol H <sub>2</sub> ]
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1.3	1850	30.1
AB	TiFe	TiFeH <sub>1,95</sub>	1.7	2560	28.1
AB <sub>2</sub>	ZrMn <sub>2</sub>	ZrMn <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.7	2419	53.2
A <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	7.0	10000	64.5
Métal	Mg	MgH <sub>2</sub>	7.7	11000	74.2



**Fig. 1.4** Droites de van't Hoff pour divers composés intermétalliques, le secteur encadré représente la zone d'opération convenable pour les applications véhiculaires (Adapté de [6]).

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

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

On montre les propriétés PCT de divers alliages de type  $AB_5$  dans la figure 1.4. La diversité et la polyvalence des propriétés PCT sont évidentes. L'hystérèse des alliages  $AB_5$  est généralement assez faible, sauf pour le cas de MmNi<sub>5</sub>. Un avantage distinct des alliages  $AB_5$  réside dans le fait qu'ils ne forment pas de couches protectrices d'oxyde et ont ainsi une bonne tolérance contre les petites quantités d'éventuelles impuretés en oxygène et H<sub>2</sub>O dans l'hydrogène. La capacité de

stockage des hydrures  $AB_5$  est inopportunément basse. Une capacité réversible de 1.28 wt% peut être réalisée avec  $LaNi_5$ . De plus le coût des alliages  $AB_5$  est assez élevé [6-7].

- **TiFe**

Les alliages intermétalliques de type AB sont principalement basés sur le TiFe. Ils ont tendance à avoir deux plateaux, dont le supérieur ne sera pas nécessairement très stable, et l'hystérésis est également très grande. Des propriétés PCT peuvent être modifiées par une substitution partielle du fer par Mn ou Ni. Des films d'oxyde se forment facilement sur les alliages à base de TiFe. Cela diminue la sensibilité aux impuretés présentes dans l'hydrogène.

Les capacités de stockage maximales des alliages AB varient de moins de 1 à 2 wt%. Deux alliages utiles sont ; TiFe et  $TiFe_{0.85}Mn_{0.15}$ , ont la capacité maximale d'environ 1.9 wt%. Les principales raisons pour lesquelles les alliages de type AB ne sont pas utilisés dans la pratique sont l'instabilité du plateau supérieur et la sensibilité aux impuretés [6-7].

### I.4 Revue bibliographique

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

Dans les lits empaquetés des hydrures de métal, les transferts de chaleur et de masse simultanés ont lieu avec une réaction chimique, donc le procédé d'hydruration ou de déshydruration est tout à fait compliqué. Le mouvement du gaz de  $H_2$  et le changement de propriétés physiques ajoutent aussi une difficulté supplémentaire au problème. Donc beaucoup de travaux expérimentaux et numériques existent selon divers points de vue et modèles d'analyse des hydrures métalliques. La plupart d'études numériques dans les travaux précédents présument que les processus d'hydruration et de déshydruration soient des problèmes transitoires de conduction de chaleur avec une source ou puits intérieurs de chaleur et des paramètres physiques variables.

Parmi les premières études portant sur le sujet, nous pouvons citer les travaux de Fisher et Watson [8], qui ont développé des modèles mathématiques pour prédire les performances de lits d'hydrure métalliques pour le stockage d'hydrogène. L'importance relative de transfert de chaleur et de masse, la cinétique chimique et l'équilibre a été recensée en comparant les modèles avec des données expérimentales. Un modèle d'équilibre sans paramètres empiriques donne les pressions et températures de lit empaqueté, qui montrent le bon accord avec des données expérimentales.

Un modèle mathématique détaillé a été développé par Lucas et Richards [9] pour décrire le comportement des lits d'hydrure de métal, lors de la sorption d'hydrogène. Ce modèle fournit un moyen commode de prédire le temps pris pour absorber ou céder de quantités données d'hydrogène. Ceux-ci sont calculés des caractéristiques du transfert de chaleur et des propriétés diffusives d'alliages métalliques particuliers.

Les performances des systèmes de stockage basés sur les hydrures de métal sont mesurées par le biais des taux d'absorption ou de désorption de l'hydrogène, dont ils dépendent du taux auquel la quantité de chaleur est enlevée ou fournie au système à hydrure de métal géré. Par conséquent, la gestion thermique précitée de réacteurs à hydrure métallique rencontre le phénomène complexe du transfert couplé de la chaleur et de masse dans des lits empaquetés (considérés comme milieux poreux), où tous les modes possibles de transfert de chaleur à savoir ; la conduction, la convection et le rayonnement, peuvent avoir lieu.

La littérature a soutenu la dépendance évidente des taux d'absorption ou de désorption d'hydrogène au transfert de chaleur, transfert de masse et à la cinétique de la réaction chimique dans les lits d'hydrures métalliques, notamment les travaux [10-18]. Les caractéristiques des transferts thermiques et massiques couplés du lit d'hydrure ont été étudiées lors de la sorption (absorption et désorption) d'hydrogène dans de nombreuses études, en utilisant divers modèles mathématiques; un modèle unidimensionnel axé sur la conduction de chaleur a été précédemment étudié par Gopal et Murthy [10], après avoir considéré la convection en plus de la conduction comme arboré dans le travail de Choi et Mills [11], puis, en couplant la conduction et la convection avec les effets du rayonnement thermique (El-Osery et al. [12], Jemni et Ben NasrAllah [14]). Il faut souligner que d'autres géométries de dimensions supérieures ou de formes irrégulières avaient été étudiées.

La technique de stockage d'hydrogène et ses exigences peuvent être adaptées à l'application industrielle. Quelques applications exigent une quantité inférieure d'hydrogène comparé à d'autres. Cependant, outre leurs inconvénients du poids et du coût, les hydrures de métal ont un autre inconvénient qui est leur cinétique limitée, parce qu'ils dégagent ou absorbent d'énormes quantités

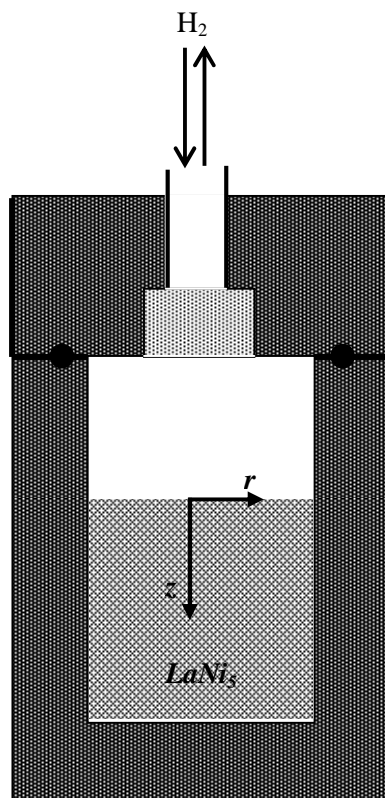
de chaleur lors du processus d'hydruration ou déshydruration respectivement, ainsi le taux de réaction dans le processus d'absorption ou de désorption de l'hydrogène est limité par les propriétés thermiques de l'hydrure, principalement la conductivité thermique et les techniques de refroidissement ou d'échauffement respectivement. Ceci cause de sérieux défis face à la gestion thermique des processus d'hydruration ou déshydruration [13].

Dans une étude numérique, Jemni et Ben NasrAllah [14] ont résolu les équations de transport d'énergie pour les phases gazeuse et solide, et ont présenté une comparaison des résultats obtenus avec un modèle à une seule température qui considère les phases gazeuse et solide comme un mélange (équilibre thermique local). Ils ont démontré que la résolution du problème avec un modèle à une seule température n'affecte significativement pas le résultat, et ont aussi démontré que la convection n'est pas significative dans les processus d'hydruration.

Ben NasrAllah et Jemni [15] ont analysé le transfert de chaleur et de masse dans un réacteur de métal-hydrogène fermé. Dans leur travail, ils ont évalué la validité des hypothèses suivantes ; i) les milieux solide et du gaz sont à la même température, ii) l'effet de la variation de pression est supposé non significatif dans le réacteur, iii) L'effet de la concentration d'hydrogène dans le réacteur sur la pression d'équilibre est négligeable. Ces évaluations ont été fait par des comparaisons des résultats numériques obtenus avec et sans ces hypothèses. Les résultats ont montré que ces hypothèses sont pratiquement valables pour un réacteur contenant l'alliage  $\text{LaNi}_5$ . Un modèle à une seule température peut être employé dans la plupart des conditions et ainsi l'hypothèse d'équilibre thermique local est valable. En outre, pour ce type de réacteur on peut négliger l'effet de la variation de pression et par conséquent le transfert de chaleur par convection.

Jemni et al. [16] ont encore présenté une étude expérimentale et théorique d'un réacteur d'hydrure de métal (voir figure 1.5). Le but de cette étude devait déterminer expérimentalement la conductivité thermique effective, et évaluer la validité du modèle théorique en confrontant les résultats théoriques et expérimentaux. Ils ont montré que les résultats théoriques sont consentis d'une manière satisfaisante avec les données expérimentales.





**Fig. 1.5** Schéma du réacteur d'hydrure de métal étudié expérimentalement et théoriquement par Jemni et al. [16].

Mat et Kaplan [17] ont examiné numériquement la formation d'hydrure métallique dans un d'un lit poreux absorbant du Mischmetal de lanthane ( $\text{Lm-Ni}_5$ ), en utilisant un modèle mathématique continu. Le modèle considère le transfert complexe de chaleur et de masse, ainsi que la réaction chimique dans le lit absorbant. Leurs résultats qui ont été présentés sous forme de contours isothermes et des isoconcentrations à quelques endroits sélectionnés, ont mené à la constatation que la formation d'hydrure est plus rapide dans les régions à plus faible pression d'équilibre, ce qui a conduit à la conclusion que le paramètre principal dans la formation d'hydrure est la pression d'équilibre. Aussi, la formation d'hydrure commence à l'entrée d'hydrogène et près des parois refroidies.

Ensuite, Aldas et al. [18] ont exposé l'illustre modèle à trois dimensions, où ils ont examiné numériquement le stockage d'hydrogène dans un lit absorbant d'hydrure métallique tridimensionnel. Leur modèle mathématique considère le transfert de chaleur et de masse, le mouvement du gaz et la réaction chimique qui ont lieu pendant les processus d'hydruration. Le taux de formation d'hydrure est une fonction dépendante de la température. Ils ont conclu que la formation d'hydrure est initialement uniforme dans le lit. Cependant, le processus d'hydruration se déroule à un rythme plus lent dans la région de cœur (région centrale) et s'améliore près des parois de l'enceinte et la section d'admission. Leurs résultats numériques ont montré que l'écoulement du fluide (gaz de  $\text{H}_2$ )



influence significativement le profil de température dans le système considéré. Toutefois, la formation d'hydrure complète est trouvée pour être non affectée par le mouvement du fluide. Le profil de température dans le système est comparé avec le modèle qui néglige l'écoulement de fluide.

Dogan et al. [19] ont étudié numériquement le stockage d'hydrogène dans les lits d'hydrure de métal. Ils ont constaté que les augmentations de la température affectent défavorablement le taux d'absorption. Donc le système doit être efficacement refroidi pour un chargement rapide. Ils ont examiné l'effet de deux systèmes de stockage de  $H_2$  sur le temps de chargement et ont constaté que le gaz d'hydrogène doit être fourni radialement pour un chargement rapide du gaz d'hydrogène.

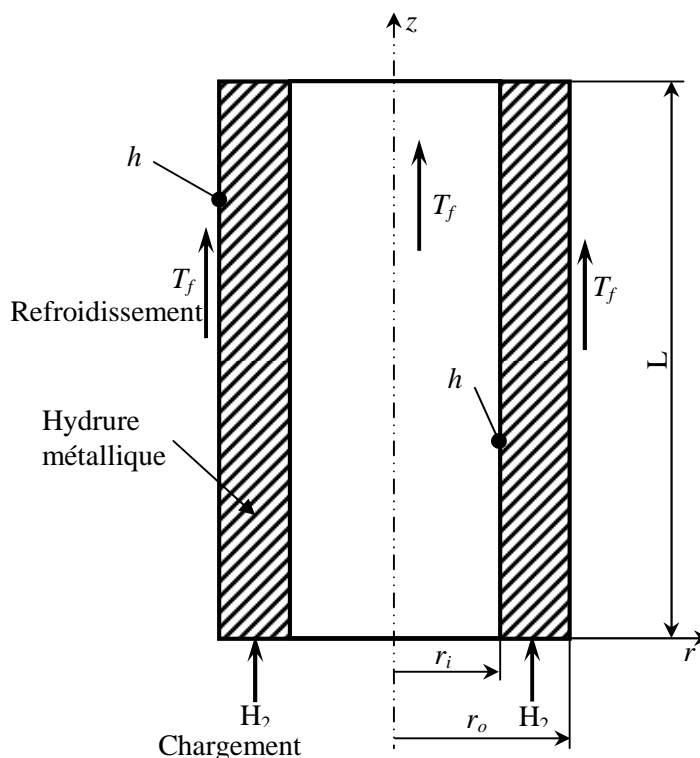
Demircan et al. [20] ont investigué expérimentalement et théoriquement l'absorption d'hydrogène dans deux réacteurs d'hydrure de métal contenant l'alliage  $LaNi_5$ . Ils ont conçu une installation expérimentale pour étudier les caractéristiques principales du processus d'hydruration, ainsi que l'effet de la géométrie du lit et le transfert de chaleur sur ledit processus.

Et ont conclu que le processus d'hydruration est caractérisé l'augmentation rapide de la température du système étudié en raison de la réaction exothermique ayant lieu entre le métal  $LaNi_5$  et le gaz de  $H_2$ . Le temps d'absorption dépend essentiellement de l'évacuation efficace de la chaleur du lit. Par conséquent, une géométrie du lit d'hydrure ayant une plus grande surface d'échange de chaleur réduit significativement le temps d'hydruration.

Ces chercheurs [20] ont également développé un modèle mathématique qui tien en compte le couplage du transfert de la chaleur et de masse et l'écoulement fluide dans le lit d'hydrure, pour étudier le processus d'absorption en détail et optimisation le système. Les équations gouvernantes ont été numériquement résolues et comparées avec des données expérimentales. Ils ont trouvé que ce modèle mathématique capture précisément la physique principale du processus, et peut être employé pour une meilleure conception du réacteur afin de réduire le temps d'hydruration.

Bilgili et Ercan Ataer [21] ont déterminé, par le biais d'un programme CFD, les solutions numériques des équations régissant l'absorption d'hydrogène dans un lit annulaire d'hydrure métallique ( $LaNi_5$ ), et ont proposé une méthode pour étudier l'absorption d'hydrogène qui pourra être appliquée à différents lits de poudre selon différentes géométries. Leurs résultats numériques ont montré que des taux de refroidissement élevés pour l'hydrure de métal peuvent être obtenus en utilisant une géométrie spécifique dont ils ont proposé (voir figure 1.6). Aussi, des débits de refroidissement élevés augmentent le taux d'absorption d'hydrogène jusqu'à environ  $H/M = 6$ .

Pourtant cet accroissement est limité en raison de la faible conductivité thermique du  $\text{LaNi}_5$ , soit  $1.087 \text{ W/mK}$ .



**Fig. 1.6** Système de stockage proposé par Bilgili et Ataer [21].

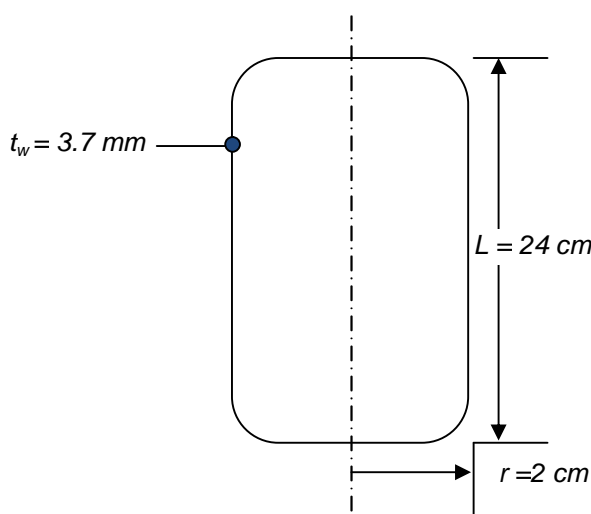
En outre, Bilgili et Ercan Ataer [21] ont déclaré qu'un taux d'absorption d'hydrogène plus élevée est obtenu avec la géométrie proposée par rapport à la configuration géométrique du cylindre solide refroidi à partir de sa surface latérale proposé en 2001, par Mat et Kaplan [17], Aldas et al. [18] et à la configuration cylindrique annulaire proposée par Gopal et Murthy [10], dont l'hydrogène est chargé à partir de la surface interne du tube axial du lit est refroidi via la surface extérieure du conteneur (le réservoir) par le biais d'un fluide caloporteur.

Dans leur travail, Kikkinides et al. [22] ont adressé la conception et le fonctionnement optimaux d'un lit d'hydrure de métal. Ils ont adoptée une approche d'optimisation dynamique, qui a identifié la disposition optimale de contrôle de refroidissement du milieu afin d'achever une efficacité de stockage maximale dans un temps de stockage minimum, en assurant la satisfaction des contraintes d'exploitation complexes. En outre, les décisions de conception optimales incluent parmi d'autres, la position radiale d'un anneau concentrique dans le réservoir. Le problème général d'optimisation dynamique traité a été résolu en mettant en œuvre l'approche de la programmation non-linéaire dans le système de modélisation gPROMS. Les résultats d'optimisation indiquent qu'une amélioration considérable du temps de stockage peut être réalisée au cas où le système est

optimisé. Le compromis entre les divers objectifs, les configurations alternatives et la technique de contrôle du refroidissement optimale sont systématiquement révélés en illustrant le potentiel offert par les techniques d'optimisation modernes. Lesdites techniques ont été utilisées aussi pour étudier des considérations potentielles de sécurité pour le contrôle optimal de la température.

Leur travail [22] a démontré aussi la capacité augmentant de résoudre des problèmes d'optimisation dynamiques impliquant d'assez grands modèles accompagnés de beaucoup de décisions et contraintes interactives. Tandis qu'ils ont concentré leur étude à un lit d'hydruure réduit (pour permettre la comparaison directe avec le travail théorique et expérimental de la littérature), mais l'application et l'extension aux systèmes réels sont possibles.

Le taux auquel le gaz d'hydrogène peut être tiré d'un réservoir d'hydruure de métal est fortement influencé au taux auquel la chaleur peut être transférée au système en réaction. Dans un travail daté en 2006, MacDonald et Rowe [23] ont examiné les impacts de résistance de convection externe sur le comportement thermodynamique à l'intérieur du réservoir MH par des calculs d'analyse résistive. Ils ont employé une analyse résistive unidimensionnelle et un modèle bidimensionnel transitoire pour déterminer l'impact de l'ajout des ailettes externes sur la capacité d'un réservoir d'hydruure métallique de livrer l'hydrogène à un débit spécifique (figure 1.7).



**Fig. 1.7** Schéma du réservoir d'hydruure de métal employé dans les calculs de MacDonald et Rowe [23].

Ils ont constaté que l'ajout des ailettes a un grand impact sur la pression du gaz d'hydrogène dans le réservoir, quand une demande périodique d'hydrogène est imposée pour l'alliage intermétallique particulier ( $\text{LaNi}_5$ ) et la géométrie de réservoir étudiée. Selon les résultats du modèle, ils ont suggéré que l'alliage d'hydruure de métal au centre du réservoir puisse être enlevé, pour réduire le poids et le coût sans effets nuisibles sur les performances du système, car l'hydruure dans la région de centre contribue modérément à la livraison de carburant (gaz de  $\text{H}_2$ ).

L'application des méthodes de la dynamique des fluides numérique (CFD) pour développer et concevoir des échangeurs thermiques est une pratique commune dans les recherches du domaine de l'ingénierie thermique. En particulier, quand on examine le transfert de chaleur et de masse dans les milieux poreux ; tels que dans les réacteurs à lits empilés employés pour le stockage d'énergie ou pour la modélisation des piles à combustible. Bien que, Marty et al. [24] ont entamé une étude numérique visant à la prédiction des caractéristiques du transfert couplé de chaleur et de masse d'un réservoir industriel cylindrique pendant le stockage d'hydrogène, en utilisant le code (CFD) commercial Fluent. Ils ont souligné l'importance de parvenir à une modélisation en trois dimensions pour la conception d'un réservoir industriel. Dans cette perspective, l'utilisation d'un code commercial éviterait de développer ses propres outils. Leurs résultats ont été obtenus sur un réservoir d'hydruure de magnésium de laboratoire, où ils ont donné la conclusion que le temps exigé par les calculs peut être long, et la connaissance des propriétés physiques des matériels aura besoin de recherches supplémentaires, telles que la conductivité thermique du lit de poudre, et l'expansion volumique du matériau pendant l'absorption. Dans le but de développer un refroidissement efficace, ils ont constaté que la géométrie cylindrique à symétrie axiale (bien que simple), pourrait éviter un refroidissement intense.

Phate et al. [25] ont aussi considéré de résoudre numériquement le transfert transitoire de la chaleur et de la masse dans un réacteur MH pendant l'absorption d'hydrogène en coordonnées cylindriques, en employant le même outil CFD (Fluent 6.2), et en tenant compte de l'effet de diffusion globale afin d'adéquatement modéliser le transfert de masse en phase solide. Ils ont tiré les conclusions que :

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

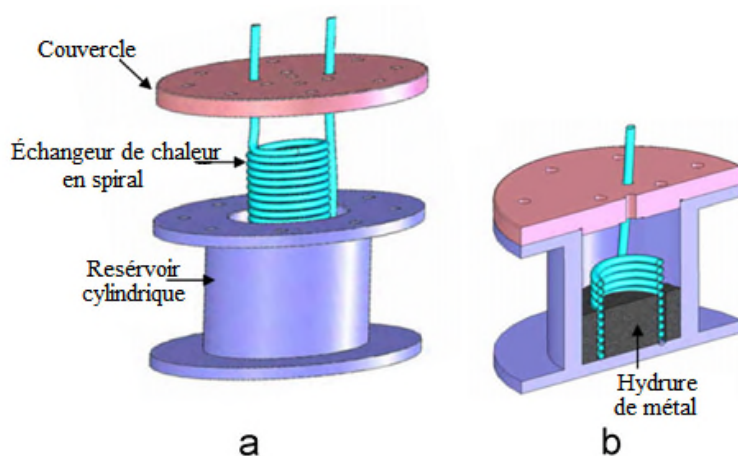
Mohan et al. [26] ont proposé d'incorporer un nombre fini de filtres et de tubes de refroidissement dans le dispositif de stockage d'hydrogène à base de  $\text{LaNi}_5$ , leurs résultats de simulation ont montré que l'épaisseur du lit est le paramètre de contrôle primordial de la vitesse d'absorption d'hydrogène dans tous les emplacements à l'intérieur du réacteur MH, bien que les dimensions des tubes de l'échangeur de chaleur sont observées à avoir une influence marginale sur le temps d'hydruration aux valeurs plus élevées. Ils ont aussi déclaré que la conception de dispositif de stockage d'hydrogène avec des filtres incorporés et des tubes de refroidissement exige une méthode appropriée au calcul de susdits paramètres géométriques satisfaisant les performances prescrites et le poids du système. Dans les simulations du lit d'hydruure de métal, les chercheurs ont employé le code commercial COMSOL MULTIPHYSICS pour résoudre les équations différentielles aux dérivées partielles gouvernant le phénomène, où ils ont généré un maillage non structurée d'éléments finis pour le modèle de réacteur étudié.

Les travaux de Dhaou et al. [27-28] s'inscrivaient dans le cadre des recherches sur la cinétique de l'hydruration/déshhydruration dans les réacteurs d'hydrures de métal fermés, en mesurant expérimentalement les taux de formation et les isotherme de pression-composition (PCT) pour l'alliage  $\text{LaNi}_5$  et deux autres composés pseudo-binaires à base du lanthane penta-nickel à savoir  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Al}_{0.15}$  et  $\text{LaNi}_{4.75}\text{Fe}_{0.25}$  dans des conditions de températures isothermes et des pressions variables. Ils ont dérivé des équations empiriques décrivant le taux de réaction d'absorption (c.-à-d. la cinétique de réaction), ces dernières peuvent être intégrées facilement dans les modèles théoriques et numériques pour la prédiction du comportement dynamique du transfert de la chaleur et de masse dans des applications de réacteur de métal-hydrogène fermé.

Laurencelle et Goyette [29] ont mis au point un logiciel de simulation afin de prédire le transfert de chaleur et la vitesse de réaction dans une section réduite à une géométrie unidimensionnelle, d'un réacteur d'hydrures métalliques qui avait deux configurations ; une simple tandis que la deuxième comprenait un échangeur de chaleur interne sous forme d'une mousse d'aluminium. Ils ont validé leur modèle 1-D par comparaison de deux ensembles de données expérimentales. Les résultats ont donné des informations sur le comportement réel de la température à différents points de réacteurs utilisés dans les expériences. Néanmoins, les modèles de la cinétique apparaissaient légèrement plus lents par rapport aux expériences de la désorption. Malgré la différence entre la structure aléatoire de l'échangeur en mousse réel et la forme idéalisée (comme une sphère) simulée, ils ont montré qu'un réservoir sans échangeur de chaleur doit être de petite taille (moins de 8 mm de diamètre) pour permettre une réaction rapide (c.-à-d. inférieure à 15 min),

mais si le réservoir contient un échangeur du type proposé (une mousse en aluminium) cette limite peut être étendue à un diamètre de 6 cm si la chaleur est correctement évacuée de sa paroi extérieure.

Mellouli et al. [30] ont proposé une nouvelle conception d'échangeurs de chaleur utilisés dans les réacteurs d'hydruure métallique. Et ont étudié expérimentalement cette conception en géométrie spirale, dans l'objectif d'avoir d'importantes améliorations du taux du transfert de chaleur qui contrôle les processus de sorption, et par conséquent minimiser le temps total de stockage en manipulant les paramètres de fonctionnement (voir figure 1.8). Ils ont trouvé qu'à toute température d'absorption donnée, le taux d'absorption d'hydrogène et de la capacité de stockage à augmenté avec la pression d'admission.



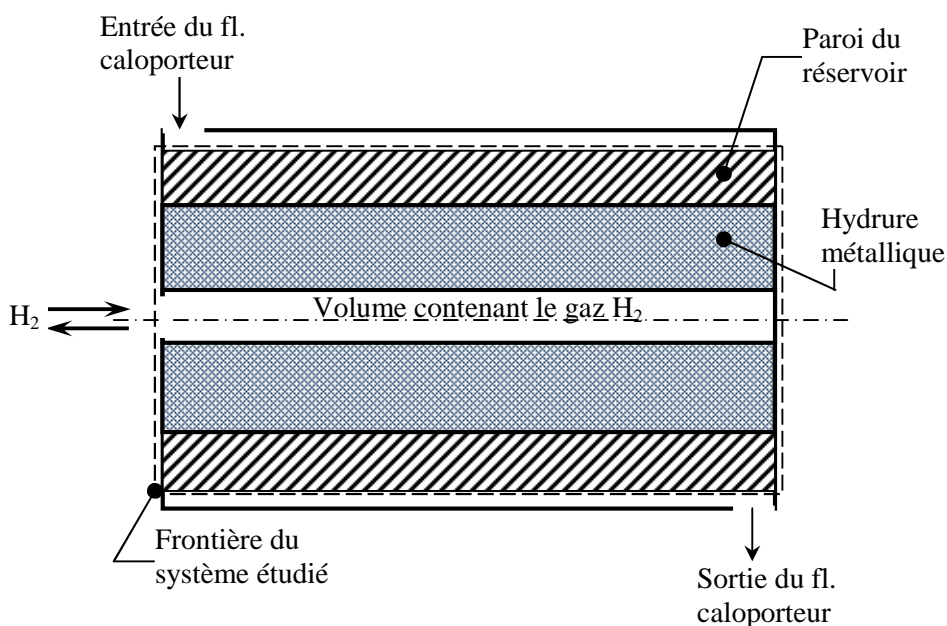
**Fig. 1.8** Configuration géométrique du réacteur proposée par Mellouli et al. [30], **a)** vue éclatée du réacteur, **b)** vue en coupe du réacteur.

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

Dans un autre article daté en 2007, MacDonald et Rowe [31] ont examiné la dynamique des systèmes de stockage d'hydruure de métal expérimentalement et par modélisation numérique. Un réacteur MH est spécialement conçu et est utilisé pour recueillir des données concernant le chargement cyclique d'hydrogène. Les résultats d'expérimentation sont utilisés pour valider un modèle mathématique à deux dimensions préalablement développé et utilisé par les auteurs dans une étude précédente [23]. Le modèle a été ensuite utilisé pour effectuer une analyse paramétrique de certaines importantes variables intervenant dans la modélisation de l'hydruure de métal dans le but d'améliorer la compréhension de la façon dont ces paramètres influent sur les résultats de la modélisation et de la rendre plus facile pour les futures modèles numériques à être développés et

utilisés. Également, ils ont conclu que la conductivité thermique effective du lit à hydrure métallique et la dépendance entre la pression et la concentration étaient des facteurs importants pour produire des résultats de modélisation plus précis.

Gambini et al. [32] ont mis au point une analyse détaillée des systèmes de stockage d'hydrogène à base d'hydrures métalliques basse température, au moyen d'un modèle global antérieurement développée par eux-mêmes. Premièrement, ils ont appliqué le modèle dans la simulation des systèmes expérimentaux contenant l'alliage  $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ , pour lequel de nombreuses données expérimentales étaient disponibles dans la littérature, où l'absorption et la désorption de l'hydrogène dans des conditions de pression constante sont étudiées.

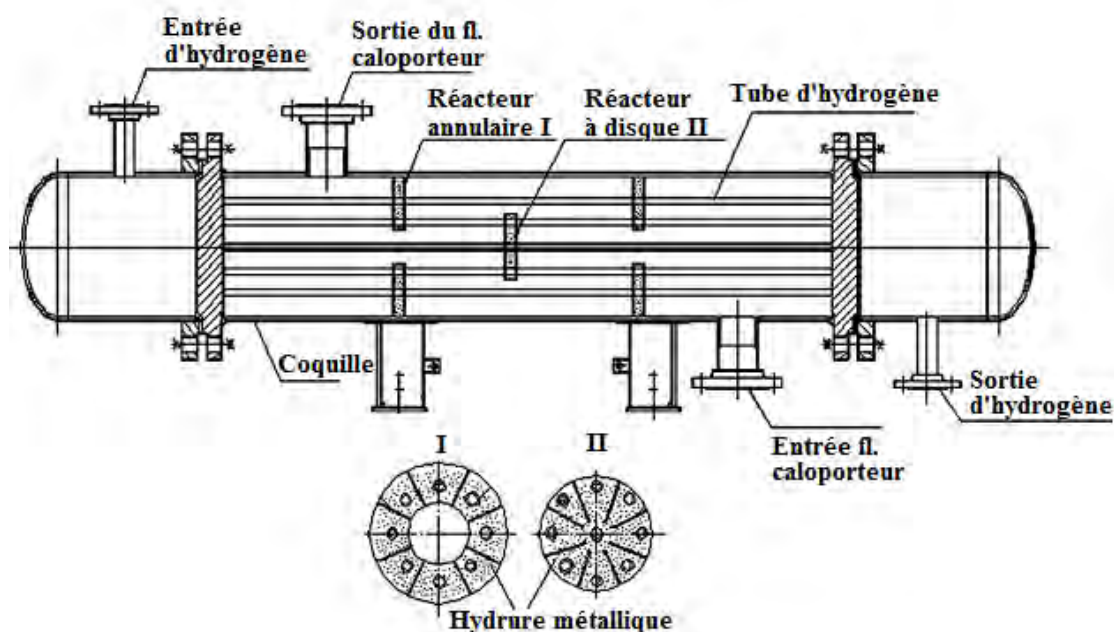


**Fig. 1.9** Schéma du système de stockage figurant dans le travail de Gambini et al. [32].

Vu que le système de stockage de  $H_2$  étudié dans [32] contient un hydrure métallique de type  $AB_5$  à base de Mischmetal ( $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ ), qui montre des pressions d'équilibre entre 10 et 20 bars à la température ambiante (figure 1.9), ils ont alors utilisé le modèle comme un outil pour prédire la performance des dispositifs de stockage de l'hydrogène à hydrure métallique opérant dans les systèmes énergétiques à pile à combustible. Leurs résultats pour le chargement et déchargement d'hydrogène à pression constante ont montré que le modèle analytique proposé, bien que minime, est capable de prédire les caractéristiques dynamiques essentielles du système de stockage. Ainsi, le modèle global proposé peut être utilement appliqué comme un outil de prédiction rapide mais fiable dans les phases de prototypage d'un système énergétique contenant un dispositif de stockage à hydrure métallique.



Yang et al. [33] ont proposé deux paramètres de transport essentiels pour décrire les caractéristiques dynamiques du processus d'hydruration dans le réacteur d'hydrure de métal (MH), qui sont les taux de transfert de chaleur et de masse. Pour analyser les performances de trois types différents de réacteurs MH et décrire les caractéristiques de transfert de chaleur et de masse, les auteurs ont effectué des simulations numériques selon un modèle d'équilibre thermique non-local bidimensionnel formulé afin de décrire les caractéristiques du processus réel d'absorption. Les trois types de réacteurs MH étudiés étaient ; i) le réacteur tubulaire (désigné par TR), qui a été le premier développé et largement examiné par des chercheurs (figure 1.9), ii) le réacteur à disque (désigné par DR) dans lequel l'hydrogène entre ou sort du réacteur axialement (figure 1.5), iii) le nouveau type récemment développé appelé réacteur annulaire à disque (désigné par ADR), comme schématisé sur la figure 1.10.



**Fig. 1.10** Schématisation d'un réacteur annulaire à disque (ADR) d'après Yang et al. [33].

Les auteurs [33] ont trouvé, au moyen de la simulation numérique et l'analyse paramétrique, qu'une faible épaisseur de lit absorbant, une pression d'admission élevée, et une température plus basse ont amélioré la performance de réacteur MH. De ce fait, les auteurs ont démontré que l'introduction des deux paramètres précédemment proposés fournit une méthode concise pour l'analyse des performances et l'optimisation d'un réacteur MH.

Brown et al. [34] ont développé un modèle dynamique précis d'un réservoir de stockage d'hydrogène à base d'hydrure de métal, ensuite ont évalué la performance par rapport à celle mesurée d'un réservoir de stockage cylindrique du laboratoire. Le modèle dynamique, axisymétrique et multi nodal a été créé dans MATLAB-Simulink pour servir comme un moyen



préliminaire fournissant la compréhension et l'analyse des performances dynamiques systèmes d'hydrure de métal disponibles commercialement. Ils ont montré ainsi que le comportement dynamique du réservoir est prévisible avec un modèle beaucoup plus simpliste, et sa taille nodale (nombre de nœuds utilisés dans les calculs) peut être réduite pour aboutir à un modèle précis après exactement 30 pas d'intégration. Leur modèle dynamique simplifié peut aider dans la conception de réservoir pour une application particulière telle que les piles à combustible, menant aux améliorations de majeures en performances.

Ainsi, Freni et al. [35] avaient choisi un nouvel outil flexible pour la simulation des réservoirs de stockage d'hydrogène à base du composé intermétallique  $\text{LaNi}_5$ . Leur modèle adopté dans les simulations en géométrie 3D considérait les transferts couplés de chaleur et de masse dans les réacteurs selon trois configurations différentes des tubes internes de refroidissement ; i) cas de base à 7 tubes internes, ii) à 12 tubes internes, et iii) cas de configuration avancée à 12 tubes internes plus une enveloppe de refroidissement externe. Les équations régissant étaient mises en œuvre et résolus en utilisant un CFD à base des éléments finis qui est l'environnement de simulation COMSOL Multiphysics. Leur simulation de la première configuration baptisée « cas de base » avait retourné un temps de remplissage du réacteur (de stockage) d'environ 25 min, ce qui correspondait aux résultats de la littérature existante. Autrement, la simulation du « scénario avancé » (ayant le système de refroidissement à 12 tubes internes et une enveloppe externe de refroidissement), avait retourné un temps de chargement (d'hydruration) d'environ 15 min, ce qui était proche de l'objectif particulièrement restrictif du DOE (concernant le temps de remplissage du réservoir qui doit être inférieure à 10 min, en considérant une masse d'hydrogène stocké de 5 kg). Leurs calculs numériques démontraient qu'une augmentation de la conductivité thermique du lit absorbant peut considérablement améliorer la performance du réacteur, et que la perméabilité du lit d'hydrure était un facteur crucial pour une conception optimale du réservoir, en particulier pour avoir un temps de stockage favorable, le lit absorbant devait présenter une conductivité thermique de 10 W/mK et une perméabilité supérieure à  $10^{-12} \text{ m}^2$ .

Ensuite, Krokos et al. [36] ont présenté une nouvelle approche systématique pour l'optimisation de la conception d'un réservoir d'hydrure métallique multitubulaire, contenant jusqu'à neuf tubes à hydrure métallique, utilisés dans des applications de stockage de l'hydrogène à bord. Ils ont étudié numériquement la disposition des tubes de refroidissement à l'intérieur du lit à hydrure métallique, et ils ont constaté que la configuration d'arrangement uniforme des tubes de refroidissement intégrés a abouti à un résultat optimal résultant de leur modèle mathématique cartésien 3D, détaillé et validé par rapport à celui développé par Kikkinides et al. [22]. Ils ont réussi

(à priori numériquement) d'optimiser le temps requis pour le stockage de H<sub>2</sub> d'un taux d'amélioration total de 88.7 %.

Dans un autre article, Yang et al. [37] ont proposé une formulation améliorée du travail présenté dans un précédent article (Yang et al. [33]). Cependant, quelques simplifications ont été adoptées dans cet article. Ainsi, ils ont établi et résolu numériquement un modèle mathématique bidimensionnel du processus d'adsorption, et ont considéré les des facteurs plus réalistes comme le transfert de chaleur par convection et la propagation de front de réaction caractérisant le processus dynamique dans un réacteur MH. Où ils ont pris un réacteur tubulaire (TR) pour la discussion et l'examen du taux moyen de réaction par application de l'analyse paramétrique. Ils ont déclaré que la cinétique de la réaction domine initialement tandis que le transfert de chaleur prend effet ensuite, par conséquent l'analyse paramétrique travaille principalement dans la deuxième étape (transfert de chaleur dominant).

Veerraju et Gopal [38] ont présenté un modèle bidimensionnel pour la prédiction du comportement transitoire du transfert de chaleur et de masse de réacteur d'hydrure de métal constitué d'un jeu de tubes de forme elliptique. Après résolution de l'ensemble des équations gouvernantes en employant des méthodes numériques appropriées, les résultats ont été obtenus pour le réacteur à tubes elliptiques, et comparés avec les données des réacteurs à tubes circulaires ordinaires contenant le même volume d'hydrure métallique. Ils ont réussi de montrer que l'utilisation de tube elliptique peut servir à concevoir des réacteurs plus compacts, et réduire le travail mécanique nécessaire des éléments du refroidissement tel que le ventilateur (figure 1.11).

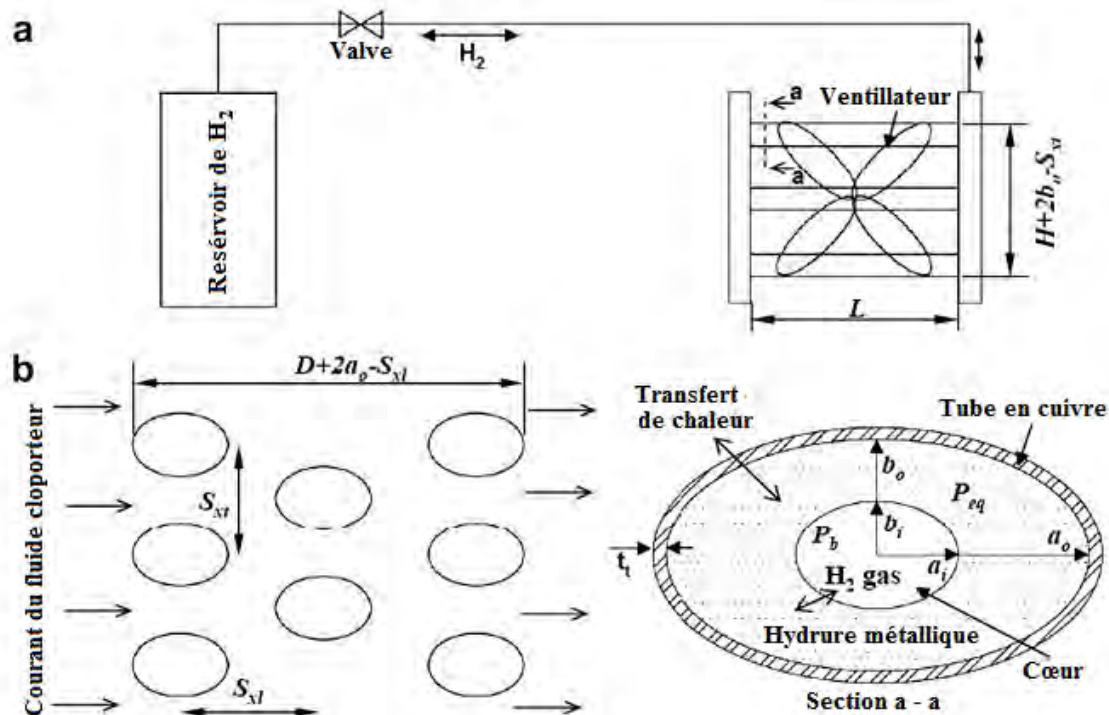
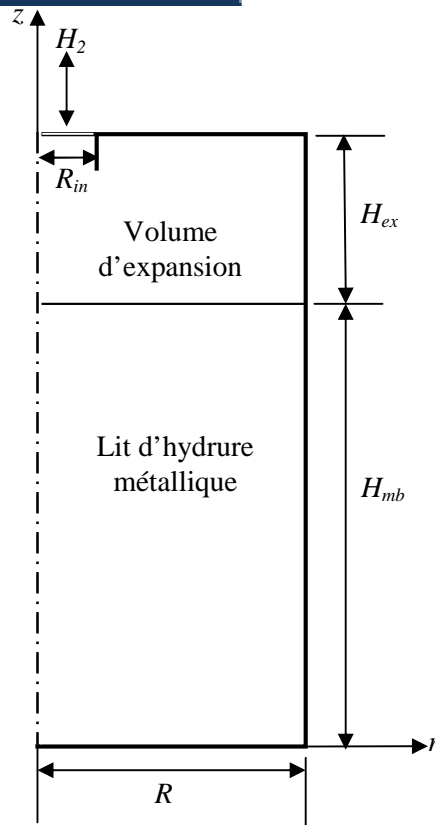


Fig. 1.11 Schémas a) du modèle physique de réacteur MH et b) Arrangement général du jeu de tubes elliptiques de ce réacteur [38].

Quoique leurs résultats étaient présentés en considérant un hydrure de métal à température relativement basse qui est le  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ , ils avaient l'espérance de ce que les conclusions tirées résultants des calculs effectués sur une grille de maillage orthogonale et curviligne ne changent pas significativement avec l'hydrure de métal ni avec le changement des conditions de fonctionnement. Ils ont déclaré qu'il soit essentiel d'augmenter le taux du transfert de chaleur en équipant le réacteur avec des ailettes externes. Leurs modèle présenté et résultats obtenus peuvent être employés pour la conception optimale de réacteurs MH à tubes elliptiques.

Chung et Ci-Jyun Ho [39] ont effectué une étude numérique concernant le comportement thermo-fluide des processus d'hydruration et déshydruration dans un réservoir de stockage d'hydrogène, dont le  $\text{LaNi}_5$  est l'hydrure de métal utilisé. Et ont investigué les influences de volume d'expansion et la convection de la chaleur au sein du conteneur (réservoir) considéré (figure 1.12). Les auteurs ont traité le mouvement du gaz dans le lit d'hydrure de métal au-dessous du volume d'expansion comme étant un écoulement de fluide à travers un milieu poreux décrit par l'équation Forchheimer-Brinkman. Et ont résolu le modèle mathématique développé en employant le code commercial à base des éléments finis, COMSOL Multiphysics 3.2.



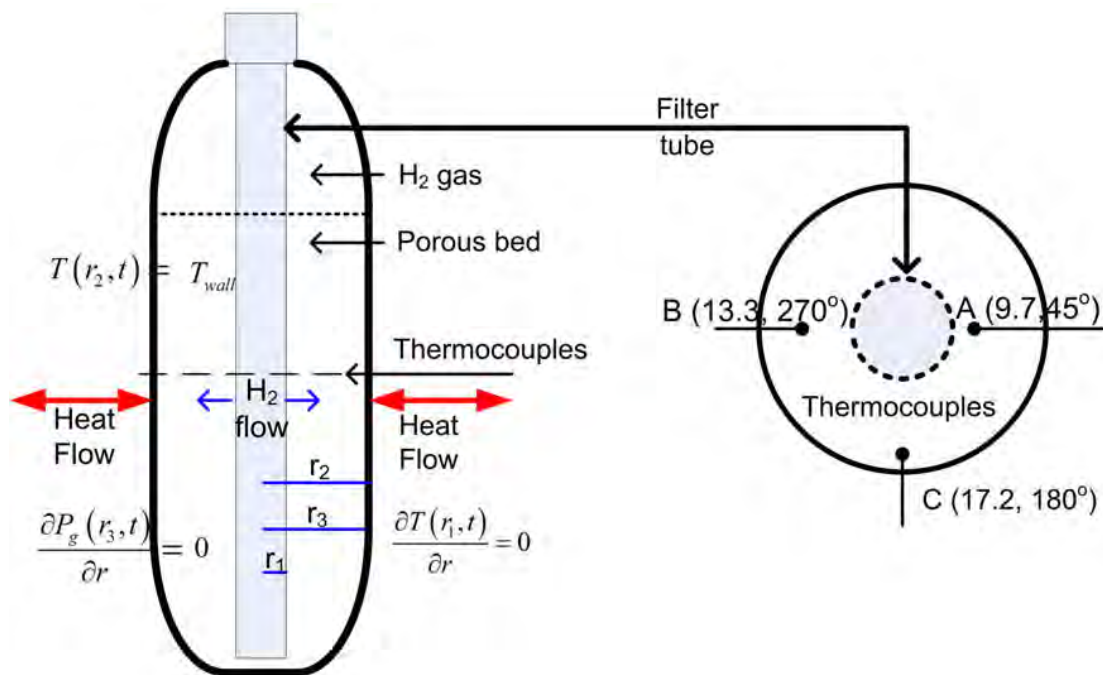
**Fig. 1.12** Domaine 2D axisymétrique impliqué dans les calculs de Chung et Ci-Jyun Ho [39].

Ils ont annoncé qu'en raison de l'action de flottabilité thermique, des recirculations probables auront lieu dans le volume d'expansion, donc le gaz d'hydrogène a tendance à se déplacer avec la circulation le long de la frontière du volume d'expansion au lieu d'aller directement entre l'entrée/sortie et le lit absorbant. La convection de chaleur peut être ignorée si aucun volume d'expansion n'est impliqué, mais une fois que le volume d'expansion est incorporé, la convection de chaleur joue un rôle important dans le transfert de chaleur entre le volume d'expansion et le lit d'hydrure de métal. Le modèle fournit une compréhension des procédés d'absorption et de désorption de  $H_2$  dans les réacteurs d'hydrures métalliques et peut être employée pour leur conception.

Chaise et al. [40] ont proposé un critère adimensionnel pour l'estimation de l'effet des gradients de pression durant le processus d'hydruration dans un réacteur d'hydrure métallique. Le modèle utilise les équations simples qui lient la vitesse d'hydruration au transfert de chaleur et de masse du lit absorbant poreux, et fournit une estimation de l'erreur commise sur le temps d'hydruration quand l'écoulement de fluide est omis (c.à.d. un régime conductif pure). Ce critère peut être appliqué seulement quand le transfert de chaleur par conduction limite la réaction d'hydruration dans le réservoir et est grand en présence du transfert de chaleur convectif et du rayonnement, et peut être appliqué avec succès à n'importe quelle géométrie à condition qu'une

analyse minutieuse du transfert de chaleur et de masse soit faite d'abord, afin d'introduire les valeurs pertinentes des échelles caractéristiques entrant en jeu.

Førde et al. [41] ont examiné les taux d'absorption et de desorption d'hydrogène dans un réacteur cylindrique rempli de composé intermétallique  $\text{La}_{0.83}\text{Ce}_{0.10}\text{Pr}_{0.04}\text{Nd}_{0.03}\text{Ni}_{4.40}\text{Al}_{0.60}$  (alliage de type  $\text{AB}_5$ ), l'unité expérimentée était capable de livrer plus de 80 % de sa capacité de stockage à une pression de gaz de 1.1 bar et un débit constant de 1.9 NI/min/kg MH si la température du fluide d'échauffement a été tenue supérieure à 293 K (figure 1.13). Un modèle unidimensionnel transitoire de transfert de chaleur et de masse et la masse a été développé. Le système d'équations régissant a été résolu en employant le code à éléments finis COMSOL Multiphysics 3.2a, reproduisant les résultats expérimentaux obtenus concernant le taux de réaction et les champs de température dans le réacteur. Leurs résultats ont indiqué que l'énergie d'activation, la conductivité thermique effective et la chaleur de réaction étaient les paramètres les plus sensibles pour ce système, outre le fait que la réaction était plus rapide au commencement d'un cycle de chargement/déchargement près de la surface extérieure. Les expériences et les simulations accomplies indiquent que le processus de chargement et déchargement sont contrôlé par le taux de réaction dans la première phase de l'expérience tandis que le transfert de chaleur contrôle l'autre phase.



**Fig. 1.13** Schéma du réacteur expérimenté par Førde et al. [41] avec des thermocouples placés dans des positions radiales diverses, et les conditions aux limites appropriées.

Mellouli et al. [42] ont présenté et mis au point un modèle théorique bidimensionnel qui décrit le stockage d'hydrogène dans des réservoirs à hydrure métallique (MH) avec des échangeurs de chaleur de mousse métallique. Et ont mis en œuvre un code de calcul en langage Fortran 90 pour la simulation du comportement dynamique d'un système équipé d'un échangeur de mousse en aluminium, ce qui correspondait aux diverses conceptions de réacteurs d'hydrure métallique investigués par Laurencelle et Goyette [29], mais avec un modèle unidimensionnel. Ils ont étudié les effets de divers paramètres de la mousse métallique tels que le matériau de base, la taille des pores et la densité de la mousse dans la configuration de l'échangeur de chaleur, sur la performance du réservoir de stockage d'hydrogène. Et ont obtenu que l'utilisation de la mousse d'aluminium améliore le transfert de chaleur, et donc une amélioration du temps nécessaire pour le stockage d'une certaine quantité peut être obtenue par rapport au cas sans mousse métallique. En outre, ils ont montré que, pour efficacement tirer des avantages des échangeurs de mousse métallique dans les réacteurs MH, il est nécessaire d'ajouter un tube central au réacteur jouant le rôle d'échangeur de chaleur.

Visaria et al. [43] ont étudié les paramètres de transfert de chaleur et de la cinétique influençant la conception des échangeurs de chaleur utilisés dans les réservoirs de stockage d'hydrogène à haute pression. Et ont tiré les conclusions que l'épaisseur de la couche d'hydrure de métal (c.à.d. la distance maximale entre la poudre d'hydrure de métal et la surface de refroidissement), est un paramètre de conception primordial de l'échangeur thermique, par exemple, cette épaisseur doit être tenue inférieure à 10 mm afin de réaliser un temps de stockage de 5 min pour l'alliage  $Ti_{1.1}CrMn$ . Aussi, ils ont démontré que le temps de stockage est principalement sensible à la conductivité thermique effective de l'hydrure de métal et la température de refroidissement, puis à la résistance de contact, cette dernière est inévitable lors de l'utilisation des lits de poudres pour le stockage d'hydrogène, et est également le paramètre le plus difficile à contrôler ou à caractériser.

Veerraju et Ram Gopal [44] ont publié un autre article présentant des études numériques du transfert de chaleur et de masse dans les réacteurs d'hydrure métallique elliptiques (déjà étudiés auparavant par eux dans [38]), équipés des échangeurs à ailettes planes. Selon leurs résultats des calculs numériques, des dimensions bien spécifiques ont été trouvées d'offrir la meilleure configuration pour les performances du réacteur d'hydrure métallique elliptiques. Bien que leurs résultats sont obtenus pour un hydrure métallique de température relativement faible ( $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ ) et ont supposé que les valeurs de certains paramètres de conception et de fonctionnement étaient constantes, pour étudier leur effet sur les performances du système.



Pourpoint et al. [45] ont étudié le refroidissement actif d'un système de stockage d'hydrogène dans l'hydruure de métal, où ils ont effectué des essais sur l'hydruration et la déshydruration d'un hydruure de métal à haute pression (jusqu'à 330 bars), qui est le  $Ti_{1.1}MnCr$ . Les essais ont tenu compte de la caractérisation du comportement thermique de  $Ti_{1.1}MnCr$  pendant l'hydruration et la déshydruration. Les auteurs ont simulé numériquement le processus d'hydruration en employant un modèle tridimensionnel dans le CFD Fluent. Pourtant que le modèle donne des prédictions précises de température d'hydruure de métal sous des valeurs de pression et des débits de fluide de refroidissement différents, il ne parvient pas à capturer les taux de décroissance de température observés expérimentalement. En outre et d'après les auteurs, les propriétés physiques des matériaux employées dans le modèle, telles que les paramètres cinétiques et les propriétés thermiques, peuvent être raffinées encore pour mieux simuler le comportement expérimental du système de stockage d'hydruure métallique à haute pression. Les essais de Pourpoint et al. [45] ont atteint un temps de remplissage (chargement) d'hydrogène de 12 min en faisant varier le débit du fluide de refroidissement.

Dhaou et al. [46] ont présenté une étude expérimentale d'un conteneur (réservoir) d'hydruure de métal basé sur un échangeur thermique en spirale à ailettes. Ils ont effectué des expérimentations au sujet des paramètres géométriques et opératoires de l'échangeur thermique en spirale, aileté pour identifier leur influence sur la performance du réacteur MH en cours de chargement (voir figure 1.14). Et ont montré que les temps l'absorption / désorption du réacteur MH sont considérablement réduits en raison de l'intégration du système d'échange de chaleur aileté, et qu'un bon choix des différents paramètres (la température et le débit d'écoulement du fluide caloporteur) est important pour contrôler le temps de stockage/déstockage.

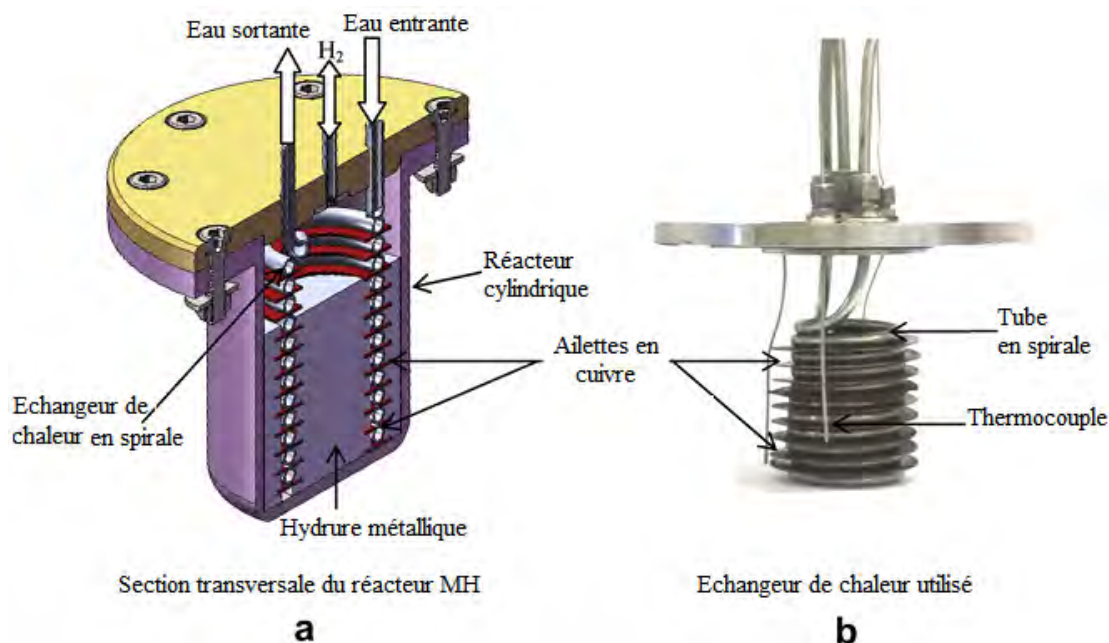


Fig. 1.14 Réacteur MH équipé d'un échangeur de chaleur en spirale ailetée [46].

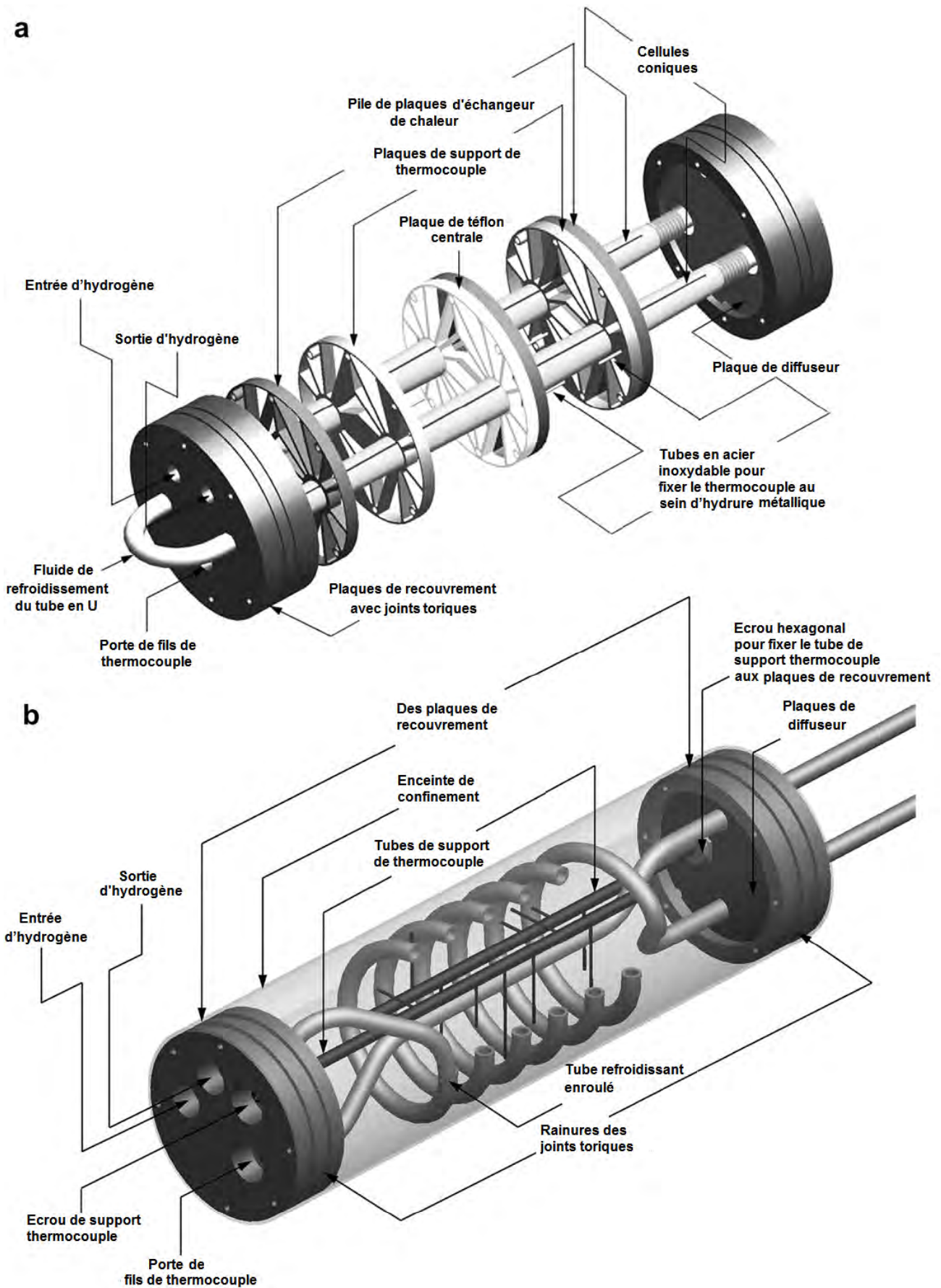
Par suite, Mellouli et al. [47] ont considéré, au moyen d'un modèle mathématique bidimensionnel, le transfert de chaleur et de masse dans des réservoirs MH de stockage d'hydrogène pour des véhicules à pile à combustible (FCV), équipés d'échangeurs thermiques de tube en spirale aileté. Et ont basé sur ce modèle pour mettre en œuvre un code de calcul en Fortran 90, et l'appliquer pour simuler le comportement dynamique d'un système réel de stockage de H<sub>2</sub> contenant le LaNi<sub>5</sub>, et équipé dudit échangeur thermique. Leurs résultats obtenus révèlent que l'utilisation d'ailettes circulaires augmente le transfert de chaleur et par conséquent engendre une amélioration du temps requis pour le stockage comparée au cas sans ailettes, et qu'un bon choix des paramètres géométriques des ailettes comme la longueur, l'épaisseur, le pas, et l'arrangement est nécessaire pour satisfaire les performances prescrites du système de stockage.

Une analyse numérique du transfert de chaleur et de masse pendant l'absorption d'hydrogène dans les réservoirs de stockage à base d'hydruure de métal a été effectuée par Ye et al. [48]. Ils ont étudié numériquement le processus d'hydruration dans un réservoir cylindrique de stockage d'hydrogène (réacteur de type TR), contenant 990g de la poudre de l'hydruure de métal HWT5800 (Ti<sub>0.98</sub>Zr<sub>0.02</sub>V<sub>0.43</sub>Fe<sub>0.09</sub>Cr<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.5</sub>), avec un modèle mathématique bidimensionnel. Où ils ont calculé le transfert de chaleur et de masse par la méthode des différences finies, et ont conclu que la formation d'hydruure a lieu uniformément dans tout le lit absorbant au commencement. Pendant l'absorption d'hydrogène, les paramètres qui jouent des rôles significatifs sont ; la pression d'admission, le coefficient global de transfert de chaleur par convection et la température du fluide de refroidissement. Pour un rapport d'aspect  $H/R$  (rapport de la hauteur au rayon du réservoir cylindrique) faible le processus d'absorption d'hydrogène prend moins du temps pour la saturation, néanmoins comme  $H/R$  augmente, le temps pour la saturation en hydrogène augmente de son rôle jusqu'on dépasse la valeur 2 où cette tendance sera inversée.

Souahlia et al. [49] ont présenté une description de deux réacteurs MH pour le stockage de H<sub>2</sub> construits au laboratoire, ainsi qu'une investigation expérimentale des différents paramètres influençant la performance de fonctionnement. Le premier réacteur proposé consiste en un conteneur cylindrique sans échangeur thermique interne, tandis que le deuxième est de forme cylindrique et équipé d'un échangeur thermique concentrique avec des ailettes. Les différentes expériences effectuées sur les deux réacteurs ont dévoilé que les paramètres de conception comme la distribution géométrique de l'alliage à l'intérieur du conteneur, l'échangeur thermique et les filtres sont des caractéristiques importantes liées à l'amélioration de performances des dispositifs de stockage d'hydrogène.



Visaria et Mudawar [50] ont exploré la réaction endothermique de désorption (déshydruration) ayant lieu dans le système de stockage d'hydrogène dans les hydrures de métal à haute pression, quand ce gaz d'hydrogène est fourni à la pile à combustible. Leur investigation expérimentale accompagnée d'une modélisation théorique du processus de déshydruration, dont le maintien est assuré en faisant circuler le fluide chaud dans un échangeur thermique incorporé dans la poudre d'hydrure métallique, à savoir le  $Ti_{1.1}CrMn$ . Ils ont présentée une approche systématique à la modélisation de la desorption, dont la validation a été effectuée par rapport aux données expérimentales employant deux échangeurs thermiques franchement différents, le premier consiste en une conception modulaire de tube aileté, et l'autre ayant la conception de tube hélicoïdal (en spirale) simple (voir figure 1.15). Les auteurs ont conclu que le métal  $Ti_{1.1}CrMn$  a d'excellentes propriétés de déshydruration et peut déshydrurer et céder l'hydrogène même aux températures inférieures à zéro degré, et qu'un taux du transfert de chaleur élevé a été réalisé avec l'échangeur modulaire à tube aileté, comparé à l'efficacité de stockage élevée pour le deuxième échangeur (à tube hélicoïdal enroulé). Aussi, ils ont conclu que les particules d'hydrure de métal situées dans des régions plus chaudes près des parois de l'échangeur thermique commencent et finissent la déshydruration rapidement par rapport aux autres, et que le taux de provision d'hydrogène peut être régulé, pour correspondre aux demandes fluctuantes de la pile à combustible d'un véhicule réel, à l'aide d'un régulateur de pression et/ou en contrôlant la température d'échauffement.



**Fig. 1.15** Représentations tridimensionnelles détaillées des systèmes de stockage étudiés par Visaria et Mudawar [50], utilisant **a)** un échangeur thermique tubulaire à ailettes, **b)** un échangeur thermique à tube hélicoïdal (enroulé).

Patil et Gopal [51] ont présenté un modèle bidimensionnel d'un réacteur cylindrique tubulaire (type TR) rempli de l'hydrure de métal du type  $AB_5$  ( $MmNi_{4.6}Al_{0.4}$ ) approprié pour le stockage d'hydrogène. Les équations couplées des transferts de chaleur et de masse avec les conditions initiales et aux limites appropriées ont été résolues par les auteurs en utilisant la méthode des différences finies (le schéma FTCS). Leurs résultats ont montré que les parois du réacteur augmentent le temps exigé pour l'absorption et la désorption et augmente le transfert de chaleur exigé entre le lit absorbant et le fluide d'échauffement pendant la désorption, ce qui a conduit à la conclusion que les parois du réacteur doit être considérées impérieusement dans la conception adéquate ainsi que le poids doit être tenu aux minimum possible. Les auteurs ont aussi calculé la génération d'entropie due au transfert de chaleur et d'autres facteurs d'irréversibilité, et ont montré que pour l'essai de réduction de la génération d'entropie pendant le chargement ou le déchargement d'hydrogène en changeant la pression du gaz d'hydrogène ou la température du fluide caloporteur mèneront à l'augmentation du cycle du temps.

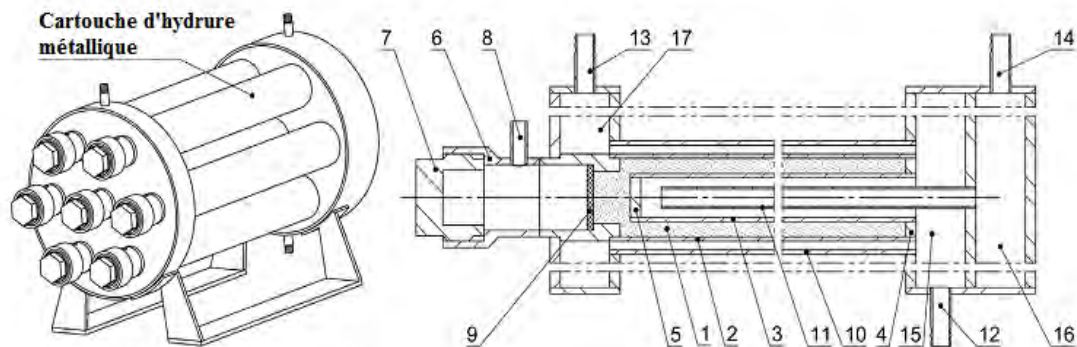
Cho et al. [52] ont modélisé et simulé dynamiquement de capacité de provision en hydrogène d'un réservoir MH rempli de  $LaNi_5$ , selon de diverses conditions de fonctionnement. Et ont montré qu'au commencement, la différence de pression entre l'intérieur et la sortie du réservoir est la force motrice des processus dynamiques de décharge d'hydrogène d'un réservoir MH, et ensuite la désorption d'hydrogène de l'hydrure dirige le processus. En outre, ils ont montré que dans le but de fournir un chargement complet et continu en hydrogène, la durée de provision complète est allongée muni d'une augmentation de la pression initiale de réservoir, le taux de transfert de chaleur du fluide caloporteur et de la fraction de volume d'hydrure de métal dans le réservoir. Les simulations effectuées à l'aide de l'environnement de simulation des systèmes dynamique MATLAB Simulink, ont montré qu'en régime à basse température de l'eau d'échauffement en circulation, le taux de consommation exigé en hydrogène n'a pas été assuré même avec la pleine ouverture de la valve de décharge, qui implique que la température d'eau en circulation joue un rôle significatif dans la provision en hydrogène.

Souahlia et al. [53] ont présenté une autre étude expérimentale d'un réservoir de stockage d'hydrogène MH, en gardant la pression d'admission constante et en employant 1 kg d'alliage largement étudié de type  $AB_5$  (c.à.d.  $LaNi_5$ ). Le prototype du réacteur MH étudié était similaire au réacteur déjà proposé et expérimenté par Dhaou et al. [46], c.-à-d. le conteneur cylindrique équipé avec des échangeurs thermiques intérieurs et extérieurs ; l'intérieur est un échangeur thermique en spirale aileté et l'extérieur est une enveloppe de refroidissement conventionnelle, pour un meilleur contrôle de la température d'hydrure. Leurs résultats expérimentaux effectués à pression

d'admission d'hydrogène constante, ont révélé qu'à n'importe quelle température du fluide de refroidissement donnée, le temps de stockage d'hydrogène a été réduit aux pressions d'admission élevées. Aussi, les essais ont montré que le volume d'hydrogène stocké diminue avec l'augmentation de la pression d'admission. En outre, la température du fluide de refroidissement a une influence importante sur la capacité et le temps de stockage d'hydrogène, cependant cette influence est plus faible pour les hautes pressions d'admission. Les auteurs ont aussi discuté la réponse du réservoir à un pas de pression d'hydrogène de 5 bars et à la température de 20°C. Selon la forme de la réponse, le réservoir peut être considéré comme un système du premier ordre et le modèle mathématique correspondant était estimé par ces chercheurs.

Anbarasu et al. [54] ont conduit beaucoup d'expériences pour tester deux dispositifs de stockage solide d'hydrogène à base d'hydruure métallique, équipés avec 36 et 60 tubes de refroidissement incorporés en employant l'alliage  $\text{LaNi}_{4.91}\text{Sn}_{0.15}$ . Ils ont étudié les performances de fonctionnement en absorption de ces dispositifs de stockage pour différentes pressions d'admission, températures d'absorption et débits de fluides de refroidissement. Ils ont reporté une augmentation du taux d'absorption d'hydrogène, et une réduction immense du temps d'absorption si le fluide employé pour le refroidissement est l'eau à un débit de 30 l/min, dans le cas du réacteur à 60 tubes de refroidissement incorporés.

Récemment, Blinov et al. [55] ont investigué expérimentalement les taux de desorption (ou déstockage) d'hydrogène dans un réacteur d'hydruure de métal rempli de 5 kg de l'alliage de type  $\text{AB}_5$  (c.a.d.  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{4.8}$ ). Le modèle du réacteur employé dans les expériences a été le RSP-3 comme illustré dans la figure 1.16. Le réacteur consiste en sept cartouches remplies de 5 kg de l'alliage  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{4.8}$  (ayant la gamme de température entre 0 à 100, et la capacité maximale d'hydrogène de 1.35 wt%), et refroidies avec des tubes d'eau.



1- lit d'hydrure de métal; 2- chambre de réaction extérieure; 3- chambre de réaction intérieure; 4,5- bouchons; 6- col de la cartouche; 7- prise; 8- admission d'hydrogène; 9- filtre; 10- coquille de la cartouche; 11- tube interne de l'échangeur thermique incorporé; 12, 13, 14- tuyères d'eau; 15, 16, 17- collecteurs d'eau.

**Fig. 1.16** Schéma du réacteur d'hydrure de métal de type RSP-3 (d'après Blinov et al. [55]).

En outre, ils ont développé un modèle d'équilibre simplifié d'un réacteur MH basé sur la supposition d'uniformité de la température et de la pression à l'intérieur du lit absorbant d'hydrure de métal. Le modèle implémenté en MATLAB Simulink, permet de prédire le comportement du réacteur d'hydrure de métal dans des régimes d'opération différents. Leurs résultats ont indiqué que l'obtention des résultats de simulation adéquats est étroitement liée à l'exactitude de données sur le diagramme PCT du matériau absorbant d'hydrogène, et le meilleur remède est de tenir en compte la pente des isothermes de pression-composition.

### I.5 Conclusion

A travers cette revue bibliographique, on constate que quasiment tous les travaux annoncent que les études concernant le comportement dynamique, la conception et la performance des réservoirs de stockage solide d'hydrogène à base des hydrures de métal (réacteurs MH), se réduisent à l'étude des deux paramètres de transport essentiels, à savoir le taux du transfert de chaleur et le taux de transfert de matière (ou taux de sorption d'hydrogène) dans ces lits absorbants (milieux poreux). En outre, la plupart des modèles de travail mentionnés dans la revue bibliographique ont ignoré les effets de la pente de plateau sauf les travaux ([29], [31] et [32]), tandis que plusieurs ont tenu en compte l'hystérésis des courbes PCI (isothermes de pression-composition) de l'alliage en sorption ([29], [32], [39], [50], [51] et [55]). Aussi, pour décrire l'écoulement du gaz d'hydrogène dans le lit empaqueté de métal, la quasi-totalité des travaux déjà cités ont considéré la loi de Darcy pour la vitesse, ou comme terme source dans les équations de quantité de mouvement, à l'exception de Chung et Ho [39] qui ont utilisé l'équation Forchheimer-Brinkman dans leurs simulations numériques. Ces raisons nous ont incité d'étudier, dans ce thème de recherche, les processus transitoires de transfert de chaleur et de masse dans un réacteur MH du

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

---

type ADR, également moins étudié dans la littérature, en tenant en compte des paramètres de pente de plateau et d'hystérésis relatifs à l'alliage utilisé, comme en considérant la modification de Forchheimer aux équations décrivant le mouvement du gaz de  $H_2$  dans le milieu poreux.

## **CHAPITRE II**

### **Formulation Mathématique**



# FORMULATION MATHÉMATIQUE

## II.1 Introduction

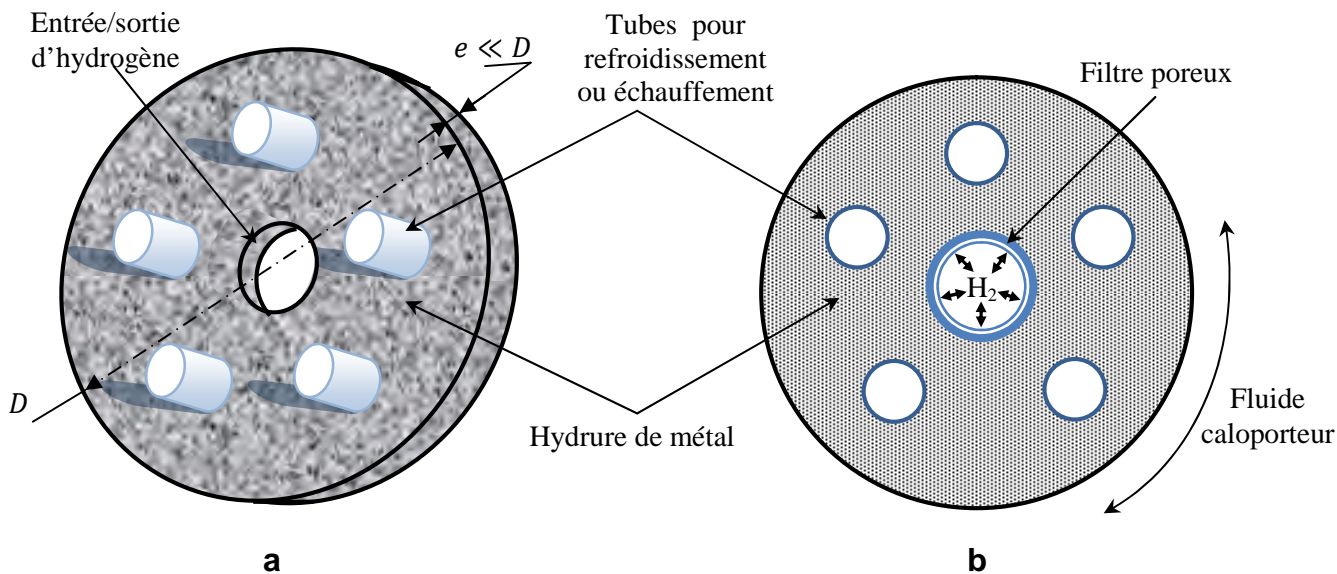
Dans ce chapitre, nous présentons la géométrie de la configuration considérée, ainsi que les équations modélisantes, les hypothèses simplificatrices, et les conditions aux limites appropriées au problème traité dans ce mémoire de thèse. Les équations du modèle mathématique mettent en évidence le comportement dynamique des processus des transferts de chaleur et de masse, durant l'absorption/désorption du gaz d'hydrogène dans une configuration spécifique d'un réacteur d'hydrure de métal fermé. Ces équations sont fondées selon les lois physiques fondamentales : de conservation de masse (continuité), conservation de quantité de mouvement (Navier-Stokes), et premier principe de la thermodynamique (conservation d'énergie). Mais puisque le lit absorbant est un milieu poreux, lesdites équations seront moyennées et un terme source additionnel augmentera les équations de conservation de quantité de mouvement. Aussi, la présence d'une réaction chimique accompagnée d'un dégagement ou une consommation de la chaleur, ajoute un terme de source ou de puits respectivement, à l'équation d'énergie. D'autres équations auxiliaires telles que ; l'équation d'état, l'équation de la cinétique de réaction, l'équation de van't Hoff,...etc., seront nécessaires pour compléter le système. Les démonstrations nécessaires à l'obtention des équations susmentionnées décrivant la dynamique de l'écoulement de fluide dans les milieux poreux [56], avec transfert de chaleur [57-59], et de masse [60] sont amplement expliquées, et illustrées dans divers ouvrages de référence.

## II.2 Géométrie et modèle physique

La configuration de réacteur d'hydrure de métal considérée dans le présent travail est le modèle nommé Annulaire à disque (ADR) analysé paramétriquement et étudié numériquement par Yang et al. [33]. Cette configuration (conception) proposée par Wang et al. [61], (été auparavant schématisée sur la figure 1.13 du chapitre précédent), est semblable à un échangeur thermique tubulaire à calandre, qui vise à la résolution du problème d'encombrement industriel. L'étude est consacrée en une unité de disque annulaire dans lequel est empaqueté l'alliage d'hydrure de métal. Au sein de cette unité ayant une faible épaisseur (comparée au diamètre), le transfert de masse a lieu entre le gaz d'hydrogène fourni par le tube intérieur à travers un filtre poreux, et l'alliage métallique ou l'hydrure empaqueté (lit poreux absorbant). Simultanément, le transfert de chaleur a lieu entre l'unité de disque annulaire d'une part, et le fluide caloporteur à l'extérieur (enveloppe de



refroidissement/échauffement) et les tubes de refroidissement/échauffement incorporés à ce disque, de l'autre part (figure 2.1). Il y a plusieurs types et configuration de réacteurs MH dans les applications industrielles. Une configuration pratique d'un réacteur ADR consiste en plusieurs unités de disques annulaires pour stocker ou fournir le gaz d'hydrogène selon si l'hydrogène est absorbé ou cédé. Dans ce mémoire, nous essayerons de présenter une investigation numérique d'un tel dispositif avec  $\text{LaNi}_5$  et  $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$  comme alliages d'hydruration et déshydruration, respectivement.



**Fig. 2.1** Unité de stockage de  $\text{H}_2$  d'un réacteur ADR à 5 tubes incorporés ; a) vue en perspective, b) représentation schématique.

### II.3 Modèle mathématique

#### II.3.1 Formulation en moyenne volumique

L'unité de réacteur à disque considéré dans cette étude, échange de la chaleur à travers sa surface périphérique avec un fluide caloporteur extérieur de température constante, et par le biais des tubes incorporés pour échauffement/refroidissement. Cette unité qui constitue un lit poreux absorbant, est composée d'une phase solide (l'hydruure de métal) et une phase gazeuse (l'hydrogène), par conséquent, c'est un milieu discontinu. Afin d'établir les équations qui régissent les transferts de chaleur et de masse couplés, en présence d'une réaction chimique dans ce milieu (de réacteur), on précèdera par un changement de l'échelle de description dans l'espace [59]. Le changement d'échelle est d'un point de vue microscopique, dans lequel le volume moyennant  $v$  est petit comparé aux pores, vers un point de vue macroscopique dans lequel le volume moyennant est grand par rapport aux tailles des pores. Ce changement d'échelle permet la conversion du milieu réel discontinu à un milieu équivalent fictif, mais continu. Le phénomène du transfert de chaleur est de

masse dans les milieux poreux est décrit en termes de quantités microscopiques moyennées en volume telle que la température, la pression, la concentration et les composants de vitesse. Chaque quantité ( $\phi$ ) moyennée-volumique est définie par l'opération :

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

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

Alternativement, la moyenne volumique d'une quantité est égale à la valeur de cette quantité moyennée sur le volume total occupé par le milieu poreux. Le volume type est appelé volume élémentaire représentatif (VER). L'échelle de longueur du VER est beaucoup plus grande que l'échelle de pore, mais considérablement plus petite que l'échelle de longueur du domaine d'écoulement macroscopique [59].

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

### II.3.2 Hypothèses simplificatrices

Le modèle mathématique adopté pour décrire le comportement du réacteur annulaire à disque (représenté schématiquement dans la figure 2.1b) considéré dans le présent travail est semblable à celui de Jemni et Ben NasrAllah [14] et Demircan et al. [20], en sachant que l'alliage d'hydru de métal remplit l'espace annulaire entre le tube intérieur du gaz de  $H_2$  et la paroi périphérique extérieure. Le disque annulaire est traversé par quelques tubes de refroidissement ou d'échauffement selon le cas d'application (absorption ou desorption).

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

1. Les milieux sont en équilibre thermique local entre le gaz et le solide, et le transfert de chaleur par rayonnement est négligeable.
2. La phase gazeuse est idéale, du point de vue thermodynamique.
3. Le transfert de masse a lieu à travers le filtre poreux (entrée/sortie du gaz d'hydrogène), tandis que la température du gaz d'hydrogène et sa pression sont maintenues constantes, dans le tube intérieur.
4. La porosité est uniforme et sa variation avec la sorption est négligeable, c.-à-d. l'expansion volumétrique de l'alliage pendant l'absorption sera négligée dans le réacteur d'hydru de métal.
5. La pression d'équilibre du gaz dans le lit absorbant obéit à l'équation de van't Hoff.

6. Les propriétés thermophysiques des phases gazeuse et solide sont constantes.
7. La variation radiale de la température des tubes incorporés est négligeable; par conséquent, ils sont considérés des tubes isothermes.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\rho_g = \frac{P M_{H_2}}{R_g T} \quad (\text{II.4})$$

où  $M_{H_2}$  et  $R_g$  désignent la masse moléculaire d'hydrogène et la constante universelle des gaz, respectivement.

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

En raison de la présence de la matrice solide, une chute de pression aura lieu dans les écoulements fluides dans les milieux poreux (le lit de poudre d'hydrure de métal dans ce cas). En conséquence, pour révéler cet effet un terme puits supplémentaire doit être ajouté aux équations du

moment dans les directions  $x$  et  $y$ . La chute de pression mentionnée ci-dessus dépend des propriétés du milieu poreux et est décrite par l'inclusion du terme de modification de Forchheimer dans les équations de quantité de mouvement suivant  $x$  et  $y$ . Ces termes de sources se réduisent à la loi de Darcy si la vitesse d'écoulement du gaz et l'effet visqueux aux parois sont faibles,

- Dans la direction  $x$ ,

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

- Dans la direction  $y$ ,

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

où  $S_{Dx} = -\left(\frac{\mu}{K}u + \rho_g b |\vec{V}|u\right)$  et  $S_{Dy} = -\left(\frac{\mu}{K}v + \rho_g b |\vec{V}|v\right)$  sont les termes sources tenant en compte de la chute de pression complémentaire à travers le lit poreux, en raison des effets visqueux et le rôle de plus en plus important joué par l'inertie du fluide. Dans ces équations,  $|\vec{V}|$  indique la magnitude de la vitesse d'écoulement d'hydrogène. Des mesures expérimentales impliquant le drainage du gaz par des colonnes de sphères empaquetées, du sable et du charbon pulvérisé ont mené à la corrélation suivante pour  $b$  (Bejan et Kraus [58]) :

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

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

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

L'équation d'énergie dans l'unité du réacteur MH à disque peut être exprimée en termes d'une seule variation de la température, suivant la conclusion que les deux phases gazeuse et solide atteignent rapidement l'équilibre thermique dans le réacteur indépendamment de l'alliage utilisé [16]. Puisque les processus d'hydruration et de déshydruration à l'intérieur du lit empaqueté sont des réactions exothermique ou endothermique respectivement, une quantité de chaleur est produite ou consommée. Par conséquent, un terme de puits ou de source complémentaire est ajouté à l'équation d'énergie, respectivement. Donc,

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

avec la capacité calorifique volumétrique effective:

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

et la conductivité thermique effective est prise comme :

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

**II.3.8 Cinétique de réaction**

La quantité d'hydrogène absorbée par le métal avec le temps est directement liée au taux de réaction du processus d'hydruration du métal, le dernier est exprimé comme [20]:

$$\dot{m} = -C_a \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) (\rho_{sat} - \rho_s) \quad (II.11)$$

où  $C_a$  est une constante liée au taux d'absorption, qui dépend du matériau utilisé pour le stockage,  $E_a$  est l'énergie d'activation pour l'absorption,  $\rho_{sat}$  est la masse volumique de l'hydrure de métal saturé quand il a absorbé tout l'hydrogène qui peut être réversiblement absorbé.

Pareillement, la quantité d'hydrogène désorbée (cédée) par le métal au cours du temps est directement liée au taux de réaction du processus de déshydruration du métal, exprimé par [39] :

$$\dot{m} = C_d \exp\left(-\frac{E_d}{R_g T}\right) \left(\frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}\right) (\rho_s - \rho_{emp}) \quad (II.12)$$

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

**II.3.9 Pression d'équilibre**

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

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{R_g T} - \frac{\Delta S}{R_g} \quad (I.3bis)$$

où  $\Delta H$  et  $\Delta S$  (usuellement négatifs) sont le changement d'enthalpie et d'entropie de la réaction d'hydruration, et  $P_0$  est la pression de référence (1 atmosphère). En fait, la façon courante de calculer la pression d'équilibre comme une fonction de la concentration d'hydrogène et de la température est récapitulée par l'équation suivante, dérivée de la loi de van't Hoff [32]:

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{R_g T} - \frac{\Delta S}{R_g} + \varphi_{slp}(\zeta - \zeta_0) + \varphi_{hys} \quad (II.13)$$

où  $\varphi_{slp}$  est un facteur qui tient compte de la pente de la pression de plateau dans la courbe PCT du matériau considéré, et  $\varphi_{hys}$  représente l'hystérésis entre les processus d'absorption et de désorption.  $\zeta$  est la fraction d'hydrogène absorbée (désorbée), et  $\zeta_0$  est la fraction au début de la réaction.

Dans les courbes des isothermes de pression-composition (PCI) le comportement linéaire est une conséquence du processus de changement de phase entre la phase  $\alpha$  (solution métallique d'hydrogène) et la phase  $\beta$  (hydrure de métal), tandis que les parties non-linéaires dans le diagramme ( $\ln(P) - H/M$ ) sont liées au processus de diffusion dans la phase  $\alpha$ , pour les basses concentrations et dans la phase  $\beta$ , pour les hautes concentrations [5]. Donc, plusieurs chercheurs ont

## Chapitre II : Formulation Mathématique

entrepris une approche différente, cette démarche basée sur des évaluations numériques, qui a certainement impliqué les régions non-linéaires de la caractéristique considérée, donc un polynôme d'interpolation d'ordre 9 (d'une température de référence  $T_{ref} = 15^\circ\text{C}$ ) à été établi pour évaluer la pression d'équilibre aux différentes températures avec la possibilité de retourner à la loi de van't Hoff [16]:

$$\frac{P_{eq}}{P_0} = \exp \left[ \frac{\Delta H}{R_g} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \sum_{i=0}^9 a_i \zeta^i \quad (\text{II.14})$$

On donne les coefficients pour les deux cas envisagés ; i) l'absorption de  $\text{LaNi}_5$  et ii) la désorption de  $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ , dans le Tableau 2.1.

**Tableau 2.1** Coefficients du polynôme d'interpolation de la pression d'équilibre [16, 32].

Coefficients	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
Absorption ( $\text{LaNi}_5$ )	0.0075	15.2935	-34.577	39.9926	-26.7998
Désorption ( $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ )	$4.00 \times 10^{-1}$	$2.33 \times 10^2$	$-2.18 \times 10^3$	$1.27 \times 10^4$	$-4.50 \times 10^4$
Coefficients	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$	$a_9$
Absorption ( $\text{LaNi}_5$ )	11.0397	-2.8416	0.446	-0.0391	0.0014
Désorption ( $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ )	$9.91 \times 10^4$	$-1.36 \times 10^5$	$1.13 \times 10^5$	$-5.19 \times 10^4$	$1.01 \times 10^4$

### II.3.10 Conditions initiale et aux limites

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

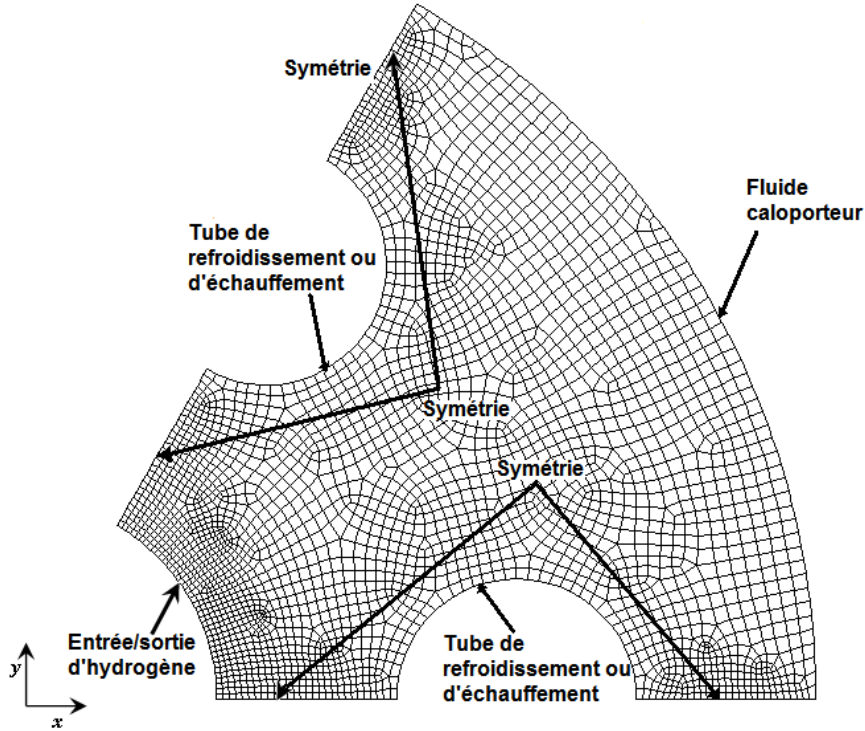


Fig. 2.2 Domaine de calcul considéré avec les conditions physiques prescrites aux limites.

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

$$\text{A } t = 0: \quad P(x, y, 0) = P_0, \quad T(x, y, 0) = T_0, \quad \rho(x, y, 0) = \rho_{s0}$$

Pour  $t > 0$ :

- A la frontière du tube intérieur central, l'admission ou la sortie du gaz d'hydrogène sont faites à pression et température constante:

$$P(x, y, t) = P_0, \quad T(x, y, t) = T_0 \tag{II.15}$$

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

$$-\lambda_e \frac{\partial}{\partial \vec{n}} T(x, y, t) = h(T - T_f) \tag{II.16}$$

où  $h$  est le coefficient du transfert de chaleur par convection entre le lit d'hydrure de métal et le fluide caloporteur ayant la température  $T_f$ , confiné à l'intérieur de l'enveloppe périphérique, sa valeur est prise de la référence [15], et  $\vec{n}$  est le vecteur unitaire extérieur, de direction normale à la frontière considérée.

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



$$T(x, y, t) = T_f \tag{II.17}$$

- Les autres conditions aux limites sont supposées d’avoir le type de condition de symétrie.

La figure 2.3 qui suit récapitule la représentation mathématique des conditions aux limites du problème modélisé.

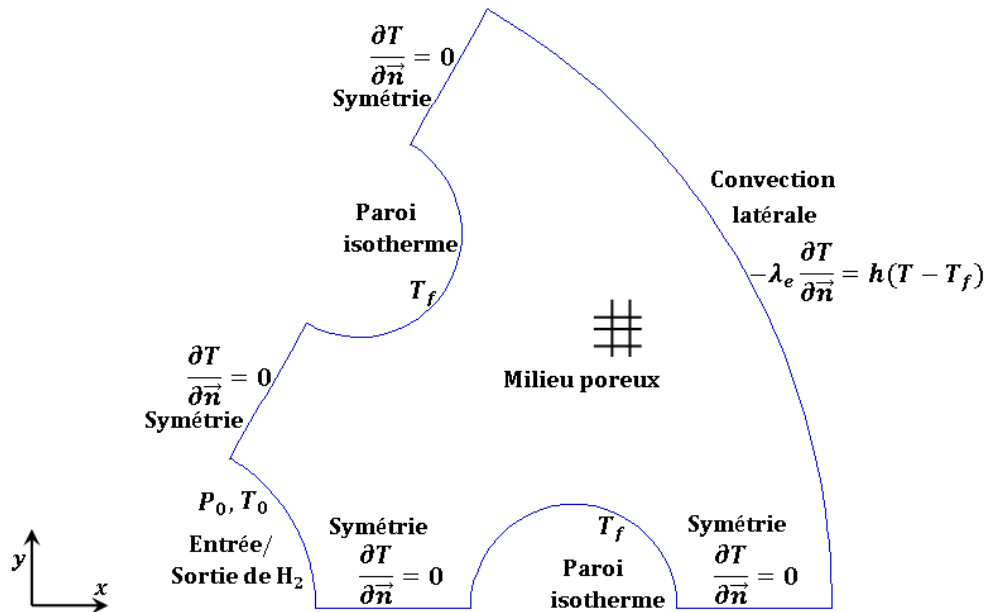


Fig. 2.3 Récapitulation des conditions aux limites de l’unité ADR modélisée.

## II.4 Propriétés thermophysiques

Les propriétés thermophysiques des deux alliages du type AB<sub>5</sub> étudiés ici, sont comme inscrites dans le Tableau 2.2. Sachant que les valeurs indiquées pour la cinétique de l’alliage LaNi<sub>5</sub> sont déterminées expérimentalement durant son absorption, tandis que les valeurs concernant le composé intermétallique MmNi<sub>4.6</sub>Fe<sub>0.4</sub> sont obtenues lors de sa desorption [6, 14-16, 23].

**Tableau 2.2** Propriétés thermophysiques des hydrures de métal, d’hydrogène et d’autres paramètres adoptés dans les simulations [6, 14-16, 23].

Propriétés des hydrures	LaNi <sub>5</sub>	MmNi <sub>4.6</sub> Fe <sub>0.4</sub>
Constante de réaction $C_a, C_d$ [s <sup>-1</sup> ]	59.187	475
Energie d’activation $E_a, E_d$ [J/ (mol H <sub>2</sub> )]	21179.6	25000
Perméabilité de l’hydrure de métal $K$ [m <sup>2</sup> ]	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-8</sup>
Chaleur spécifique du métal $C_{ps}$ [J/kgK]	419	419
Conductivité thermique du métal $\lambda_s$ [W/mK]	2.4	1.6
Porosité du métal $\varepsilon$	0.5	0.5
Masse volumique du métal vide de H <sub>2</sub> $\rho_{emp}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	8400	8500
Masse volumique de l’hydrure saturé $\rho_{sat}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	8521	8634
Enthalpie de formation $\Delta H$ [J/kg]	31023	27500
Entropie de formation $\Delta S$ [J/kg]	107.7	105



## Chapitre II : Formulation Mathématique

Pente du plateau $\varphi_{slp}$	0.09	0.35
Paramètre d'hystérésis $\varphi_{hys}$	1.21	0.2

### Propriétés de l'hydrogène

Chaleur spécifique de l'hydrogène $C_{pg}$ [J/molK]	14890	
Conductivité thermique du gaz H <sub>2</sub> $\lambda_g$ [W/mK]	0.24	
Masse moléculaire de l'hydrogène $M_{H_2}$ [kg/kmol]	2.016	
Masse volumique du gaz d'hydrogène $\rho_g$ [kg/m <sup>3</sup> ]	0.0838	

### Autres constantes et propriétés

Constante des gaz universelle $R_g$ [J/molK]	8.314	
Rayon de l'unité du réacteur annulaire $R$ [m]	0.2	
Coefficient d'échange par convection $h$ [W/m <sup>2</sup> K]	1652	1000
Pression de chargement/déchargement $P_0$ [bars]	8	35
Température d'entrée/sortie $T_0$ [K]	293	298
Température du fluide entourant et des tubes $T_f$ [K]	293	298

## II.5 Conclusion

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

## **CHAPITRE III**

# **Modélisation Numérique**

## MODELISATION NUMERIQUE

### III.1 Introduction

Comme nous avons exposé au précédent chapitre, les équations régissant le phénomène étudié sont des équations aux dérivées partielles (EDP) non-linéaires, dont la résolution analytique ne peut être possible au moyen des outils d'analyse mathématique contemporain. Mais une solution numérique peut être possible en transformant ces équations différentielles en systèmes d'équations algébriques linéaires par une méthode de discrétisation avant de résoudre ce système par des méthodes directes ou par itérations. Pour notre présente étude, la procédure numérique retenue pour la résolution du système d'équations couplées, gouvernant la dynamique de stockage solide d'hydrogène dans un réacteur ADR avec les conditions limites prescrites, est basée sur la méthode des volumes finis. Cette dernière utilise le schéma totalement implicite empaqueté dans le code commercial de la dynamique des fluides numérique (CFD) bien connue ANSYS FLUENT.

### III.2 Principe de la méthode des volumes finis

La méthode des volumes finis (VF), qui est une méthode classique due à Patankar et Spalding [64], emploie la forme intégrale des équations de transport comme son point de départ. Le domaine de solution est subdivisé en un nombre fini de volumes de contrôle (VC) contigus et les équations de conservation sont appliquées à chaque volume de contrôle. Au centre de chaque VC se trouve un nœud auquel les quantités variables doivent être calculées. L'interpolation est employée pour exprimer des valeurs variables à la surface du volume en termes des valeurs nodales au centre du VC. Les intégrales de surface et de volume sont approchées en employant des formules de quadrature appropriées. En conséquence, on obtient une équation algébrique pour chaque VC, dans laquelle quelques valeurs nodales voisines apparaissent.

La méthode VF peut accommoder n'importe quel type de maillage, même pour les géométries complexes. Le maillage définit seulement les frontières de volume de contrôle et n'a pas besoin d'être rapporté à un système de coordonnées. L'approche par VF est peut-être la plus simple à comprendre et à programmer [65-66]. Tous les termes qui doivent être approchés ont la signification physique, c'est la raison pour que cette méthode soit choisie.

**III.3 Equation différentielle gouvernante**

Les phénomènes physiques impliquant l'écoulement d'un fluide, le transfert thermique et le transfert massique, sont décrits selon des principes de conservation de la masse, de la quantité de mouvement, d'énergie et des espèces chimiques,...etc. Ces principes sont exprimés par des équations différentielles. Si on note par  $\phi$  la quantité physique transportée, les équations de conservation peuvent s'écrire selon la suivante forme de l'équation généralisée de transport de variable générique dépendante  $\phi$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Lambda_\phi \phi) + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V} \phi) = \vec{\nabla} \cdot (\Gamma_\phi \vec{\nabla} \phi) + S_\phi \tag{III.1}$$

avec:

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

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

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

$S_\phi$  : représente le terme source.

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

Le Tableau suivant (3.1) rassemble les expressions de la variable dépendante  $\phi$ , du coefficient de diffusion  $\Gamma_\phi$  et du terme source  $S_\phi$  relatives aux équations différentielles aux dérivées partielles, citées au précédent chapitre (Eqs. (II.2-II.3, II.5-II.6, II.8)). On note que l'équation moyennée-volumique de conservation de la masse du solide (II.3), est exprimée ici sous la forme de transport générale, toutefois elle sera implémentée séparément en une fonction définie par l'utilisateur (UDF) dans FLUENT (après sa simplification), dans le but de réduire les temps des calculs nécessaires effectués.

**Tableau 3.1** Différentes quantités moyennées-volumiques et leurs termes de transport.

Equation	$\Lambda_\phi$	$\phi$	$\Gamma_\phi$	$S_\phi$
Continuité pour le gaz	$\varepsilon \rho_g$	1	0	$-\dot{m}$
Continuité pour le solide	$(1 - \varepsilon)\rho_s$	1	0	$\dot{m}$
Quantité de mouvement	$\rho_g$	$u$	$\mu$	$-\frac{\partial P}{\partial x} - \left(\frac{\mu}{K}u + \rho_g b \vec{V} u\right)$
		$v$		$-\frac{\partial P}{\partial y} - \left(\frac{\mu}{K}v + \rho_g b \vec{V} v\right)$
Energie	$\frac{(\rho C_p)_e}{C_{pg}}$	$T$	$\frac{\lambda_e}{C_{pg}}$	$-\frac{\dot{m}}{C_{pg}}(\Delta H - T(C_{pg} - C_{ps}))$

### III.4 Maillage et volume de contrôle

La méthode des volumes finis consiste à diviser le domaine de calcul en un certain nombre de volumes de contrôle. La variable dépendante considérée est calculée en ces points. Les équations algébriques définies en ces nœuds, sont obtenues par intégration des équations de conservation à travers les volumes de contrôle, pour chaque nœud. Le domaine physique considéré représente une portion de l'unité du disque annulaire, destinée au stockage solide d'hydrogène. Ce domaine divisé en un certain nombre de volumes finis 2D de forme triangulaire ou quadrilatérale.

### III.5 Techniques de résolution en CFD

Le code de calcul CFD (dynamique des fluides numérique) FLUENT<sup>®</sup> du propriétaire ANSYS est un logiciel de simulations numériques des problèmes liés aux écoulements de fluides, transferts thermiques, transferts massiques, magnétohydrodynamiques, et parfois des problèmes de structure. Il est fondé sur la méthode des volumes finis (dont nous avons présenté les grands axes) pour résoudre les équations associées aux écoulements des fluides.

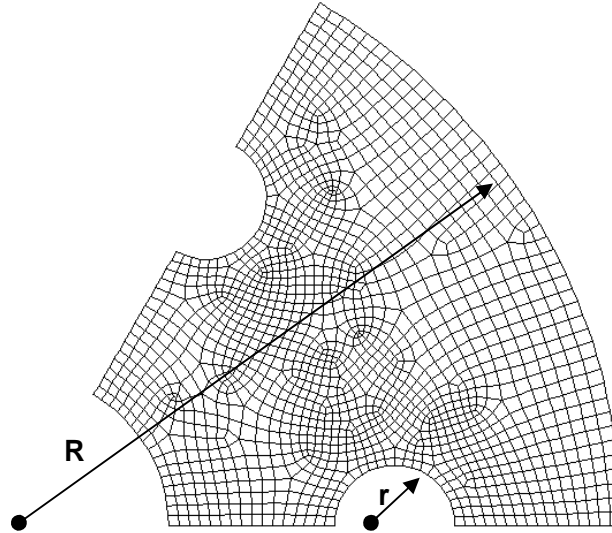
Ce code CFD très utilisé dans l'industrie, résout les équations régissant sous la forme commune (équation générale de transport) pour chaque quantité physique décrite par une équation différentielle aux dérivées partielles. Avant de procéder à la résolution de différentes équations différentielles on a discrétisé le domaine de calcul à l'aide d'une grille (réseau) de maillage. De même cette étape a aussi fait appel à un logiciel spécialisé pour ce traitement (preprocessing) qui est GAMBIT 2.4.

#### III.5.1 Maillage à l'aide de GAMBIT

La génération des grilles de maillage dans nos simulations été faite au moyens du programme de génération de maillage automatique GAMBIT 2.4, dont la capacité de génération de maillages utilisables en CFD s'étend de type triangulaire, quadrilatéral (ou combiné) en 2D, au tétraédrique, hexaédrique, pyramidal (ou combiné) en 3D.

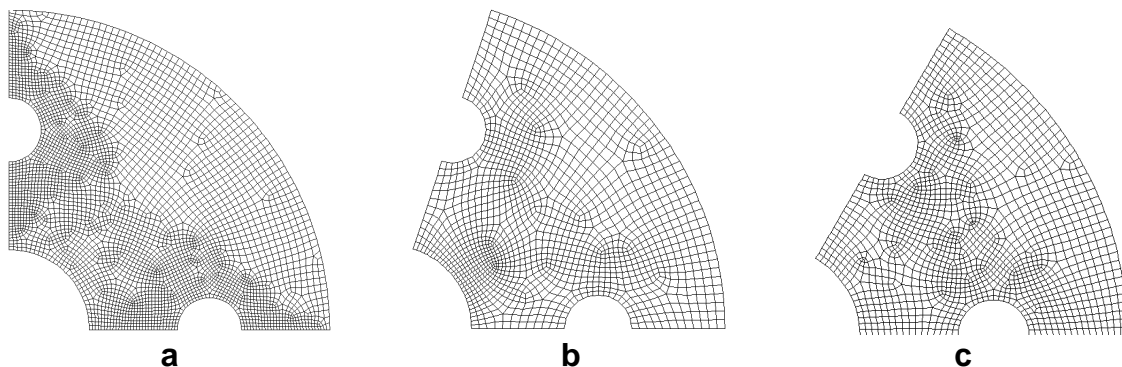
GAMBIT est aussi utilisé pour définir les frontières appropriées au système considéré (interfaces, parois rigides, fluides etc.). Celui-ci permet de construire deux types de maillage, structuré ou non-structuré (Patankar [64]). Nos configurations des disques annulaires traversés par des tubes d'échange de chaleur, et un tube concentrique de provision en H<sub>2</sub>, sont de formes simples où l'écoulement aura lieu dans le lit absorbant (considéré comme milieux poreux). Ainsi les grilles de maillages peuvent être construites à base d'un maillage à cellules quadrilatères ou triangulaires pour ce cas ayant la géométrie bidimensionnelle. Huit configurations du disque du réacteur ADR sont construites et maillées à l'aide du progiciel GAMBIT 2.4, puis passées au CFD FLUENT pour résolution, ce sont :

- Une configuration de base, constituée d'une unité du réacteur ADR, ayant 6 tubes incorporés (3 cm de diamètre) outre le tube central de prévision/livraison d'hydrogène. Cette configuration a été adoptée pour toutes les simulations numériques (d'absorption de  $\text{LaNi}_5$  et de desorption de  $\text{MmNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}$ ) réalisées dans cette thèse, à l'exception de des simulations inspectant les effets de la géométrie et les dimensions du réacteur MH sur le temps de stockage d'hydrogène (figure 3.1).



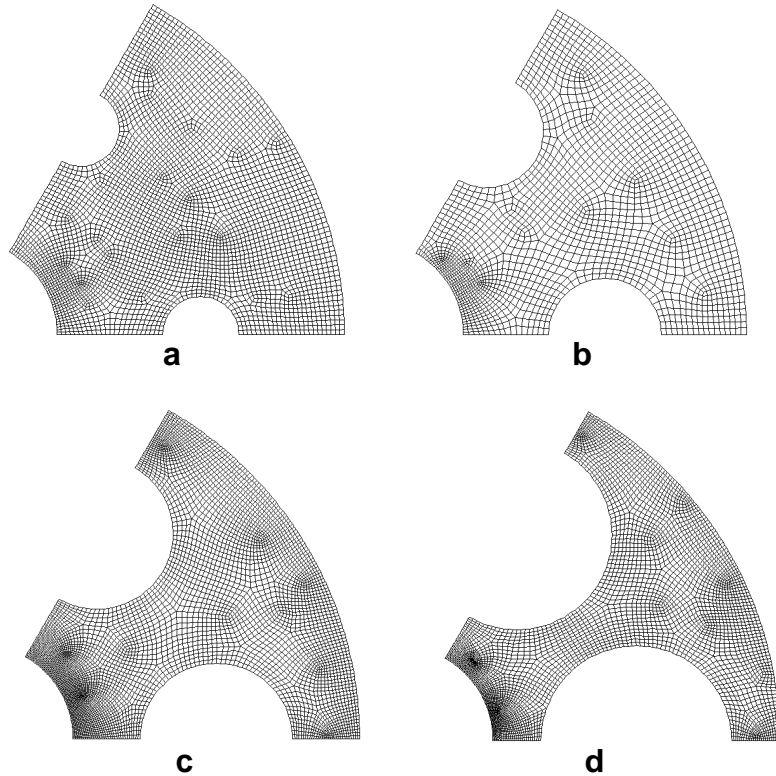
**Fig. 3.1** Configuration à six tubes incorporés (cas de base) de réacteur ADR, maillée en volumes quadrilatères (structurés).

- Des configurations de l'unité ADR ; sans tubes incorporés (le problème se réduit à un cas 1D axisymétrique), et ayant 4, 5 et 6 tubes d'échange de chaleur (3 cm de diamètres), plus le tube central d'hydrogène (figure 3.2).



**Fig. 3.2** Portions étudiées des différentes configurations géométriques du réacteur ADR ; **a)** disque à 4 tubes, **b)** 5 tubes, et **c)** 6 tubes incorporés.

- Des configurations de l'unité du réacteur ADR ; équipées de six tubes incorporés et ayant différents diamètres, utilisées dans les simulations investiguant l'effet des dimensions de tubes de refroidissement sur le temps total du chargement, et le taux d'absorption du gaz d'hydrogène (figure 3.3).



**Fig. 3.3** Quatre variantes géométriques du disque annulaire à 6 tubes incorporés du réacteur MH étudié ; **a)**  $r/R = 0.1$ , **b)**  $r/R = 0.15$ , **c)**  $r/R = 0.2$  **d)**  $r/R = 0.25$ .

**III.5.2 Définition des frontières sous GAMBIT**

Les conditions aux limites imposées, suivant la notation adoptée par GAMBIT (comme illustré sur la figure 3.4), aux frontières des différentes configurations bidimensionnelles étudiées du réacteur d'hydrure de métal sont résumées dans le Tableau 3.1.

**Tableau 3.2** Conditions aux limites imposées aux frontières du domaine de calcul.

Frontière	Absorption ( $\text{LaNi}_5$ )	Désorption ( $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ )	Schéma
1	Pressure inlet	Pressure outlet	
2, 4, 6, 8	Symmetry	Symmetry	
3, 5, 7	Wall	Wall	
Domaine	Fluid	Fluid	



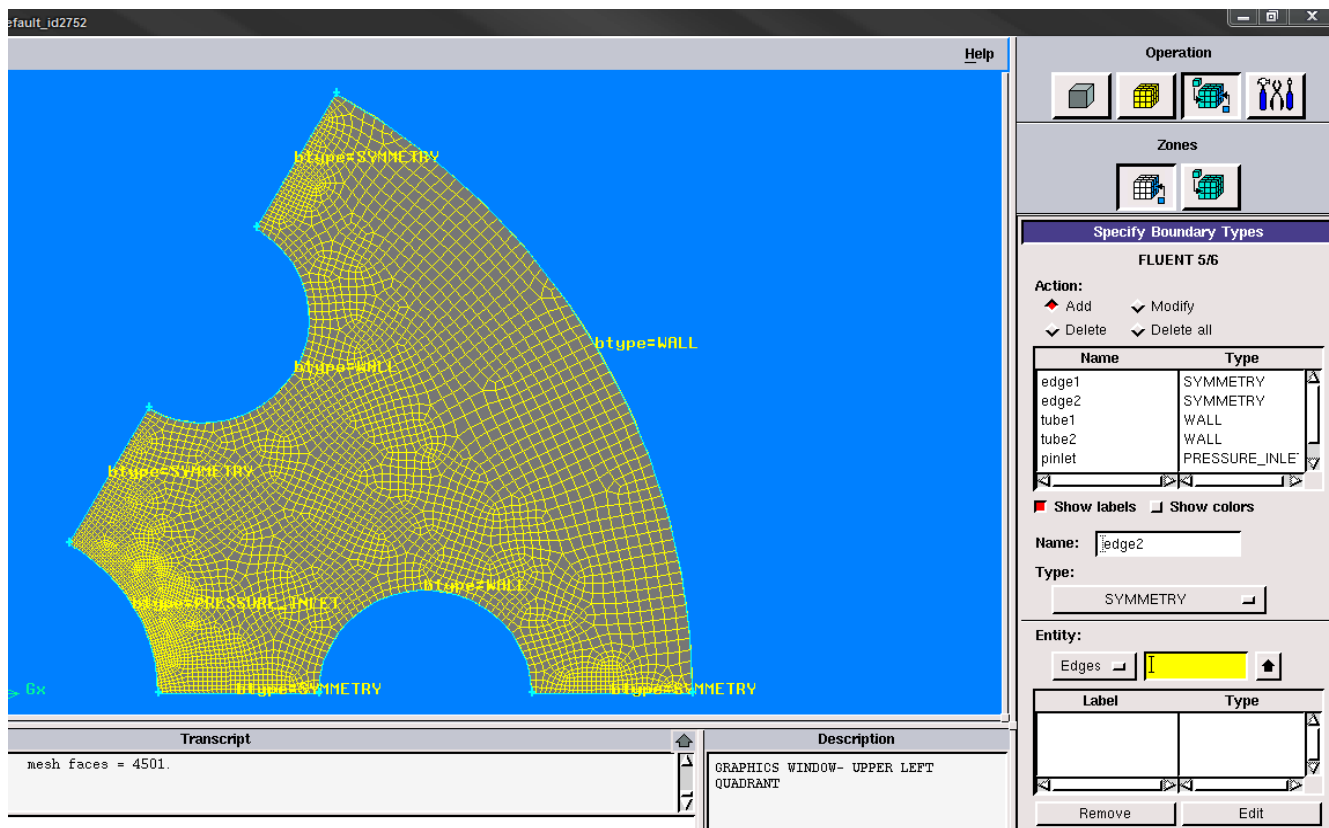


Fig. 3.4 Conditions aux limites dans GAMBIT.

### III.5.3 Invocation du solveur ANSYS® FLUENT®

Au lancement, le CFD commercial ANSYS® FLUENT® 14.5 permet de choisir la géométrie du domaine de calcul (2D ou 3D), le mode d'effectuer les calculs en virgule flottante (Simple Precision ou Double Precision), l'ordonnancement des opérations aux processeurs de calculs (en série ou en parallèle), et plusieurs autres options pour les différentes équations régissantes. Un solveur couplé basé sur la résolution de l'équation de pression, utilisé rentablement dans les calculs des écoulements incompressibles, est choisi. Pour les différents cas simulés, l'utilisation de FLUENT est franchement simple en ce qui concerne le chargement du fichier .msh de maillage (issu de GAMBIT) contenant les définitions de la géométrie, du maillage et la déclaration qualitative des conditions aux limites reconnues par le solveur FLUENT. Ainsi que l'introduction des paramètres thermophysiques constants des phénomènes simulés, l'aide en ligne de ANSYS FLUENT représente une mine d'informations sur son utilisation [67]. Les difficultés résident derrière les opérations impliquant ;

- la déclaration des propriétés variables (telles que la masse volumique du gaz d'hydrogène, la masse volumique de l'hydrure métallique,...etc.).
- le calcul des quantités physiques auxiliaires (pression d'équilibre, fraction absorbée, capacité de sorption d'hydrogène,...etc.)



- la déclaration des termes de sources additionnels, pour être pris en compte lors de la résolution des équations régissant (tels que le terme source de modification de Forchheimer, le terme source/puits de l'équation d'énergie, le taux de réaction...etc.).

Le remède à ces difficultés est de créer (par programmation) des fonctions définies par l'utilisateur (dites UDFs), et les intégrer au solveur FLUENT. Les détails de la création et l'implémentation de ces fonctions (UDF) sont présentés dans les prochaines sections, après avoir exposé le paramétrage du solveur FLUENT pour la résolution du problème considéré.

### III.5.3.1 Schémas numériques de discrétisation

Plusieurs schémas d'interpolation des flux massiques aux interfaces des volumes sont disponibles dans FLUENT, avec différents ordres de précision (1, 2 ou 3). Pour notre problème, on a choisi le schéma Standard pour l'interpolation des valeurs des coefficients de l'équation de pression aux interfaces, qui est le schéma par défaut dans FLUENT pour interpoler les valeurs de pression aux faces des volumes de contrôle, en employant des coefficients de l'équation de quantité de mouvement [64-68]. Cette procédure comporte bien tant que la variation de pression entre les centres de cellules est lisse.

Puisqu'on a voulu une précision des calculs du deuxième ordre, on a choisi le schéma Upwind du second ordre (Second Order Upwind) pour les calculs des quantités présentes dans l'équation de quantité de mouvement aux faces des volumes, en employant une approche de reconstruction linéaire multidimensionnelle. Dans cette approche, une précision d'ordre plus élevé est réalisée aux faces des volumes par le biais d'un développement en série Taylor de la solution au voisinage du centroïde de volume de contrôle [67-68]. Tandis que les valeurs de l'équation d'énergie sont calculées au moyen du schéma Upwind du premier ordre (FOU).

### III.5.3.2 Algorithme PISO pour le découplage vitesse-pression

L'algorithme PISO, qui désigne « Pressure Implicit with Splitting of Operators », disponible dans le solveur FLUENT, est une procédure pour le découplage vitesse-pression développée à l'origine par Issa [69] pour le calcul non-itératif des écoulements transitoires compressibles, puis il a été adapté avec succès aux résolutions des problèmes stationnaires itérativement. PISO implique un pas de prédiction et deux pas de correction, et peut être considéré comme une extension de l'algorithme SIMPLE, avec un pas de correction supplémentaire [66].

### III.5.3.3 Facteurs de sous-relaxation

A cause de la non-linéarité de l'ensemble des équations étant résolu par FLUENT, il est nécessaire de contrôler la variation de la variable générique  $\phi$ . Ceci est typiquement réalisé par la technique dite « sous-relaxation des variables » (aussi référée comme la relaxation explicite), qui

réduit le changement de la valeur de  $\phi$  durant chaque itération. La nouvelle valeur de la variable  $\phi_{new}$  dans un volume de contrôle dépend de l'ancienne valeur  $\phi_{old}$ , du changement calculé de la variable  $\Delta\phi$ , et du facteur de sous-relaxation  $\alpha$ , comme suit [66-67, 70]:

$$\phi_{new} = \phi_{old} + \alpha \Delta \phi \quad (III.2)$$

Pour les différents cas simulés dans le présent travail, les facteurs de sous-relaxation adoptés sont ceux préconisés par FLUENT dans le cas par défaut, d'une formulation totalement implicite du solveur basé à l'équation de pression. Ces facteurs de sous-relaxation sont montrés dans le Tableau 3.3. On signale la remarque que l'algorithme PISO ne requière pas aucune sous-relaxation de l'équation de correction de pression, d'où l'effet de la valeur figurée dans le Tableau 3.3 est marginal.

**Tableau 3.3** Paramètres de contrôle des solutions (sous-relaxation).

Variables	Facteurs de sous-relaxation
Pression	0.3
Masse volumique	1
Forces de volume	1
Quantité de mouvement	0.7
Energie	1

### III.6 Accommodation du solveur FLUENT<sup>®</sup> pour les présentes simulations

Afin de personnaliser le solveur de FLUENT aux besoins particuliers de notre modélisation numérique, et remédier aux différentes difficultés déjà mentionnées dans la section (III.5.3), FLUENT<sup>®</sup> nous offre la possibilité d'employer une variété des fonctions définies par l'utilisateur (des UDFs). Une fonction UDF (ou simplement une UDF) est une fonction créée par programmation qui peut être chargée dynamiquement au solveur FLUENT pour améliorer ou personnaliser (accommoder) les particularités standard du code CFD.

Les UDFs sont écrites en langage de programmation C, en employant n'importe quel éditeur de texte, puis le code source est sauvegardé avec l'extension .c, qui peut contenir une seule ou plusieurs UDFs. La littérature est abondante concernant la personnalisation du solveur FLUENT [67] via des UDFs, ou leur programmation en langage C [71-72].

Les UDFs créées dans les présentes simulations se catégorisent en :

- **définition des propriétés des matériaux** : calcul de la masse volumique de H<sub>2</sub>, calcul de la masse volumique des hydrures métalliques.

- **définitions des termes sources additionnels spécifiés** : calcul du taux de réaction  $\dot{m}$ , et du terme source de l'équation de l'énergie (résultant de la réaction chimique).
- **initialisations des variables des calculs.**
- **calculs de diverses variables et propriétés**, non calculées par le solveur FLUENT standard.

### III.6.1 Calculs du terme source de l'équation de continuité

Une fonction UDF a été créée et liée par chargement dynamique (Hooked selon FLUENT) au solveur FLUENT (comme indiqué sur la figure 3.5), ayant pour objectif de calculer le terme source  $\dot{m}$  figurant dans le côté gauche de l'équation de conservation de la masse du gaz d'hydrogène (Eq. II.2), aussi appelé taux de réaction et exprimé par l'équation (II.11) dans le cas d'absorption du  $\text{LaNi}_5$ , et par l'équation (II.12) pour le cas de desorption du  $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ . Cette UDF nommée « mass\_source », implique aussi le calcul de la pression d'équilibre  $P_{eq}$  donnée par l'équation (II.14).

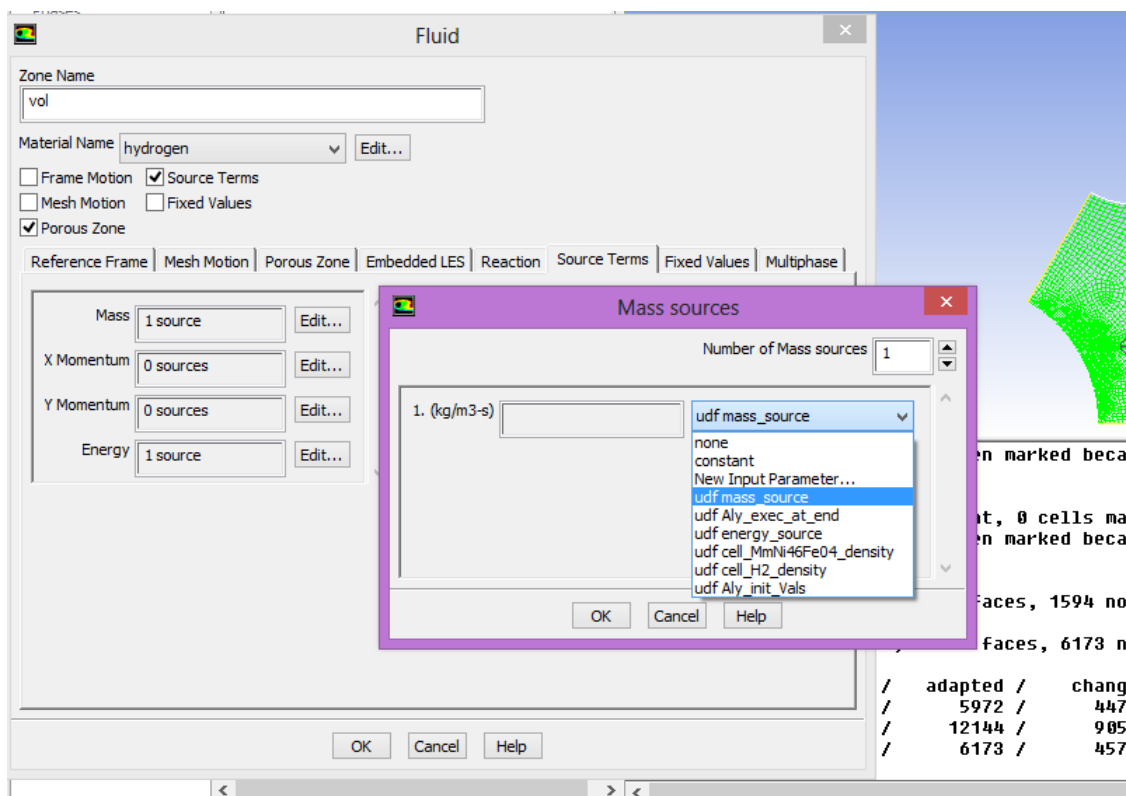


Fig. 3.5 Liaison dynamique de l'UDF mass\_source au solveur FLUENT.

### III.6.2 Calculs du terme source de l'équation d'énergie moyennée-volumique

Une autre fonction UDF simple nommée «energy\_source», a été créée et liée dynamiquement au solveur FLUENT (figure 3.6), calculant le terme de source supplémentaire figurant dans le coté gauche de l'équation de l'énergie moyennée-volumique (Eq. II.8), résultant de la réaction chimique et la supposition de l'équilibre thermique local dans ce milieu poreux.

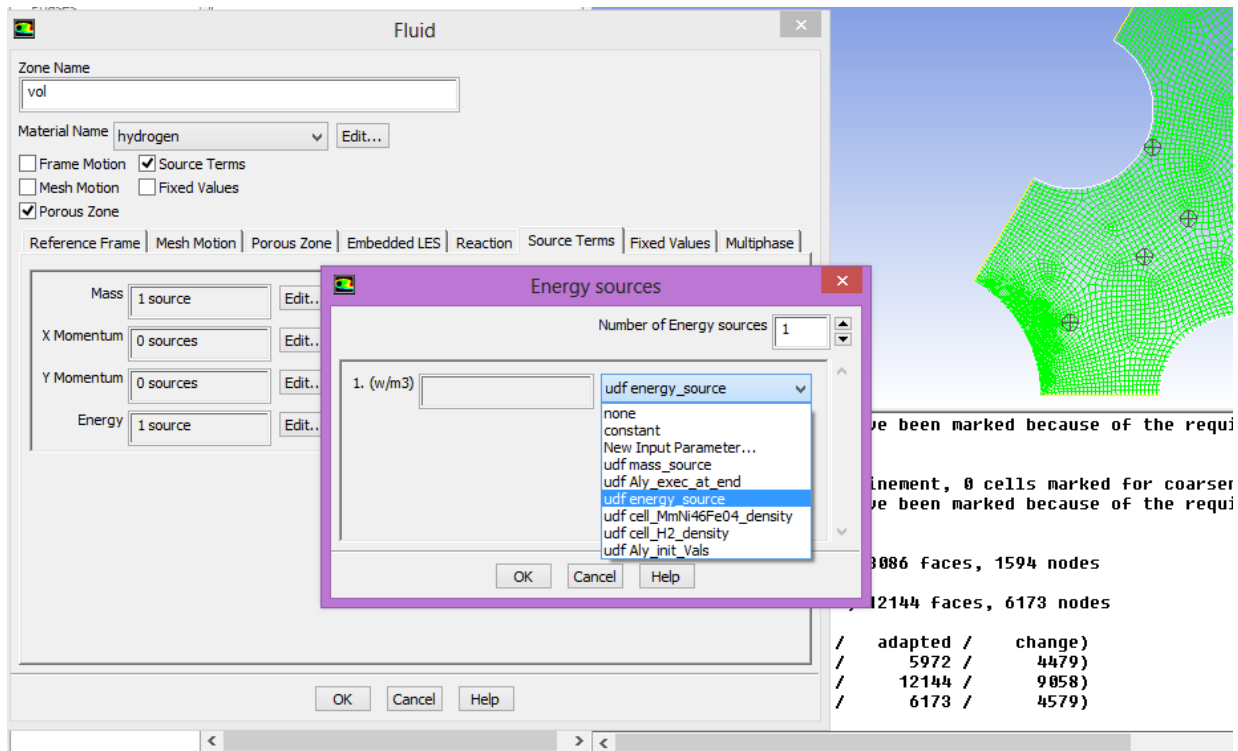


Fig. 3.6 Liaison dynamique de l'UDF energy\_source à FLUENT.

### III.6.3 Calculs de la masse volumique du gaz d'hydrogène

La fonction UDF appelée « cell\_H2\_density » a pour but de calculer la masse volumique du gaz d'hydrogène confinée dans chaque volume de contrôle appartenant au domaine de calcul, et ceci en employant l'équation d'état des gaz parfaits (II.4), en gardant le paramétrage du solveur FLUENT pour un écoulement transitoire de fluide incompressible (figure 3.7).

### III.6.4 Calculs de la masse volumique de l'hydrure (de solide)

Deux fonctions UDF alternatives nommées « cell\_LaNi5\_density » et « cell\_MmNi4.6Fe0.4\_density » ont pour objectifs de calculer la masse volumique du solide (d'hydrure de métal) lors de l'absorption en  $\text{LaNi}_5$  et de la desorption en  $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ , respectivement (figure 3.8), à chaque instant de la résolution suivant l'équation donnant la densité moyennée-volumique du solide (II.3). Ces deux fonctions simples mettent à jour la propriété redéfinie du solide stockée dans

### Chapitre III : Modélisation Numérique

une variable mémoire (UDM pour FLUENT) qu'on a défini précédemment selon la structure de données convenue par solveur FLUENT [67].

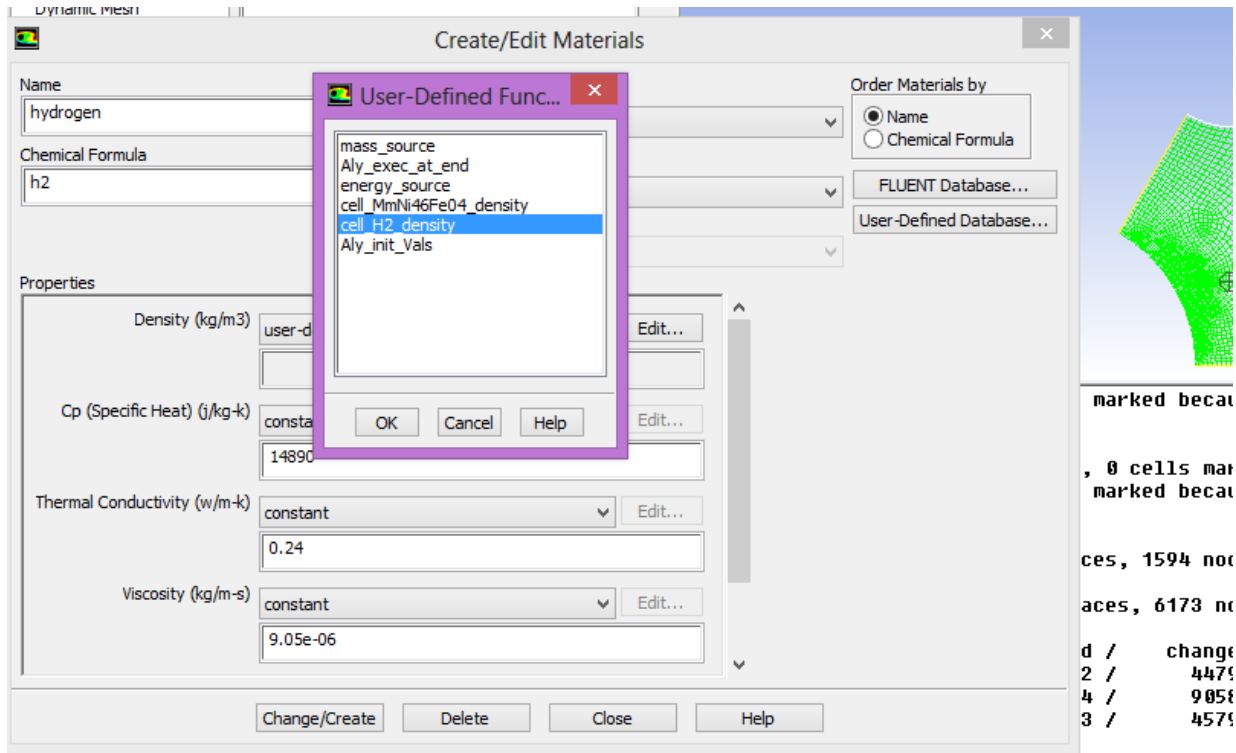


Fig. 3.7 Définition de l'UDF cell\_H2\_density qui calcule la masse volumique d'hydrogène.

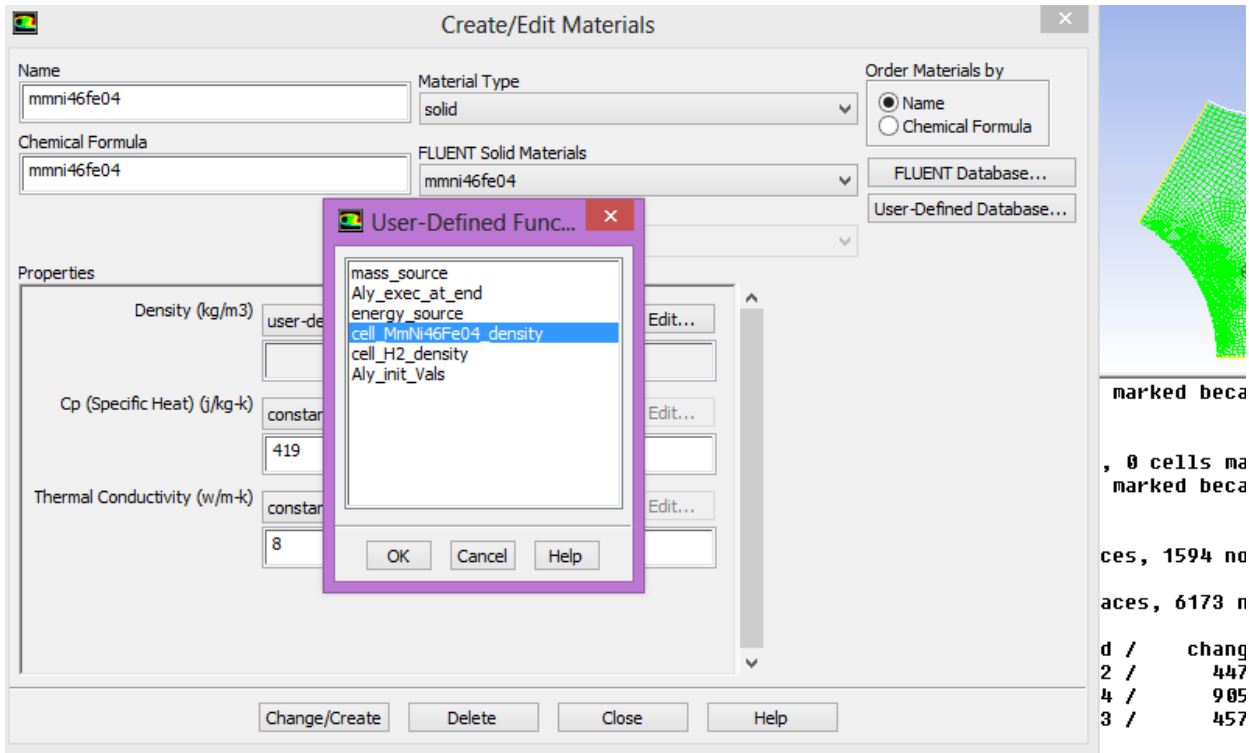


Fig. 3.8 Définition de la propriété de masse volumique de l'hydrure à l'aide des UDFs.

### III.6.5 Initialisations des différentes variables de l'écoulement

La fonction UDF nommée « Aly\_init\_Vals » est appelée (exécutée) au début des simulations pour initialiser les différentes quantités variables de l'écoulement, en stockant leurs valeurs initiales dans des UDMs (User Defined Memory) réservées pour cet objectif en respectant la structure des données de FLUENT (figure 3.9).

### III.6.6 Calculs de différentes quantités variables de l'écoulement

A l'issue de chaque itération de la boucle extérieure (chaque pas du temps), La fonction UDF modérément complexe nommée « Aly\_exec\_at\_end » est invoquée (exécutée) afin de calculer et mettre à jour les valeurs des variables de l'écoulement définies par l'utilisateur de FLUENT (figure 3.9). Les calculs des fractions absorbées ou absorbées  $\zeta$ , de la capacité d'absorption  $wt\%$  et de la vitesse de sorption  $\frac{\partial \zeta}{\partial t}$  rentrent dans la portée de cette fonction, outre autres variables.

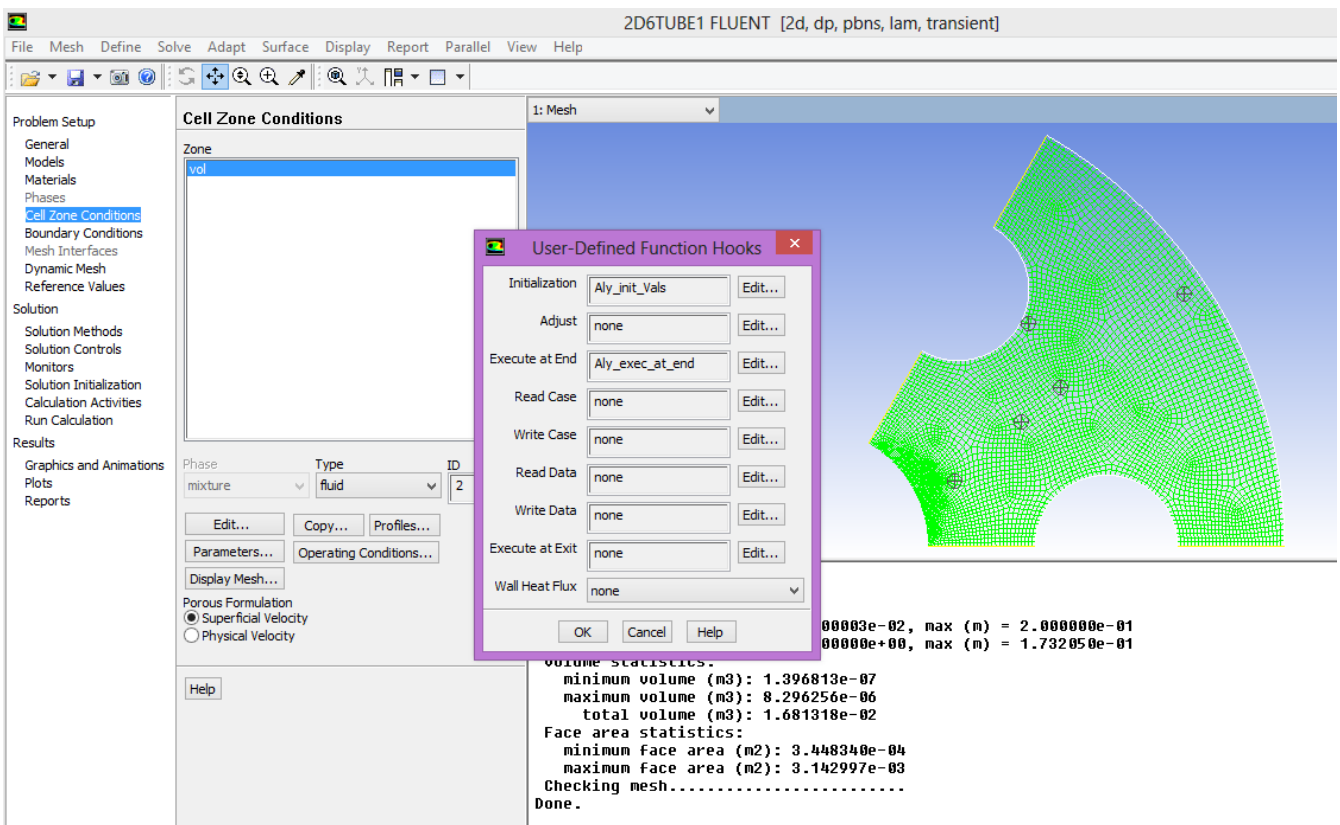
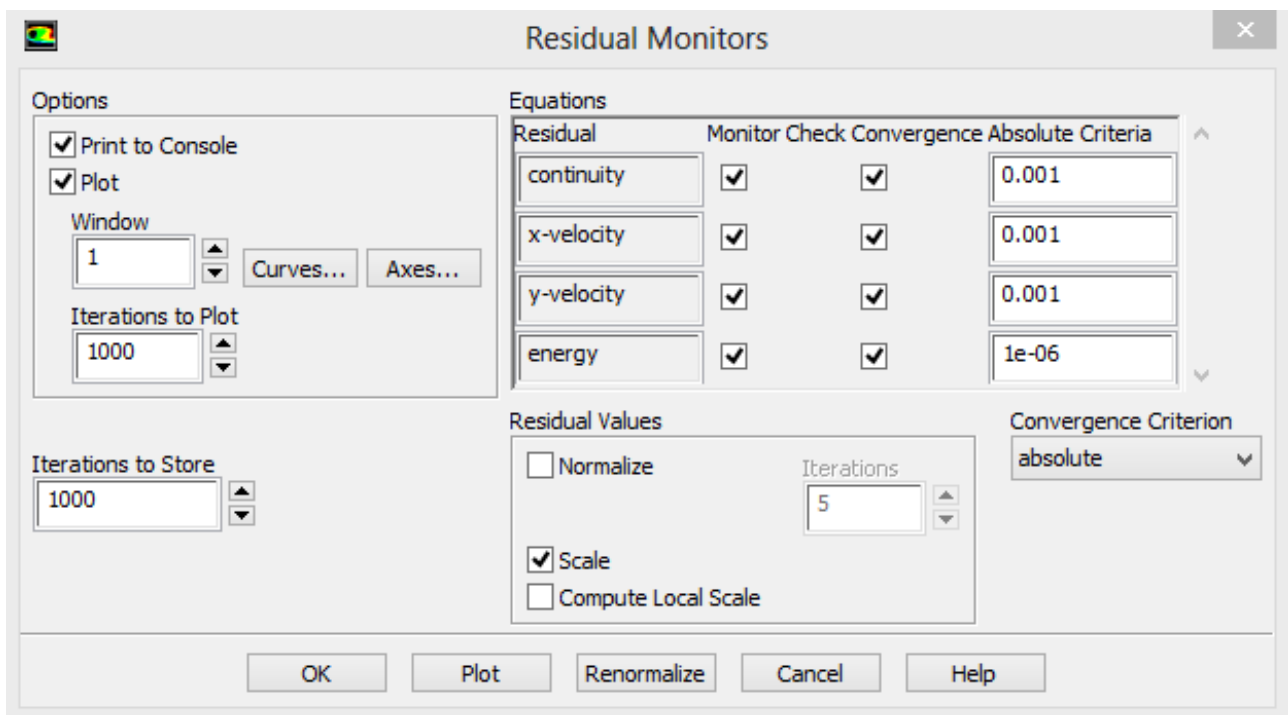


Fig. 3.9 Liaison dynamique (Hooking) des deux fonctions UDFs spécialisées à FLUENT.

### III.6.7 Critères de convergence, temps de calculs et optimisations

La convergence des calculs induits par ces simulations numériques a été contrôlée au moyen de critères en calculant les résidus absolus des équations discrétisées ; de continuité, de quantité de mouvement et de l'énergie. Sachant que cette dernière (l'équation d'énergie) est quasiment satisfaite après quelques itérations. La figure (3.10) illustre les valeurs choisies comme critères de convergences pour tous les cas examinés numériquement. Une partie des calculs impliqués par nos simulations a été effectuée sur un PC Core2™ Duo, l'autre partie sur un PC Core™ i5. Les temps des simulations (en moyenne) prenaient environ 9 heures pour un cas typique (nécessitant des temps d'écoulement de 13000 à 16000 secondes avec des pas du temps de l'ordre 0.1, surtout au début de la simulation). Vu la complexité de ces calculs, l'emploi des fonctions UDFs compilées et extrêmement optimisées était indispensable [71-72].



**Fig. 3.10** Critères de convergence adoptés pour les calculs avec FLUENT.

### III.7 Moyenne pondérée en volume

Puisque la quantité d'hydrure de métal varie pour chaque configuration du réacteur étudié, la moyenne pondérée en volume de quelques quantités variables définies par l'expression suivante :

$$\bar{\phi} = \frac{\sum_i \sum_j \phi_{i,j} V_{i,j}}{\sum_i \sum_j V_{i,j}} \quad (\text{III.3})$$

fournit une mesure de la performance du type étudié de réacteur MH, où  $\phi_{i,j}$  est la quantité variable, confinée dans le volume de contrôle  $V_{i,j}$ . Les évolutions temporelles (historiques) des différentes quantités moyennes sont évaluées au moyen de cette formule, notamment les deux paramètres de transport essentiels pour décrire les caractéristiques dynamiques de la sorption dans le réacteur d'hydrure de métal, qui sont la température moyenne et la fraction moyenne d'hydrogène absorbé [33, 62].

### III.8 Sensibilité de la solution au maillage

Après avoir établi le modèle mathématique décrivant le problème étudié et la méthode numérique appropriée pour sa résolution, des tests de calculs ont été exécutés pour examiner l'effet du maillage adopté dans les calculs sur la solution numérique obtenue, représentée particulièrement par la température moyenne du réacteur MH considéré, et la fraction moyenne d'hydrogène absorbée au cours du temps. L'utilisation du logiciel GAMBIT 2.4 (de ANSYS) pour la création de la géométrie et la définition des dimensions du domaine considéré, puis pour la génération automatique de maillage pour calculs numériques, nous a donné des maillages de diverses tailles et types; à 1055, 1462, 2141 et 3846 volumes quadrilatéraux ou triangulaires (comme on le montre dans le Tableau 3.4), qui ont été exploités dans les calculs visant à tester la sensibilité de la solution au maillage.

**Tableau 3.4** Tailles et attributs de différentes grilles de maillages employées dans les tests de sensibilité de la solution.

Grille de maillage	Attributs de maillage	
	Aire de volume minimal (m <sup>2</sup> )	Aire de volume maximal (m <sup>2</sup> )
1055 volumes quadrilatéraux, 2194 faces	$1.3298 \times 10^{-06}$	$5.4612 \times 10^{-05}$
1462 volumes quadrilatéraux, 3025 faces	$9.3136 \times 10^{-07}$	$3.8219 \times 10^{-05}$
2141 volumes quadrilatéraux, 4403 faces	$4.3916 \times 10^{-07}$	$2.6124 \times 10^{-05}$
3846 volumes triangulaires, 5870 faces	$1.1384 \times 10^{-06}$	$1.3585 \times 10^{-05}$



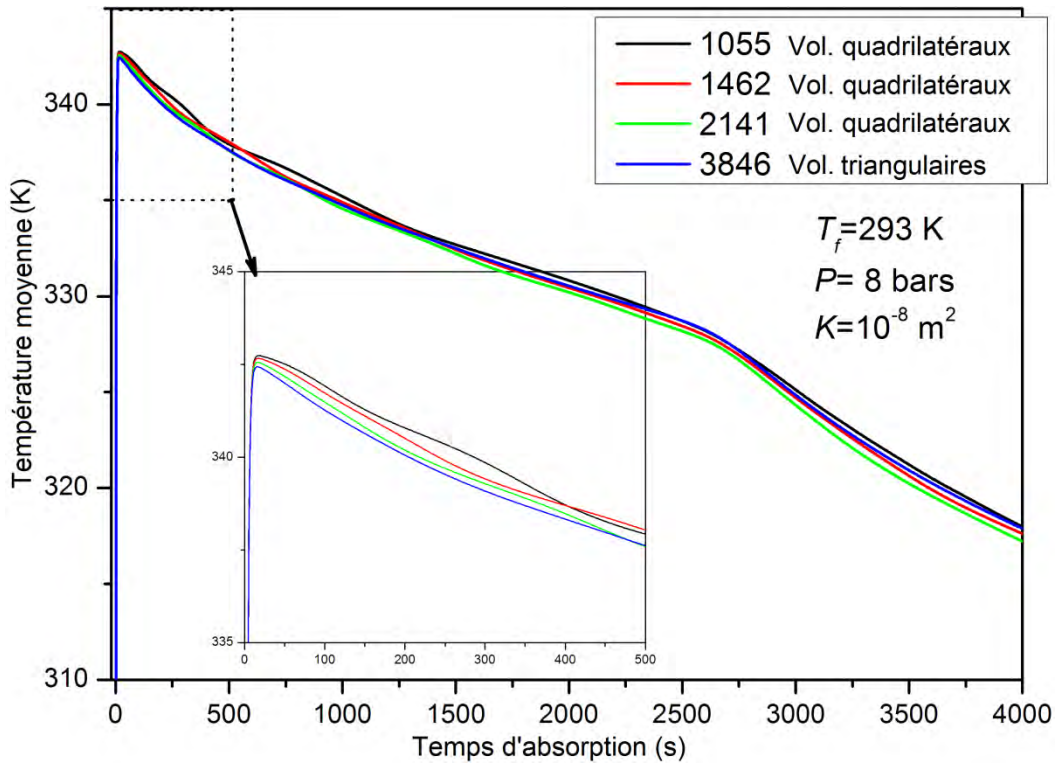


Fig. 3.11 Influence du maillage sur le comportement transitoire de la température moyenne du lit absorbant.

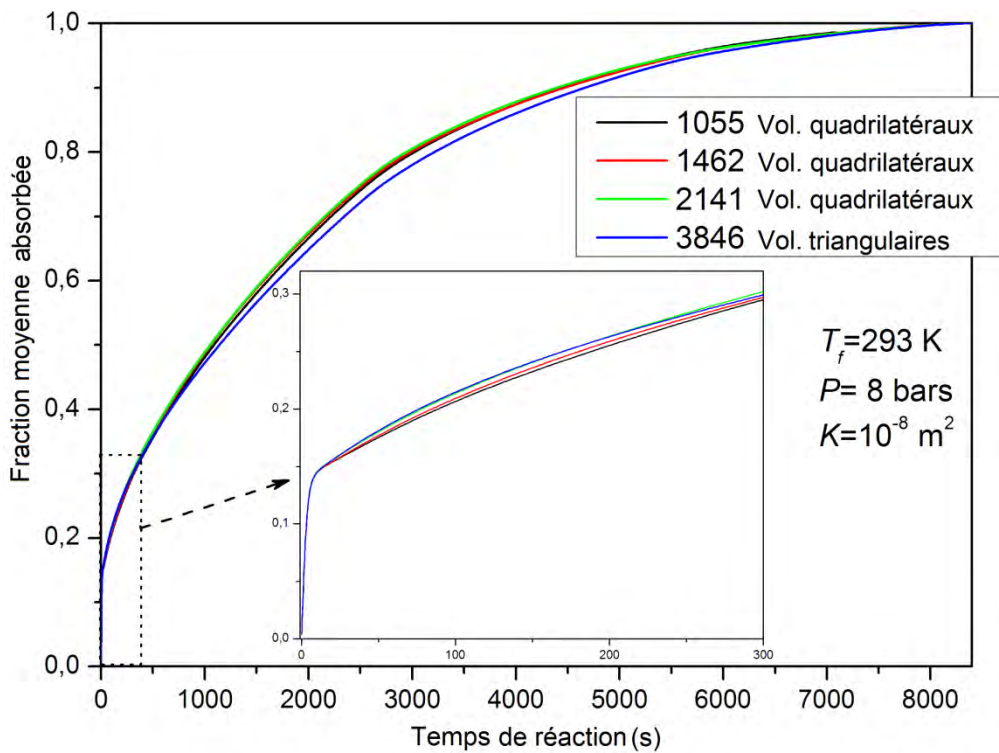


Fig. 3.12 Effet de maillage sur la fraction moyenne absorbée en H<sub>2</sub>.

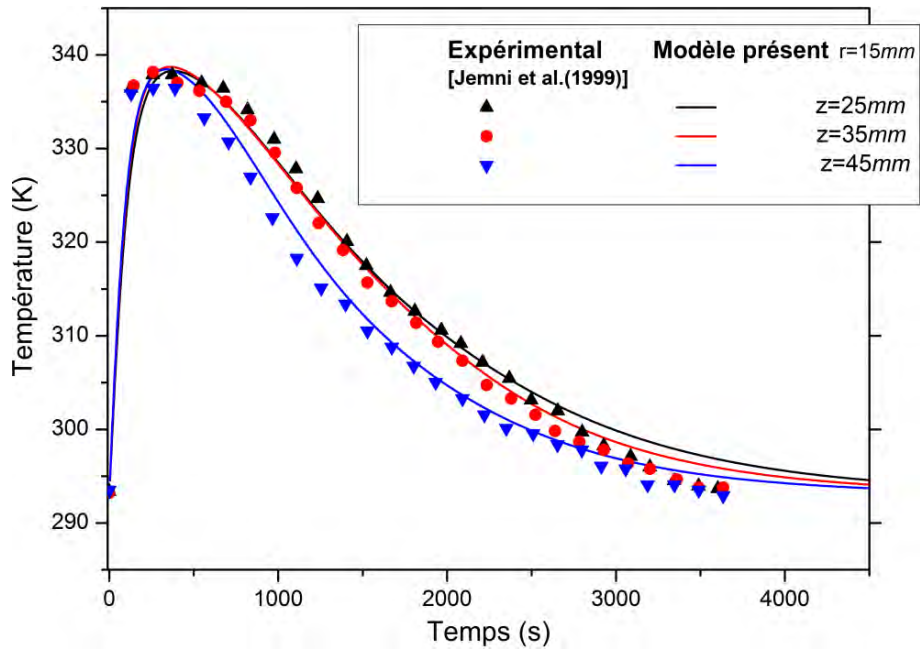
Comme illustré dans les figures 3.11-3.12, il apparaît que les courbes des évolutions temporelles de la température moyenne du réacteur, et de la fraction moyenne absorbée en hydrogène sont quasiment confondues. Cet étroit accord conduit à la conclusion que, les grilles de maillage testées n'ont pas d'effet significatif sur la solution numérique. De ce fait, les présentes simulations seront désormais effectuées sur un maillage comportant 2141 volumes quadrilatéraux, en nous accordant un bon compromis temps de calcul / précision.

### III.9 Validation des résultats numériques

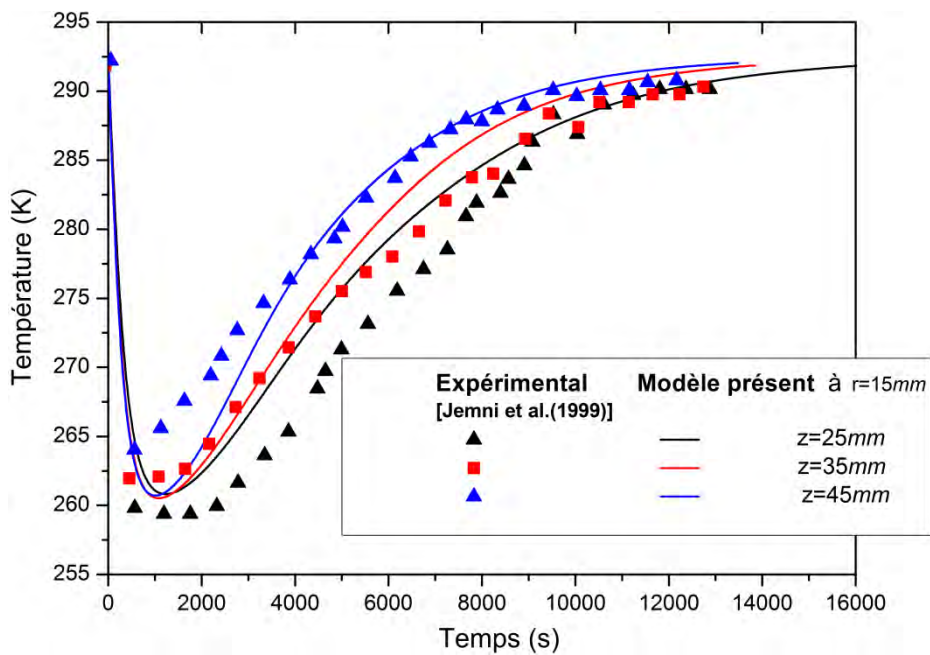
Premièrement avant d'exposer et discuter les résultats obtenus, nous avons effectué quelques simulations dans l'objectif de valider le modèle considéré dans nos simulations numériques, en comparant ses résultats aux données expérimentales présentes dans la littérature, particulièrement ceux du travail de Jemni et al. [16], dans lequel un réacteur d'hydrure  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  de forme cylindrique a été examiné. La symétrie axiale a été supposée, afin de pouvoir appliquer l'approche bidimensionnelle adoptée (le présent modèle) aux expériences tridimensionnelles.

La figure 3.13 montre les évolutions temporelles de la température dans le lit d'hydrure de métal enregistrées à trois points différents ( $r = 15 \text{ mm}$ ,  $z = 25, 35 \text{ et } 45 \text{ mm}$ ) dans le réservoir cylindrique, lors de l'absorption (figure 3.13a) et la désorption (figure 3.13b) d'hydrogène. Les températures du fluide caloporteur dans les deux cas étaient  $T_f = 20^\circ\text{C}$ , et les pressions de chargement et de déchargement étaient  $P = 8 \text{ bar}$  et  $P = 85 \text{ mbar}$ , respectivement. Au commencement, les températures d'absorption montrent une élévation précipitée au sein du lit d'hydrure parce que la réaction chimique entre l'hydrogène et le métal est exothermique, ensuite ces températures diminuent graduellement avec la décrépitude de la cinétique de réaction sous l'action agissant du refroidissement. Un comportement semblable mais d'une façon inverse est observé pour les températures de désorption du réacteur cylindrique, puisque la réaction est endothermique dans ce cas (figure 3.13b). Les résultats de la simulation dans le cas d'absorption sont en bon accord avec les expériences, tandis qu'ils diffèrent légèrement des résultats expérimentaux pour le cas de désorption. La raison peut être attribuée aux valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  de la loi de van't Hoff (Eq. I.3) employés dans les calculs [15].

L'accord observé entre le modèle numérique et les données expérimentales nous concède de l'employer pour d'autres simulations du comportement transitoire du transfert de chaleur et de masse dans les réacteurs MH.



a



b

**Fig. 3.13** Evolution de la température en trois points dans le réservoir cylindrique d'hydrure de métal expérimenté par Jemni et al. [16] dans le cas de ; **a)** absorption, **b)** désorption à 20°C.

### III.10 Conclusion

Le modèle numérique visant à prédire le comportement dynamique du transfert thermique et massique dans les réacteurs MH, étant validé dans les deux situations ; d'absorption et de desorption. Dans ce qui suit, deux ensembles de simulations sont présentés : la première pour l'absorption et la deuxième pour la désorption, afin de dégager l'influence des paramètres primordiaux caractérisant le stockage d'hydrogène à l'état solide.

## **CHAPITRE IV**

### **Résultats et Discussions**

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### IV.1 Introduction

Après avoir mis au point, testé et validé notre modèle numérique grâce aux résultats disponibles dans la littérature, Nous nous intéressons dans ce chapitre aux présentations et discussions des résultats obtenus en simulant numériquement le processus couplé du transfert de chaleur et de masse dans le réacteur d'hydrure de métal destiné au stockage solide d'hydrogène, dont l'importance dans les applications industrielles a été présentée au chapitre premier. Les résultats figurant dans ce qui suit, sont tous obtenus pour une unité de stockage d'un réacteur annulaire à disque (de type ADR), ayant un rayon  $R$  de 20 cm, et formant un lit empaqueté de faible épaisseur (comparée au diamètre). Ce lit absorbant consiste en une poudre d'alliages métalliques de type  $AB_5$ , ayant l'avantage d'absorber ou désorber l'hydrogène à des pressions modérées, aux températures ambiantes.

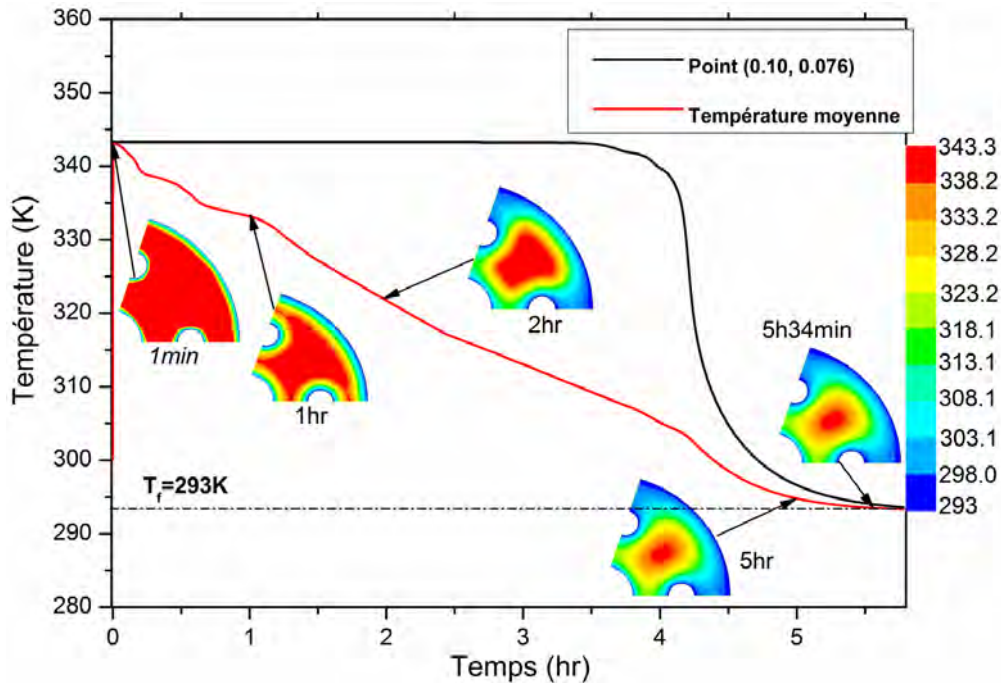
Les résultats des simulations obtenus sont visualisés graphiquement selon plusieurs formes appropriées pour chaque paramètre (vecteurs et iso-valeurs des vitesses, des lignes de courant, des isothermes, masse volumiques de solide et gaz, ...etc.). Or, les deux paramètres de transport primordiaux caractérisant le comportement dynamique de la sorption dans les réacteurs MH, qui sont la température moyenne et la fraction moyenne d'hydrogène absorbé [33], sont représentés en courbes historiques (évolutions temporelles) calculées d'après la formule de la moyenne pondérée en volume (Eq. III.3).

Le présent chapitre se divise en deux parties:

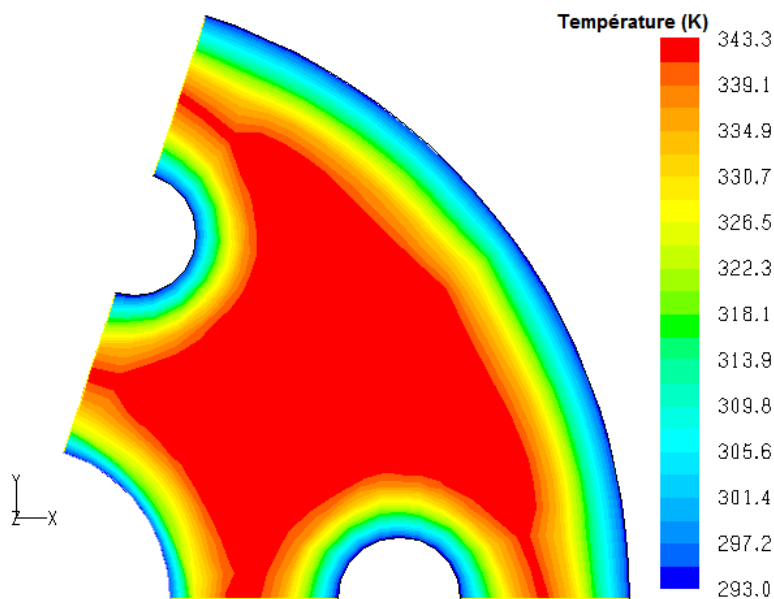
- La première partie concerne l'étude des effets des paramètres caractérisant l'absorption du gaz d'hydrogène dans l'alliage  $LaNi_5$ . Ces paramètres sont : le nombre de tubes incorporés pour le refroidissement, leurs dimensions, la température du fluide refroidissant, et la pression de chargement du gaz  $H_2$ . Les gammes de variation des ces paramètres est gouvernées par des considérations industrielles et physiques.
- Et la deuxième partie présente une investigation numérique des influences des paramètres du réacteur ADR contenant le composé intermétallique  $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ , sur le temps de la désorption d'hydrogène, à savoir la température d'échauffement et la conductivité thermique du matériau (l'hydrure de métal) utilisé pour le stockage d'hydrogène.

IV.2 Partie A : Absorption d'hydrogène dans  $\text{LaNi}_5$

Avant de procéder aux déterminations des impacts des différents paramètres étudiés dans cette partie, on montre quelques aspects qualitativement intéressants observés dans les simulations numériques de ce type d'écoulements de fluides dans les milieux poreux.



**Fig. 4.1** Historiques des températures moyenne et au point de coordonnées  $(x = 0.10, y = 0.076)$  au sein du réacteur MH simulé. Les miniatures représentent les contours de la température du lit empaqueté.



**Fig. 4.2** Contours de la température (moyennée-volumique) régnant dans le réacteur MH.

La figure 4.1 montre les évolutions temporelles de la température enregistrée au point  $(x, y) \equiv (0.10, 0.076)$ , et la température moyenne à l'intérieur du lit absorbant dans la configuration de base du réacteur annulaire étudié (figure 3.1). Au commencement, l'unité de ce réacteur (lit absorbant) est supposée d'être à la température que celle du fluide refroidissant ( $T_0 = 293 K$ ). Des miniatures des contours de température présentées sur la figure 4.1, nous pouvons remarquer clairement que la valeur maximale de la température est rapidement atteinte dans la plupart du lit, ceci est dû au dégagement brusque de la chaleur (réaction exothermique) dans le lit d'hydruure de métal, ensuite la température diminue progressivement sous l'effet du processus de refroidissement. L'historique de la température du point contrôlé  $(0.10, 0.076)$  nous permet de constater que la valeur maximale de la température domine pendant une longue période de temps avant la diminution pour atteindre la température du fluide caloporteur (refroidissant).

La figure 4.2 illustre le champ de température régnant à l'intérieur de l'unité du réacteur MH après 40 minutes. La température de la région du cœur est maximale, tandis qu'elle diminue légèrement près de la paroi latérale refroidie, les frontières du lit d'hydruure en contact avec les tubes incorporés (de refroidissement), et de façon moins intense à la section d'admission du gaz d'hydrogène.

De la figure 4.3 nous pouvons conclure que le régime d'écoulement est laminaire dans ce type de réacteur, ayant une vitesse maximale (en magnitude) de  $V_{max} = 2.984 mm/s$  près de la section d'admission de  $H_2$ . Bien que, la loi de Darcy soit valable pour des écoulements fluides où l'ordre de grandeur du nombre de Reynolds de pore défini par :

$$Re_{pore} = \frac{\rho_g V d_p}{\varepsilon \mu} \quad (IV.1)$$

est beaucoup plus petit que l'unité [58], où  $d_p$  est le diamètre effectif moyen de particule ou le diamètre de fibre. Les simulations rapportées dans le présent travail révèlent que la magnitude de la vitesse peut avoir des valeurs de l'ordre de  $10 mm/s$  dans quelques cas, surtout lors du commencement de l'hydruration. Ce qui correspond à un nombre de Reynolds de pore local de l'ordre de l'unité, ce fait justifie la démarche entreprise dans ce travail d'inclure la modification de Forchheimer dans les termes de source des équations de quantité de mouvement (Eqs. II.5-II.6). Ainsi, on ne pourra pas se restreindre d'employer le terme de Darcy seulement dans les calculs numériques impliquant ce type d'écoulements de fluides.



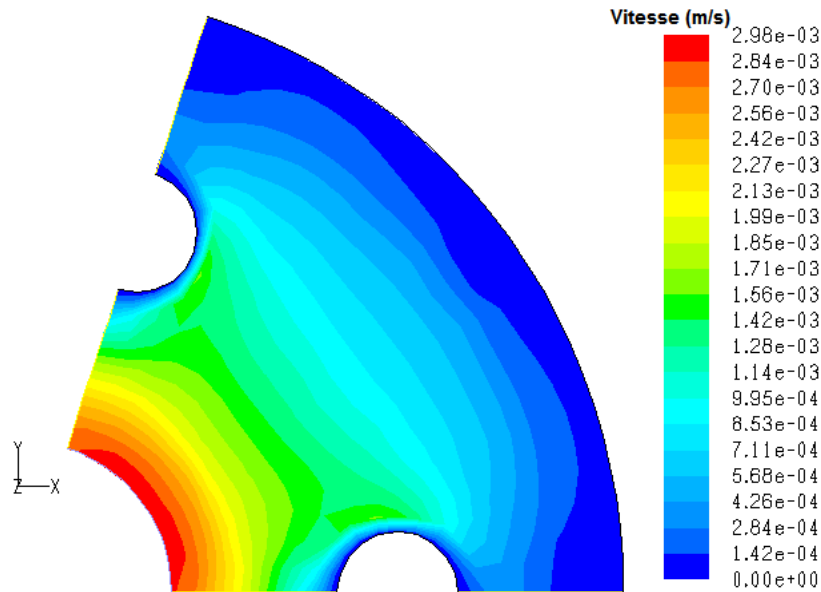


Fig. 4.3 Répartition des vitesses du gaz (en magnitude) dans le lit absorbant.

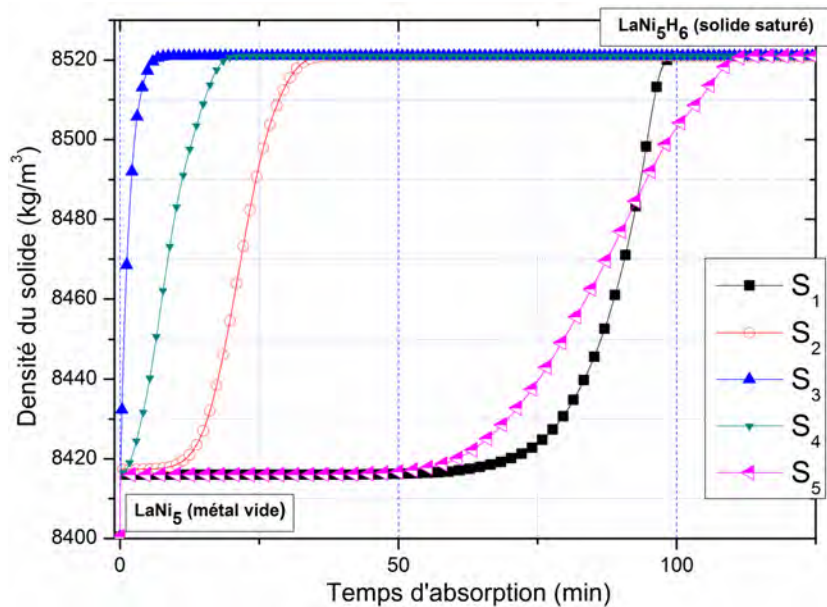


Fig. 4.4 Historique de la masse volumique du solide aux points de contrôle

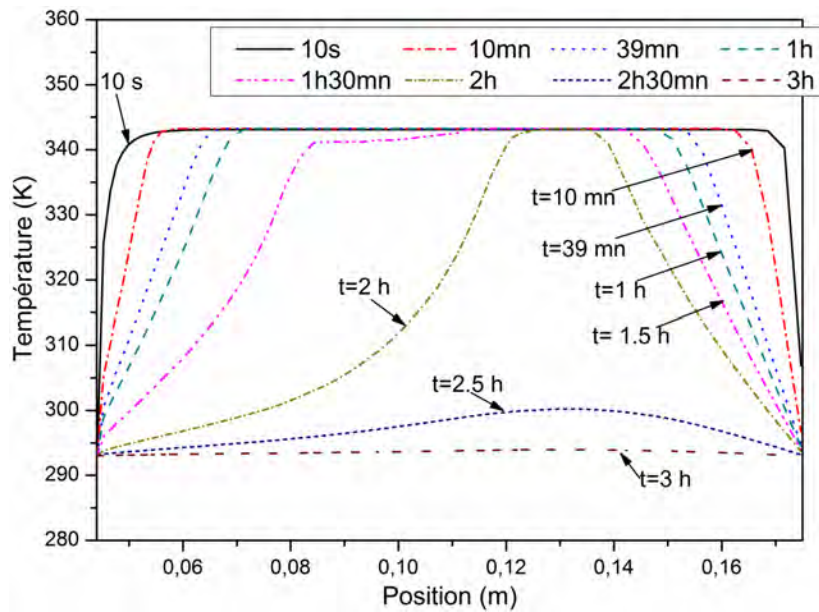
Tableau 4.1 Coordonnées des points choisis comme sondes au sein du lit de réacteur MH.

	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
<i>x</i>	0.089	0.061	0.092	0.158	0.106
<i>y</i>	0.052	0.027	0.094	0.106	0.067

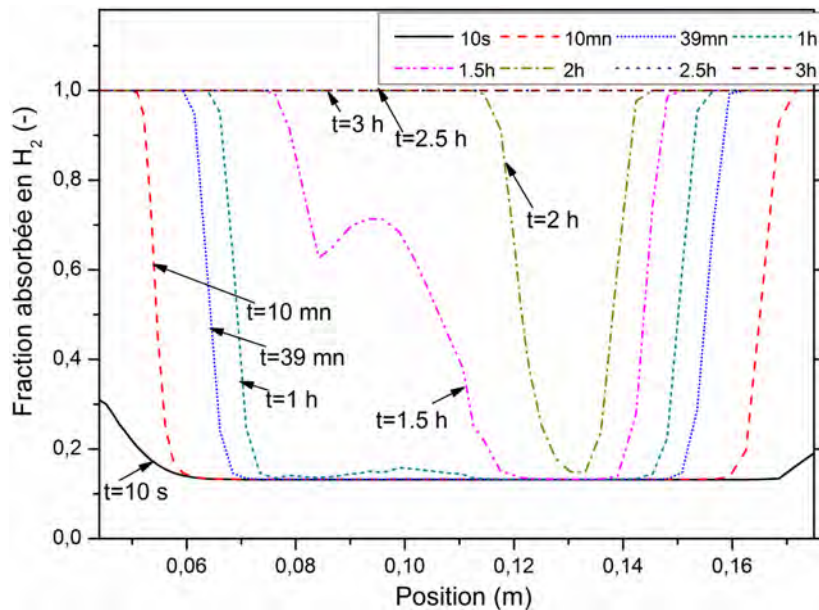
D'après les courbes représentées sur la figure 4.4, nous pouvons observer que la masse volumique du solide atteint sa valeur maximale  $\rho_{sat} = 8521 \text{ kg/m}^3$ , où l'alliage de métal devient un hydrure (solide saturé en  $\text{H}_2$ ,  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ) dans environ les 100 premières minutes après le commencement de l'opération d'hydruration, outre le fait que la cinétique de réaction diffère pour des régions différentes à l'intérieur du lit. Un aspect remarquable vu dans tous les points de contrôle

## Chapitre IV : Résultats et Discussions

(montrés dans le Tableau 4.1), est l'augmentation brusque de la masse volumique du solide après quelques secondes du début de la réaction, avant qu'il ne se comporte normalement (obéissant à la cinétique de réaction), ce fait est dû aux valeurs élevées du taux de réaction  $\dot{m}$ , qui est proportionnel à la différence  $\rho_{sat} - \rho_s$ , étant maximum au début de processus d'hydruration où  $\rho_s = \rho_{emp} = 8400 \text{ kg/m}^3$ .



**Fig. 4.5** Profils de la température de lit absorbant le long de la ligne médiane, pendant différents laps du temps choisis.



**Fig. 4.6** Profils de la fraction absorbée le long de la ligne médiane de lit absorbant, aux instants choisis.

Aussi, les profils de température présentés dans la figure 4.5, le long de la ligne médiane du domaine de calcul considéré (c.-à-d. la ligne à mi-distance entre deux tubes de refroidissement adjacents), prouvent que la valeur maximale de la température règne pendant de longues périodes du temps dans la région du cœur du lit, ce qui confirme la constatation faite précédemment d'après les contours de température (figure 4.2).

On peut voir sur la figure 4.6 que les profils de la concentration d'hydrogène (ou la fraction absorbée  $\zeta$ ) aboutissent à leurs valeurs maximales (100 %) près des parois froides juste dans les premières minutes de la réaction, tandis que la fraction absorbée dans la région du cœur est toujours basse, et la raison de ce fait peut être attribuée à la technique (méthode) de refroidissement ayant lieu dans la zone périphérique et près des frontières des tubes de refroidissement, qui à leurs tours contribuent à la réduction de la température de lit et sa pression d'équilibre dans ces régions, ce qui est favorable pour la sorption d'hydrogène. Des résultats semblables sont aussi obtenus dans les simulations numériques de Phate et al. [25] mais dans lits d'hydrure de métal de forme cylindrique.

Notons aussi un aspect pareil à la propagation d'une onde de la fraction d'hydrogène absorbée. Cet aspect est clairement évident dans les courbes de profil de la concentration d'hydrogène (ou fraction absorbée  $\zeta$ ) dans le lit empacqué. Ce comportement similaire à une onde est aussi présent dans les courbes du taux de réaction  $\dot{m}$ , et pourra être expliqué par le fait que l'absorption a lieu près des parois froides du lit, et si le dernier devient saturé le gaz d'hydrogène s'écoule vers la région du cœur où existent des sites (positions interstitielles) non encore occupés (vides ou non saturés) dans le lit poreux, montrant ainsi une onde (numérique) déplaçant vers les régions plus chaudes.

En conclusion, le refroidissement (enlevant la chaleur résultant de la réaction chimique) du lit d'hydrure est essentiel dans le but d'accélérer le processus d'hydruration (absorption), et par conséquent réduire au minimum le temps de l'opération de charger le gaz hydrogène dans le réacteur d'hydrure de métal.

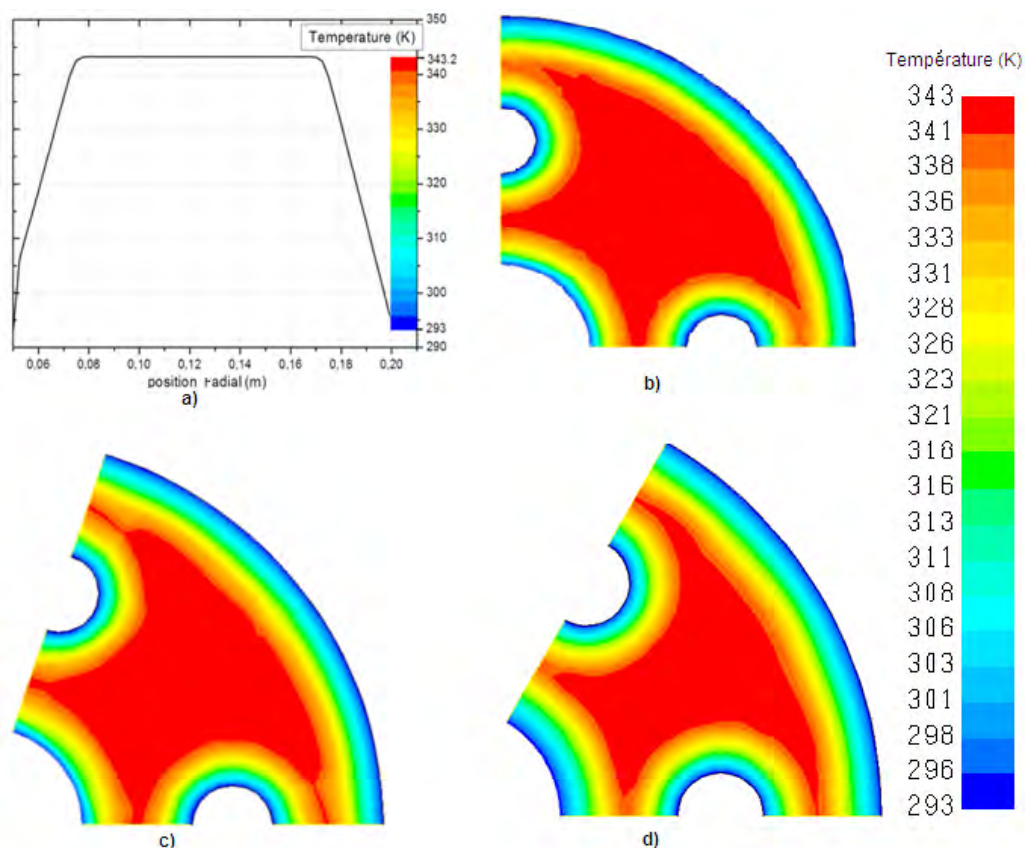
Maintenant nous examinerons l'effet d'incorporer un nombre fini de tubes de refroidissement au réacteur, afin d'enlever l'énorme quantité de chaleur libérée pendant la réaction d'hydruration de cette unité étudiée de réacteur MH. On note que la pression d'admission du gaz  $H_2$  et la température de fluide de refroidissement sont 8 bars et  $20^\circ C$ , respectivement dans les deux sections inspectant l'effet des paramètres géométriques du réacteur annulaire à disque.

### IV.2.1 Effet du nombre de tubes incorporés

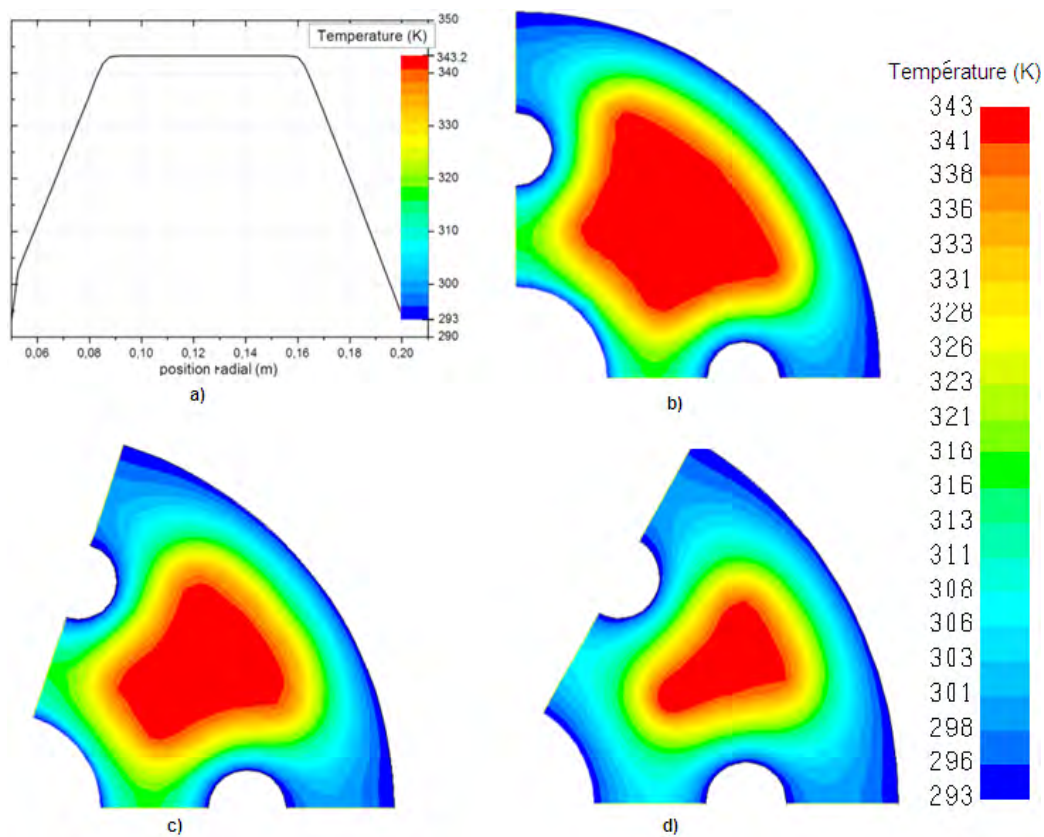
Sur les figures (4.8) et (4.7), nous avons reporté les distributions de la température dans le réacteur MH, pour différentes configurations ; sans tubes incorporés, à 4, 5, et 6 tubes de refroidissement, après une et deux heures du commencement de la réaction, respectivement. D'après ces figures (4.7-4.8), l'effet d'ajout des tubes de refroidissement dans le lit d'hydrure de métal afin d'enlever la quantité de chaleur produite de la réaction d'hydruration est clair, la région la plus chaude limitée par l'enveloppe extérieure de refroidissement (la paroi latérale), le tube d'admission du gaz  $H_2$  et les tubes incorporés de refroidissement, devient plus étroite comme la distance entre les deux tubes de refroidissement adjacents est plus courte, provoquant une augmentation de fraction massique absorbée dans ces régions refroidies. Mais l'ajout de tubes de refroidissement supplémentaires amoindrit la quantité total d'hydrure de métal destinée à l'hydruration; ce qui implique qu'une étude d'optimisation doit être effectuée pour déterminer le nombre optimal de tubes refroidissant à employer dans la conception du présent réacteur, dans le but de fiabiliser le processus du transfert de chaleur durant l'hydruration.

On note que le tracé des courbes montrées dans les figures (4.7a et 4.8b), est obtenu suite à des calculs impliquant un modèle transitoire unidimensionnel, où le domaine de calcul est simplifié (réduit) à la position radiale à la symétrie angulaire et en absence des tubes de refroidissement.

On observe des Figures (4.9-4.10) que la température moyenne du lit absorbant (réacteur MH) atteint la température du fluide de refroidissement ( $T_f = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ) aussi vite bien que la configuration emploie plus de tubes de refroidissement additionnels dans le réacteur MH. Pareillement, la capacité d'absorption en hydrogène du lit d'hydrure atteint sa valeur limite prévue (qui est environ 1.420 % pour l'alliage de  $LaNi_5$  considéré) plus rapidement dans le cas où on emploie une configuration avec six tubes dans l'unité de disque ADR. Aussi, c'est évident de la cinétique de réaction (Eqs. II.11-II.13) qu'une basse température de lit et en conséquence basse pression d'équilibre sont des conditions favorables pour l'absorption d'hydrogène. La réduction du temps d'hydruration (l'absorption du  $H_2$ ) dans une configuration de réacteur ayant 6 tubes de refroidissement est environ 60 % comparé à un réacteur de disque équipé de 4 tubes de refroidissement et 50 % de ceci employant 5 tubes. Mais l'addition de tubes de refroidissement atténue la quantité entière d'hydrure de métal à utiliser, puisque les dimensions du disque annulaire restent constantes pour ce type de réacteurs.



**Fig. 4.7** Distribution de la température à  $t = 1h$ , pour les configurations étudiées du réacteur; a) sans tube incorporés, b) à 4, c) 5, et d) 6 tubes de refroidissement.



**Fig. 4.8** Distribution de la température à  $t = 2h$ , pour les configurations étudiées du réacteur; a) sans tube incorporés, b) à 4, c) 5, et d) 6 tubes de refroidissement.



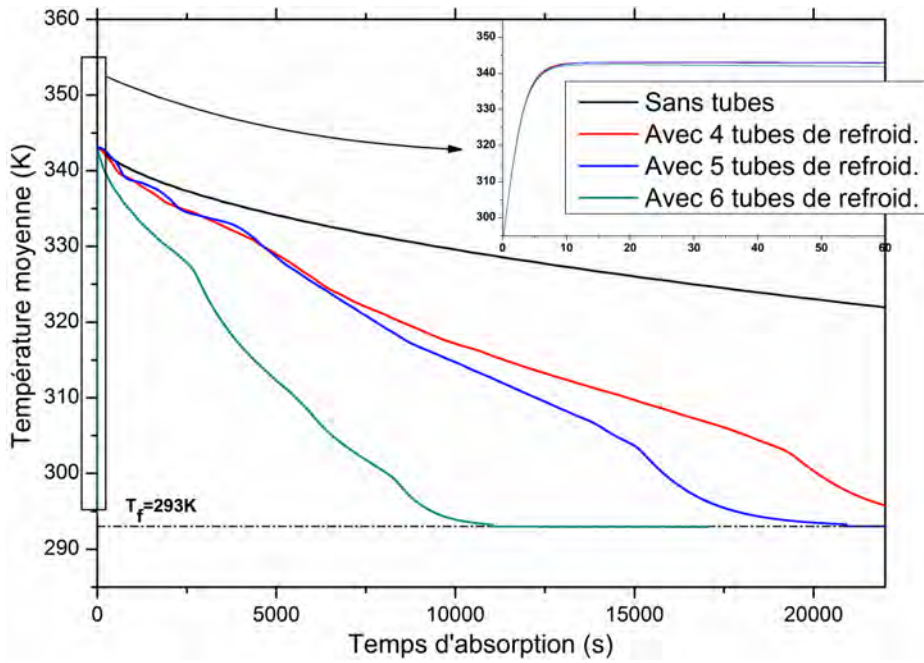


Fig. 4.9 Evolutions de la température moyenne du lit pour diverses configurations de réacteur

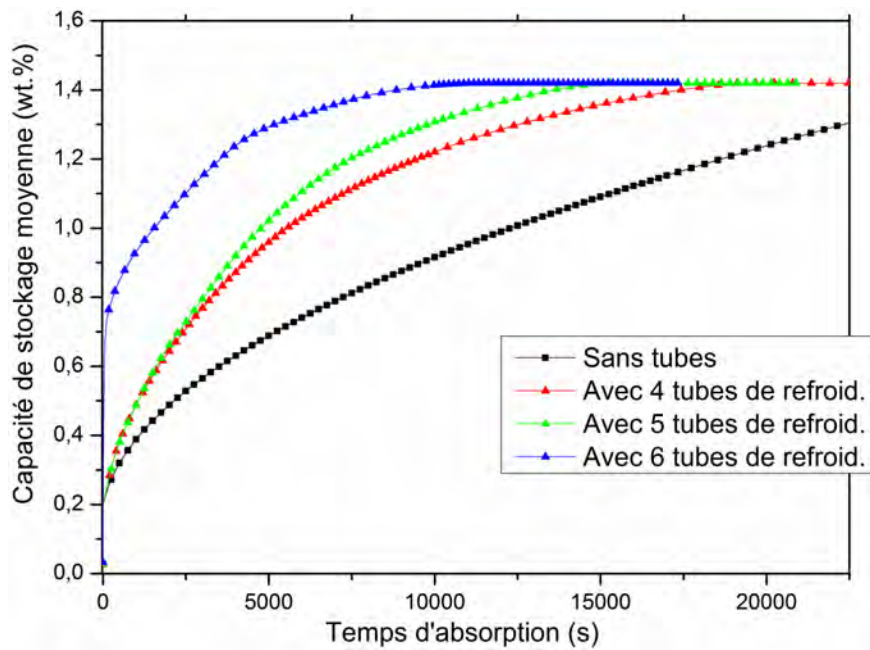


Fig. 4.10 Capacité de stockage d'hydrogène moyenne pour les différentes configurations étudiées de réacteur ( $wt\%_{max} = 1.42$ ).

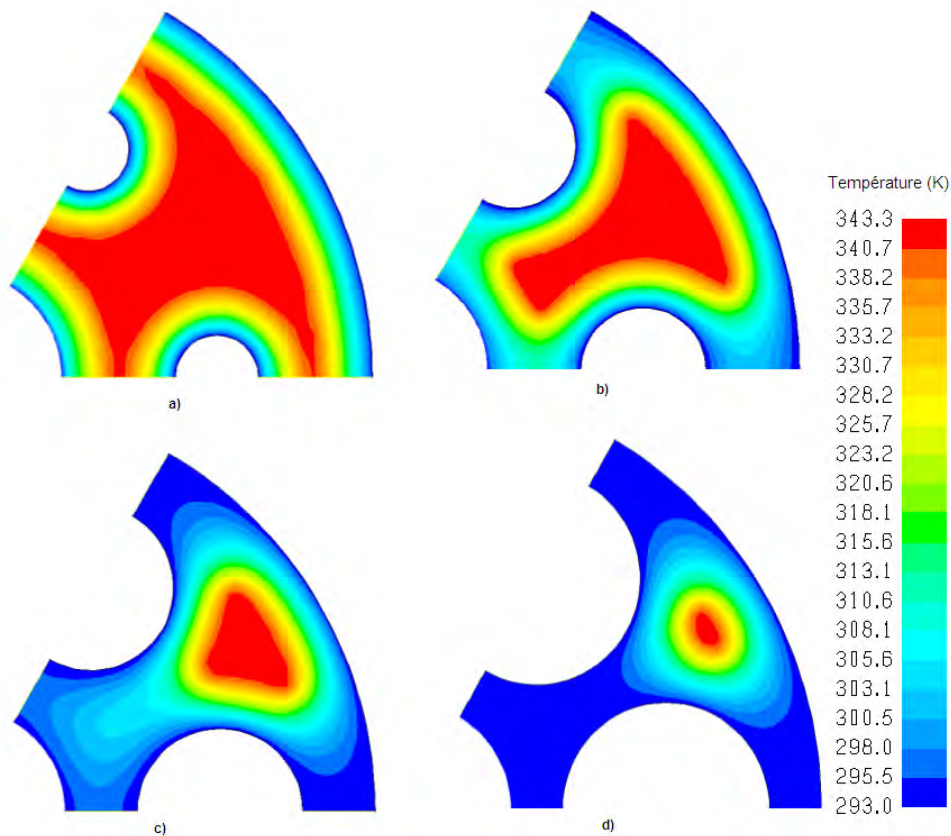
### IV.2.2 Effet du rayon des tubes

Afin de bien illustrer l'influence des rayons des tubes de refroidissement sur le temps d'absorption d'hydrogène dans le réacteur ADR, nous avons reporté sur les figures (4.11-4.12) les contours de température  $T$  et de la fraction d'hydrogène absorbée  $\zeta$  au temps  $t = 1h$ , et ceci pour différentes configurations du réacteur étudié, en variant le rayon du tube de refroidissement. La gamme de variation de ce paramètre est :  $r/R = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ .

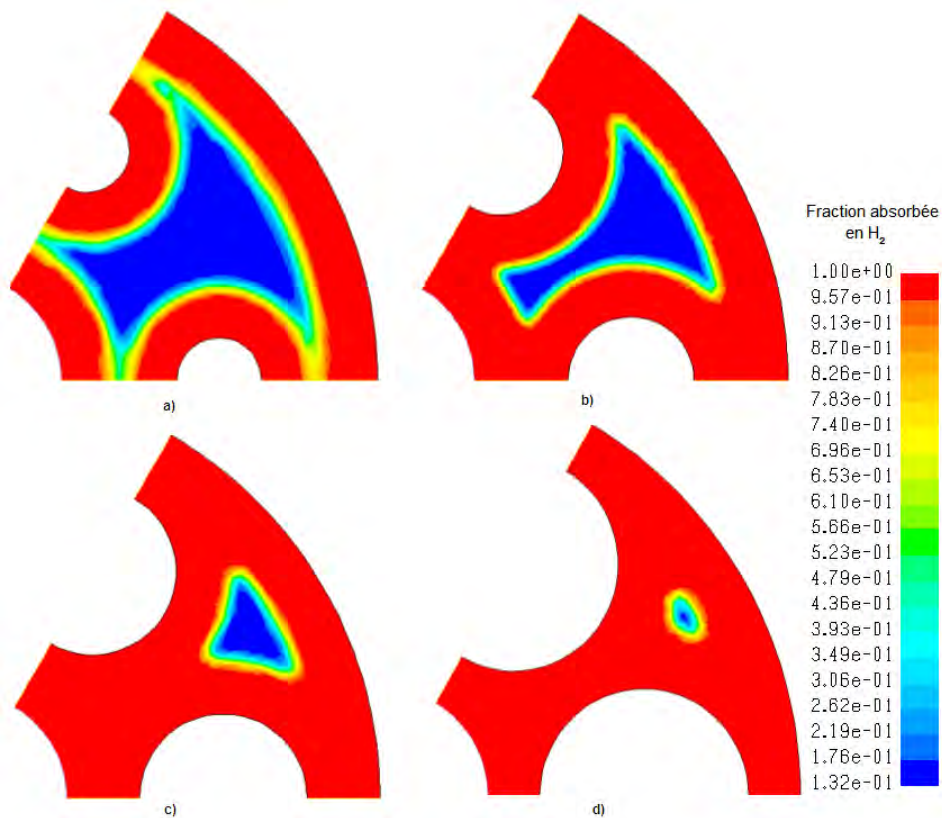
Sur les figures (4.11-4.12), les contours de la température et de la fraction absorbée en hydrogène montrés sur les différentes portions d'une unité de disque ADR avec 6 tubes de refroidissement, mais ayant des rayons différents ( $r/R = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ .) tracé après 1 heure du commencement de la réaction d'hydruration. Nous pouvons distinguer visiblement la diminution de la région du cœur où des règne la température maximale, constamment pour de longues périodes comme nous avons mentionné dans le présent travail. On doit cette diminution de l'aire de la région de cœur essentiellement à l'augmentation de la surface totale refroidie en rapport avec l'augmentation du rayon de tube de refroidissement. Une autre observation est que cette région de cœur tient son gradient de température le même dans les directions normales aux surfaces refroidies, mais se rétrécissent (se contractent) à aires plus étroites en proportion avec l'augmentation de rayon de tube. De là, nous pouvons discerner le fait que presque toute la fraction absorbée du gaz  $H_2$  sera réalisée dans un temps plus bref en employant un tube de plus grand rayon dans la configuration considérée du réacteur MH.

Evidemment de la figure (4.13), nous pouvons constater que l'augmentation de la dimension de tube de refroidissement (le rayon) engendre une diminution du temps exigé pour refroidir le lit d'hydrure jusqu'à 20 °C, ainsi le temps d'hydruration diminuera, alors ce détail est évidemment montré dans la figure (4.14) où le temps désirable (en moyenne) par une quantité moyenne de  $LaNi_5$  pour être complètement hydrurée, est réduit sensiblement par voie de l'augmentation du rayon de tubes de refroidissement incorporés.

Néanmoins, cette étude se concentre sur une configuration qui dépend strictement de la masse de l'alliage considéré de métal (et d'autres conditions données), nous pouvons remarquer facilement que la capacité de stockage maximale d'une unité (un disque) de cet ADR a nécessité environ 1 heure (en moyenne) pour la configuration avec six tubes incorporés de refroidissement et ayant un rayon d'un quart du rayon  $R$  de l'unité du réacteur ADR, ce qui serait fiable dans quelques applications industrielles.

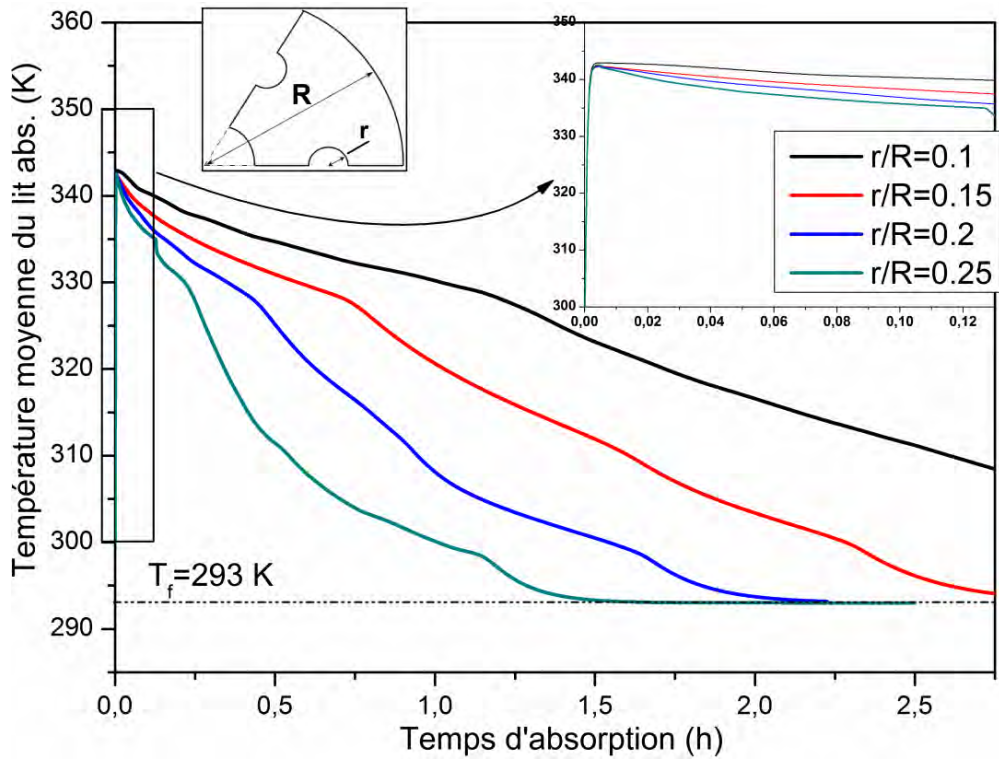


**Fig. 4.11** Distribution de température à  $t = 1h$  pour différents rayons; **a)**  $r/R = 0.1$ , **b)**  $r/R = 0.15$ , **c)**  $r/R = 0.2$  et **d)**  $r/R = 0.25$  dans le réacteur ADR à 6 tubes de refroidissement.

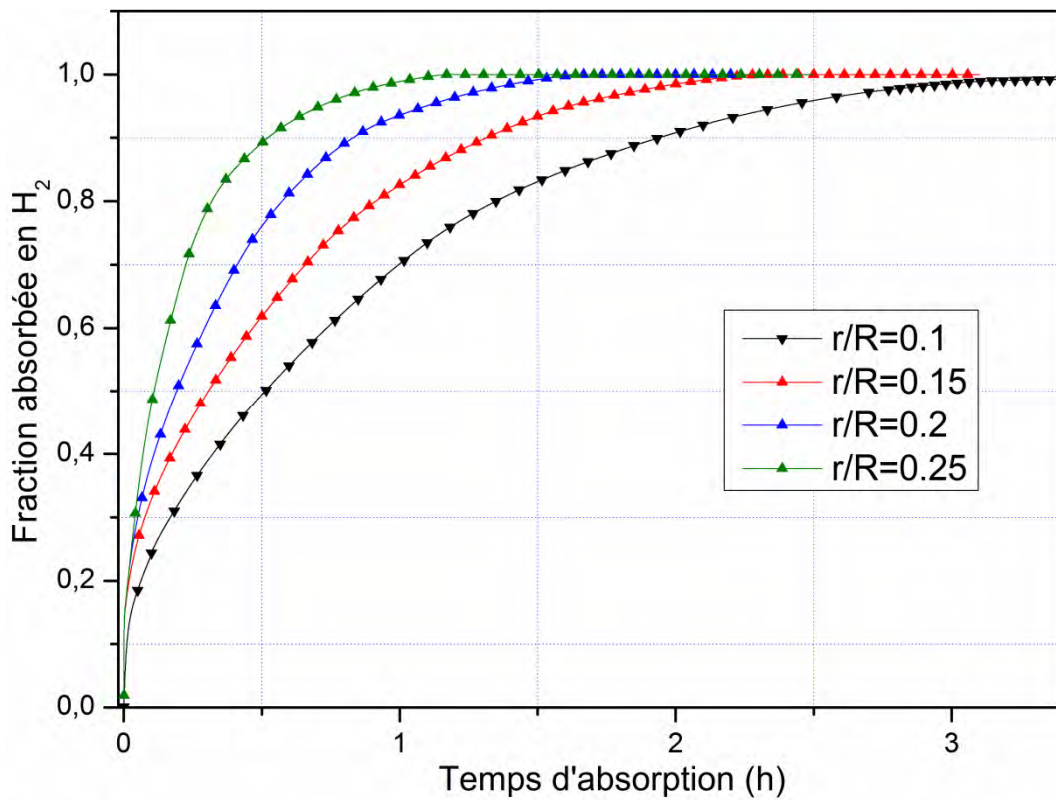


**Fig. 4.12** Répartition de la fraction absorbée en  $H_2$  après 1h pour différents rayons des tubes du réacteur ADR ; **a)**  $r/R = 0.1$ , **b)**  $r/R = 0.15$ , **c)**  $r/R = 0.2$  et **d)**  $r/R = 0.25$ .





**Fig. 4.13** Evolution de la température moyenne du lit pour différentes dimensions de tubes de refroidissement du réacteur étudié.



**Fig. 4.14** Fraction d'hydrogène absorbée moyenne  $\zeta$  dans les réacteurs MH de dimensions de tubes différentes

### Conclusion relative à cette partie :

Dans cette partie de notre étude, l'absorption hydrogène dans le lit d'hydrure de métal est numériquement examinée dans une unité de réacteur annulaire à disque. Un modèle mathématique bidimensionnel pour décrire le transfert de chaleur couplée au transfert massif dans le lit d'hydrure pendant le processus d'absorption d'hydrogène a été adopté. Les simulations ont révélé que le nombre de Reynolds de pore local peut atteindre ou excéder l'unité dans quelques cas, ce qui nous oblige à considérer la modification Forchheimer dans les termes de source des équations de la quantité de mouvement, afin de prédire rigoureusement l'écoulement de fluide et le transfert de chaleur avec le présent modèle mathématique.

Cette étude a aussi révélé que l'addition des tubes de refroidissement et/ou l'augmentation de leurs rayons augmentent significativement le transfert de chaleur et de masse, et réduisent le temps d'absorption d'hydrogène d'environ 60 % pour une configuration du réacteur ADR ayant 6 tubes incorporés comparé aux autres réacteurs du même type ADR avec moins de tubes refroidissants. Probablement, une approche d'optimisation basée sur le calcul des variations peut mener à une conception efficace de ce type réacteur d'hydrure de métal une autre fois, que l'augmentation du rayon de tubes de refroidissement réduit aussi la quantité entière d'alliage employée dans la réaction, de là une analyse d'optimisation doit être effectuée pour déterminer le rayon optimal de tubes se rafraîchissant pour employer dans la conception d'ADR examinée, dans le but de maximiser les surfaces refroidies et par conséquent améliorer le transfert couplé de la chaleur et de masse durant l'hydruration.

**Le travail figurant dans cette partie du présent mémoire de thèse a fait l'objet d'une publication internationale dans la revue internationale renommée « *International Journal of Hydrogen Energy* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.123>».**

**L'article est in press, et intitulé:**

**« Numerical heat and mass transfer investigation of hydrogen absorption in an annulus-disc reactor »**

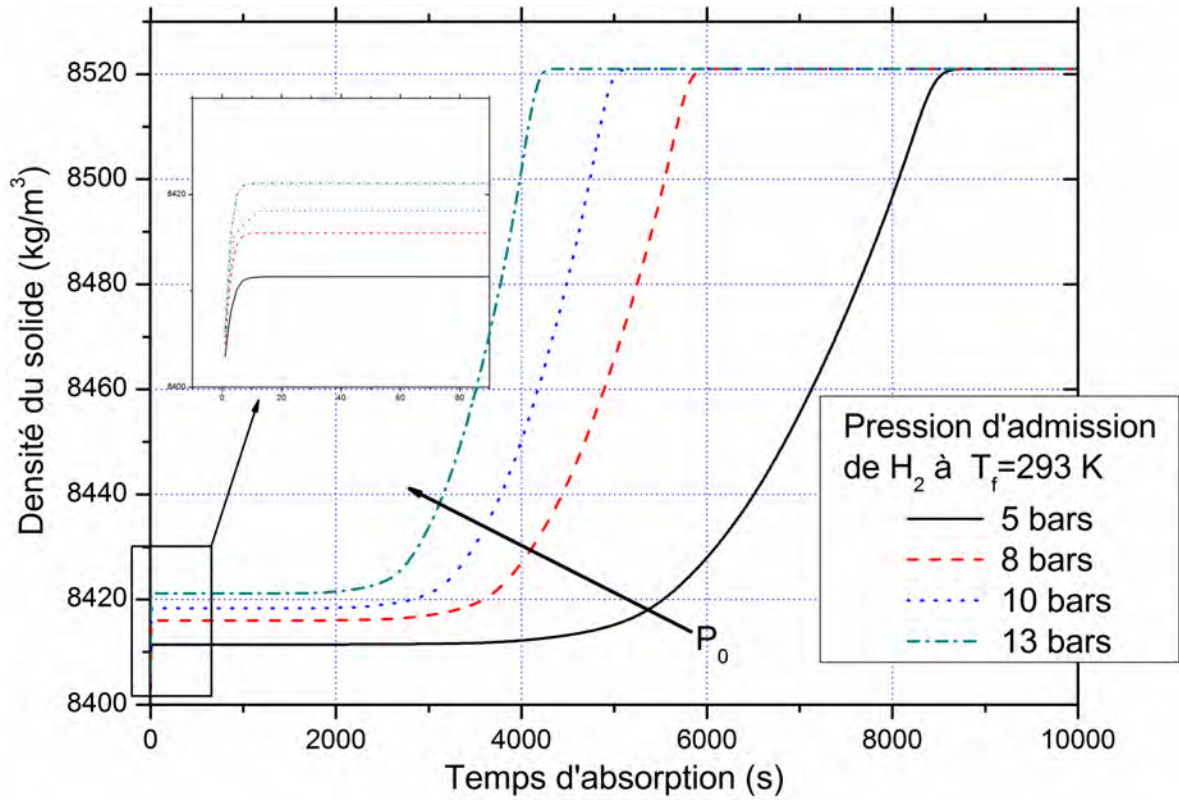
### IV.2.3 Effet de la pression d'admission

Sur la figure (4.15), nous avons reporté les évolutions temporelles de la masse volumique de l'hydrure de métal (le solide) pour quatre valeurs de la pression d'admission du gaz d'hydrogène,  $P_0 = 5, 8, 10$  et  $13$  bars, à température constante. Ces comportements enregistrés au point S1 de coordonnées (0.089, 0.052), mettent en évidence l'influence de la pression d'admission du gaz sur le temps de saturation du métal en  $H_2$ , où la masse volumique du solide tend vers la saturation plus rapidement pour des valeurs élevées de la pression de chargement du gaz  $H_2$ . La masse volumique de saturation en hydrogène de l'alliage  $LaNi_5$  simulé ici est  $8521 \text{ kg/m}^3$ .

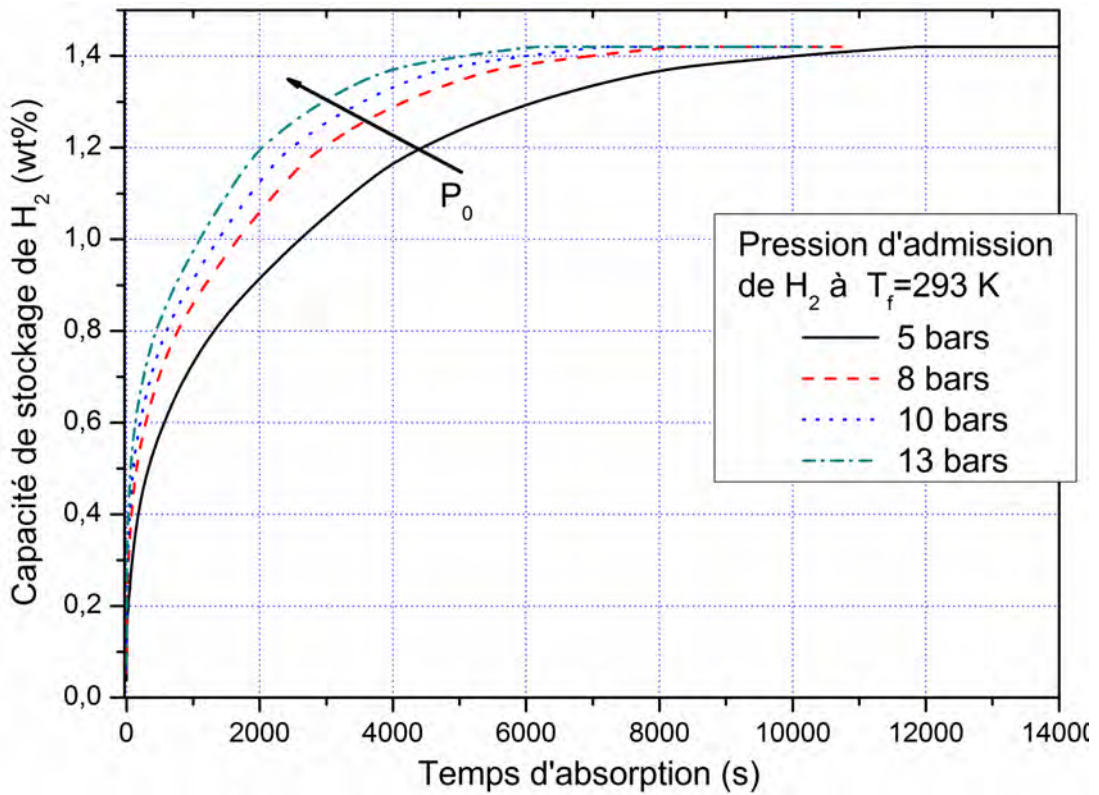
On note un aspect remarquable des courbes de masse volumique du solide obtenues pour des points divers dans le lit absorbant, qui est l'augmentation brusque de la masse volumique du métal vide ( $8400 \text{ kg/m}^3$ ) pendant un laps de temps très court, jusqu'à une valeur qui dépend de la région du lit considéré. Cette valeur persiste constamment pour une durée, puis reprend son augmentation jusqu'à la saturation du solide en gaz  $H_2$ . Ceci peut être interprété par le fait que le métal vide au début de la réaction d'hydruration absorbe librement la quantité de matière en contact, mais à cause du dégagement intense de la chaleur résultant de la réaction exothermique la température du solide augmente en provoquant une décélération du taux de réaction  $\dot{m}$ . L'équation (II.11) donne une indication de la relation de réciprocité entre le taux de réaction et la température du lit empaqueté, c.à.d. pour des valeurs élevées de la température du réacteur, le taux de réaction diminue.

A partir de la figure (4.16) on peut déceler l'effet de la pression du chargement du gaz de  $H_2$  sur le temps de stockage (temps requis pour saturer le métal en  $H_2$ ). L'augmentation de la pression d'admission du gaz d'hydrogène réduit remarquablement le temps requis pour le stockage. Les courbes de la figure (4.16) montrent qu'à une pression de  $13$  bars, le lit absorbant atteint sa valeur maximale en capacité de stockage (trouvée dans les présentes simulations d'être égale à  $1.402 \text{ wt\%}$ ), c.à.d. ce matériau au meilleur des cas peut absorber (stocker)  $1.402 \text{ kg}$  de  $H_2$  dans une masse de  $100 \text{ kg}$  d'hydrure métallique.

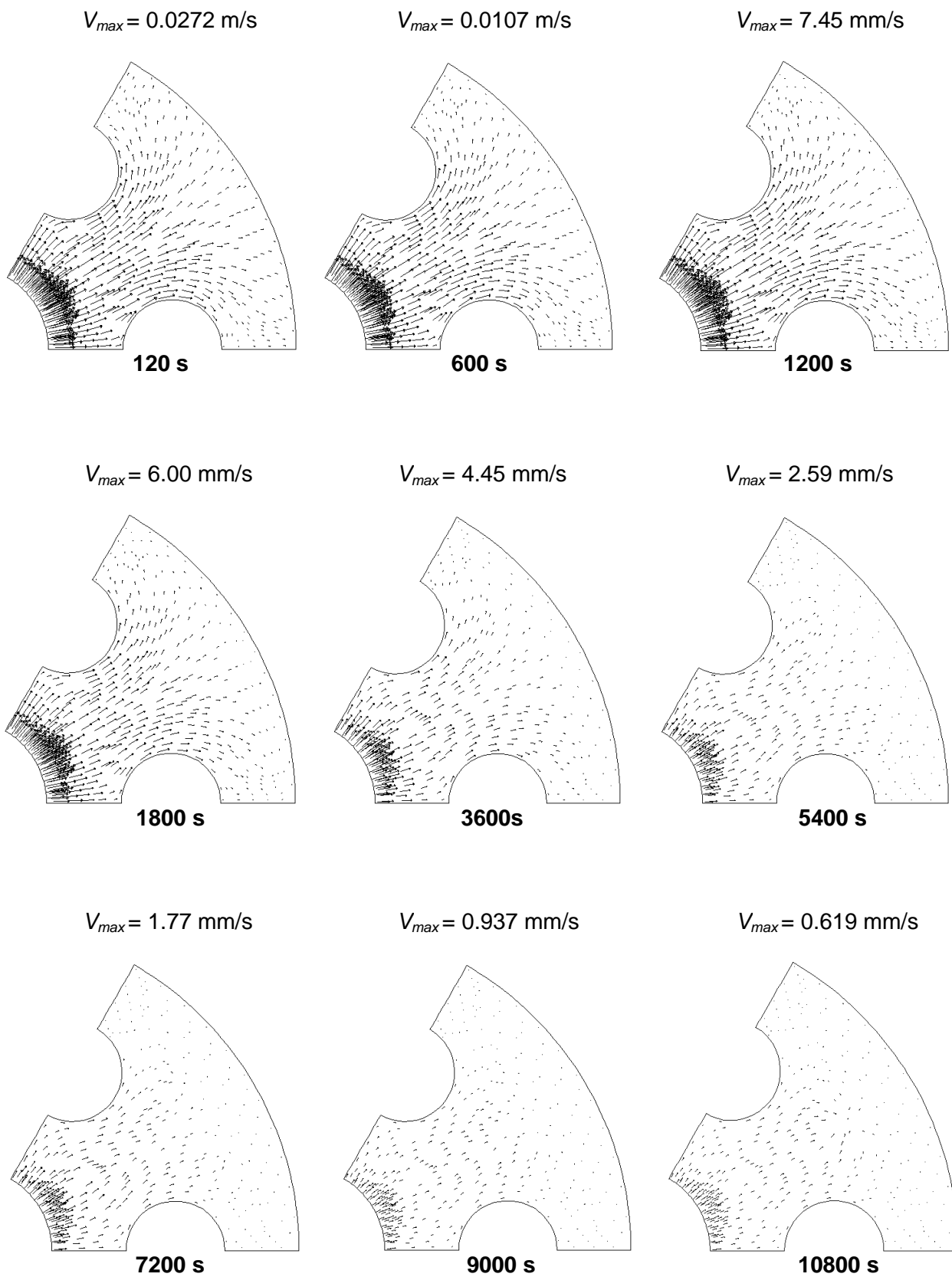
La figure (4.17) montre les distributions des vitesses du gaz ( $H_2$ ) à l'intérieur du réacteur MH simulé, aux différents instants choisis. On peut observer que les vitesses du gaz d'hydrogène sont hautes au commencement dues à la réaction manifestant entre l'hydrogène et le métal (lit absorbant), ensuite elles diminuent graduellement avec le temps en raison de la diminution dans le taux de réaction comme l'on a expliqué et interprété précédemment (Eq. II.11). La concentration des vecteurs de vitesses à l'entrée du gaz  $H_2$ , nous indique l'emplacement (ou la région) à haute absorption à l'intérieur du réacteur d'hydrure de métal. Seulement les magnitudes des vitesses diminuent au cours du temps, tandis que les directions restent inchangées.



**Fig. 4.15** Evolution temporelle de la masse volumique du solide enregistrée au point  $S_1(0.089, 0.052)$ , pour différentes pression d'admission du gaz  $\text{H}_2$ .



**Fig. 4.16** Effet de la pression d'admission sur le temps de stockage dans le réacteur MH étudié.



**Fig. 4.17** Distributions des vitesses dans le réacteur étudié aux instants 120 s, 10 min, 20 min, 30 min, 1 hr, 1.5 hr, 2 hr, 2.5 hr, 3 hr, (où  $P_0 = 5$  bars,  $T_f = 20$  °C).



### V.2.4 Effet de la température de refroidissement

Le processus ou la technique de refroidissement est un paramètre primordial pour le stockage solide d'hydrogène dans les hydrures de métal, en raison de la réaction d'hydruration de nature exothermique (avec énorme dégagement de l'énergie thermique ;  $\Delta H \sim 31 \text{ kJ/mol}$  pour le  $\text{LaNi}_5$ ). La littérature a annoncé la nécessité de mettre en œuvre une gestion efficace de l'énergie thermique afin d'accélérer le chargement ou le déchargement d'hydrogène dans les réservoirs à hydrures métalliques [13, 19, 22-23].

On montre sur la figure (4.18) l'évolutions temporelles de la pression d'équilibre au point  $S_5(0.106, 0.067)$  pour différentes températures du fluide caloporteur (de refroidissement). Il est évident que l'augmentation de la température du fluide caloporteur engendre une augmentation de la période de la réaction chimique dominée par la pression d'équilibre (dite phase  $\alpha$ ) [4-5], ce qui cause une prolongation du délai pour la baisse de la température du lit, par conséquent une résistance face au processus de refroidissement. En conclusion, une augmentation de la température du fluide caloporteur augmente le temps d'absorption (de stockage), ce qui est consistant aux résultats tant expérimentaux que numériques présents dans la littérature [17-20, 25-26].

L'effet de la variation de la température du fluide caloporteur sur la fraction réagie (d'hydrogène absorbée) est présenté sur la figure (4.19). Ce qui confirme la constatation que la température du fluide caloporteur affecte inversement le temps de stockage dans ce type réacteur.

L'examen des iso-valeurs des températures du lit absorbant montrées sur la figure (4.20), nous conduit à remarquer que la température maximale domine presque sur tout le lit emballé au bout de quelques secondes, et règne constamment dans la région du cœur du réacteur (la région connexe la plus éloignée des parois refroidies). Cette période à température maximale du lit est très longue (environ 3 heures). Par conséquent, elle est néfaste aux performances de stockage solide d'hydrogène à base d'hydrures métalliques, où les objectifs établis par l'industrie et le DoE (notamment les applications à bord) s'agencent aux environs de 10 min pour une quantité de 5 kg d'hydrogène [7].

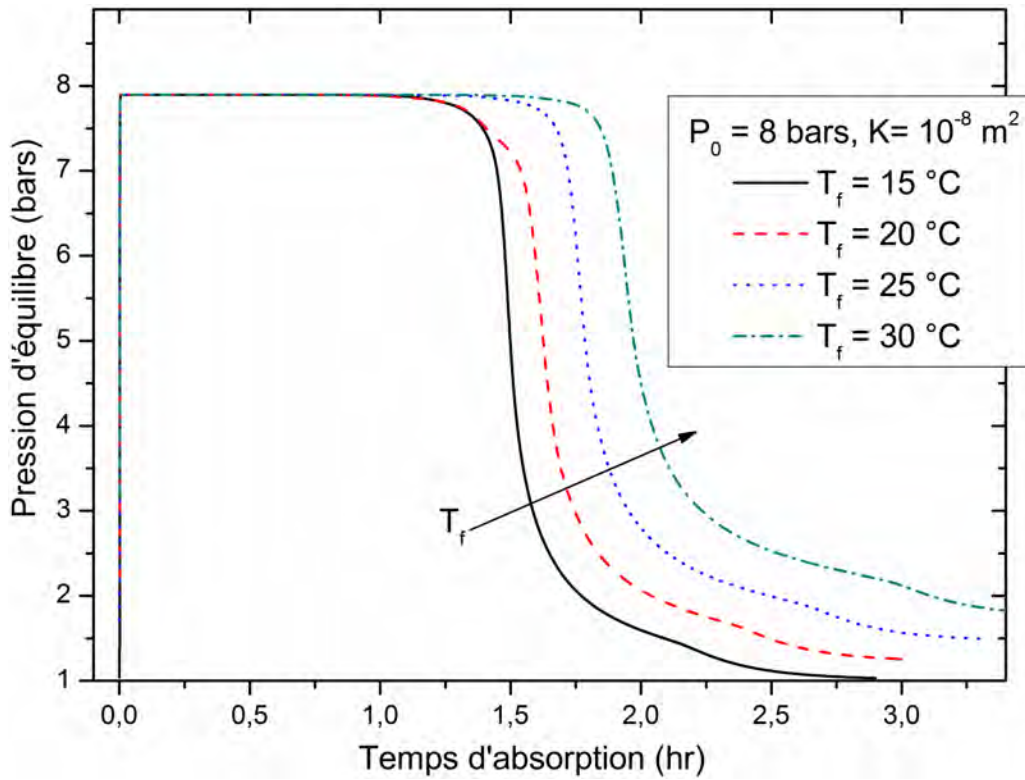


Fig. 4.18 Historique de la pression d'équilibre du lit absorbant, enregistré au point  $S_5(0.106, 0.067)$  montrant l'effet de la température du fluide caloporteur.

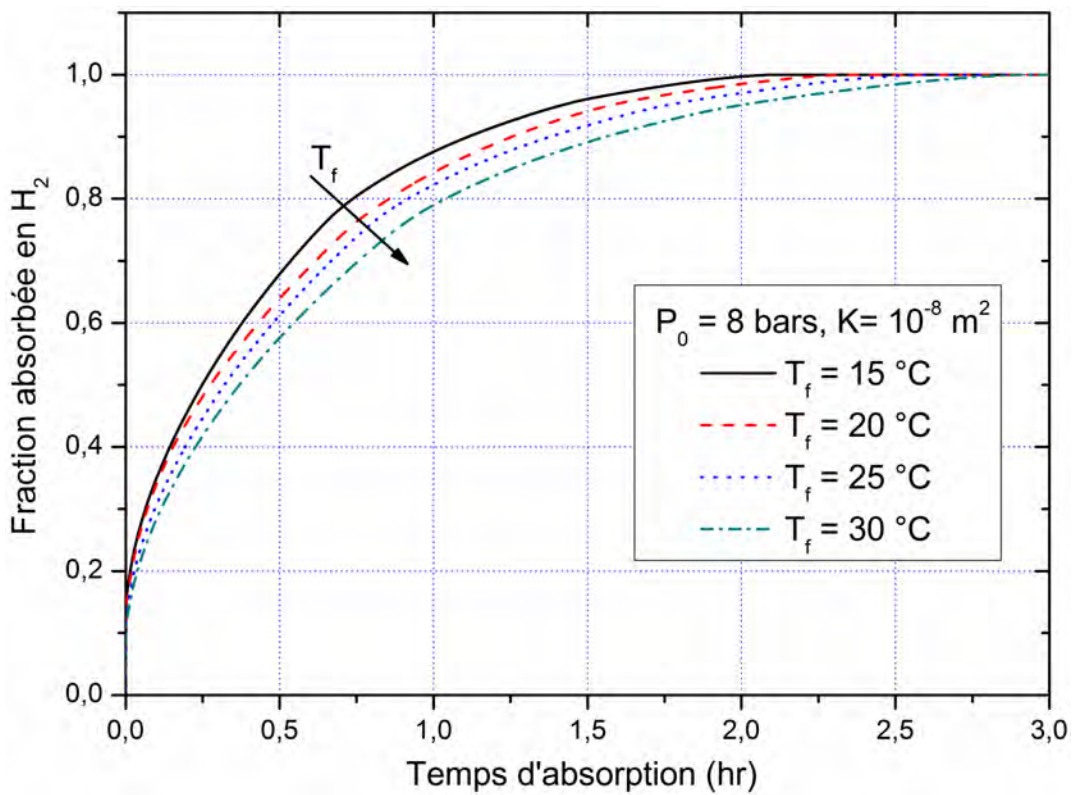
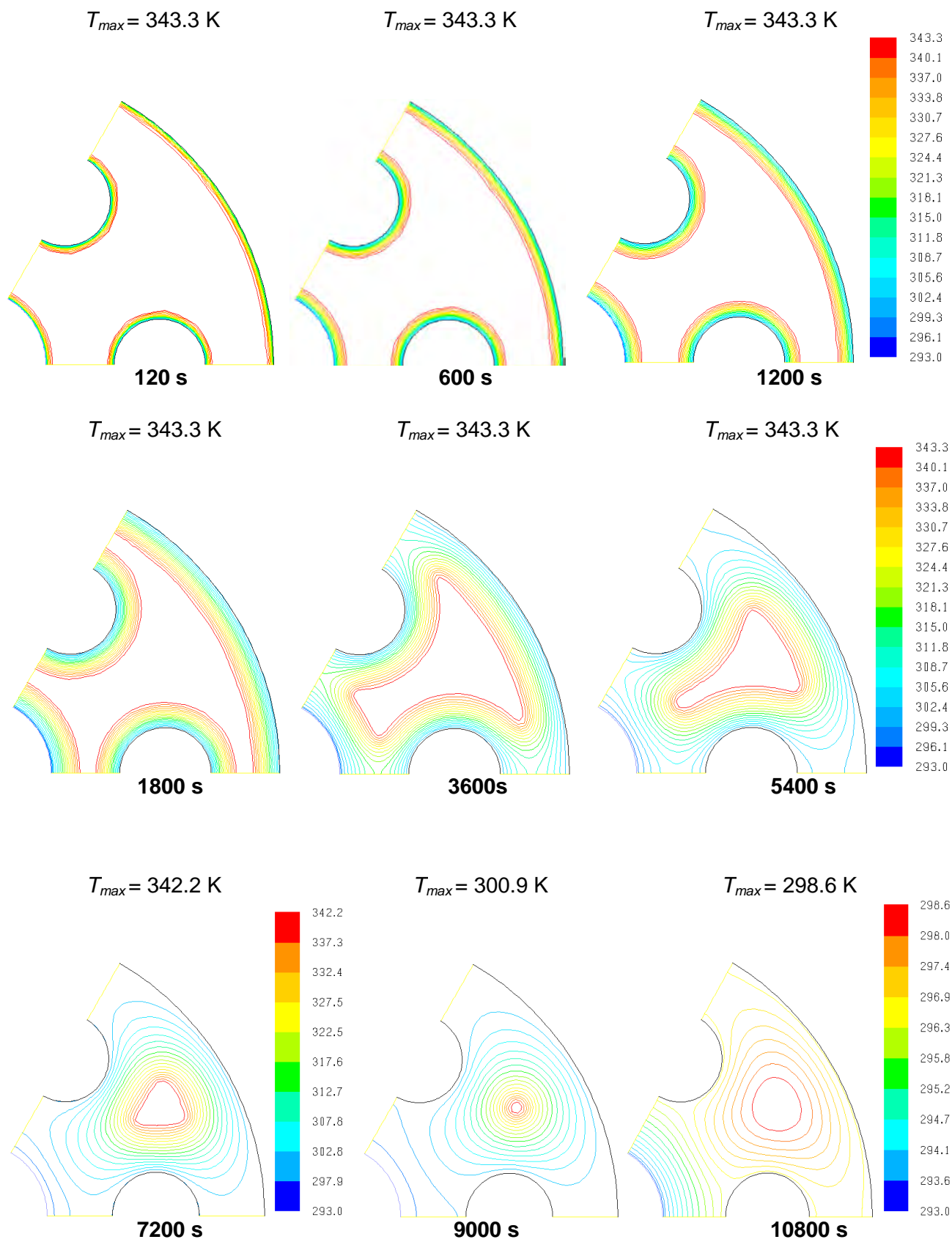


Fig. 4.19 Effet de la température du fluide caloporteur sur la fraction absorbée en hydrogène.



**Fig. 4.20** Contours de la température du réacteur MH aux instant indiqués 120 s, 10 min, 20 min, 30 min, 1 hr, 1.5 hr, 2 hr, 2.5 hr, 3 hr, ( $P_0 = 8$  bars,  $T_f = 25$  °C).



### IV.3 Partie B : Désorption d'hydrogène de $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$

Nous portons dans cette partie notre attention sur les influences de la température du fluide caloporteur (échauffant), et la conductivité thermique du métal, sur la desorption du gaz d'hydrogène dans le réacteur d'hydrure métallique de type ADR. Ainsi, le comportement dynamique du transfert de chaleur et de masse dans le réacteur est examiné au moyen de quelques simulations numériques du lit empaqueté constitué du Mischmetal  $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ , supposé saturé en hydrogène ( $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}H_6$ ). Cet alliage du type  $AB_5$ , qui présente des pressions d'équilibre de 10 à 20 bars à la température ambiante, et qui pourra stocker réversiblement jusqu'à 1.6 de son poids [32].

Les simulations numériques de la desorption présentées dans cette partie ont été effectuées à une pression de déchargement constante de 35 bars, à la température de 25 °C. Les simulations sont réalisées pour une gamme de températures d'échauffement ;  $T_f = 20^\circ, 25^\circ, 30^\circ$  et  $35^\circ C$ , afin d'examiner l'influence de la température d'échauffement sur le temps de desorption d'hydrogène.

Les effets de la conductivité thermique de ce métal (de stockage) sur la performance du réacteur d'hydrure métallique en terme du temps de déstockage (déchargement), et de quantité de matière ( $H_2$ ) transférée, sont examinés au moyen d'un ensemble de simulations numériques portant sur une plage de valeur ;  $\lambda_s = 2.4, 3, 5$  et  $8 W/mK$ .

#### IV.3.1 Effet de la température d'échauffement

Le système est initialement déchargé à une pression de 35 bars et une température de sortie de 25°C. La concentration correspondante en hydrogène est de 1.57 wt%.

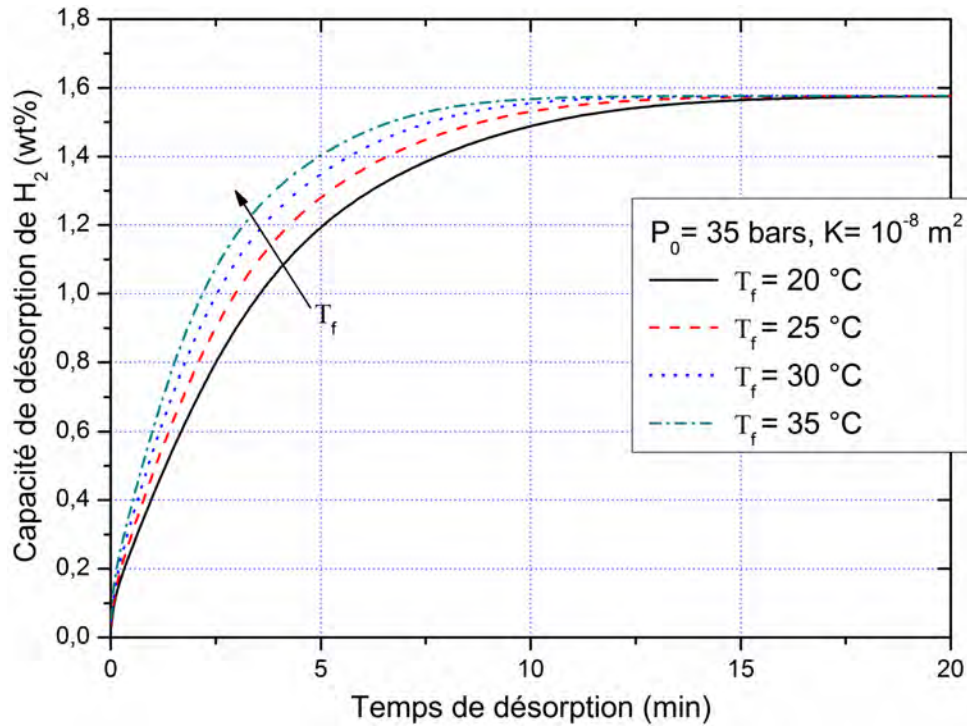
La figure (4.21) rassemble les historiques de la capacité de désorption d'hydrogène (wt%), calculés au sein du réacteur MH au point  $S_3(0.092, 0.094)$ . on peut observer de ces courbes historiques que la capacité de desorption est toujours une fonction augmentant d'une façon monotone, jusqu'à l'atteinte de la capacité limite. Ainsi, l'augmentation de la température du fluide caloporteur (d'échauffement) réduit visiblement le temps de décharge du gaz  $H_2$ . Par conséquent, la température du fluide échauffant a une portée positive à l'amélioration des performances du réacteur d'hydrure de métal examiné lors de la désorption.

De la figure (4.21) on remarque aussi que le temps exigé pour atteindre la valeur limite de la capacité de desorption est remarquablement court ( $< 15$  minute). Certes, ceci est expliqué par la position de la sonde  $S_3(0.092, 0.094)$  proche des parois échauffées.

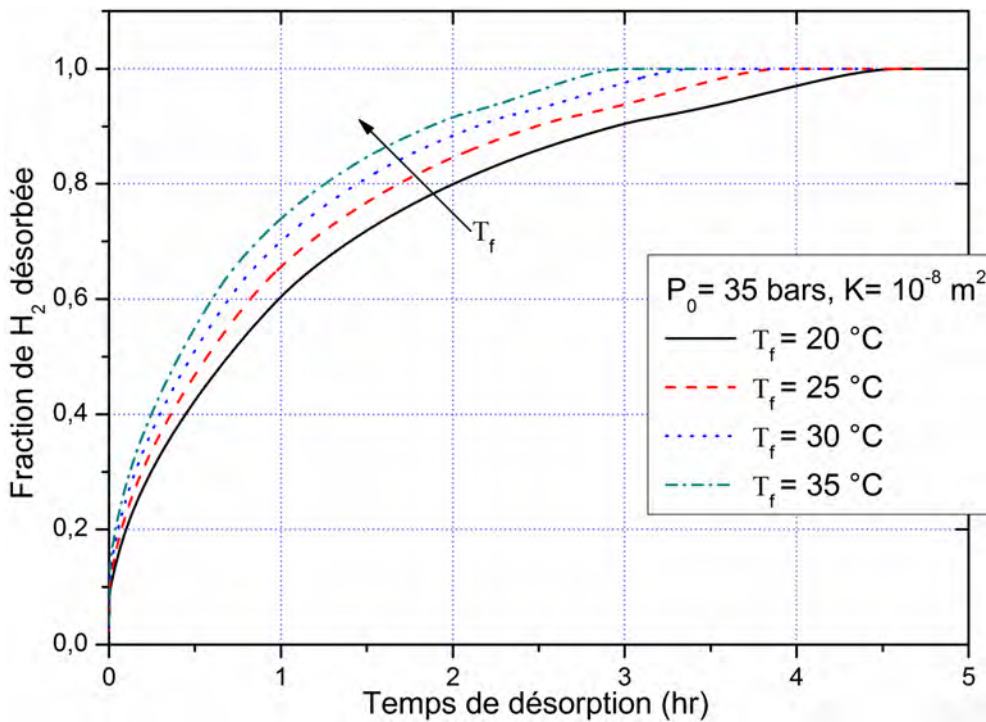
La figure (4.22) contenant la courbe d'évolutions temporelles de la fraction moyenne désorbée, affirme la constatation déclarant que l'augmentation température d'échauffement est un paramètre favorable pour l'amélioration des performances des réacteurs MH en desorption.

## Chapitre IV : Résultats et Discussions

Les courbes de la fraction moyenne désorbée indiquent une désorption complète de durée de 4.5 heures pour le cas de réacteur à température d'échauffement de 20 °C, cependant la même fraction ne nécessite qu'environ 3 heures pour être désorbée, soit une réduction de 33% du temps de réaction.



**Fig. 4.21** Evolution temporelle de la capacité de stockage du lit de MmNi<sub>4.6</sub>Fe<sub>0.4</sub> au point S<sub>3</sub>(0.092, 0.094).

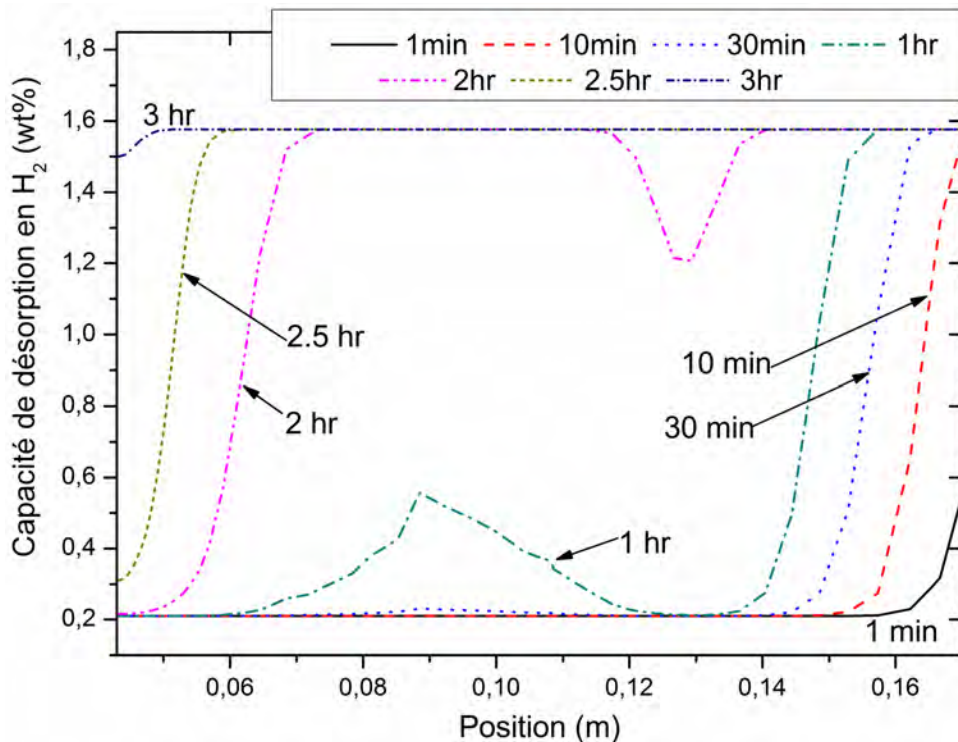


**Fig. 4.22** Effet de la température d'échauffement sur la désorption de H<sub>2</sub> à pression de déchargement constante.

## Chapitre IV : Résultats et Discussions

Evidemment, des tracés des profils de la capacité de désorption d'hydrogène le long de la ligne médiane, aux instant indiqués sur la figure (4.23), on peut tirer la même conclusion que pour le cas de l'absorption (dans  $\text{LaNi}_5$ ) discuté dans la partie I, où nous avons signalé la remarque qu'un comportement ou allure similaire à une onde (se déplaçant) de la fraction absorbée avait lieu dans le lit de réacteur MH.

La figure (4.23) confirme encore cette conclusion, et annonce qu'une déshydruration (désorption) complète est achevée après 3 heures pour une température d'échauffement de 308 K.



**Fig. 4.23** Profils de la quantité désorbée (en  $\text{kg H}_2/\text{kg}$  d'hydrure) tracés le long de la ligne médiane de lit absorbant, aux instants choisis.

### IV.3.2 Effet de la conductivité thermique du métal

La conductivité thermique du lit d'hydruure de métal est l'un des paramètres clefs pour améliorer la performance de réacteur. La figure (4.24) montre les évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydruure obtenue des simulations pour des valeurs de conductivités thermiques différentes. Comme attendu, une augmentation de la conductivité thermique peut être directement traduite en une réduction du temps de déchargement (desorption) du réacteur MH.

En pratique, ces résultats obtenus pour ce type de lit absorbant, nous incitent d'examiner la conception de réacteurs d'hydruure métalliques contenant des matrices poreuses hautement conductrices, ou incorporer des éléments d'échangeurs de chaleur dans la poudre du métal [29, 46, 50].

La masse volumique moyenne d'hydruure métallique est aussi affectée par la conductivité thermique, comme on le constate sur la figure (4.25) montrant l'effet de la conductivité thermique du métal sur la masse volumique moyenne du solide (hydruure). Où l'augmentation de la conductivité thermique a engendré une réduction considérable du temps de déchargement du gaz d'hydrogène, sachant que pour une conductivité thermique du métal de 8 W/mK le solide cède la totalité de la masse d'hydrogène absorbée dans un laps de temps de 1.5 heures.

Les contours de la fraction d'hydrogène désorbée illustrés sur la figure (4.26), donnent un éclaircissement sur la dynamique du transfert de masse aux confins du réacteur ADR simulé. Les valeurs de la fraction réagie  $\zeta$  (fraction désorbée) proche de l'unité signifient une desorption élevée, tandis que celles proches du zéro que la réaction est faible ou s'effectue à un régime modéré. Par conséquent, des contours de la figure (4.26) on peut tirer la conclusion que la desorption d'hydrogène s'effectue principalement dans les régions chaudes du réacteur, ou près des parois subissant un processus d'échange thermique (échauffement). La région du cœur de réacteur MH est la région qui a le plus faible taux de réaction, ce qui a conduit des suggestions d'enlever la région du cœur sans effets nuisibles sur les performances du réacteur [23].

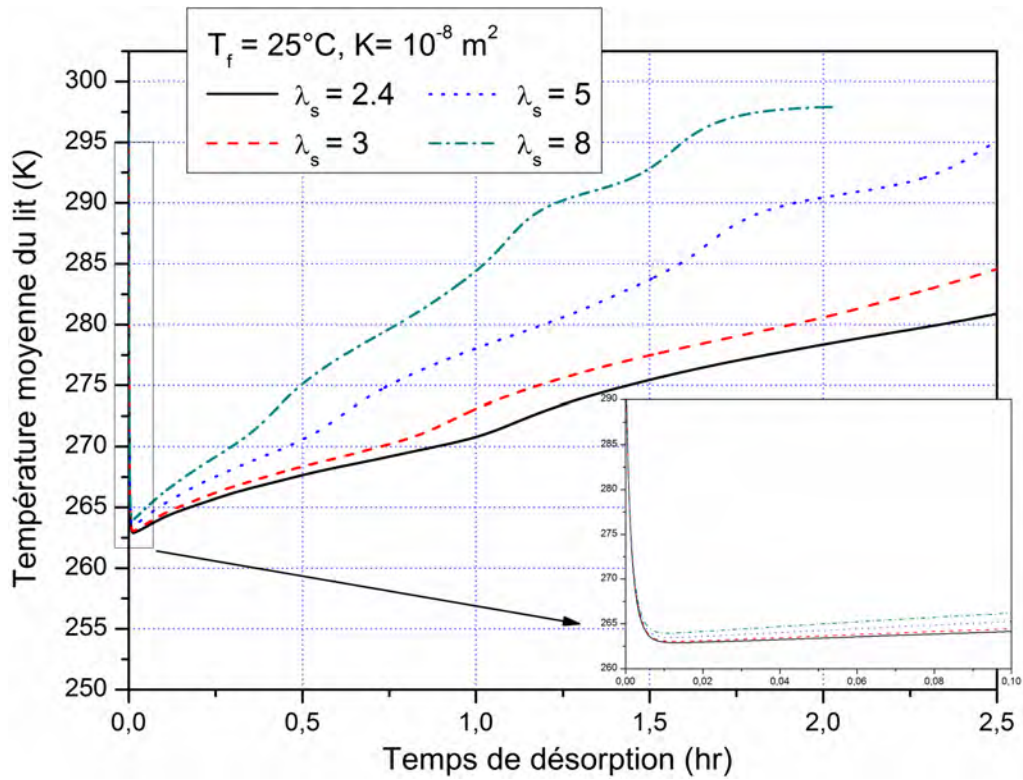


Fig. 4.24 Evolutions temporelles des températures de désorption pour différentes conductivités thermiques du métal utilisé pour le stockage.

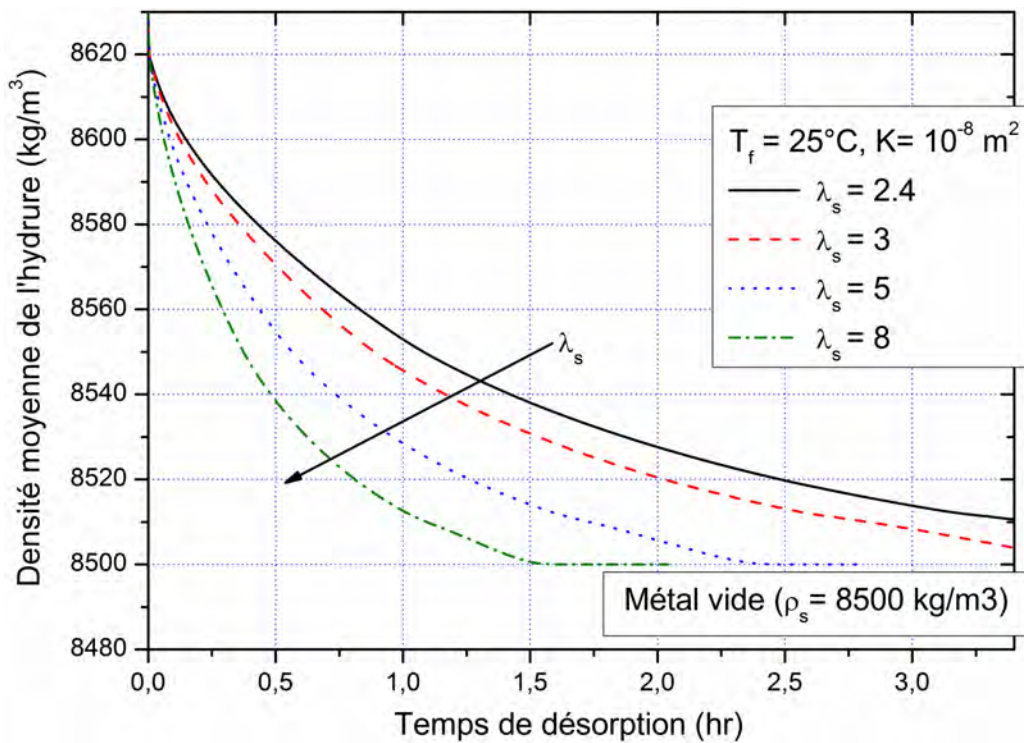
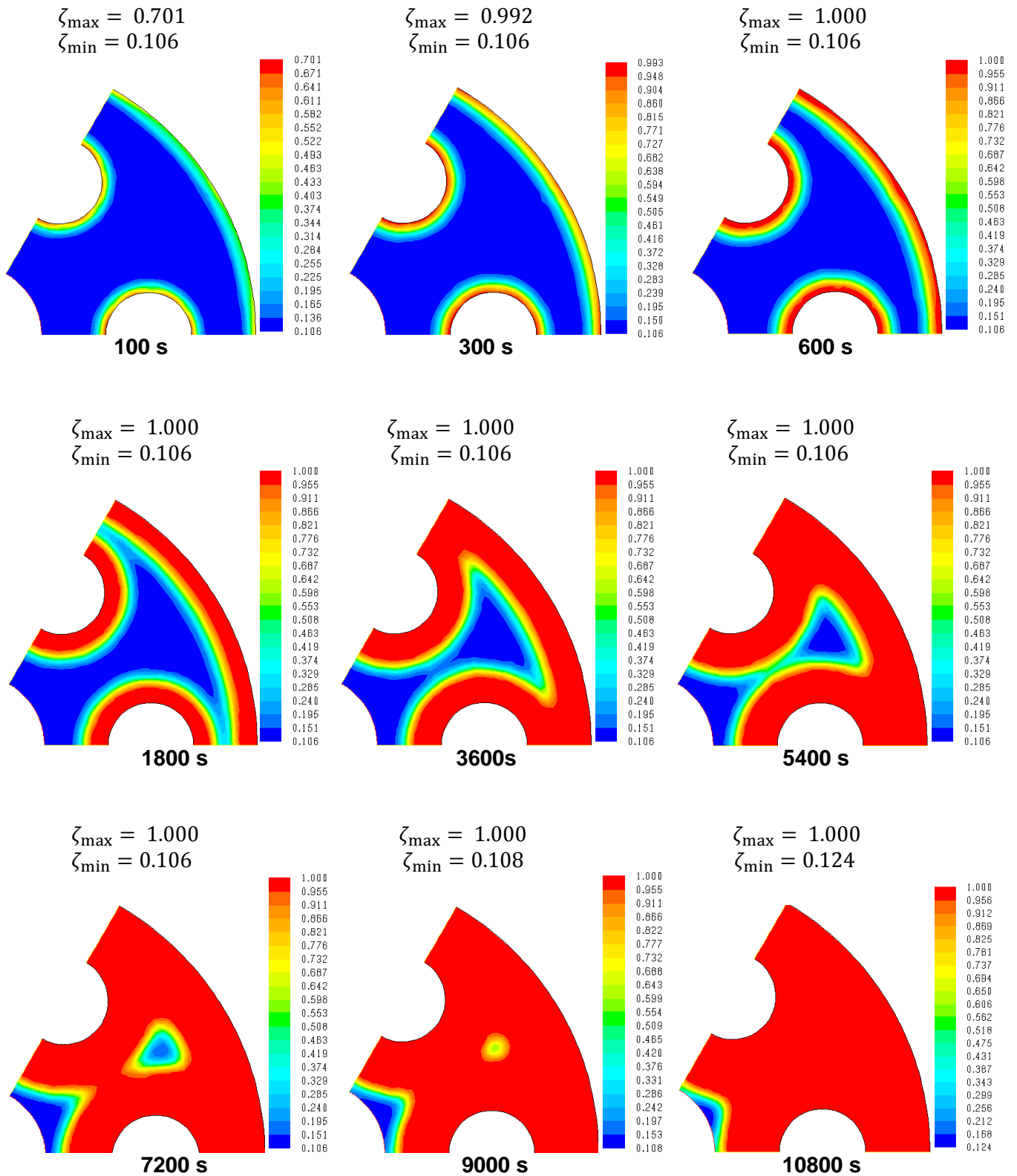


Fig. 4.25 Effet de différentes conductivités thermiques sur la masse volumique de l'hydruure durant la désorption de  $\text{H}_2$ .





**Fig. 4.26** Contours de la fraction d'hydrogène désorbée dans le réacteur d'hydrure durant aux instants ; 100 s, 300 s, 600 s, 1800 s, 3600 s, 5400 s, 7200 s, 9000 s et 10800 s.

### Conclusion relative à la partie de désorption:

Dans la deuxième partie de la présente étude, la désorption du gaz d'hydrogène dans les lits d'hydrures de métal a été investiguée numériquement dans une unité de réacteur annulaire à disque. Le modèle mathématique bidimensionnel décrivant le comportement dynamique du transfert de chaleur et de masse dans le lit d'hydrure pendant le processus de désorption d'hydrogène a été utilisé dans les simulations effectuées à l'aide du code FLUENT. Ces simulations ont révélé que la température du fluide caloporteur en échauffement a un effet favorable sur l'accélération du processus de déshydruration. Ainsi, l'investigation des effets de la conductivité thermique du matériau a montré que la conductivité est un facteur clef dans la conception de réacteurs d'hydrure du métal.

# **CONCLUSION GENERALE**



## CONCLUSION GENERALE

Une étude numérique du comportement dynamique du transfert de chaleur et de masse dans un réacteur d'hydrure de métal destiné au stockage solide d'hydrogène, a été faite. Une revue bibliographique détaillée exhibant l'état de l'art, a été rapportée. Le modèle mathématique considéré est de géométrie bidimensionnelle simple, en réunissant les équations gouvernant les problèmes de stockage et déstockage d'hydrogène, où les équations de Navier-Stokes ont été augmenté du terme de source comportant la modification de Forchheimer, afin d'adéquatement décrire l'écoulement de fluide dans le lit absorbant considéré comme milieux poreux.

La méthode des volumes finis a été utilisée, selon un schéma totalement implicite dans le temps, en accommodant le CFD commercial ANSYS FLUENT via des fonctions définie par l'utilisateur (UDF), pour résoudre numériquement les équations de transports gouvernants les processus physiques étudiés.

Dans le but de donner plus de confiance aux résultats produits par le code de CFD, une validation de ceux-ci a été faite, par confrontation de ces résultats avec des mesures expérimentales présentes dans la littérature. De même, un bon accord est apprécié entre les mesures expérimentales et les résultats numériques du code FLUENT. Le présent travail comportait deux parties, une pour l'absorption l'autre pour la desorption ;

- Pour le cas d'absorption, nous avons analysé le processus couplée du transfert de chaleur et de masse lors de la réaction d'hydruration, jusqu'à l'atteinte de la limite de saturation en hydrogène du matériau utilisé pour le stockage. Ceci est fait pour différentes configurations du réacteur de type ADR avec refroidissement tubulaire, et pour différentes dimensions ( $r/R = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ ), afin d'inspecter l'effet de la géométrie sur les performances du fonctionnement, puis nous avons examiné les effets de la pression d'admission du gaz d'hydrogène, et les effets de la température de refroidissement sur le temps et le taux d'absorption (hydruration).
- Pour le cas de la desorption, on a présenté une étude des effets de la température d'échauffement du réacteur, puis on a investigué l'influence de la conductivité thermique du métal sur les deux paramètres cruciaux de la conception de ce type de réacteurs, à savoir le transfert de chaleur et de masse induits par l'écoulement du gaz (d'hydrogène) dans le milieu poreux, lors de la réaction de déshydruration, et le taux de desorption d'hydrogène.

## Conclusion Générale

---

Les résultats numériques obtenus dans cette étude ont révélé que l'addition des tubes de refroidissement et/ou l'augmentation de leurs rayons augmentent significativement le transfert de chaleur et de masse, et réduisent le temps d'absorption d'hydrogène d'environ 60 % pour une configuration du réacteur ADR ayant 6 tubes incorporés comparé aux autres réacteurs du même type ADR avec moins de tubes refroidissants.

Le travail présent dans cette thèse a fait l'objet d'une publication internationale dans la revue internationale renommée « *International Journal of Hydrogen Energy* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.123>».

L'article est in press, et intitulé:

« **Numerical heat and mass transfer investigation of hydrogen absorption in an annulus-disc reactor** »

Dans la deuxième partie de la présente étude. Les simulations ont révélé que la température du fluide caloporteur en échauffement a un effet favorable sur l'accélération du processus de déshydruration. En outre, les effets de la conductivité thermique du matériau ont été investigués, et on a montré que la conductivité est un facteur clef dans la conception de réacteurs d'hydrure du métal.

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

## Références bibliographiques

- [1] R. B. Gupta, Hydrogen fuel: production, transport, and storage, CRC Press, 2009.
- [2] A. V. da Rosa, Fundamentals of Renewable Energy Processes, 2<sup>nd</sup> Ed., Elsevier Academic Press, 2009.
- [3] G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *J. Alloys and Compounds*, vol. 293-295, pp. 877-888, 1999.
- [4] R. A. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski, Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Springer Science+Business Media LLC, 2009.
- [5] G. Walker, Solid-State Hydrogen Storage: Materials and chemistry, Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, 2008.
- [6] G. Sandrock, G. Thomas, Metal hydride Internet database, made by DOE, International Energy Agency (IEA), and Sandia National Laboratories; [URL] <http://hydpark.ca.sandia.gov>.
- [7] M. Hirscher, Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage, WILEY-VCH, 2010.
- [8] P. H. Fisher, J. S. Watson, Modelling and evaluation of designs for solid hydrogen storage beds, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 8, pp. 109-119, 1983.
- [9] G. G. Lucas, W. L. Richards, Mathematical modeling of hydrogen storage systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 9, pp. 225-231, 1984.
- [10] R. Gopal, S. Murthy, Prediction of heat and mass transfer in annular cylindrical metal hydride beds, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 17, pp. 795-805, 1992.
- [11] H. Choi, A. F. Mills, Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, vol. 33, pp. 1281-128, 1990.
- [12] I. A. El-Osery, M. A. El-Osairy, A. M. Metwally, M. M. Keshk, M. El-Gammal, Dynamic simulation of the convective model for metal hydride hydrogen storage beds, *Energy Sources*, vol. 15, pp. 523-530, 1993.
- [13] A. Isselhorst, Heat and mass transfer in coupled hydride reaction beds, *J. Alloys and Compounds*, vol. 231, pp. 871-879, 1995.
- [14] A. Jemni, S. Ben NasrAllah, Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-Hydrogen reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 20, pp. 43-52, 1995.

- [15] S. Ben NasrAllah, A. Jemni, Heat and mass transfer models in metal–hydrogen reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 22, pp. 67-76, 1997.
- [16] A. Jemni, S. Ben NasrAllah, J. Lamloumi, Experimental and theoretical study of a metal–hydrogen reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 24, pp. 631-644, 1999.
- [17] M. D. Mat, Y. Kaplan, Numerical study of hydrogen absorption in an Lm–Ni<sub>5</sub> hydride reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, 957-963, 2001.
- [18] K. Aldas, M. D. Mat, Y. Kaplan, A three-dimensional mathematical model for hydrogen absorption in a metal hydride bed, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 1049-1056, 2002.
- [19] A. Dogan, Y. Kaplan, T. N. Veziroglu, Numerical investigation of heat and mass transfer in a metal hydride bed, *App. Math. and Computation*, vol. 150, pp. 169-180, 2004.
- [20] A. Demircan, M. Demiralp, Y. Kaplan, M. D. Mat, T. N. Veziroglu, Experimental and theoretical analysis of H<sub>2</sub> absorption in LaNi<sub>5</sub>-H<sub>2</sub> reactors, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1437-1446, 2005.
- [21] M. Bilgili, Ö. Ercan Ataer, Numerical analysis of hydrogen absorption in a P/M metal bed, *Powder Technology*, vol. 160, 141-148, 2005.
- [22] E. Kikkinides, M. Georiadis, A. Stubos, On the optimization of hydrogen storage in metal hydride beds, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 737-751, 2006.
- [23] B. MacDonald, A. Rowe, Impacts of external heat transfer enhancements on metal hydride storage tanks, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 1721-1731, 2006.
- [24] 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.
- [25] A. K. Phate, P. Maiya, S. Murthy, Simulation of transient heat and mass transfer during hydrogen sorption in cylindrical metal hydride beds, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1969-1981, 2007.
- [26] G. Mohan, P. Maiya, S. Murthy, Performance simulation of metal hydride hydrogen storage device with embedded filters and heat exchanger tubes, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4978-4987, 2007.
- [27] H. Dhaou, F. Askri, M. Ben Salah, A. Jemni, S. Ben NasrAllah, J. Lamloumi, Measurement and modeling of kinetics of hydrogen sorption by LaNi<sub>5</sub> and two related pseudobinary compounds, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 576-587, 2007.

- [28] H. Dhaou, S. Mellouli, F. Askri, A. Jemni, S. Ben NasrAllah, Experimental and numerical study of discharge process of metal–hydrogen tank, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1922-1927, 2007.
- [29] F. Laurencelle, J. Goyette, Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 2957-2964, 2007.
- [30] S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni, S. Ben NasrAllah, A novel design of a heat exchanger for a metal-hydrogen reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3501-3507, 2007.
- [31] B. D. MacDonald, A. M. Rowe, Experimental and numerical analysis of dynamic metal Hydride hydrogen storage systems, *J. Power Sources*, vol. 174, pp. 282-293, 2007.
- [32] M. Gambini, M. Manno, M. Vellini, Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 6178-6187, 2008.
- [33] F. Yang, X. Meng, J. Deng, Y. Wang, Z. Zhang, Identifying heat and mass transfer characteristics of metal hydride reactor during adsorption—Parameter analysis and numerical study, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 1014-1022, 2008.
- [34] T. M. Brown, J. Brouwer, G. S. Samuelsen, F. H. Holcomb, J. King, Accurate simplified dynamic model of a metal hydride tank, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 5596-5605, 2008.
- [35] A. Freni, F. Cipiti, G. Cacciola, Finite element-based simulation of a metal hydride-based hydrogen storage tank, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 8574-8582, 2009.
- [36] C. A. Krokos, D. Nikolic, E. S. Kikkinides, M. C. Georgiadis, A. K. Stubos, Modelling and optimization of multi-tubular metal hydride beds for efficient hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 9128-9140, 2009.
- [37] F. Yang, X. Meng, J. Deng, Y. Wang, Z. Zhang, Identifying heat and mass transfer characteristics of metal hydride reactor during adsorption: Improved formulation about parameter analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 1852-1861, 2009.
- [38] C. Veerajju, M. Ram Gopal, Heat and mass transfer studies on elliptical metal hydride tubes and tube banks, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 4340-4350, 2009.
- [39] C. A. Chung, C. J. Ho, Thermal-fluid behavior of the hydriding and dehydriding processes in a metal hydride hydrogen storage canister, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 4351-4364, 2009.

- [40] 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. Heat and Mass Transfer*, vol. 52, pp. 4564-4572, 2009.
- [41] T. Førde, E. Naess, V. A. Yartys, Modelling and experimental results of heat transfer in a metal hydride store during hydrogen charge and discharge, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 5121-5130, 2009.
- [42] S. Mellouli, H. Dhaou, F. Askri, A. Jemni, S. Ben NasrAllah, Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 9393-9401, 2009.
- [43] M. Visaria, I. Mudawar, T. Pourpoint, S. Kumar, Study of heat transfer and kinetics parameters influencing the design of heat exchangers for hydrogen storage in high-pressure metal hydrides, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, vol. 53, pp. 2229-2239, 2010.
- [44] C. Veerajuu, M. Ram Gopal, Heat and mass transfer studies on plate fin-and-elliptical tube type metal hydride reactors, *Applied Thermal Engineering*, vol. 30, pp. 673-682, 2010.
- [45] T. L. Pourpoint, V. Velagapudi, I. Mudawar, Y. Zheng, T. S. Fisher, Active cooling of a metal hydride system for hydrogen storage, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, vol. 53, pp. 1326-1332, 2010.
- [46] H. Dhaou, A. Souahlia, S. Mellouli, F. Askri, A. Jemni, S. Ben NasrAllah, Experimental study of a metal hydride vessel based on a finned spiral heat exchanger, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 1674-1680, 2010.
- [47] S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni, S. Ben NasrAllah, Numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage tanks for fuel cell vehicles, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 1693-1705, 2010.
- [48] J. Ye, L. Jiang, Z. Li, X. Liu, S. Wang, X. Li, Numerical analysis of heat and mass transfer during absorption of hydrogen in metal hydride based hydrogen storage tanks, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 8216-8224, 2010.
- [49] A. Souahlia, H. Dhaou, F. Askri, S. Mellouli, A. Jemni, S. Ben NasrAllah, Experimental study and characterization of metal hydride containers, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 4952-4957, 2011.
- [50] M. Visaria, I. Mudawar, Experimental investigation and theoretical modeling of dehydriding process in high-pressure metal hydride hydrogen storage systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 5735-5749, 2012.
- [51] S. D. Patil, M. Ram Gopal, Analysis of a metal hydride reactor for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 942-951, 2013.

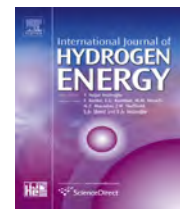
- [52] J. H. Cho, S. S. Yu, M. Y. Kim, S. G. Kang, Y. D. Lee, K. Y. Ahn, H. J. Ji, Dynamic modeling and simulation of hydrogen supply capacity from a metal hydride tank, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 8813-8828, 2013.
- [53] A. Souahlia, H. Dhaou, S. Mellouli, F. Askri, A. Jemni, S. Ben NasrAllah, Experimental study of metal hydride-based hydrogen storage tank at constant supply pressure, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 7365-7372, 2014.
- [54] S. Anbarasu, P. Muthukurnar, S. C. Mishra, Tests on  $\text{LaNi}_4.91\text{Sn}_{0.15}$  based solid state hydrogen storage device with embedded cooling tubes-Part A: Absorption process, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 3342-3351, 2014.
- [55] D. V. Blinov, V. I. Borzenko, D. O. Dunikov, I. A. Romanov, Experimental investigations and a simple balance model of a metal hydride reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 19361-19368, 2014.
- [56] M. Kaviany, Principles of Heat Transfer in Porous Media, Mechanical Engineering Series, Springer-Verlag, New York, 1991.
- [57] T. L. Bergman, A. S. Lavine, F. P. Incropera, D. P. Dewitt, Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 7<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2011.
- [58] A. Bejan, A. D. Kraus, Heat Transfer Handbook, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2003.
- [59] D. A. Nield, A. Bejan, Convection in Porous Media, 3<sup>rd</sup> Ed., Springer Science+Business Media, New York, 2006.
- [60] D. Basmadjian, Mass Transfer: Principles and Applications, CRC Press LLC, 2004.
- [61] Y. Q. Wang, F. S. Yang, Z. X. Zhang, X. Feng, Q. F. Guo, Design and process simulation of metal hydride reactors, *J. Xi'an Jiaotong Univ*, vol. 40(7), pp. 831-835, 2006.
- [62] A. Boukhari, R. Bessaïh, Numerical investigation of hydrogen absorption in an annulus-disc metal hydride reactor, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Renewable Energy Congress (IREC)*, Hammamet, Tunisia; 25-27 March 2014.
- [63] L. Theodore, K. N. Weiss, J. D. McKenna, F. L. Smith, R. R. Sharp, J. J. Santoleri, T. F. McGowan, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill, 2008.
- [64] S. V. Patankar, Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere, New York, 1980.
- [65] J. H. Ferziger, M. Peric, Computational Methods for Fluid Dynamics, 3<sup>rd</sup> rev. Ed., Springer, 2002.

- [66] H. K. Versteeg, W. Malalasekera, An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method, 2<sup>nd</sup> Ed., Pearson Education Ltd, 2007.
- [67] ANSYS FLUENT User's Guide, 2009, ANSYS Inc.
- [68] G. H. Yoeh, K. K. Yuen, Computational Fluid Dynamics in Fire Engineering- Theory Modelling and Practice, Elsevier, 2009.
- [69] R. I. Issa, Solution of the implicitly discretised fluid flow equations by operator-splitting, *J. Comput. Phys.*, vol. 62, pp. 40-65, 1986.
- [70] S.E. Norris, A Parallel Navier–Stokes Solver for Natural Convection and Free Surface Flow, Ph. D Dissertation, Dept. of Mech. Engineering, Univ. of Sydney, 2000.
- [71] B. Kernighan, D. Ritchie, The C Programming Language, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall, 1988.
- [72] C. Delannoy, Programmer en langage C: Cours et exercices corrigés, 5<sup>ème</sup> Ed., Eyrolles, 2009.



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

ScienceDirect

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

## Numerical heat and mass transfer investigation of hydrogen absorption in an annulus-disc reactor

Ali Boukhari <sup>a,b,\*</sup>, Rachid Bessaïh <sup>a</sup>

<sup>a</sup> LEAP Laboratory, Department of Mechanical Engineering, University Frères Mentouri-Constantine, Route de Ain El Bey, Constantine 25000, Algeria

<sup>b</sup> FST, Department of Mechanical Engineering, El-Oued University, El-Oued 39000, Algeria

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 January 2015

Received in revised form

16 May 2015

Accepted 18 May 2015

Available online xxx

#### Keywords:

Numerical simulation

Metal hydride

LaNi<sub>5</sub>

Absorption

Coupled heat and mass transfer

### ABSTRACT

This work presents a numerical investigation of two-dimensional coupled heat and mass transfer process in a LaNi<sub>5</sub>-based annulus-disc reactor, during hydrogen absorption using the commercial software ANSYS-FLUENT 14.5. Temperature and amount of hydrogen absorbed and their averages inside the metal hydride bed are presented for different reactor design configurations and different cooling tube radii, respectively. Numerical simulations revealed that the pressure drop in the bed caused by fluid inertia may be considerable in this flow type, and the hydriding process time for the LaNi<sub>5</sub> alloy depends on the configuration and geometrical dimensions of the tubular heat exchange device. Thus, the hydriding time minimization relates to the accommodation of the amount of heat removed from the bed reactor. A good agreement was found between the present computational results and the experimental data reported in the literature.

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

### Introduction

Among the various clean alternative energy sources is hydrogen, being sought as an energy carrier. Besides its abundance in nature and multiplicity of its primary energy sources that can be used to produce it; counting sustainable resources such as solar, biomass, and wind, in addition to the currently exploited alternatives such as fossil fuels and nuclear power, its use in fuel cells produces as a side effect a nature-friendly product which is water, making this energy alternative (hydrogen energy) environmentally benign and economically advantageous in the chart of its applications.

In many practical applications, the use of hydrogen as a fuel is limited by the constraints issued from the problems of storage and transport. The automotive industry must deal with many on-board hydrogen storage techniques or methods; including compressed hydrogen, solid state systems (for instance metal hydrides, surface adsorption of hydrogen molecules) and liquid hydrogen, to appreciate a hydrogen-powered vehicle as an economical and sustainable surrogate for existing vehicles. The techniques of metal-hydrides-based hydrogen storage offer high volumetric density compared to that of liquid hydrogen, but unfortunately has a low hydrogen absorption capacity [1]. The storage technique and requirements can be adapted to the application. Some

\* Corresponding author. LEAP Laboratory, Department of Mechanical Engineering, University Frères Mentouri-Constantine 25000, Algeria. Tel.: +213 557 329 373; fax: +213 31 818 863.

E-mail address: [fibonali2379@gmail.com](mailto:fibonali2379@gmail.com) (A. Boukhari).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.123>

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

**Nomenclature**

$A, B$	van't Hoff constants
$b$	Forchheimer's coefficient, $m^{-1}$
$C_a$	absorption rate coefficient, $s^{-1}$
$C_p$	specific heat, $J/kg\ K$
$d_p$	particle diameter, $m$
$E_a$	absorption activation energy, $J/mol$
$h$	heat convection coefficient, $W/m^2\ K$
$K$	permeability, $m^2$
$M_{H_2}$	hydrogen molecular weight, $kg/kmol$
$\dot{m}$	hydrogen mass reaction rate, $kg/m^3\ s$
$P$	pressure, $Pa$
$Re$	Reynolds number
$R_g$	universal gas constant, $J/mol\ K$
$R$	radius of the annular disc unit, $m$
$r$	radius of cooling tube, $m$
$S_{Dx}$	Forchheimer term in the x-direction
$S_{Dy}$	Forchheimer term in the y-direction
$T$	temperature, $K$
$t$	time, $s$
$u, v$	velocity components
$\vec{V}$	velocity in the metal bed, $m/s$
wt. %	hydrogen storage capacity
$x, y$	x and y-coordinates

**Greek symbols**

$\Delta H$	heat of formation, $J/kg$
$\lambda$	thermal conductivity, $W/mK$
$\epsilon$	porosity
$\mu$	dynamic viscosity, $kg/m\ s$
$\rho$	density, $kg/m^3$
$\phi_{slp}$	slope factor
$\phi_{hys}$	hysteresis factor
$\xi$	reacted fraction

**Subscripts**

$0$	initial
$e$	effective
emp	empty
eq	equilibrium
$f$	bath fluid
$g$	gas
pore	pore
$s$	solid
sat	saturated

applications require a lower quantity of hydrogen compared to others. However, more to their disadvantages of weight and cost, metal hydrides have another disadvantage which is their limited kinetics because they release/absorb huge amounts of heat whereas hydriding/dehydriding process, thus the rate of hydrogen absorption/desorption process is restricted by the hydride's thermal properties mainly thermal conductivity and related cooling or heating techniques respectively. This causes serious challenges to the thermal management of the hydriding/dehydriding process [2]. The performances of metal-hydrides-based storage systems are measured by the rates of hydrogen absorption or desorption whose depend on

the rate at which the amount of heat is removed or furnished to the metal hydride managed system. Hence, the aforesaid thermal management of metal hydride reactors encounters the complex phenomenon of coupled heat and mass transfer in packed beds where all the three modes of heat transfer take place.

Literature argued the evident dependency of the hydrogen absorption and desorption rates on the heat transfer, mass transfer and the reaction kinetics of the packed metal hydride beds [3–5]. The coupled heat and mass transfer characteristics of hydride bed had been studied during the absorption and desorption of hydrogen in many investigations, using various mathematical models; one-dimensional model focused on heat conduction was earlier investigated [6], after considering convection in addition to conduction [7] then, by coupling the conduction and convection with thermal radiation effects [8,9]. It must be stressed that other higher dimensional and/or irregular geometries had been studied notoriously; the two-dimensional models [8,10,11] and the illustrious three-dimensional study of Aldas et al. [3]. It was concluded from several works [8,10] that radiative effects on the sorption process are negligible in the case of the  $LaNi_5-H_2$  system (low-temperature hydrides) and that they are important for the  $Mg-H_2$  system (high-temperature hydrides), while the effect of convection is important and significantly influences the temperature distribution, however the overall hydride formation is found to be not affected by fluid flow [3]. Various hydride packed bed studies proved that two-dimensional models are sufficient to represent heat and mass transfer in cylindrical shaped reactor beds (metal-hydride tanks), and can be employed in a better hydride bed design to reduce absorption and desorption times.

Dogan et al. [12] studied numerically the hydrogen storage in metal hydride bed. They found that the temperature increases adversely affect the absorption rate. Therefore the system must be efficiently cooled for a rapid charge. They investigated the effect of two charge systems on filling time and found that hydrogen gas must be supplied radially for a rapid filling of hydrogen gas. In their work, MacDonald and Rowe [13] examined the impacts of external convection resistance on thermodynamic behavior inside the MH tank by resistive analysis calculations. They used a one-dimensional resistive analysis and a two-dimensional transient model to determine the impact of external fins on the ability of a metal hydride tank to deliver hydrogen at a specified flow rate. They found that the fins have a large impact on the pressure of the hydrogen gas within the tank when a periodic hydrogen demand is imposed for the particular metal hydride alloy ( $LaNi_5$ ) and tank geometry studied. According to model results, they suggested that the metal hydride alloy at the center of the tank can be removed to reduce weight and cost, without detrimental effects on the system performance.

The widely-studied  $AB_5$ -type intermetallic compound  $LaNi_5$  is a hydrogen storage alloy having quick hydrogen absorption capacity near atmospheric pressure at room temperature. Nonetheless, it has been seen evidently that the hydrogen storage capacity (wt. %) of this material is substantially lower than the current US Department of Energy (DOE) target for on-board hydrogen storage applications. Yet, the  $AB_5$ -based intermetallics (and notably  $LaNi_5$ ) show some

remarkable cycling properties including excellent resistance to gaseous impurity contamination, good long term cycling stability and high volumetric storage density [14].

The application of Computational Fluid Dynamics (CFD) methods to develop and design heat exchangers is a common practice in researches on thermal engineering. Particularly, when investigating heat and mass transfer in porous media e.g. in packed bed reactors used for energy storage [9] or fuel cells modeling [15]. Although, Marty et al. [4] began a numerical work aiming to the prediction of the coupled heat and mass transfer characteristics of an industrial cylindrical tank during hydrogen storage, using the commercial CFD code FLUENT. They emphasized the importance of achieving a three-dimensional modeling for the design of an industrial tank; their results were obtained on a magnesium hydride laboratory tank. Phate et al. [5] also deemed to solve hydride reactor coupled heat and mass transfer during absorption of hydrogen in cylindrical coordinates using the same CFD tool, and considering the effect of bulk diffusion to accurately model mass transfer in solid phase. The both aforementioned work models ignored the effects of plateau slope and the pressure-concentration isotherms (PCT) hysteresis of the hydriding alloy.

Mohan et al. [16] proposed to embed a finite number of filters and cooling tubes in the  $\text{LaNi}_5$ -based hydrogen storage device, their simulation results showed that the bed thickness is the major controlling parameter of the hydrogen absorption rate at all locations within the bed, although the heat exchanger tube dimensions are observed to have marginal influence on hydriding time at higher values. After that, Krokos et al. [17] presented a novel systematic approach for the design optimization of a multi-tubular metal hydride tank, containing up to nine tubular metal hydride reactors, used in on-board hydrogen storage applications. They investigated numerically the arrangement of cooling tubes inside the metal hydride bed, and they found that a uniform arrangement configuration of the embedded cooling tubes yielded an optimum result accordingly to their detailed 3D Cartesian mathematical model validated against that developed by Kikkinides et al. [11]. Thus, Freni et al. [18] had chosen a symmetric arrangement of the cooling tubes inside the reaction bed, that's why they concluded that a shorter refueling time would be obtained at higher heat transfer rate. Their numerical computations which are performed using the COMSOL Multiphysics simulation environment-demonstrated that an increase of the hydride thermal conductivity can further improve the reactor dynamic performance, provided that the absorbent bed is sufficiently permeable to hydrogen.

Anbarasu et al. [19] conducted many test experiments on two metal hydride based solid state hydrogen storage devices with 36 and 60 embedded cooling tubes employing the  $\text{LaNi}_{4.91}\text{Sn}_{0.15}$  alloy. Absorption performances of the studied storage devices were studied for different supply pressures, absorption temperatures and cooling fluid flow rates. They reported an increase in the amount of hydrogen absorbed, and an immense reduction in the absorption time using water as cooling fluid at a flow rate of 30 l/min in the case of the 60-embedded cooling tubes reactor.

It is of paramount importance to optimize the performance and well design the metal hydride (MH) reactors for the

efficient operation of related systems in many industrial applications beside the hydrogen storage, notably heat pumps and thermal compression, etc., thus the configuration is the extremely imperative part in the design of a MH reactor.

In the light of the above, the present work involves a numerical study of an Annulus-Disc Reactor (ADR) unit where the metal hydride alloy is packed in. In which the mass transfer takes place between the hydrogen gas supplied by the inner tube and the alloy or metal hydride packed inside the disc unit. At the same time, heat transfer occurs between the annulus-disc unit on one hand, and the cooling fluid outside it and the tubes inside it, on the other hand. In MH applications, there are several types of reactors, the one studied in the present work differs slightly from that analyzed parametrically and studied numerically by Yang et al. [20], the difference resides in the fact that the charging of the hydrogen gas is achieved by means of tubes crossing the metal-hydride bed, while in the present studied reactor type the  $\text{H}_2$  gas supply is performed only by the central tube and the other tubes will play the role of the annular disc cooling device. A practical configuration of an ADR would consist of many annular discs to store or provide hydrogen gas depending on whether hydrogen is being absorbed or desorbed. In this paper, we attempt to present the simulation of such a device with  $\text{LaNi}_5$  as the hydriding alloy.

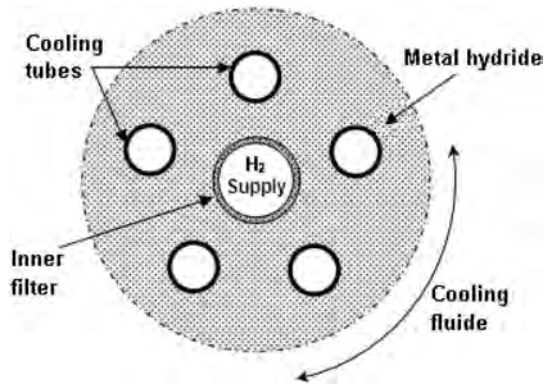
Computations of this numerical investigation are performed by using the commercial CFD software ANSYS-FLUENT 14.5, while adopting the two-dimensional mathematical model of Jemni and Ben NasrAllah [8] and Demircan et al. [10] to show and analyze the influence of heat exchange devices and their geometrical dimensions on hydriding temperature fields of the metal-hydrogen bed reactor, and on the overall hydride formation too.

This paper is organized as follows. Section 2 presents the mathematical model. Section 3 discusses the numerical method and techniques, which have been used for computation. Section 4 presents the validation of our numerical results and the results and discussion. Finally, a conclusion is given.

## Mathematical model

The mathematical model for the annulus-disc reactor (represented schematically in Fig. 1) considered in the present work is similar to that of Jemni and Ben NasrAllah [8] and Demircan et al. [10], with  $\text{LaNi}_5$  as metal hydride alloy which is filled in the annular space between the inner central  $\text{H}_2$ -supply tube and the outer peripheral cooling wall. The annulus disc is traversed by a number of active cooling tubes in this case of the hydrogen absorption process. The thermo-physical properties of the alloy are as it is listed in Table 1. Because of angular symmetry we will restrict the computational domain to the sector area between two adjacent cooling tubes. The computational domain accompanied with the mesh used in computations are shown in Fig. 2.

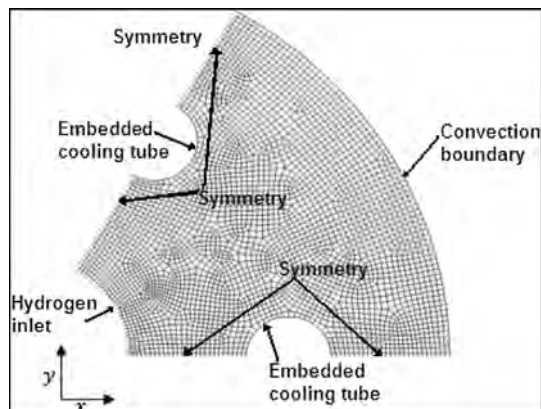
The unit disc reactor considered is composed of a solid phase (metal-powder) and a gaseous phase (hydrogen), thus forming a porous medium. In order to establish the governing equations of the coupled heat and mass transfer with chemical



**Fig. 1 – Schematic section view of the studied ADR unit disc equipped with 5 cooling tubes.**

**Table 1 – Thermo-physical properties of the metal hydride, hydrogen and other parameters used in the simulations [8,13,22–24].**

Parameters	Values
Absorption rate constant $C_a$	$59.187 \text{ s}^{-1}$
Specific heat of hydrogen gas $C_{pg}$	$14,890 \text{ J/mol K}$
Specific heat of the metal $C_{ps}$	$419 \text{ J/kg K}$
Activation energy for absorption $E_a$	$21,179.6 \text{ J/mol}$
Heat convection coefficient $h$	$1652 \text{ W/m}^2 \text{ K}$
Permeability of the metal $K$	$10^{-8} \text{ m}^2$
Heat conductivity of the $\text{H}_2$ gas $\lambda_g$	$0.24 \text{ W/mK}$
Heat conductivity in the metal $\lambda_s$	$2.4 \text{ W/mK}$
Molecular mass of hydrogen $M_{\text{H}_2}$	$2.016 \text{ kg/kmol}$
Porosity of the metal $\epsilon$	$0.5$
$\text{H}_2$ -free metal hydride density $\rho_{emp}$	$8400 \text{ kg/m}^3$
Saturated metal hydride density $\rho_{sat}$	$8521 \text{ kg/m}^3$
Reaction heat of formation $\Delta H$	$31,023 \text{ J/kg}$
Plateau slope $\phi_{slp}$	$0.09$
Inlet pressure of hydrogen $P_0$	$8 \text{ bars}$
Inlet temperature of hydrogen $T_0$	$293 \text{ K}$
Cooling tubes temperature $T_f$	$293 \text{ K}$
Annular disc unit radius $R$	$0.2 \text{ m}$



**Fig. 2 – One of the computational domains considered with the prescribed boundary conditions and its meshing.**

reaction within the metal hydride reactors, we consider to up-scale these latter equations from pore level to macro level.

The main simplifying assumptions considered in applying the mathematical model are the following:

1. The media are in local thermal equilibrium between gas and solid and the radiative heat transfer is negligible.
2. The gas phase is ideal from the thermodynamic viewpoint.
3. Mass transfer takes place through the porous filter ( $\text{H}_2$  supply), while the hydrogen inlet temperature and pressure are maintained constant.
4. Porosity is uniform and its variation with absorption is negligible, i.e. the volumetric expansion of the alloy during absorption is neglected within the metal hydride reactor.
5. Equilibrium gas pressure in the bed obeys van't Hoff equation.
6. Thermo-physical properties of both gas and solid phases are constant.
7. The radial temperature variation of the cooling tubes is negligible; hence they are considered isothermal tubes.

#### Volume-averaged mass balance equation for hydrogen gas

For describing the hydrogen flow and the absorption in a metal hydrogen reactor, unsteady flow is assumed. And the local hydrogen gas density  $\rho_g$  and the local metal hydride density  $\rho_s$  change as the metal hydriding is in progress, therefore an additional source term is included in the right-hand side of the continuity equation to denote the diminishing amount of hydrogen in the bed with time

$$\epsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_g u) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho_g v) = -\dot{m} \quad (1)$$

#### Volume-averaged mass balance equation for metal alloy

Porosity variation with absorption inside hydride bed is assumed to be negligible. Thus, to model the density of metal powder changes due to the absorption of hydrogen, a source term is added to the right-hand side of the governing equation, to denote the amount of hydrogen that is inflowing to the solid with time. Hence,

$$(1 - \epsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \dot{m} \quad (2)$$

#### Hydrogen gas density

The gas density  $\rho_g$  is deduced from the perfect gas law

$$\rho_g = \frac{PM_{\text{H}_2}}{R_g T} \quad (3)$$

where  $M_{\text{H}_2}$  and  $R_g$  denote the molecular mass of hydrogen and the universal gas constant respectively.

#### Volume-averaged momentum equations for the gas

Due to the presence of the solid matrix, a pressure drop will occur in flows through porous media (metal hydride powder bed in this case). Accordingly, to reveal this effect a supplementary sink term should be added to the momentum



equations in x and y directions. The above mentioned pressure drop depends on the properties of the porous medium and is described by including the Forchheimer modification term in x and y momentum equations which reduces to Darcy's law if the gas velocity and viscous boundary effect are low. Thus

- In the x-direction,

$$\rho_g \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) - \rho_g \left( u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) + S_{Dx} \quad (4)$$

- In the y-direction,

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

where  $S_{Dx} = -((\mu/K)u + \rho_g b |\vec{V}| u)$  and  $S_{Dy} = -((\mu/K)v + \rho_g b |\vec{V}| v)$  are the source terms instead of the additional pressure drop in the bed due to viscous effects and the increasingly important role played by fluid inertia. In these equations  $|\vec{V}|$  is the magnitude of the hydrogen flow velocity. Experimental measures implying the drainage of the gas through the columns of packed spheres, some sand and some pulverized coal led to the following correlation for  $b$  (Bejan and Kraus [21]):

$$b = \frac{1.75}{\sqrt{150K\epsilon^3}} \quad (6)$$

where  $K$  and  $\epsilon$  are the permeability and the porosity of the packed bed.

### Volume-averaged energy equation

The energy equation in the metal bed can be expressed in terms of a single temperature variation in the way of the conclusion that the gas and solid phases quickly reach thermal equilibrium for the LaNi<sub>5</sub> alloy in the reactor [22]. Since hydriding process inside the bed is an exothermic reaction, an amount of heat is generated; subsequently an additional sink term is added in the energy equation. Hence,

$$\begin{aligned} (\rho C_p)_e \frac{\partial T}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_e \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda_e \frac{\partial T}{\partial y} \right) - (\rho_g C_{pg} u) \frac{\partial T}{\partial x} - (\rho_g C_{pg} v) \frac{\partial T}{\partial y} \\ & - \dot{m} (\Delta H - T(C_{pg} - C_{ps})) \end{aligned} \quad (7)$$

with the effective volumetric heat capacity:

$$(\rho C_p)_e = \epsilon \rho_g C_{pg} + (1 - \epsilon) \rho_s C_{ps} \quad (8)$$

and the effective thermal conductivity is taken as:

$$\lambda_e = \epsilon \lambda_g + (1 - \epsilon) \lambda_s \quad (9)$$

### Reaction kinetics

The amount of hydrogen that is absorbed by the metal with time is directly related to the reaction rate of the hydriding process of the metal, the latter is expressed as [8]:

$$\dot{m} = -C_a \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) (\rho_{sat} - \rho_s) \quad (10)$$

where  $C_a$  is a material-dependent absorption rate constant,  $E_a$  is the activation energy,  $\rho_{sat}$  is the density of the solid phase at saturation and  $P_{eq}$  is the equilibrium pressure calculated using the van't Hoff relationship

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = A - \frac{B}{T} + \phi_{slp}(\xi - \xi_0) + \phi_{hys} \quad (11)$$

where  $\phi_{slp}$  is a factor which takes into account the slope of the plateau pressure in the PCT of hydriding/dehydriding LaNi<sub>5</sub> alloy, and  $\phi_{hys}$  accounts for hysteresis between the absorption and desorption processes, but since the present work concentrate only on absorption we will not take the hysteresis parameter into consideration.  $P_0$  is the reference pressure (1 atm),  $A$  and  $B$  are van't Hoff constants having the values of 12.95 and 3731.42, respectively [23].

### Initial and boundary conditions

Initially, the pressure, hydride density and temperature are assumed to be constant in the bed. In mathematical parlance, these conditions are written as:

$$\text{At } t = 0; \quad P(x, y, 0) = P_0, \quad T(x, y, 0) = T_0, \quad \rho_s(x, y, 0) = \rho_{s0}.$$

For.  $t > 0$ ;

- At the hydrogen inlet (the inner central tube):

$$P(x, y, t) = P_0, \quad T(x, y, t) = T_0, \quad (12)$$

- The lateral cooling wall (Fig. 2):

$$-\lambda_e \frac{\partial T}{\partial n}(x, y, t) = h(T - T_f) \quad (13)$$

where  $h$  is the heat transfer conductance between LaNi<sub>5</sub> hydride bed and the cooling fluid having the temperature  $T_f$  inside the peripheral jacket, taken from Ref. [24], and  $\vec{n}$  is the normal unit vector of the considered boundary.

- The embedded cooling tubes, which are supposed isothermal (Fig. 2):

$$T(x, y, t) = T_f, \quad (14)$$

- The other boundary conditions are assumed to have the symmetry condition type.

### Method of solution

The governing equations are solved with a fully implicit finite volume numerical scheme bundled in the commercial code FLUENT 14.5. The solution method consists of transforming the governing differential equations into a general algebraic form, after integrating those numerically over a finite volume-meshed computational domain (Versteeg and Malalasekera [25]). A transport equation in the general form may be written as

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V} \phi) = \vec{\nabla} \cdot (I \vec{\nabla} \phi) + S_c \quad (15)$$

where  $\phi$  denotes a generic transported variable quantity,  $I$  denotes the diffusion coefficient and  $S_c$  the source term, it is enabled by incorporating a user defined functions (UDFs) into FLUENT to consider the volumetric heat source term, and in the same way the equilibrium pressure and the rate of reaction equations also. This common form equation is solved using the pressure–velocity coupling algorithm named PISO [26] which is more stable and do not require any under-relaxation of the pressure correction, whilst the Second Order Upwind scheme is used in the purpose of interpolating momentum convective fluxes [25, 28]. Calculations were carried out on a Core2™ Duo PC, taking about 9 h per a typical case, using highly optimized compiled UDFs.

The volume-weighted average of some variable quantities defined by the following equation:

$$\bar{\phi} = \frac{\sum_i \sum_j \phi_{ij} V_{ij}}{\sum_i \sum_j V_{ij}} \quad (16)$$

provides a measure of the MH reactor performance, where  $\phi_{ij}$  is the variable quantity, confined in the control volume  $V_{ij}$  [27].

## Results and discussion

### Grid independency tests

After establishing the mathematical model and the relevant method of solution, a mesh independency tests were performed to examine the effect of the computational mesh on the average reacted fraction with time. The use of an automatic meshing software (from ANSYS) for the considered domain geometry and dimensions, has given us various mesh sizes (1055, 1462, 2141, 3846 cells) and types (quadrilateral or triangular), which were exploited in the independency test calculations (as it is listed in Table 2).

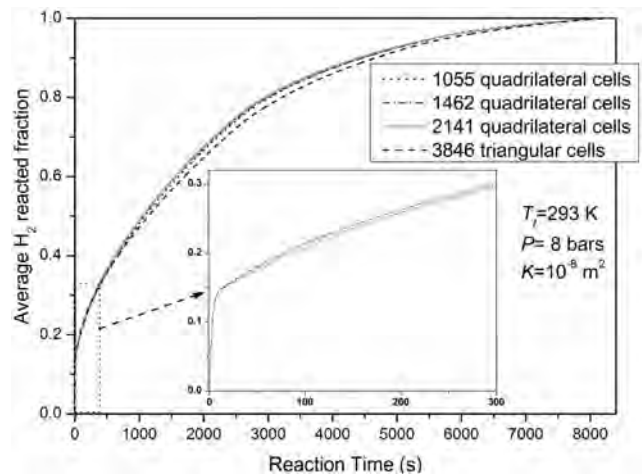
As illustrated in Fig. 3, a close accord is observed between several tested computational meshes. That's why the present simulations will henceforth be carried out using 2141 quadrilateral cells, granting us a moderate calculation time with ample precision.

### Validation of numerical results

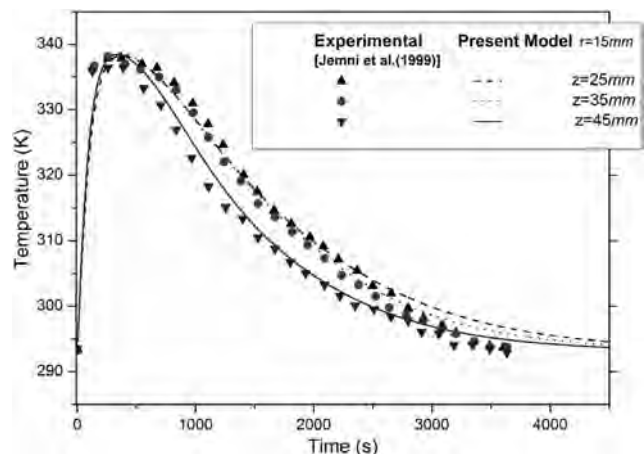
Firstly, before showing and discussing the obtained results, we have carried out some simulations for the validation of the considered model in comparison with the experimental data present in literature, especially those from the work of Jemni et al. [22], in which a cylindrical shaped LaNi<sub>5</sub>–H<sub>2</sub> reactor was investigated. Whereas to apply this adopted two-dimensional approach to the three-dimensional experiments, axial symmetry was assumed. Fig. 4 shows the temperature evolution in the metal bed in three different points within the reactor. The temperature of the cooling fluid and the inlet pressure are  $T_f = 20^\circ\text{C}$  and  $P = 8 \text{ bars}$  for the absorption case. The temperatures show a rushed rise in the metal bed at the beginning, because the hydrogen-metal reaction is exothermic then

**Table 2 – Sizes and attributes of different meshes used in the mesh independency tests.**

Mesh size	Mesh attributes	
	min. cell area (m <sup>2</sup> )	max. cell area (m <sup>2</sup> )
1055 quadrilateral cells, 2194 faces	1.3298e-06	5.4612e-05
1462 quadrilateral cells, 3025 faces	9.3136e-07	3.8219e-05
2141 quadrilateral cells, 4403 faces	4.3916e-07	2.6124e-05
3846 triangular cells, 5870 faces	1.1384e-06	1.3585e-05



**Fig. 3 – Mesh independency test on the transient behavior of the average H<sub>2</sub>-absorbed fraction.**



**Fig. 4 – Temperature evolution at three points within the cylindrical MH tank experimented by Jemni et al. [22] in the hydriding case with the cooling fluid temperature at  $20^\circ\text{C}$ .**

decrease gradually with the reaction kinetics decay. The simulation results are in good agreement with the experiments, conceding that the model can be used for further investigations of the transient thermal–fluid behavior in MH reactors.

### Effect of the tubes number

From Fig. 5-a we can conclude that the flow regime is laminar, having a maximum velocity magnitude of  $V_{max} = 2.984 \text{ mm/s}$  near the hydrogen gas inlet section. Although, the Darcy law is valid for flows where the order of magnitude of the pore Reynolds number given by:

$$Re_{pore} = \frac{\rho_g V d_p}{\epsilon \mu} \quad (17)$$

is much smaller than unity [21], where  $d_p$  is the effective average particle or fiber diameter. The simulations reported in the present paper reveal that the velocity magnitude can be of the order of  $10 \text{ mm/s}$  in some cases, when the hydriding process starts. Which corresponds to a local pore Reynolds number of order 1, this fact justifies the inclusion of the Forchheimer modification in the momentum source terms and thus we cannot restrict ourselves to only use the Darcy term.

Fig. 5-b illustrates the temperature field reigning inside the bed reactor after 40 min. The core region has the same

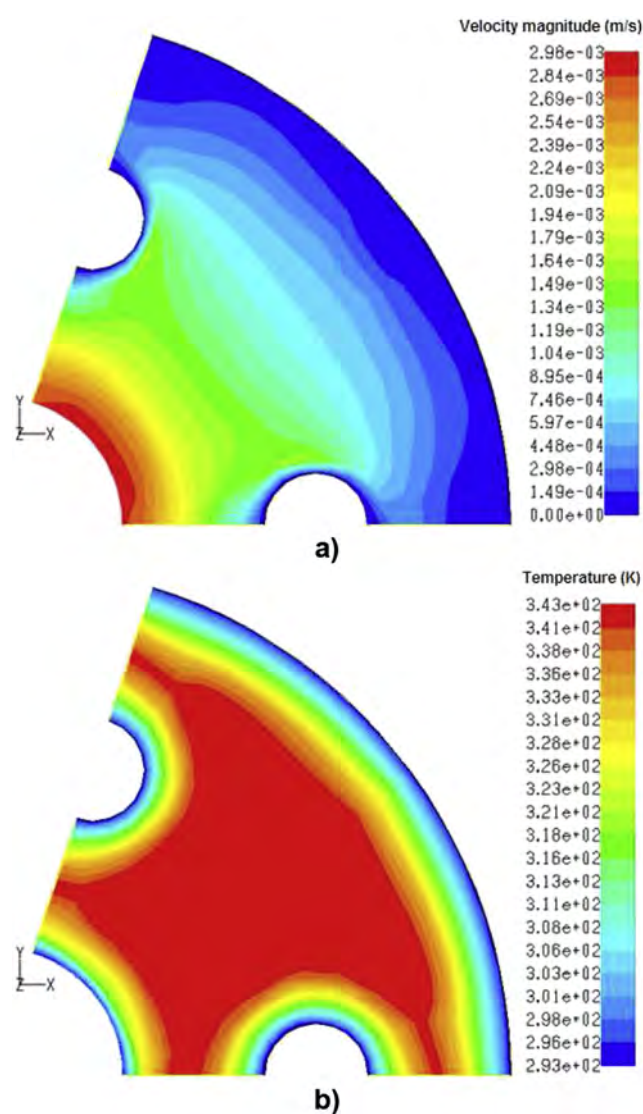


Fig. 5 – Contours of: a) Velocity magnitude and b) Temperature, inside the reactor at  $t = 40 \text{ min}$ .

maximum temperature, while the temperature is slightly lower near the cooled lateral boundary wall, the cooling tube walls and the inlet section.

Also, the temperature profiles presented in Fig. 6 along the median line of the computational domain (line at mid-distance between two adjacent cooling tubes) proves that the maximum value of the temperature reigns for long times in the bulk core region of the bed.

It can be seen from Fig. 7 that the hydrogen concentration profiles (or the reacted fraction  $\xi$ ) rise to their maximum values (100%) at the cold ends in the first few minutes, while the absorbed fraction at the core region is still low, and the reason for this can be attributed to the cooling that is taking place at the peripheral zone and near the cooling-tube sides, which reduces the bed temperature and equilibrium pressure in these regions, which is favorable for both hydrogen transfer and hydrogen sorption. Similar results are also obtained in the numerical results of Phate et al. [5] but in cylindrical metal hydride beds.

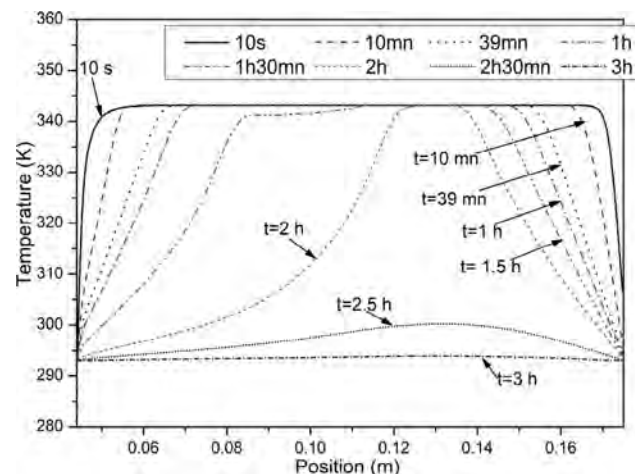


Fig. 6 – Temperature profiles along the median line in the bed at selected times.

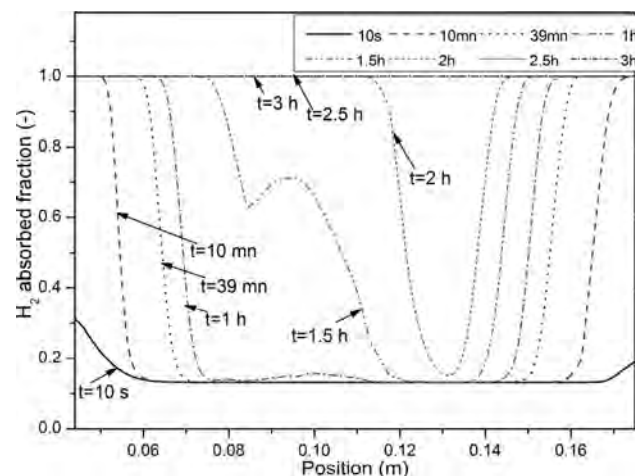


Fig. 7 – Reacted fraction profiles along the median line in the bed at selected times.



We note the wavelike aspect of the reaction fraction clearly evident in the profile curves of the bed, and this wave behavior present for both the absorbed fraction  $\xi$  and the reaction rate  $\dot{m}$  can be explained by the fact that the absorption take place near the cooled walls and if the latter become saturated the hydrogen gas flows towards the core region where exist more empty sites (not saturated) in the porous bed showing therefore a numerical wave traveling towards the hotter regions.

In the light of the above, the cooling (removing chemical reaction heat) of the hydride bed is essential in the aim of speeding up the hydriding process (the absorption), hence minimizing the time of the operation of charging the hydrogen gas in the metal hydride reactor.

Now we will investigate the effect of using a number of embedded cooling tubes to remove the heat released during the hydriding reaction from this studied reactor unit. We note that the inlet pressure and cooling fluid temperature are 8 bars and 20 °C, respectively in all what will follow.

It is observed from Figs. 8 and 9 that the averaged reactor bed temperature reaches the cooling fluid temperature ( $T_f = 20^\circ\text{C}$ ) in less time as well as the configuration uses more additional cooling tubes in the MH reactor.

Similarly, the hydrogen absorption capacity of the hydride bed attains its expected limit value (which is 1.420% for the considered  $\text{LaNi}_5$  alloy) more rapidly in the case of using a configuration of six tubes in the ADR unit disc. Also, it is obvious from the reaction kinetics Eq. (11) that lower bed temperature and accordingly lower equilibrium pressure are favorable conditions for hydrogen absorption. The reduction in hydriding ( $\text{H}_2$  absorption) time in a reactor configuration having 6 cooling tubes is about 60% compared to a disc reactor equipped with 4 cooling tubes, and 50% of that using 5 tubes. But the addition of more cooling tubes attenuates the entire MH amount to be hydrided, since the annular disc dimensions remain constant for this type of reactors; therefore an optimization study could be carried out to emphasize the optimal number of cooling tubes to use in this ADR design, in the endeavor of accommodating the heat transfer of the hydriding process.

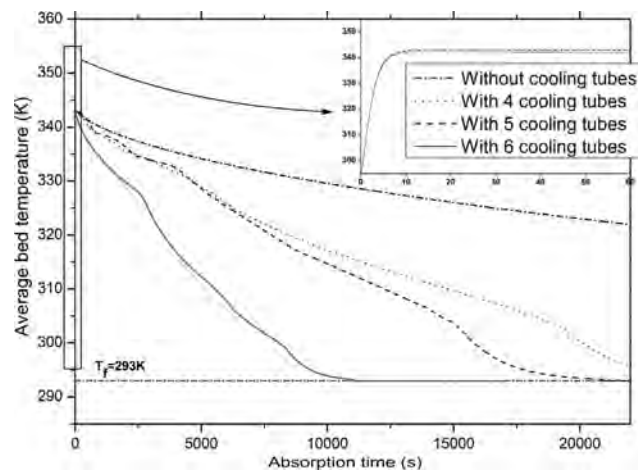


Fig. 8 – Average bed temperature evolution within several reactor configurations.

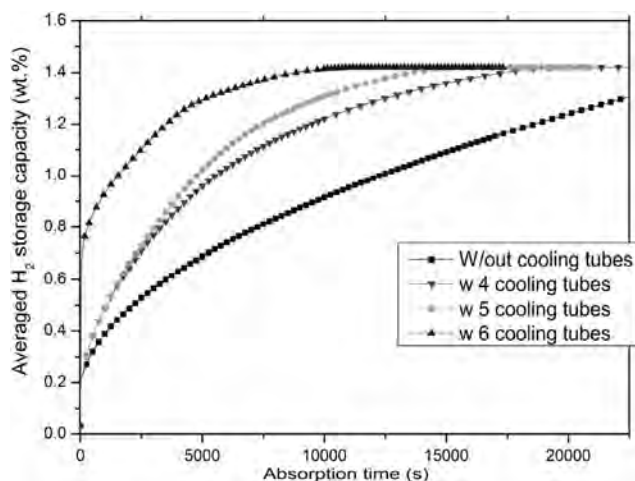


Fig. 9 – Averaged hydrogen storage capacity for the different studied reactor configurations ( $\text{wt.}\%_{\text{max}} = 1.42$ ).

#### Effect of the tube radius

Obviously from Fig. 10 we can see that the increase in cooling tube dimension (radius) engenders a decrease in the time required to cool the hydride bed until 20 °C, thus the hydriding time will decrease for that reason, then this detail is evidently shown in Fig. 11 where the time desired by a mean (average)  $\text{LaNi}_5$  fraction to be completely hydrided is reduced conspicuously by way of increasing the cooling tubes radius.

Nevertheless, this study concentrates on a configuration which depends strictly on the mass of the considered metal alloy (and other given conditions), we can notice easily that the maximum storage capacity of a unit (a disc) of this ADR required around 1 h (in average) for the configuration with six cooling tubes having a radius of a quarter of the unit disc radius ( $R$ ), what would be reliable in a number of industrial applications.

In Fig. 12, the temperature levels shown on the different portions of an ADR unit disc with 6 cooling tubes, but having

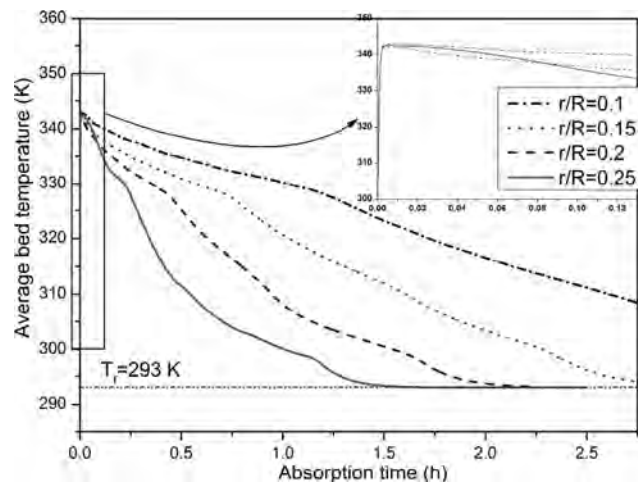
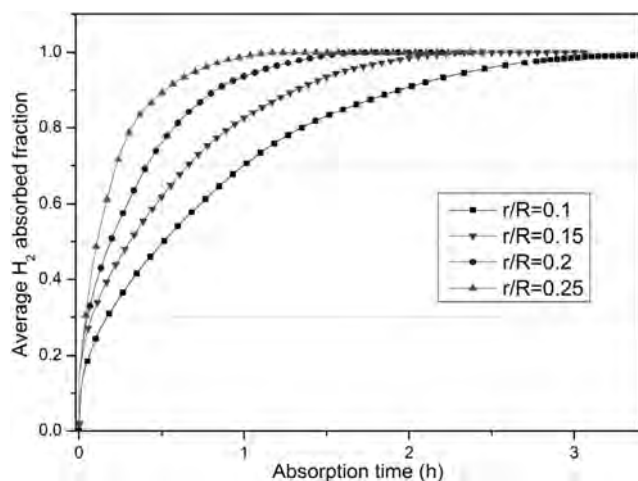


Fig. 10 – Average bed temperature evolution for different MH reactor tubes dimensions.



**Fig. 11 – Averaged hydrogen absorption fraction  $\xi$  within MH reactors of different tubes dimensions.**

different radii ( $r/R = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ ) plotted after 1 h from the hydriding reaction start. We can distinguish visibly the diminution of the core region where reigns the maximum temperature, standing for long time periods as we have aforesaid in this work.

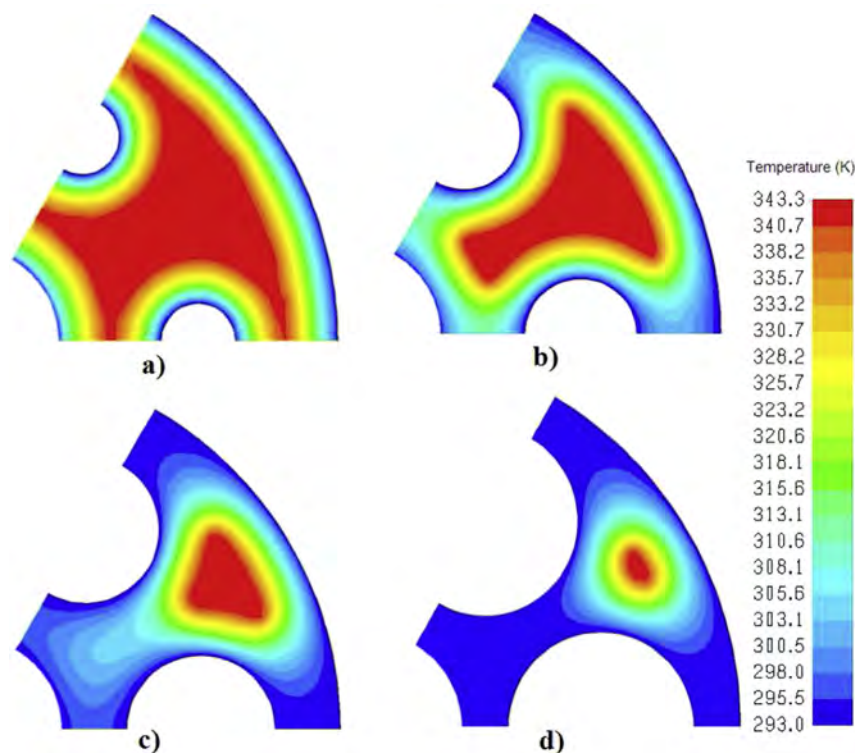
This diminution in the area of the core region is owed essentially to the increase of the total cooled surface yielded from the increase of the cooling tube radius. The core region keeps its temperature gradient in the normal directions of the

cooled surfaces the same, but shrinks to narrower areas in accord to the tube radius augmentation. Hence, we can discern the fact that the almost  $H_2$  absorbed fraction will be achieved in shorter time by using a larger tube radii within the considered configuration of the MH reactor.

All the same we mention for a second time, that the increase of the radius of cooling tubes also reduces the overall alloy quantity used in reaction, hence an optimization analysis should be carried out to determine the optimal radius of cooling tubes to use in the investigated ADR design, in the aim of maximizing the cooling surface area, and consequently enhancing the hydriding heat and mass transfer. Possibly, an optimization approach based on variational calculus can lead to an efficient design of this MH reactor type.

## Conclusion

In this study, hydrogen absorption in metal hydride bed is numerically investigated in an annulus-disc reactor unit. A two-dimensional mathematical model to describe the transient coupled heat and mass transfer in the hydride bed during the absorption process of hydrogen has been adopted. The calculations were performed using the commercial software FLUENT, whilst taking into account the PCT's plateau slope factor of the hydriding alloy (kinetics), and the additional pressure drop in the bed caused by fluid inertia (momentum). The simulations revealed that the local pore Reynolds number can achieve or exceed the unity in some cases, what obliges us to consider the Forchheimer modification in the



**Fig. 12 – Temperature distribution at  $t = 1$  h for different radii; a)  $r/R = 0.1$ , b)  $r/R = 0.15$ , c)  $r/R = 0.2$ , and d)  $r/R = 0.25$  of the 6 cooling tubes ADR unit.**

momentum source terms to precisely predict the fluid flow and heat transfer by the present mathematical model.

The numerical results showed good accordance with the experimental data reported in the literature. By investigating the effects of the number and dimension of cooling tubes respectively on hydriding time and mass transfer, this study also revealed that the additions of more cooling tubes and/or increasing their radii enhance significantly the heat and mass transfer, and reduce the hydrogen absorption time by about 60% in an ADR configuration having 6 cooling tubes compared to a reactor equipped with 4 cooling tubes, and 50% of that using 5 tubes. Nevertheless, an optimization approach should be conceded in the aim to efficiently design this metal-hydrogen reactor type.

## REFERENCES

- [1] Heung LK. Using metal hydride to store hydrogen. 2003. DOE report, WSRC-MS-2003-00172.
- [2] Isselhorst A. Heat and mass transfer in coupled hydride reaction beds. *J Alloys Compd* 1995;231:871–9.
- [3] Aldas K, Mat MD, Kaplan Y. A three-dimensional mathematical model for hydrogen absorption in a metal hydride bed. *Int J Hydrog Energy* 2002;27:1049–56.
- [4] Marty P, Fourmigue JF, De Rango P, Fruchart D, Charbonnier J. Numerical simulation of heat and mass transfer during the absorption of hydrogen in a magnesium hydride. *Energy Convers Manag* 2006;47:3632–43.
- [5] Phate AK, Maiya P, Murthy S. Simulation of transient heat and mass transfer during hydrogen sorption in cylindrical metal hydride beds. *Int J Hydrog Energy* 2007;32:1969–81.
- [6] Gopal R, Murthy S. Prediction of heat and mass transfer in annular cylindrical metal hydride beds. *Int J Hydrog Energy* 1992;17:795–805.
- [7] Choi H, Mills AF. Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications. *Int. J. Heat Mass Transf* 1990;33:1281–2128.
- [8] Jemni A, Ben Nasrallah S. Study of two dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor. *Int J Hydrog Energy* 1995;20:43–52.
- [9] El-Osery IA, El-Osairy MA, Metwally AM, Keshk MM, El-Gammal M. Dynamic simulation of the convective model for metal hydride hydrogen storage beds. *Energy Sources* 1993;15:523–30.
- [10] Demircan A, Demiralp M, Kaplan Y, Mat MD, Veziroglu TN. Experimental and theoretical analysis of H<sub>2</sub> absorption in LaNi<sub>5</sub>-H<sub>2</sub> reactors. *Int J Hydrog Energy* 2005;30:1437–46.
- [11] Kikkinides E, Georiadis M, Stubos A. On the optimization of hydrogen storage in metal hydride beds. *Int J Hydrog Energy* 2006;31:737–51.
- [12] Dogan A, Kaplan Y, Veziroglu TN. Numerical investigation of heat and mass transfer in a metal hydride bed. *App. Math. Comput* 2004;150:169–80.
- [13] MacDonald B, Rowe A. Impacts of external heat transfer enhancements on metal hydride storage tanks. *Int J Hydrog Energy* 2006;31:1721–31.
- [14] Broom DP. Hydrogen storage materials: the characterization of their storage properties. London: Springer-Verlag; 2011.
- [15] Visaria M, Mudawar I. Experimental investigation and theoretical modeling of dehydriding process in high-pressure metal hydride hydrogen storage systems. *Int J Hydrog Energy* 2012;37:5735–49.
- [16] Mohan G, Maiya P, Murthy S. Performance simulation of metal hydride hydrogen storage device with embedded filters and heat exchanger tubes. *Int J Hydrog Energy* 2007;32:4978–87.
- [17] Krokos CA, Nikolic D, Kikkinides ES, Georgiadis MC, Stubos AK. Modelling and optimization of multi-tubular metal hydride beds for efficient hydrogen storage. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:9128–40.
- [18] Freni A, Cipiti F, Cacciola G. Finite element-based simulation of a metal hydride-based hydrogen storage tank. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:8574–82.
- [19] Anbarasu S, Muthukumar P, Mishra SC. Tests on LrnNi<sub>4.91</sub>Sn<sub>0.15</sub> based solid state hydrogen storage device with embedded cooling tubes- Part A: absorption process. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:3342–51.
- [20] Yang F, Meng X, Deng J, Wang Y, Zhang Z. Identifying heat and mass transfer characteristics of metal hydride reactor during adsorption- parameter analysis and numerical study. *Int J Hydrog Energy* 2008;33:1014–22.
- [21] Bejan A, Kraus AD. Heat transfer handbook. John Wiley & Sons, Inc; 2003.
- [22] Jemni A, Ben Nasrallah S, Lamloumi J. Experimental and theoretical study of a metal–hydrogen reactor. *Int J Hydrog Energy* 1999;24:631–44.
- [23] G. Sandrock and G. Thomas, IEA/DOE/SNL Hydride Databases, [Online available] <http://hydpark.ca.sandia.gov>.
- [24] Ben Nasrallah S, Jemni A. Heat and mass transfer models in metal–hydrogen reactor. *Int J Hydrog Energy* 1997;22:67–76.
- [25] Versteeg HK, Malalasekera W. An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method. 2nd ed. Pearson Education Ltd; 2007.
- [26] Issa RI. Solution of the implicitly discretised fluid flow equations by operator-splitting. *J Comput Phys* 1986;62:40–65.
- [27] ANSYS FLUENT user's guide. ANSYS Inc; 2009.

## Résumé

L'objet du présent travail est d'étudier numériquement le comportement dynamique du transfert de chaleur et de masse dans un réacteur d'hydrure de métal du type ADR, destiné au stockage solide d'hydrogène. Un modèle mathématique de géométrie bidimensionnelle simple réunissant les équations gouvernant le phénomène de stockage et déstockage d'hydrogène a été envisagé, dans lequel les équations de Navier-Stokes ont été augmentées du terme de source comportant la modification de Forchheimer, afin d'adéquatement décrire l'écoulement de fluide dans le lit absorbant considéré comme milieu poreux. Les équations de continuité, de quantité de mouvement et d'énergie ont été résolues par la méthode des volumes finis, en accommodant le code commercial ANSYS FLUENT via des fonctions définies par l'utilisateur (UDF), pour résoudre numériquement les équations de transports gouvernant les processus de sorption étudiés.

Le modèle numérique a été confronté à des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature pour le cas d'une géométrie régulière simple. Un bon accord a été trouvé entre les résultats actuels de calcul et les données expérimentales.

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

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

## Abstract

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

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

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

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



الغرض من هذا العمل هو الدراسة العددية للسلوك الديناميكي لانتقال الحرارة و المادة في مفاعل حلقي لهيدريد المعدن المستعمل في اجراء التخزين الصلب للهيدروجين. نموذج رياضي ثنائي الابعاد ذو هندسة بسيطة مكون من المعادلات التي تحكم ظاهرة تخزين الهيدروجين المدروسة، والتي استخدمت فيها معادلات Navier-Stokes مضافا اليها حد تصحيح Forchheimer لتصف بدقة تدفق السوائل في الوسط المسامي. تم حل معادلات الاستمرارية و كمية الحركة والطاقة باستخدام طريقة الحجوم المنتهية، وذلك باستعمال برنامج ANSYS FLUENT من خلال انشاء و تضمين دوال المستخدم (UDF) للحلول العددية. و تمت مقارنة نتائج النموذج العددي مع النتائج التجريبية التي اعلنت في الابحاث لهندسة عادية بسيطة. وقد تم الحصول على توافق جيد بين النتائج العددية الحالية و البيانات التجريبية. وقد اظهرت المحاكاة العددية ان انخفاض الضغط في مفاعل الهيدريد الناجم عن عطالة المائع يمكن ان يكون معتبرا في هذا النوع من السريانات، و علاوة عن ذلك فان زمن امتصاص الهيدروجين يعتمد على التصميم و الهندسة الفعالة لأبعاد المفاعل الحراري. بالإضافة الى ذلك فان الناقلية الحرارية هي عامل رئيسي في التصميم الفعال لمفاعلات الهيدريد.

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