



Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd
Faculté de Technologie
Département de Génie Mécanique



Thèse

Présentée pour l'obtention du :
Diplôme de Doctorat troisième cycle (L.M.D)
Option : Ingénierie de l'énergie

Sous le Thème :

**Etude du Stockage et du Déstockage d'Hydrogène dans un
Réservoir d'Hydrures à Triple Tube Concentrique**

Présentée par :

Atef CHIBANI

Devant le jury composé de :

M. BENMOUSSA Hocine	Prof.	Université de Batna 2	Président
M. BOUGRIOU Cherif	Prof.	Université de Batna 2	Rapporteur
M. MEBARKI Ghazali	MCA	Université de Batna 2	Examineur
M. BENMACHICHE A. Hakim	MCA	Université de Biskra	Examineur

Novembre 2018

REMERCIEMENTS

Je me dois de remercier Allah le tout puissant pour toute la volonté et

le courage qu'il m'a donné pour l'achèvement de ce travail.

Je tiens à remercier mon Directeur de thèse, **BOUGRIOU Cherif**, professeur à l'université de Batna 2, d'avoir dirigé ce travail me faisant ainsi bénéficiaire de son savoir et de son expérience.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **BENMOUSSA Hocine**, professeur à l'université de Batna 2 pour m'avoir fait l'honneur et le plaisir de présider mon jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Monsieur **MEBARKI Ghazali**, Maître de Conférences « A » à l'université de Batna 2, Monsieur **BENMACHICHE A. Hakim**, Maître de Conférences « A » à l'université de Université de Biskra.

Je remercie également Monsieur **Slimane MEROUANI**, Maître de Conférences « A » au département de Génie Chimique de l'Université de Constantine 1, Monsieur **Ali BOUKHARI**, Maître de Conférences « B » à l'Université de El-Oued.



Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma mère ;

Mon père ;

Tous mes amis et collègues ;

Tous ceux qui me sont chers.

Atef

REMERCIEMENT

DEDICACE

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	I
LISTE DES FIGURES	III
LISTE DES TABLEAUX	VI
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Généralité sur le stockage de l'hydrogène	
I.1 Introduction	3
I.2 Principales formes de stockage	4
I.2.1 Stockage cryogénique	4
I.2.2 Stockage solide	6
I.2.3 Microsphères de verre	7
I.2.4 Stocker l'hydrogène dans l'hydruure de magnésium	9
CHAPITRE II : Revue bibliographique	
II.1 Revue bibliographique	15
CHAPITRE III : Formulation mathématique et modélisation numérique	
III.1 Introduction	42
III.2 Modèle mathématique	42
III.3 Forme générale des équations	44
III.3.1 Equation de bilan de masse	45
III.3.2 Equation de bilan de la quantité de mouvement	46
III.3.3 Equation de bilan d'énergie	47
III.3.4 Modélisation des cinétiques de réaction	48
III.3.4.1 Pour l'absorption	48
III.3.4.2 Pour la désorption	48
III.3.4.3 Densité d'hydruure métallique sans dilatation volumique	49
III.3.4.3.1 Pour l'absorption	49

III.3.4.3.2 Pour la désorption	49
III.3.4.4 Viscosité dynamique de l'hydrogène gazeux	50
III.3.4.5 Pression d'équilibre	50
III.4 Conditions initiales et aux limites	50
III.5 Modélisation numérique	52
III.6 Effet du maillage	53
CHAPITRE IV : Résultats et Discussions	
IV.1 Introduction	55
IV.1.1 Validation des résultats numériques	55
IV.1.2 Mesure de la température (cas de désorption)	56
IV.1.3 Mesure de la température (cas d'absorption)	56
IV.1.4 Comparaison des résultats	58
IV.1.4.1 Température moyenne	58
IV.1.4.2 Concentration moyenne	60
IV.2 Etude paramétrique	64
IV.2.1 Influence de la température	64
IV.2.2 Influence du débit volumique d'hydrogène	65
IV.2.3 Influence de la vitesse du gaz	66
IV.2.4 Influence du débit massique d'hydrogène	67
IV.2.5 Influence du coefficient d'échange en paroi	68
IV.2.6 Influence de la conductivité thermique de la poudre	69
IV.2.7 Influence de la température en 3D	72
IV.3 Conclusion	74
CONCLUSION GENERALE	75
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	77
ANNEXE : PUBLICATION INTERNATIONALE	81

NOMENCLATURE

C_P	Chaleur spécifique,	(J/kg.K)
D_P	Diamètre moyen des grains de poudre (ou des porosités),	(m)
C	Coefficient de cinétique,	(s ⁻¹)
E	Energie d'activation,	(J/mol)
P	Pression d'hydrogène,	(Pa)
P_{éq}	Pression d'équilibre entre les phases LaNi ₅ et LaNi ₅ H ₆ ,	(Pa)
P_{in}	Pression d'alimentation du réservoir,	(Pa)
P°	Pression de référence = 101.325	(kPa)
R	Constante universelle des gaz = 8.314,	(J/mol.K)
T	Température,	(K)
T°	Température de référence = 298	(K)
t	Temps caractéristique de chargement/déchargement du réservoir,(s)	
V	Vitesse macroscopique du gaz,	(m/s)
wt	Pourcentage massique maximum d'hydrogène dans le matériau,(%)	

Symboles grecs


α	Perméabilité	(m ²)
λ	Conductivité thermique,	(W/m.K)
ΔH	Enthalpie de formation d'hydrure,	(J/mol)
ε	Porosité	
ΔS	Entropie de formation,	(J/mol.K)
χ	Concentration	

ρ	Masse volumique,	(kg/m ³)
μ	Viscosité dynamique,	(kg/m.s)
ϕ_{hys}	Facteur d'hystérésis	
ϕ_{slp}	Facteur d'inclinaison	
$\bar{\tau}$	Tenseur des contraintes,	(Pa)
\vec{F}	Forces extérieures dues au milieu poreux,	(N.m ⁻³)
\vec{v}	Vitesse moyenne du fluide dans les pores,	(m.s ⁻¹)

Indices et exposants

a	Absorption
d	Désorption
0	Initial
eff	Effectif
eq	Equilibre
f	Fluide
g	Gaz
s	Solide
m	Masse

 Nombre de Reynolds $Re = (\rho V D_H) / \mu$

 Nombre de Prandtl $Pr = (\mu c_p) / \lambda$

 Nombre de Nusselt $Nu = (h D_H) / \lambda$

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Croissance énergétique mondiale.	3
Figure 1.2 : Moteur à combustion interne BMW et stockage cryogénique.	6
Figure 1.3 : Solution hybride développée par Toyota.	7
Figure 1.4 : Stockage de l'hydrogène dans la microsphère.	9
Figure 1.5 : Hydrure de magnésium en poudre.	9
Figure 1.6 : Capacité de stockage massique et volumique des différents moyens de stockage.	11
Figure 1.7 : Diagramme PCT idéal pour un mono-hydrure.	13
Figure 1.8 : Stockage de l'hydrogène dans un hydrure.	14
Figure 2.1 : Vue schématique en coupe de l'unité ADR .	15
Figure 2.2 : Coupe en 3D du réservoir.	16
Figure 2.3 : Géométrie du réservoir en 3D basée sur un modèle de réservoir expérimental.	17
Figure 2.4 : Schéma du réservoir en 3D.	18
Figure 2.5 : Géométrie et longueurs caractéristiques de diffusion de la chaleur et du gaz.	19
Figure 2.6 : Géométrie du système.	20
Figure 2.7 : Schéma original du système de stockage.	20
Figure 2.8 : Schéma synoptique de l'installation.	21
Figure 2.9 : Réacteur d'essai à hydrure métallique pour l'hydrogénation des métaux.	22
Figure 2.10 : Réacteur en acier inoxydable 316 L utilisé pour étudier l'adsorption de l'hydrogène en utilisant Mg-H ₂ et LiNH ₂ .	24
Figure 2.11 : Représentation schématique de différentes dimensions (0D, 1D, 2D et 3D) de nanomatériaux.	26
Figure 2.12 : Schéma synthétique des complexes PTF-M (Cr, Mg).	27
Figure 2.13 : Comparaison de différentes stratégies de stockage d'hydrogène et de leurs conditions de fonctionnement.	29
Figure 2.14 : Disposition du contrôle de température du cylindre MH.	30
Figure 2.15 : LABDER Système à hydrogène.	31
Figure 2.17 : Optimisation du placement des cerceaux à l'ouverture du réservoir d'hydrogène.	32
Figure 2.17 : Centrale de stockage à énergie hybride.	33
Figure 2.18 : Diagramme illustrant les diverses méthodes de stockage d'hydrogène.	33
Figure 2.19 : Stratégies typiques pour améliorer la thermodynamique, la cinétique et le coût de fabrication des nanomatériaux de Mg (MgH ₂) pour le stockage de l'hydrogène.	34

Figure 2.20 : Schéma du système combiné.	37
Figure 2.21 : Configuration expérimentale.	38
Figure 2.22 : Système hybride.	39
Figure 2.23 : Architectures de couplage de base pour HESS.	40
Figure 3.1 : Schéma du réservoir en 2D.	43
Figure 3.2 : Géométrie 2D axisymétrique utilisée lors des simulations.	43
Figure 3.3 : Conditions initiales et aux limites dans le réservoir.	51
Figure 3.4 : Algorithme de résolution du système d'équations par Fluent.	53
Figure 3.5 : Influence du maillage sur le comportement transitoire de la température moyenne cas la désorption.	54
Figure 4.1 : Températures moyennes du lit en fonction du temps lors de la désorption.	55
Figure 4.2 : Déchargement à une température initiale de 322 K, une pression d'alimentation de 8 bars et chauffé par l'eau.	56
Figure 4.3 : Chargement à une température initiale de 293,15 K et une pression d'alimentation de 3,5 MPa avec refroidissement par l'eau.	57
Figure 4.4 : Températures moyennes d'hydruration des trois cas simulés à $\Delta t=10$ ms.	58
Figure 4.5 : Températures moyennes d'hydrure métallique ($\text{LaNi}_5\text{-H}_2$) pour $\Delta t = 60$ ms.	59
Figure 4.6 : Températures moyennes d'hydrure métallique ($\text{LaNi}_5\text{-H}_2$) dans le cas de désorption à $\Delta t = 10$ ms.	60
Figure 4.7 : Evolution des concentrations moyennes d'hydrogène absorbé durant la phase d'hydruration réalisé à ($P = 3,5$ MPa, $\Delta t = 10$ ms).	61
Figure 4.8 : Profils des concentrations d'hydrogène dans l'échangeur de chaleur de trois cas étudiés durant la phase d'hydruration aux instants : a) 589,98 s, b) 304,02 s et c)210,00 s. avec ($\Delta t = 10$ ms, $P = 3,5$ MPa et $T_f=293,15$ K).	62
Figure 4.9 : Distributions des températures dans l'échangeur de chaleur pour les trois cas étudiés durant la phase d'hydruration aux instants : a) 589,98 s, b) 304,02 s et c)210,00 s. avec ($\Delta t = 10$ ms, $P = 3,5$ MPa et $T_f=293,15$ K).	63
Figure 4.10 : Distribution de nombre de Reynolds ($P = 3,5$ MPa, $T_f=293,15$ K et $D_{e1}=30$ mm).	63
Figure 4.11 : Profils temporels de températures à différentes longueurs (x) pour l'absorption (a) et la désorption (b).	65
Figure 4.12 : Influence du débit volumique de L'absorption(a) et de la désorption (b) sur le chargement.	66
Figure 4.13 : Evolution spatiale et temporelle de vitesse sur l'axe médian du réservoir pour les trois réacteurs lors de l'absorption (a) et de la désorption (b).	67

Figure 4.14 : Influence du débit massique de l'absorption (a) et de la désorption (b) sur le chargement simulé.	68
Figure 4.15 : Température moyenne obtenues numériquement avec différents Coefficients d'échanges en paroi lors de l'absorption (b) et de la désorption (a).	69
Figure 4.16 : Températures moyennes obtenues numériquement avec différentes Conductivités thermiques lors de l'absorption (a) et de la désorption (b).	70
Figure 4.17 : Contours de la température dans le plan (xy) à 150 s.	71
Figure 4.18 : Contours de la vitesse dans le plan (xy) à 150 s.	72
Figure 4.19.a : Evolution de la température moyenne du lit dans le réacteur pour le cas 3.	72
Figure 4.19.b : (a, b) Distribution tridimensionnelle de la température dans le réacteur à 400 s, 1702 s et (c) la concentration d'hydrogène dans le domaine MH à 202s.	74

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Pouvoir calorifique de différents combustibles.	4
Tableau 1.2 : Température d'utilisation et capacité de stockage des hydrures métalliques.	11
Tableau 3.1 : Différentes géométries étudiées de l'échangeur de chaleur.	44
Tableau 3.2 : Propriétés thermo-physiques des hydrures de métal et d'hydrogène adoptés dans les simulations.	51

INTRODUCTION GENERALE

Diverses sources renouvelables peuvent être exploitées pour obtenir des produits amicaux et durables de l'environnement. Beaucoup d'énergies renouvelables sont maintenant utilisées malgré la prédominance des énergies fossiles. Pour améliorer le potentiel commercial des énergies renouvelables, elles sont parfois incorporées dans des systèmes énergétiques. De tels systèmes produisent habituellement trois sortes traditionnelles (électricité, refroidissement et chauffage) et peuvent être élargi pour inclure l'hydrogène, l'eau douce, les produits séchés, etc. Une source renouvelable communément considérée est l'énergie solaire. L'utilisation de l'énergie solaire thermique varie avec l'application, la quantité de chaleur à récolter, et la température désirée à atteindre. Un inconvénient de l'énergie solaire est sa nature intermittente. Un moyen de remédier à cet inconvénient est de stocker l'énergie thermique soit comme chaleur sensible ou chaleur latente (par exemple, en utilisant des sels fondus comme des matériaux à changement de phase) ou par le stockage thermochimique (c'est-à-dire en utilisant une substance qui peut être reconvertie en énergie utile lorsque nécessaire). Le stockage de l'hydrogène est un exemple de ce dernier. Divers systèmes énergétiques intégrés ont été décrits et analysés thermodynamiquement. L'utilisation de l'hydrogène comme combustible dans de nombreuses applications pratiques est limitée en raison des problèmes liés au stockage et au transport. Récemment, les systèmes de stockage d'hydrogène à base d'hydrure métallique ont retenu attention par rapport aux méthodes conventionnelles en raison de leur haute volumétrie de capacité de stockage, utilisation d'intrants thermiques de qualité inférieure, compact dans la construction, absence de pièces mobiles et de haute sécurité. En outre, il fournit également de l'hydrogène pur indépendamment de l'entrée de l'hydrogène. Les performances (définies comme les taux d'absorption et désorption) d'un tel système dépendent de la vitesse à laquelle la

quantité de chaleur est fournie ou retirée du lit d'hydrure métallique. Le transfert de chaleur et de masse dans un lit d'hydrure métallique est un phénomène complexe où tous les modes de transfert de chaleur sont rencontrés.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur deux types de matériaux qui ont été synthétisés et caractérisés. Les différences structurales et thermodynamiques et la cinétique de réaction pour les deux cas absorption et désorption. Un réservoir instrumenté de stockage et de déstockage d'hydrogène. Enfin, une simulation du comportement du système de stockage et déstockage en trois réacteurs a été mise en place et les résultats numériques obtenus ont été comparés aux résultats expérimentaux.

Ce travail a été élaboré en quatre chapitres. Nous avons entamé la thèse par des rappels et généralités sur le stockage de l'hydrogène dans le premier chapitre. Ensuite, nous avons cité plusieurs travaux numériques et expérimentaux de la littérature dans le deuxième chapitre. Un dispositif étudié pour les effets thermiques lors de stockage et déstockage sera présenté dans le troisième chapitre. Le quatrième chapitre sera consacré sur l'étude numérique où nous avons montré les résultats et discussions, à la fin une conclusion générale sera présentée pour récapituler le travail.

Chapitre I

Généralités sur le stockage de l'hydrogène

I.1 Introduction

Dans les années à venir l'augmentation de la population mondiale et l'accroissement du revenu moyen par habitant devraient entraîner une hausse de la demande en énergie primaire de plus de 50 %, une prévision qui reste entachée d'incertitudes tant il est difficile d'évaluer avec précision l'évolution des populations, des économies, des modes de vie, des technologies, voire des évolutions géopolitiques, (voir figure 1.1).

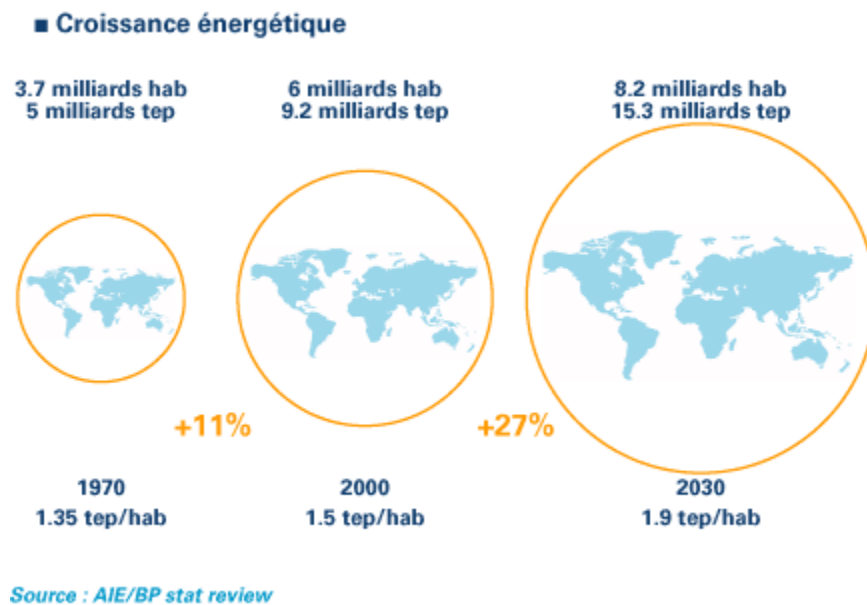


Figure 1.1 : Croissance énergétique mondiale [1].

L'augmentation de la part des énergies renouvelables intermittentes (photovoltaïque et éolien) dans la production d'électricité rend la gestion des réseaux électriques particulièrement complexe.

Dans ce contexte, l'hydrogène, gaz trois fois plus énergétique que le pétrole à masse donnée, pourrait constituer un nouveau vecteur d'énergie par la conversion de l'électricité en hydrogène au moyen d'un électrolyseur puis sa restitution à la demande au moyen d'une pile à combustible (PAC) ou d'une turbine à gaz.

Les PAC fonctionnent sur le principe inverse de l'électrolyse : l'oxydation du combustible (hydrogène) produit de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. Il s'agit donc d'un mode de production très propre, qui pourrait être utilisé en site isolé, comme poste de secours ou pour une meilleure gestion du réseau électrique.

L'hydrogène constitue un vecteur énergétique prometteur dans le contexte environnemental actuel. Doté d'un pouvoir calorifique trois fois supérieur à celui des hydrocarbures (Tableau 1.1), l'hydrogène offre également la possibilité d'être stocké à grande échelle. Le stockage de l'hydrogène permettra notamment de pallier au problème de l'intermittence des énergies renouvelables et de faire face aux fluctuations de production et de consommation sur le réseau électrique .

Tableau 1.1 : Pouvoir calorifique de différents combustibles [2].

Combustible	Pouvoir calorifique supérieur
Hydrogène	141.8
Méthane	55.5
Gaz naturel	54.0
Diesel	44.8

I.2 Principales formes de stockage

I.2.1 Stockage cryogénique

L'hydrogène liquide est stocké dans des réservoirs cryogéniques à 21,2 K à pression ambiante. En raison de la basse température critique de l'hydrogène (33 K), la forme liquide peut seulement être stockée dans les systèmes ouverts car il n'y a aucune phase liquide existant au-dessus de la température critique. La pression dans un système de stockage fermé à température ambiante (RT) pourrait augmenter à ~ 104 bars. Le cycle de liquéfaction le plus simple est le cycle de Joule-

Thompson (cycle de Linde). Le gaz est d'abord comprimé, puis refroidi dans un échangeur de chaleur avant de passer à travers un clapet d'étranglement où il subit une expansion isenthalpique Joule-Thomson produisant un peu de liquide. Le gaz refroidi est séparé du liquide et renvoyé au compresseur via l'échangeur de chaleur. Le cycle de Joule-Thomson fonctionne pour des gaz, tels que l'azote avec une température d'inversion supérieure à la température ambiante. L'hydrogène cependant se réchauffe lors de l'expansion à la température ambiante. Pour que l'hydrogène se refroidisse lors de sa dilatation, sa température doit être inférieure à sa température d'inversion de 202 K. L'hydrogène est généralement pré-refroidi à l'aide d'azote liquide (78 K) avant la première étape d'expansion. La variation d'enthalpie libre entre l'hydrogène gazeux à 300 K et l'hydrogène liquide à 20 K est de 11640 kJ.kg⁻¹. L'énergie théorique nécessaire (travail) pour liquéfier l'hydrogène de la RT est $W_h = 3.23 \text{ kWh.kg}^{-1}$, le travail technique est d'environ 15.2 kWh.kg⁻¹, près de la moitié du plus faible pouvoir calorifique de la combustion d'hydrogène. Le taux d'évaporation de l'hydrogène d'un réservoir de stockage de liquide à cause des fuites de chaleur est fonction de sa taille, de sa forme et de son isolation thermique. Puisque les pertes par évaporation dues aux fuites de chaleur sont proportionnelles au rapport entre la surface et le volume, le taux d'évaporation diminue à mesure que la taille du réservoir augmente. Pour les vases de sphériques à double paroi isolés sous vide, les pertes par évaporation sont typiquement de 0,4% par jour pour ceux ayant un volume de stockage de 50 m³, 0,2% pour les réservoirs de 100 m³ et 0,06% pour les réservoirs de 20 000 m³ respectivement.

La grande quantité d'énergie nécessaire à la liquéfaction et à l'ébullition continue de l'hydrogène limite l'utilisation possible de systèmes de stockage d'hydrogène liquide à des applications où le coût de l'hydrogène n'est pas un problème et le gaz est consommé en peu de temps, par exemple dans les applications aériennes et spatiales. Ce mode de stockage est donc réservé à des applications spécifiques telles que dans le domaine spatial et dans certains véhicules (BMW), Figure 1.2.



Figure 1.2 : Moteur à combustion interne BMW et stockage cryogénique [3].

I.2.2 Stockage solide

Un schéma d'un réservoir en composite de stockage de H_2 à haute pression typique enveloppé de fibres de carbone est représenté sur la figure 1.3. Les avantages sont nombreux avec de tels réservoirs composites. Leur faible poids répond à des objectifs clés et les réservoirs sont déjà disponibles dans le commerce, bien conçus et testés sur la sécurité, car une vaste expérience de prototypage existe. Ils sont également conformes aux codes acceptés dans plusieurs pays pour des pressions comprises entre 350 et 700 bars. Les réservoirs composites ne nécessitent aucun échange de chaleur interne et peuvent être utilisés pour les cryogaz. Leurs principaux inconvénients sont : leur grand volume physique requis (qui ne répond pas aux objectifs), la forme cylindrique idéale rend difficile le stockage conforme à l'espace disponible, leur coût élevé (500-600 USD/kg H_2) et l'énergie associée à la compression du gaz à des pressions très élevées. Il y a aussi des problèmes de sécurité qui n'ont toujours pas été résolus, comme le problème de la perte rapide de H_2 dans un accident. L'effet à long terme de l'hydrogène sur les matériaux dans des conditions cycliques ou

froides n'est également pas entièrement compris. Par conséquent, on aura encore besoin de plus en plus de R & D, en particulier :

- ✓ Recherche sur la fragilisation des matériaux, en utilisant de nouvelles techniques de mécanique de rupture ad hoc.
- ✓ Développement de matériaux de construction plus solides et moins coûteux, en particulier les fibres de carbone.
- ✓ Développement d'un compresseur à 1000 bars efficace et propre (c'est-à-dire sans huile).
- ✓ La prise en compte des compresseurs de type hydrure utilisant la chaleur perdue ou l'énergie solaire.
- ✓ Développement de techniques permettant de récupérer l'énergie de compression lors du fonctionnement du véhicule.

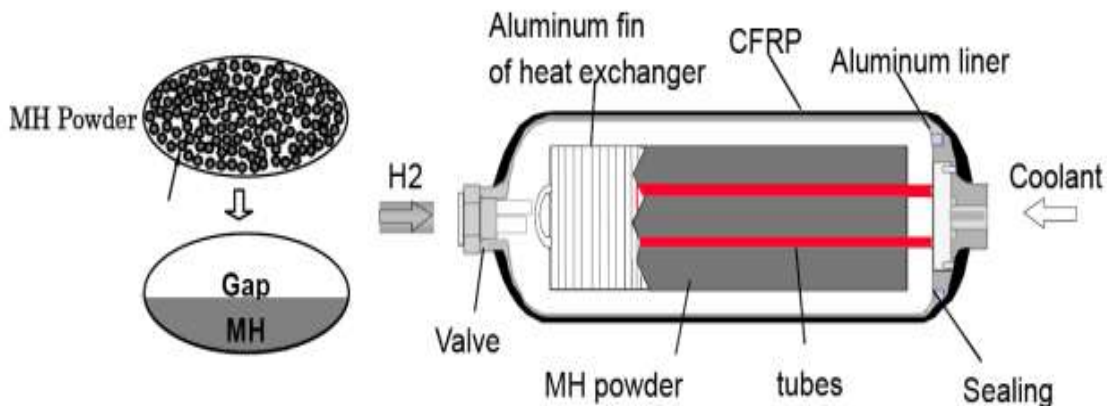


Figure 1.3 : Solution hybride développée par Toyota R [4].

I.2.3 Microsphères de verre

Le concept de base de la manière dont les microsphères de verre peuvent être utilisées pour stocker du gaz hydrogène à bord d'un véhicule peut être décrit en trois étapes : chargement, remplissage et déchargement. Premièrement, les sphères de verre creuses sont remplies de H_2 à haute pression

(350 à 700 bars) et à haute température (environ 300°C) par perméation dans un récipient haute pression. Ensuite les microsphères sont refroidies à température ambiante et transférées dans le réservoir du véhicule à basse pression enfin les microsphères sont chauffées à environ 200 à 300°C pour la libération contrôlée de H₂ pour faire fonctionner le véhicule, Figure 1.4.

Le problème principal avec les microsphères de verre est la densité volumétrique intrinsèquement faible qui peut être atteinte et la haute pression requise pour le remplissage.

Les microsphères de verre perdent lentement de l'hydrogène à température ambiante. Un autre défi pratique est qu'il y a trop de casse pendant le cyclisme.

Le principal défi opérationnel est la nécessité de fournir de la chaleur à des températures plus élevées que celles disponibles dans la pile à combustible PEM (environ 70 à 80°C). La température élevée requise (environ 300 °C) rend également la réponse rapide difficile. Cependant, il existe des avantages évidents. Les microsphères de verre peuvent être intrinsèquement sûres car elles stockent de l'hydrogène H₂ à une pression relativement faible à bord et conviennent aux réservoirs conformes. Cela permet de réduire les coûts des conteneurs. L'avantage technique significatif est la densité de stockage démontrée de 5,4% en poids de l'hydrogène. La R & D est nécessaire pour réduire les températures de libération de H₂ à moins de 100 °C pour les microsphères. Des études générales sur l'infrastructure et les coûts sont également nécessaires, en plus de tâches de R & D plus spécifiques :

- ✓ Développement de verres plus forts.
- ✓ Développement de techniques de production spécifiques à faible coût.
- ✓ Développement de techniques de revêtement pour l'optimisation de la perméabilité H₂.
- ✓ Développement d'une technique de contrôle de la perméabilité par des méthodes non thermiques (champ magnétique, champs électriques et micro-ondes).

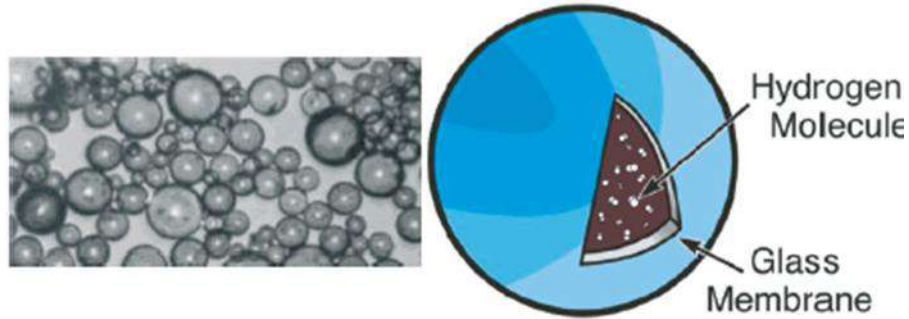


Figure 1.4 : Stockage de l'hydrogène dans la microsphère [5]. (A traduire)

I.2.4 Stocker l'hydrogène dans l'hydrure de magnésium

L'hydrure de magnésium (MgH_2) réagit violemment avec l'eau et le méthanol en libérant de l'hydrogène (H_2) et s'enflamme spontanément au contact de l'air. Le stockage de l'hydrogène (H_2) sous forme d'hydrure métallique de magnésium (MgH_2) est réversible, Figure 1.5. Le remplissage est réalisé sous une pression d'hydrogène modérée de 10 bars. L'hydrogène (H_2) est extrait par chauffage ou réduction de la pression, la réaction de désorption est endothermique. Le magnésium (Mg) est abondant, bon marché, léger, recyclable, inoffensif, non polluant et présente une capacité de stockage d'hydrogène élevée. La masse atomique du magnésium est de 24,3 u et celle de l'hydrogène est de 1 u. Dans 26,3 kg d'hydrure de magnésium, il peut être stocké 2 kg d'hydrogène, soit 7,6 % de la masse. En poudres standards le magnésium (Mg) a des cinétiques d'absorption et de désorption très lentes [6].



Figure 1.5 : Hydrure de magnésium en poudre [6].

Les hydrures métalliques, les hydrures complexes et les composés carbonés et certains éléments ont la propriété de former des liaisons réversibles (ioniques, covalentes ou métalliques) avec les atomes d'hydrogène, conduisant à la formation d'hydrures métalliques dont l'hydrogène peut être extrait par chauffage et/ou abaissement de la pression.

Il peut s'agir de métaux purs (Mg, V, La,...), de composés définis (LaNi_5 , Mg_2Ni ,...) ou d'alliages (Ti-V-Cr,...). Leurs capacités de stockage massique varient entre 1 % et 7.6 % (Tableau 1.2). Les hydrures métalliques permettent d'obtenir de l'hydrogène très pur en retenant les impuretés présentes dans l'hydrogène et susceptibles de dégrader la membrane des piles à combustible. De plus, ils offrent une solution sûre pour le stockage puisque, d'une part ils absorbent et libèrent l'hydrogène à des pressions modérées de l'ordre de 1 MPa, et d'autre part la réaction endothermique de libération d'hydrogène est auto-limitante : en cas de fuite d'hydrogène sur un réservoir d'hydrure métallique, la température du matériau en désorption va s'abaisser rapidement jusqu'à rejoindre les conditions d'équilibre réactionnel. A l'équilibre, la réaction s'arrête et l'hydrogène n'est plus libéré par le matériau.

Les hydrures complexes (Bor hydrures, Alanates,...) constituent une seconde famille de matériaux potentiellement intéressants pour le stockage solide de l'hydrogène, du fait de leur capacité massique élevée (10,5% massique pour LiAlH_4). Ces hydrures posent néanmoins des problèmes de réversibilité et nécessitent d'appliquer des pressions élevées lors de l'hydruration (typiquement > 10 MPa). Une autre solution consiste à libérer l'hydrogène par hydrolyse, mais la non-réversibilité de la réaction impose de recycler les produits de fin de réaction [7].

Tableau 1.2 : Température d'utilisation et capacité de stockage des hydrures métalliques [8].

Hydrures métalliques	Température d'utilisation (°C)	Capacité volumique (kgH ₂ /m ³)	Capacité massique réversible (% m H ₂)
MgH ₂	300	111	7.6
Mg ₂ NiH ₄	250	97	3.2
TiVCrH ₆	30-80	200	2.0
FeTiH _{1,95}	50	115	1.6
LaNi ₅ H _{6,7}	50	117	1.5

La troisième famille de matériaux concerne le stockage par adsorption, sur des nanoparticules de composés carbonés ou encore des MOF (Metal Organic Framework), qui présentent une surface spécifique très élevée (plusieurs centaines de mètres carrés par gramme de matière). Ce type de matériaux ne permet pas généralement d'atteindre des capacités massiques intéressantes qu'à très basse température (environ 77 K), ce qui en limite l'intérêt, Figure 1.6.

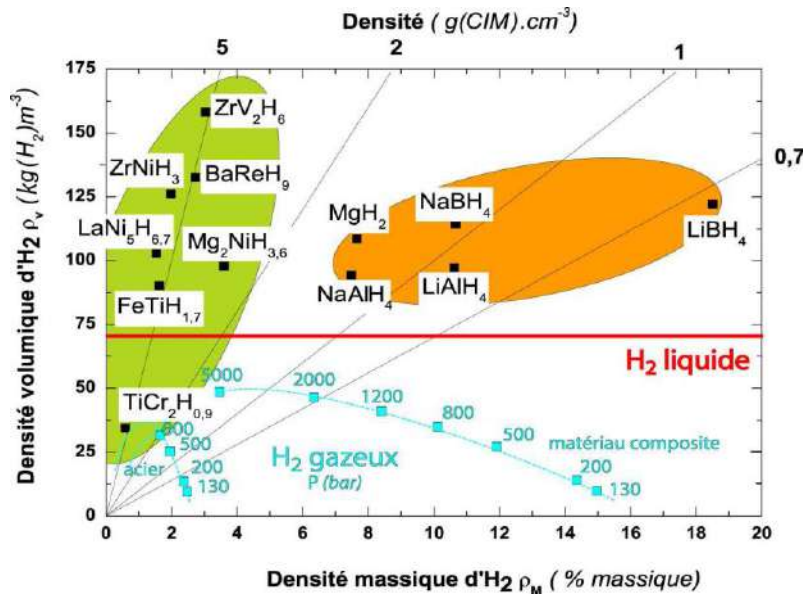


Figure 1.6 : Capacité de stockage massique et volumique des différents moyens de stockage [9].

L'hydrogène réagit à des températures élevées avec de nombreux métaux de transition et leurs alliages pour former des hydrures. Les éléments électropositifs sont les plus réactifs, c'est-à-dire Sc, Yt, les lanthanides, les actinides et les membres des groupes Ti et Va.

Les hydrures binaires des métaux de transition ont principalement un caractère métallique et sont habituellement appelés hydrures métalliques. Ils sont de bons conducteurs, ont un aspect métallique ou graphite, et peuvent souvent être mouillés par le mercure.

Beaucoup de ces composés, (MH_n), montrent de grandes déviations par rapport à la stœchiométrie idéale ($n = 1, 2, 3$) et peuvent exister en tant que systèmes multiphasiques. La structure en treillis est celle d'un métal typique avec des atomes d'hydrogène sur les sites interstitiels et pour cette raison, ils sont aussi appelés hydrures interstitiels. Ce type ($H/M < 0,1$), l'hydrogène est dissous exo-thermiquement dans le métal (solution solide, phase α). Le réseau métallique se dilate proportionnellement à la concentration en hydrogène d'environ 2 à 3 par atome d'hydrogène, des concentrations d'hydrogène plus élevées dans le métal hôte ($H/M > 0,1$), une forte interaction hydrogène-hydrogène devient importante à cause de l'expansion du réseau, et la phase hydrure (phase β) se nucléise et croît. La concentration en hydrogène dans la phase hydrure est souvent $H/M = 1$. L'expansion volumique entre les phases α et β coexistent dans de nombreux cas, à 10-20% dans le treillis métallique. À la limite de la phase, par conséquent, une contrainte importante s'accumule et conduit souvent à une décrépitation des métaux hôtes fragiles tels que les composés intermétalliques. Finalement l'hydrure est une poudre ayant une taille de particule typique de 10 à 100 μm . Les aspects thermodynamiques de la formation d'hydrure à partir d'hydrogène gazeux sont décrits par des isothermes de composition sous pression (Figure 1.7). Lorsque la solution solide et les phases hydrures coexistent, il y a un plateau dans les isothermes, dont la longueur détermine la quantité d'hydrogène stockée. Dans la phase β pure, la pression d'hydrogène augmente fortement avec la concentration. La région à deux phases se termine par un point critique T_C , au-dessus duquel

la transition de la phase α à la phase β est continue. La pression d'équilibre, p_{eq} est liée aux changements ΔH et ΔS en enthalpie et entropie, respectivement, en fonction de la température par l'équation de Van't Hoff :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad 1.1$$

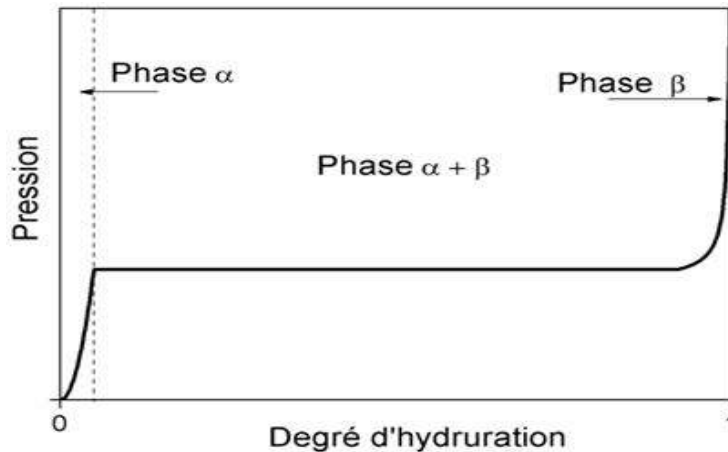


Figure 1.7 : Diagramme PCT idéal pour un mono-hydrure [10].

La loi de Van't Hoff (équation 1.1) décrit la relation entre la température et l'enthalpie libre d'une réaction entre un solide et un gaz donnant un solide. ΔG_r Enthalpie libre de référence de réaction $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ avec ΔH^0 et ΔS^0 enthalpie et entropie de réaction à 289 K et 101325 Pa.

L'enthalpie et l'entropie standard de réaction sont les valeurs caractéristiques de la Stabilité thermodynamique d'un système métal-hydrure. A l'équilibre lorsque les phases α et β coexistent G_r est nulle. La pression d'équilibre qui sépare les domaines de stabilité du métal et de l'hydrure peut ainsi être exprimée en fonction de la température grâce à l'équation 1.2

$$P_{\text{eq}} = P^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad 1.2$$

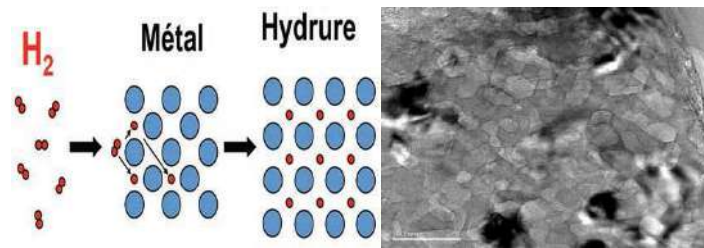


Figure 1.8 : Stockage de l'hydrogène dans un hydruure [11].

Chapitre II

Revue bibliographique

II.1 Revue bibliographique

Le stockage et le déstockage de l'hydrogène est d'actualité, plusieurs travaux numériques et expérimentaux sont cités dans la littérature, parmi ces travaux on va donner les études qui nous semblent les plus intéressants.

Boukhari et al. [12] ; ont étudié numériquement le comportement dynamique des transferts de chaleur et de masse d'un réacteur d'hydrure métallique de type ADR destiné au stockage solide d'hydrogène en utilisant le code CFD ANSYS FLUENT (14.5) pour résoudre les phénomènes de stockage et déstockage d'hydrogène. Ils ont montré que la chute de pression dans le lit absorbant d'hydrure minimise le temps de stockage et de déstockage, Figure 2.1.

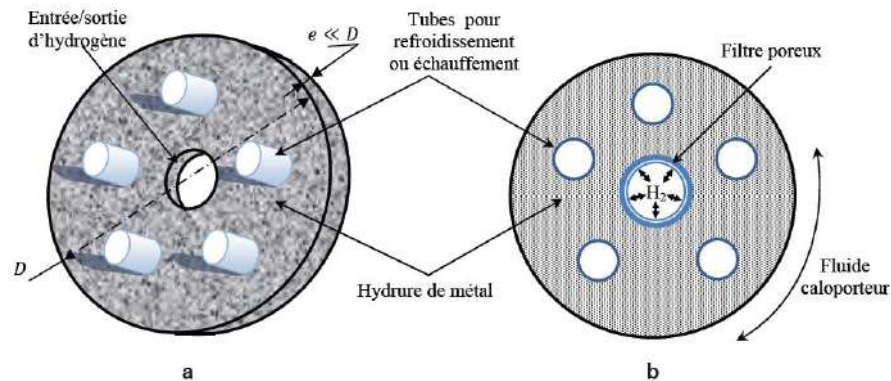


Figure 2.1 : Vue schématique en coupe de l'unité ADR [12].

Garrier et al. [13], ont effectué une simulation d'un réservoir de stockage solide de l'hydrogène sous forme d'hydrure de magnésium (MgH_2). La particularité du réservoir conçu réside dans sa capacité à stocker l'énergie d'absorption grâce à un matériau de changement de phase (MCP). L'étude du MCP révéla l'importance de certains paramètres, en particulier la conductivité thermique et l'enthalpie de fusion. L'avantage principal du

réservoir est son efficacité énergétique, puisque la chaleur stockée par le MCP à l'absorption est refournie lors de la désorption. Afin de pouvoir prédire les comportements thermiques et cinétiques des prochains réservoirs basés sur cette technologie, deux modèles numériques utilisant Matlab et Fluent ont été développés et validés, Figure 2.2.



Figure 2.2 : Coupe en 3D du réservoir [13].

Lahmer et al. [14], ont utilisé un nouveau modèle de chargement/déchargement d'un réservoir d'hydruure de magnésium afin d'envisager une meilleure maîtrise du phénomène. À cet effet, ils se sont intéressés particulièrement à la description des phénomènes thermiques associés au processus engendré par les réactions de chargement et de déchargement du réservoir à savoir : l'adsorption et la désorption. Pour ce faire, le logiciel FLUENT d'ANSYS 13.0 a été utilisé pour réaliser les simulations numériques et la détermination les profils spatiaux-temporels de température et de taux d'absorption dans le lit d'hydruure, Figure 2.3.

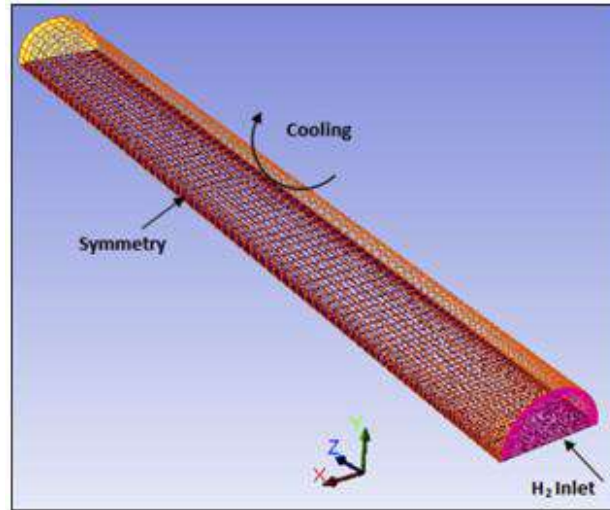


Figure 2.3 : Géométrie du réservoir en 3D basée sur un modèle de réservoir expérimental [14].

Hermosilla-Lara et al. [15], ont étudié le stockage de l'hydrogène par adsorption par le charbon actif sous pression à température ambiante. Cette dernière porte sur les effets thermiques intervenant lors de remplissage de l'hydrogène dans les réservoirs à lit fixe d'adsorbant. Un dispositif expérimental permettant la mesure dynamique de champs de température et de pression a été mis en place. Une étude expérimentale des effets thermiques au sein du lit en fonction du débit et de la température du lit fixe a été faite pour le gaz hydrogène. Une étude comparative a été faite avec l'hélium. Ensuite une validation des simulations, à l'aide du logiciel Fluent, de remplissages de réservoirs à lit fixe d'adsorbant a été effectuée par comparaisons des résultats expérimentaux et numériques. Puis des simulations prédictives des effets thermiques ont été faites pour différentes valeurs de la conductivité thermique effective du lit, de températures de parois et de température initiale du lit. L'étude de dissipateurs thermiques internes a été menée à l'aide du logiciel Fluent sur des réservoirs de volume plus important en géométrie 3D, Figure 2.4.

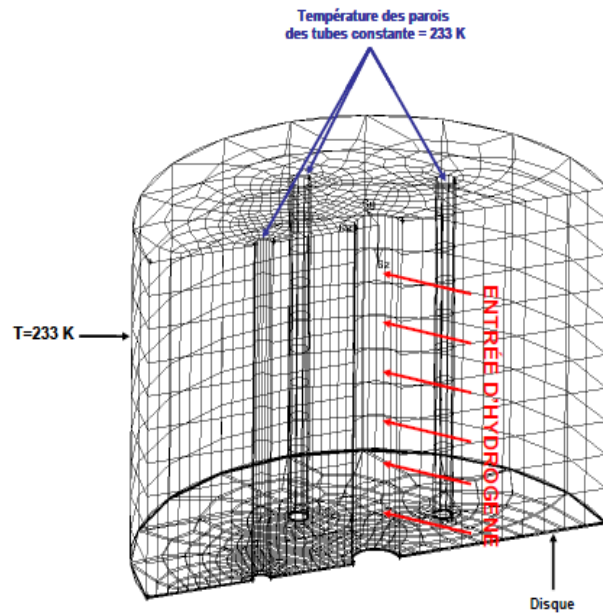


Figure 2.4 : Schéma du réservoir en 3D [15].

Chaise et al. [16], ont étudié la faisabilité du stockage solide de l'hydrogène sous forme d'hydrure de magnésium (MgH_2). Dans un premier temps la poudre de MgH_2 activé a été caractérisée du point de vue cinétique, thermodynamique, et thermique. Les cinétiques d'absorption/désorption de l'hydrogène s'avèrent très sensibles à une exposition des poudres à l'air. L'analyse du comportement thermique et des flux gazeux a d'abord été menée avec un réservoir de faible capacité (90 NI unité d' H_2) mais permettant de s'adapter à des configurations expérimentales variées. Simultanément, un modèle numérique du comportement des réservoirs de MgH_2 a été développé à l'aide du logiciel Fluent. Le stockage et le déstockage sont limités par le transfert de la chaleur et la vitesse de réaction, Figure 2.5.

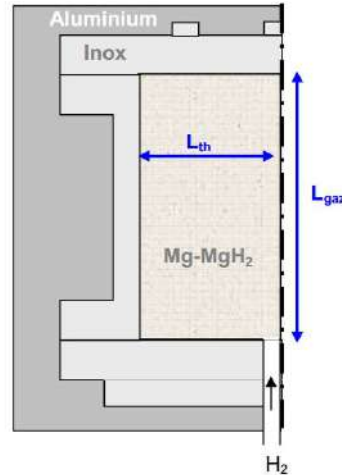


Figure 2.5 : Géométrie et longueurs caractéristiques de diffusion de la chaleur et du gaz [16].

Botzung et al. [17], ont étudié expérimentalement le stockage d'hydrogène des hydrures métalliques afin d'obtenir une bonne capacité volumique avec des pressions faibles ($< 3,5$ bar) et des températures adaptées aux piles à combustibles ($< 75^{\circ}\text{C}$). Le système a été testé à débit constant puis à pressions constantes (absorption à 3,5 bar et désorption à 1,5 bar) afin d'évaluer les limites du système. Les géométries expérimentales ont été utilisées afin de simuler les transferts thermiques et massiques internes au système. Ils ont tenu en compte dans le cas d'une absorption la perte massique d'hydrogène et l'apport de chaleur dans un milieu poreux. La simulation numérique est basée sur le logiciel Fluent auquel est couplé le comportement de l'hydrure métallique. Les valeurs expérimentales obtenues ont été comparées aux résultats de la simulation numérique. L'influence de divers paramètres expérimentaux et numériques a été quantifiée, Figure 2.6.

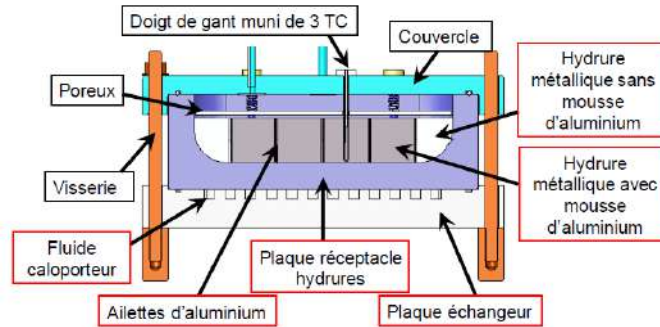


Figure 2.6 : Géométrie du système [17].

Manno et al. [18], ont étudié numériquement à basse température un système à base d'hydruures métalliques pour le stockage d'hydrogène. Les évolutions temporelles de débit massique, de température et de la pression de l'hydrogène ont été données. La méthode de Nombre d'Unité de Transfert (NUT) utilisée pour la conception des échangeurs de chaleur a été employée pour analyser les phénomènes d'absorption et de désorption d'hydrogène. Les auteurs ont déterminé la puissance de l'échangeur et la pression d'équilibre ainsi que la capacité de stockage en fonction du temps, Figure 2.7.

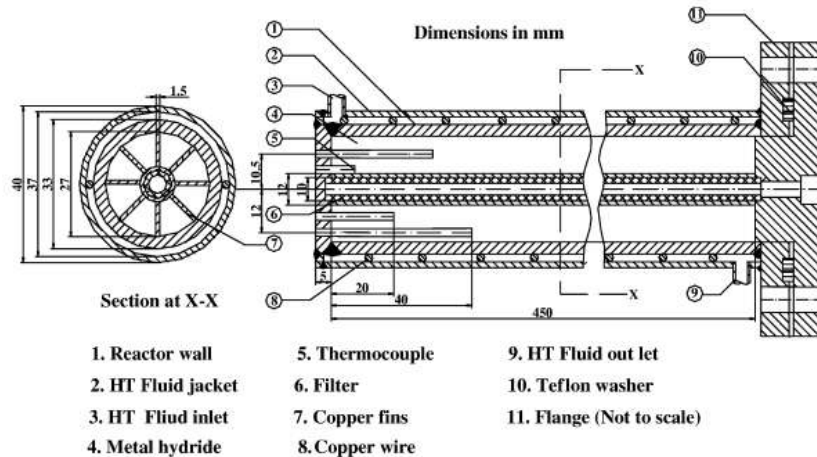


Figure 2.7 : Schéma original du système de stockage [18].

Dhaou et al. [19], ont étudié numériquement et expérimentalement un réacteur métal-hydrogène. Les évolutions temporelles de la température et la pression dans le réacteur ont été étudiées expérimentalement ainsi que la gestion des échanges de chaleurs imposés par le caractère exothermique de la réaction d'hydruration, Figure 2.8.

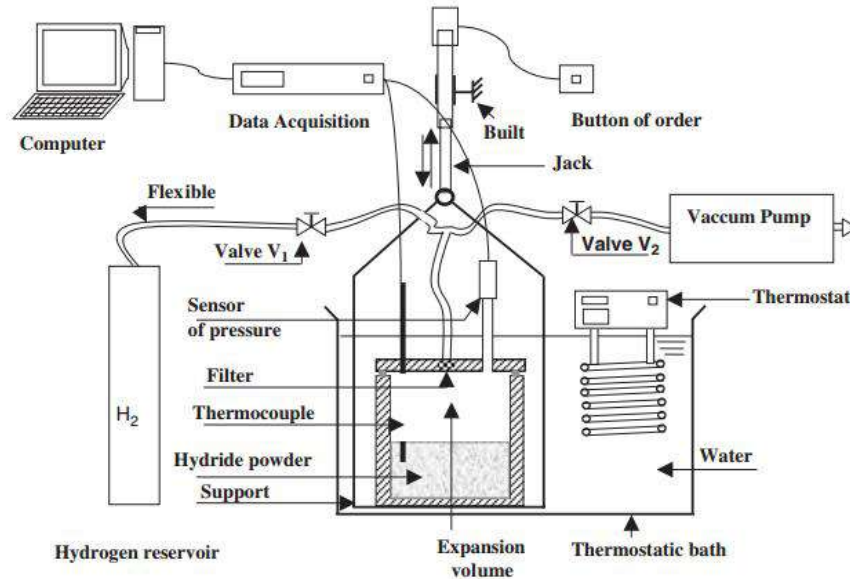


Figure 2.8 : Schéma synoptique de l'installation [19].

Heubner et al. [20] a constaté que des fortes forces mécaniques peuvent apparaître à partir de solides absorbant les gaz si une augmentation de volume survient pendant la réaction chimique. En particulier pour les réacteurs à hydruure métallique, l'évolution des contraintes mécaniques sur la paroi du réacteur ou sur les assemblages internes pendant de nombreux cycles d'absorption et désorption d'hydrogène doit être considérée pour la sécurité du réacteur. Dans ce travail, a été étudié un principe de mesure in situ développé récemment qui permet de déterminer les contraintes mécaniques issues d'une formation d'hydruure métallique. À cette fin, un réacteur unique à l'échelle de laboratoire, équipé d'une cellule

de mesure, a été conçu et testé avec des composites d'hydrures métalliques récemment développés (MHC). Pour le MHC spatialement confiné, a été constaté que les contraintes mécaniques ont été développées deux fois et demi plus haut que la pression du gaz hydrogène appliquée pour la formation d'hydrure, Figure 2.9.

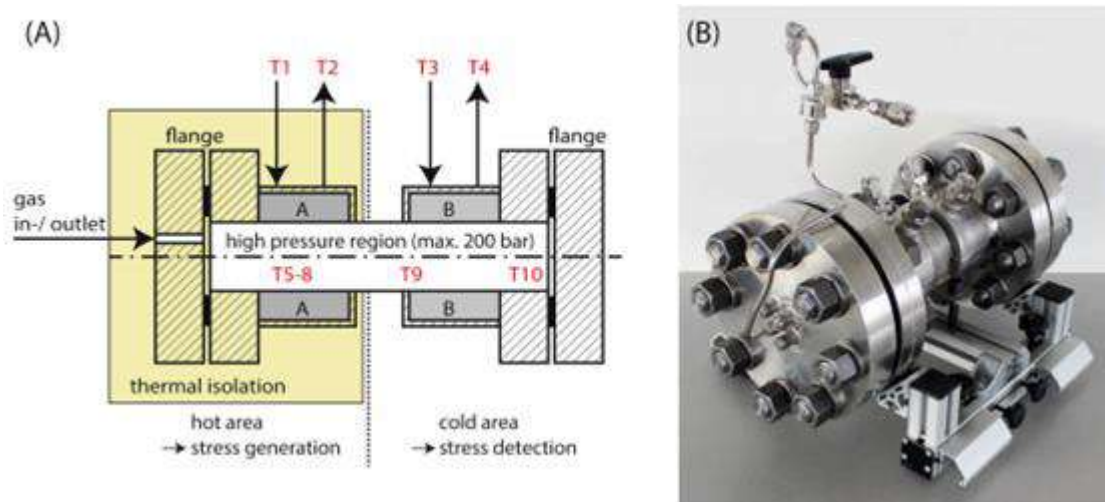


Figure 2.9 : Réacteur d'essai à hydrure métallique pour l'hydrogénation des métaux [20].

Ma et al. [21] ont étudié systématiquement le calcul des oligomères et des propriétés de stockage de l'hydrogène de des complexes de vanadium-acétylène qui ont été réalisés en utilisant la densité fonctionnelle Méthode B3LYP avec des ensembles de base 6-311++G (3df, 3pd). Les monomères C_2H_2V peuvent piéger jusqu'à cinq molécules d'hydrogène avec une énergie de liaison de 0,13-0,46 eV/ H_2 , atteignant l'absorption gravimétrique soit une capacité de 11,57%. En phase condensée, des oligomères sont possibles, parce que le nombre maximal de molécules de H_2 qui peuvent être stockées par $(C_2H_2)_nV_m$ ($n= 1-4 ; m= 1,2$). Les complexes ne dépendent pas seulement du nombre de coordination d'un seul atome de métal, mais aussi sur l'état stérique, la capacité d'absorption gravimétrique correspondante diminue de 11,57% ($C_2H_2V_2$) à 2,85% ($(C_2H_2)_4V_2$). Les monomères et les

oligomères des complexes de vanadium-acétylène peuvent coordonner de multiples molécules d'hydrogène par l'interaction orbitale typée par Kubas et le don de retour est le seul déterminant de l'état d'adsorption d'hydrogène.

Shiraz et al. [22] ont proposé un système multi-composant pour le stockage de l'hydrogène. Une électrochimie d'évaluation a été utilisée comme une technique simple et précise pour évaluer la capacité de stockage. Le substrat de silicium poreux a été fabriqué à l'aide d'un procédé d'anodisation électrochimique et décoré avec des nanoparticules de palladium à l'aide de la méthode sans courant. Le substrat hybride a subi un dépôt chimique en phase vapeur pendant 45 min comme le palladium déposé. Les nanoparticules pourraient servir de catalyseurs potentiels, les nanotubes de carbone ont augmenté correctement par rapport aux hybrides structure. L'échantillon final a été obtenu par post-traitement par des nanoparticules de palladium en utilisant la même méthode sans courant. Cet échantillon de triplet a été caractérisé en utilisant la microscopie électronique à balayage par émission de champ et la diffraction des rayons X. Charge galvano statique des expériences de décharge ont été utilisées pour effectuer des évaluations électrochimiques des propositions électrode. Une capacité maximale de stockage d'hydrogène de 537 mAh/g (~ 2,05% en poids) a été atteinte pour l'échantillon à structure triple. Les mesures démontrent que la capacité de stockage de l'échantillon à structure triple a été réduite d'un facteur de 0,05% après 100 cycles. Bien que La capacité de stockage obtenue soit loin des cibles du DOE, des structures optimisées basées sur l'électrode proposée peuvent être développée en tant que système de stockage efficace.

Al-Hadeethi et al. [23] ont constaté que le monde est confronté à un problème majeur dû à l'épuisement des sources d'énergie conventionnelles et l'hydrogène est considéré comme

l'une des sources d'énergie les plus prometteuses. L'un des les problèmes liés à l'utilisation de l'énergie hydrogène est le stockage. Par conséquent, trouver du matériel pour stocker de l'hydrogène sur la base de la méthodologie d'adsorption/désorption (c'est-à-dire des hydrures métalliques) est considéré comme une question extrêmement vitale. Au cours de leur travail, deux matériaux candidats (MgH_2 et $LiNH_2$) ont été étudiés à différentes températures (25-45°C). Les résultats ont révélé que les deux matériaux candidats possédaient une longue durée de vie et une cyclicité qui ouvrent la large porte pour utiliser ces matériaux dans les applications de véhicules. D'autre part, le produit généré par les modèles mathématiques basés sur l'analyse de régression multiple par rapport à ANOVA ont montré que la hausse de la température augmenterait le poids de l'adsorption d'hydrogène pour les deux matériaux candidats, Figure 2.10.

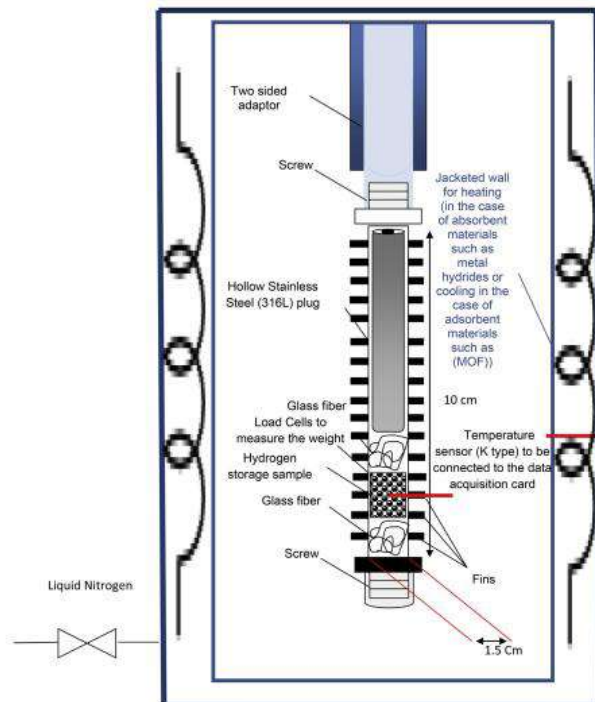


Figure 2.10 : Réacteur en acier inoxydable 316 L utilisé pour étudier l'adsorption de l'hydrogène en utilisant $Mg-H_2$ et $LiNH_2$ [23].

Sadhasivam et al. [24] considéraient l'hydrogène comme un carburant idéal pour les applications de véhicules en raison de sa haute énergie chimique. Cependant, pour Le stockage d'énergie à bord, les véhicules électriques à piles à combustible nécessitent un système de stockage d'hydrogène compact, léger et abordable pour remplacer les réservoirs d'hydrogène sous pression. À cet égard, divers matériaux et composites ont été développés pour un stockage d'hydrogène plus dense et plus sûr. Parmi eux, Mg est considéré comme un matériau très prometteur pour stocker l'hydrogène en termes de capacité gravimétrique et volumétrique. Cependant, en la stabilité thermodynamique et la faible cinétique de sorption de l'hydrogène, la température de sorption est élevée et le temps de sorption est long, limitant l'utilisation pratique. Des modèles à l'échelle nanométrique avec des dimensions différentes ont été largement étudiés et utilisés dans d'innombrables secteurs de la recherche et du développement, qui peuvent fournir de nouvelles stratégies pour s'attaquer aux limites du système de stockage d'hydrogène à base de Mg. Cette revue décrit les propriétés, la préparation, la cinétique d'activation et la stabilité thermodynamique de plusieurs Mg/MgH₂ nanostructures y compris les particules en vrac, les nano films, les nano fils et les nanoparticules confinés en carbone nano poreux structures et encapsulées par des polymères pour des applications de stockage d'hydrogène réalisables, et résume leurs effets dimensionnels, Figure 2.11.



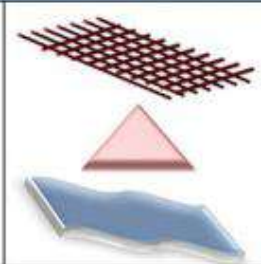
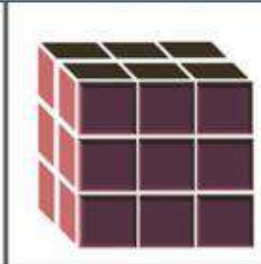
Isotropic nanomaterials		Anisotropic nanomaterials	
			
0D	1D	2D	3D
Spheres, Clusters	Nanorods, wires	Nanofilms, plates	Nanoparticles

Figure 2.11 : Représentation schématique de différentes dimensions (0D, 1D, 2D et 3D) de nanomatériaux [24].

Xiao et al. [25] ont développé des modèles de paramètres groupés pour le stockage de l'hydrogène et les systèmes de purification basés sur Matlab/Simulink. Les systèmes de stockage d'hydrogène utilisant du métal l'hydrure a été validé en comparant les résultats de simulation avec les données d'autres publications.

Afin d'améliorer l'efficacité du système de stockage de l'hydrogène, les effets de l'environnement la température, la pression d'alimentation, la pression de sortie et le coefficient global de transfert de chaleur sur la capacité de stockage de l'hydrogène a été étudiée. Le modèle de paramètre validé était développé pour simuler la performance du système de purification d'hydrogène dans un procédé industriel présumé. Afin d'améliorer le taux de récupération de l'hydrogène du système de purification, les effets de la masse des matériaux solides, le coefficient global de transfert de chaleur, la température de l'eau de refroidissement et la pression d'alimentation ont été pris en considération.

En général, le taux de récupération de l'hydrogène du système de purification augmente avec l'augmentation de la masse des matériaux solides et le coefficient global de transfert

de chaleur. Il peut être considéré comme un moyen efficace d'augmenter le taux de récupération d'hydrogène en réduisant la température de l'eau de refroidissement et en améliorant la pression d'alimentation.

Pareek et al. [26] ont synthétisé des complexes polymères poreux réticulés avec des sites métalliques pour le stockage de l'hydrogène à température ambiante via la physisorption. À 298 K et 100 atm, PTF-Cr présente une grande capacité de stockage d'hydrogène en excès jusqu'à 1,5% en poids avec Qst de 11,5 kJ mol⁻¹ alors que PTF-Mg présente 0,5% en poids avec Qst de 8 kJ mol⁻¹. Le résultat donne un aperçu du développement des matériaux de stockage futurs avec des métaux de transition exposés, Figure 2.12.

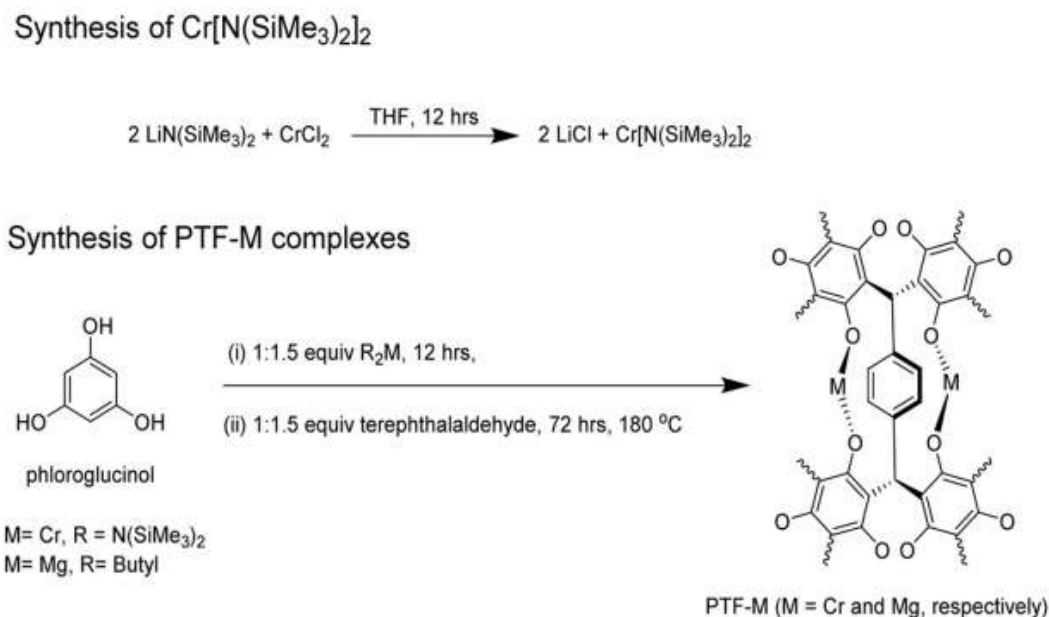


Figure 2.12 : Schéma synthétique des complexes PTF-M (Cr, Mg) [25].

Xie et al. [27] ont cherché à élucider les effets positifs de l'élément Ce sur la résistance à l'oxydation des alliages de stockage d'hydrogène à base de Mg, les alliages Mg-Ni-Ce avec différents contenus Ce qui ont été préparé dans un four à résistance avec refroidissement

au four. La fraction de masse de Mg dans chaque échantillon est de 80% pour maintenir une capacité de stockage élevée et constante de l'hydrogène. Un 18R- La phase ordonnée d'empilement à longue période (LPSO) est observée dans la matrice $Mg_{12}Ce$ dans les alliages Mg-Ni-Ce. Un processus d'activation en deux étapes est observé dans Ce contenant des alliages. Caractérisation microstructurale détaillée des échantillons activés lors de l'exposition à l'air et analyse approfondie de la cinétique d'absorption/désorption sur des échantillons exposés à l'air basés sur le modèle Johnson-Mehl-Avrami (JMA) est utilisé pour discuter du mécanisme propriétés antioxydantes améliorées sous-jacentes. $CeH_{2.73}$ s'inscrit après l'activation et se transforme en CeO_2 pendant l'exposition à l'air, qui est plus rapide que la formation de MgO lors du contact d'air initial empêchant la formation d'un MgO compact et une couche uniforme sur la surface. Les particules formées $CeH_{2.73} / CeO_2$ avec une taille de particule moyenne inférieure que 60 nm agissent comme des catalyseurs accélérant les sites de dissociation et de nucléation de l'hydrogène pour la formation de MgH_2 lors de l'hydrogénation. Après les cycles de déshydrogénation, CeO_2 retourne à $CeH_{2.73}$, qui peut réagir à nouveau avec de l'oxygène lorsque l'échantillon est exposé à l'air.

Wang et al. [28] ont constaté que la découverte de nouveaux matériaux de stockage d'hydrogène a fortement contribué à la totalité de la technologie de stockage d'hydrogène dans les dernières décennies. L'hydrure de magnésium, qui a une capacité élevée en hydrogène et à faible coût a été considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs pour le stockage de l'hydrogène. Malheureusement, des efforts considérables sont encore nécessaires pour mieux améliorer ses performances de stockage de l'hydrogène, puisque MgH_2 souffre d'une température d'opération élevée, d'une faible cinétique de déshydrogénation et la gestion thermique insatisfaisante. Leur étude concerne un aperçu

des progrès récents dans l'amélioration de la performance d'hydrogénation /déshydrogénation de MgH_2 , avec accentuation spéciale sur les composites MgH_2 améliorés par l'additif. D'autres stratégies largement utilisées (par exemple, l'alliage, Nanoscaling, nanoconfinement) dans le réglage de la cinétique et la thermodynamique de MgH_2 sont également présentés. Une perspective réaliste concernant les défis et les opportunités pour d'autres recherches dans MgH_2 est proposée, Figure 2.13.

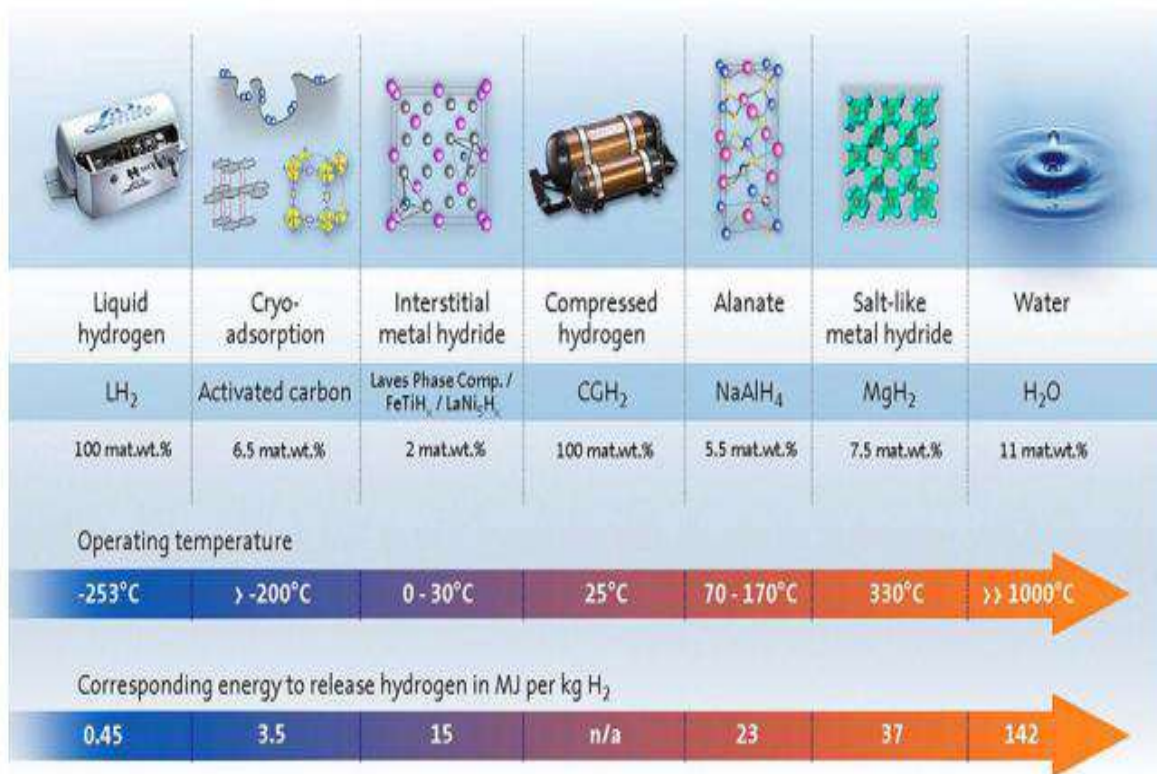


Figure 2.13 : Comparaison de différentes stratégies de stockage d'hydrogène et de leurs conditions de fonctionnement [28].

Gonzatti et al. [29] ont étudié un type de système d'énergie de stockage composé d'un électrolyseur, d'un accumulateur d'hydrogène et les piles à combustible. Pour modéliser ce système, il est nécessaire d'établir un ensemble d'équations physico-chimiques pour chaque

composant afin d'intégrer un grand nombre de paramètres et de variables qui dépendent du modèle et des conditions de fonctionnement. Cette étude décrit un modèle de puissance de stockage réel constituées d'un électrolyseur alcalin, d'une pile à combustible PEM et d'un accumulateur d'hydrogène en métal Hydrures. Une description de certains tests pratiques sur chaque composant de la plante est incluse dans le but de les comparez avec les résultats simulés. Toutes les étapes et les paramètres sont discutés dans le but d'utiliser pour d'autres plantes présentant des caractéristiques similaires, Figure 2.14.

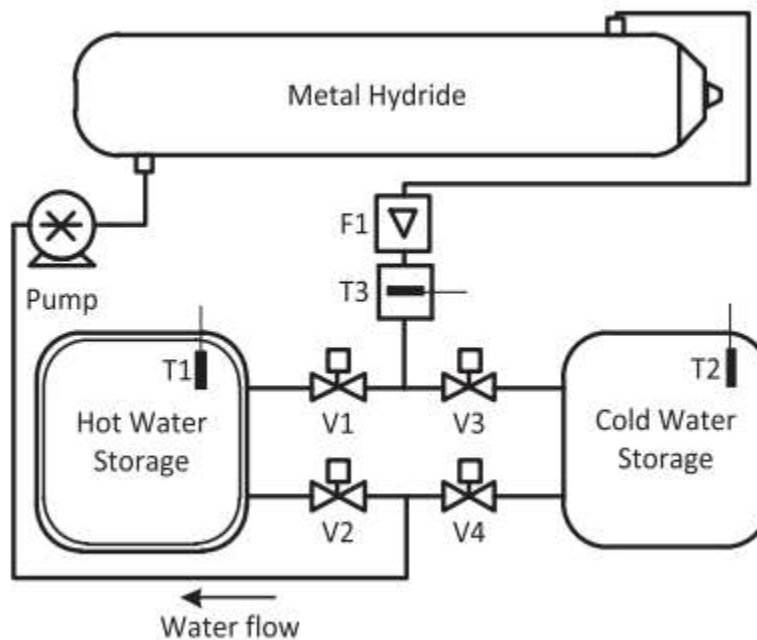


Figure 2.14 : Disposition du contrôle de température du cylindre MH [29].

Páerez-Navarro et al. [30] ont simulé et vérifié la fiabilité des systèmes renouvelables hybrides, y compris les panneaux photovoltaïques, l'éolienne et l'usine de gazéification de la biomasse, plus le stockage d'énergie dans une batterie, Figure 2.15.

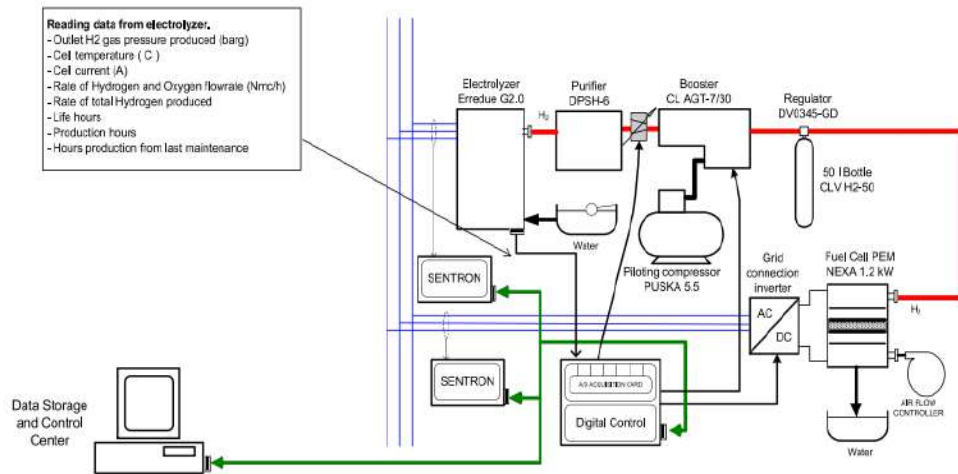


Figure 2.15 : LABDER Système à hydrogène [30].

He et al. [31] ont étudié un matériau composite de stockage d'hydrogène afin de généraliser la technique et l'application d'énergie d'hydrogène. Ils décrivent la conception légère de la doublure des récipients sous pression basé sur une analyse numérique du réservoir de stockage d'hydrogène. La conformité ou la tangence du type de tissage des fibres avec l'isolation de la charge de contrainte et l'accomplissement d'une conception légère du réservoir et réduction du coût de production. La méthode utilisée peut être plus généralisée au stockage de l'énergie d'hydrogène et de la conception de composants de tuyaux, Figure 2.16.

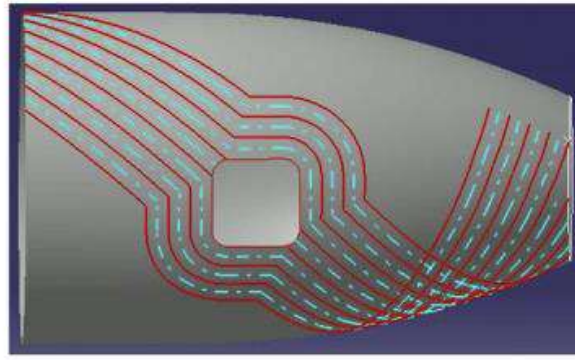


Fig. 2.16 : Optimisation du placement des cerceaux à l'ouverture du réservoir d'hydrogène [31].

Valverde et al. [32] sont intéressés aux modes de fonctionnement dans les centrales thermiques hybrides à base d'énergie renouvelable avec l'hydrogène comme moyen de stockage d'énergie intermédiaire. Six modes de fonctionnement sont définis selon La topologie des plantes et la possibilité d'utiliser un électrolyseur et une pile à combustible à puissance constante ou partielle. Une méthodologie pour l'évaluation du rendement de l'usine est présentée tout au long de ce document. Leur approche comprend un ensemble de simulations sur un modèle entièrement validé, qui sont exécutés afin de comparer les propositions des modes d'opération dans diverses conditions météorologiques. Leur analyse a permis de conclure que certains modes sont plus appropriés du point de vue technique et pratique lorsqu'ils sont implémentés dans un Plante réelle. À partir des résultats de l'évaluation de la simulation, les modes de fonctionnement sélectionnés ont été appliqués à une usine pilote expérimentale à base d'hydrogène pour illustrer et valider la performance des modes d'opération proposés. Les résultats expérimentaux ont confirmé l'étude de simulation, soulignant les avantages et les inconvénients de chaque mode de fonctionnement en termes de performances et de durabilité de l'équipement, Figure 2.17.

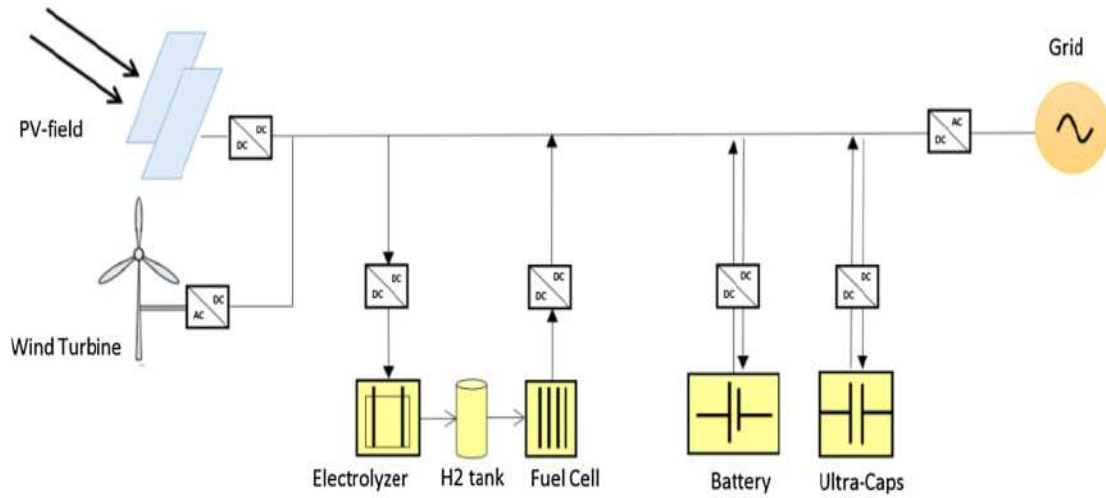


Figure 2.17 : Centrale de stockage à énergie hybride [32].

Les développements récents dans la production d'hydrogène combustible, les applications et le stockage ainsi que les impacts environnementaux de l'hydrogène en tant que support d'énergie ont été étudiés par Sharma et al. [33], Figure 2.18.

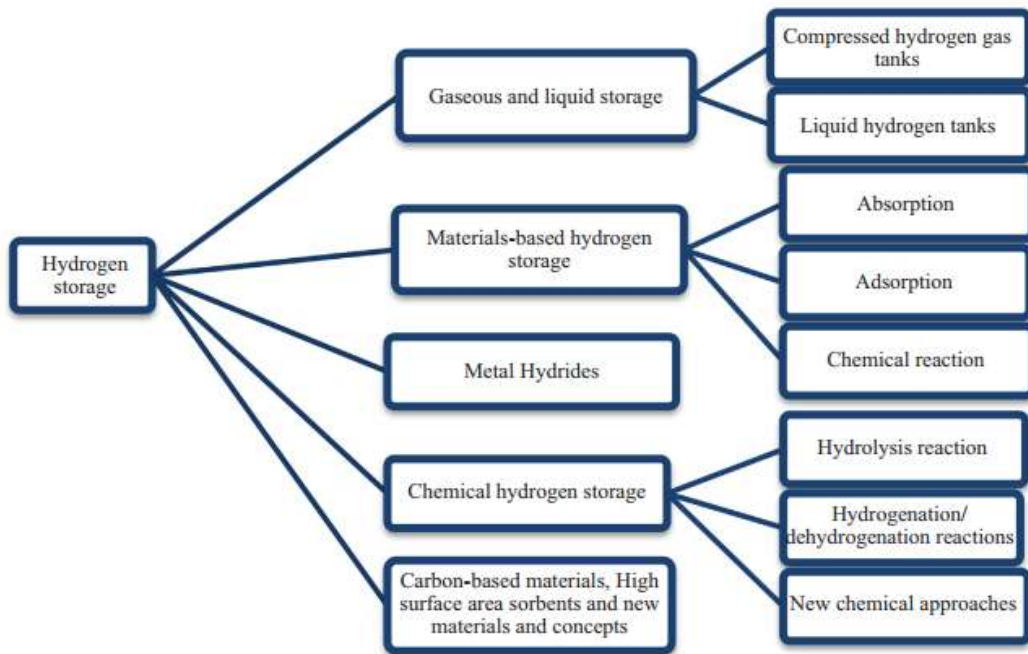


Figure 2.18 : Diagramme illustrant les diverses méthodes de stockage d'hydrogène [33].

Le stockage de l'hydrogène est considéré maintenant comme le "col de la bouteille" afin de l'appliquer en tant qu'énergie renouvelable, Jia et al. [34]. La percée dans le stockage de l'hydrogène est assez urgente. Le magnésium est un candidat prometteur pour le stockage de l'hydrogène qui attire un vif intérêt ces dernières décennies et des progrès significatifs ont été réalisés. En conséquence, Jia et al. [35] ont examiné de manière exhaustive différentes stratégies à surmonter les principales barrières de la haute température de désorption et de la faible cinétique, en particulier sur les approches récentes de nanosification et confinement interfaciale, Figure 2.19.

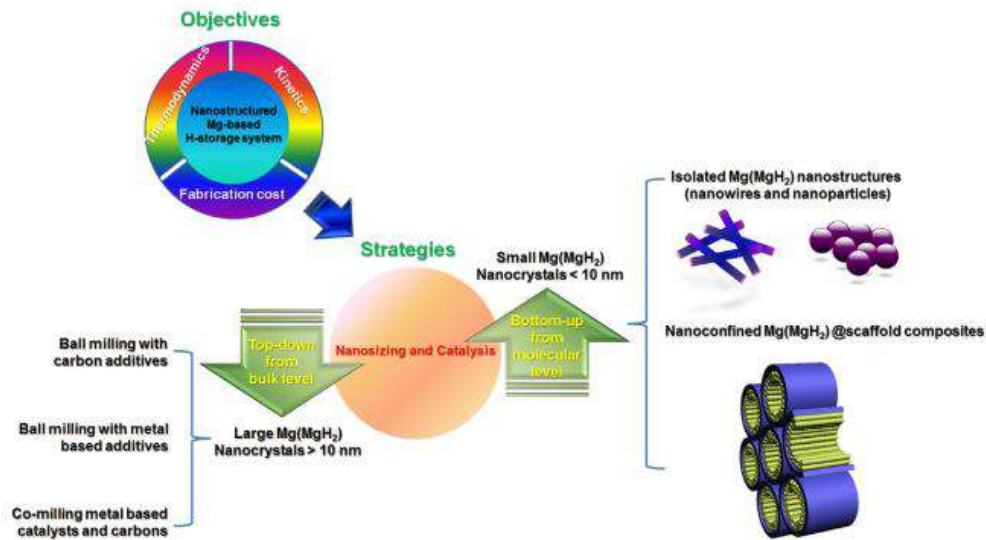


Figure 2.19 : Stratégies typiques pour améliorer la thermodynamique, la cinétique et le coût de fabrication des nanomatériaux de Mg (MgH₂) pour le stockage de l'hydrogène [35].

Nowotny et al. [36] ont traité plusieurs sujets liés à l'énergie, tels que l'énergie de l'hydrogène, l'énergie électrochimique, la photo électrochimiques et les énergies renouvelables alternatives ainsi que l'écologie industrielle et la politique énergétique. Il est

conclu que la mise en œuvre de ces programmes est nécessaire de manière urgente afin de protéger l'environnement grâce au développement durable.

Cormos et al. [37] ont évalué la production d'hydrogène à partir du bioéthanol à l'échelle industrielle (100000 Nm³/h d'hydrogène équivalent à 300 MW thermiques) avec capture de carbone. Les modèles de capture ont été basés sur la capture de la précombustion à l'aide de produits chimiques. L'absorption de gaz et de liquide est basée sur la boucle chimique (basé sur le gaz de synthèse en utilisant la boucle directe du bioéthanol). Les options de capture du carbone ont été comparées aux modèles sans capture de carbone. Les modèles ont été simulés pour faire des bilans énergétiques pour la quantification des principaux indicateurs de performance. Un accent particulier a été mis sur l'évaluation des technologies de réforme (reformage auto thermique à vapeur et oxygène) et des unités de bouffées chimiques, des problèmes d'intégration de processus de capture de carbone au sein l'usine, la modélisation et la simulation de l'intégration complète des installations, l'énergie de différents sous-systèmes végétaux. Les résultats de calcul en boucle chimique (biodiesel direct ou du gaz de synthèse) montrent une efficacité énergétique prometteuse associée à un taux de capture de carbone total.

Acar et al. [38] ont comparé l'impact des méthodes de production d'hydrogène à partir de sources renouvelables et non renouvelables en Turquie. Ils ont donné les différentes performances et méthodes de production d'hydrogène en même temps ils ont évalué leurs impacts économiques, sociaux et environnementaux. Les méthodes envisagées dans leur étude sont le reformage à la vapeur de gaz naturel, la gazéification du charbon, l'électrolyse de l'eau par l'énergie éolienne et solaire, la gazéification de la biomasse, la thermochimie de fractionnement d'eau avec des cycles Cu-Cl et S-I, et une électrolyse à haute

température. Les auteurs ont étudié aussi les impacts environnementaux (potentiel de réchauffement planétaire, GWP et potentiel d'acidification, AP), les coûts de production, l'efficacité énergétique et exégétique. En outre, la relation entre la capacité de l'usine et le coût en capital de production d'hydrogène est donnée. Le coût social du concept de carbone est utilisé pour présenter les relations entre les impacts environnementaux et les facteurs économiques. Les résultats indiquent que le fractionnement d'eau thermo-chimique avec les cycles Cl-Cu et S-I deviennent plus respectueux de l'environnement que les autres méthodes traditionnelles en termes d'émissions. Les options avec électrolyse éolienne, solaire et à haute température Fournissent des résultats attrayants pour l'environnement. Les méthodes d'électrolyse se révèlent les moins attrayants lorsque les coûts de production sont considérés. Par conséquent, augmenter l'efficacité c'est de diminuer les coûts de production d'hydrogène provenant de l'électrolyse solaire et éolienne. La comparaison de l'efficacité de l'énergie et de l'exergie indique les avantages de la gazéification de la biomasse par rapport aux autres méthodes. Les cycles thermo-chimiques Cu-Cl et S-I sont principalement des candidats prometteurs à produire l'hydrogène de manière respectueuse de l'environnement et rentable.

Pedrazzi et al. [39] décrivent une modélisation et une simulation d'un système éolien-hydrogène visant à fournir de l'électricité et de la chaleur qui est en partie fournie par un dispositif de combustion d'hydrogène qui est stocké dans un système d'hydrure métallique. Le réservoir équipé d'un échangeur de chaleur en mousse métallique peut stocker un composé de cinq hydrures métalliques. Le modèle mathématique complet a été développé à partir de modèles disponibles dans la littérature décrivant les différents sous-systèmes qui mesurent le système global éolien-hydrogène. Les résultats sur une année de simulation

des hydrides LaNi_5 ne peut pas être négligée par pulvérisation et agglomération inévitables d'alliage.

Les poudres dans le vaisseau creux entraînent une plus grande extension de l'accumulation de contrainte à une position inférieure. Un tunnel de gaz interne construit dans le récipient de réaction améliore la capacité de stockage de l'hydrogène et réduit la déformation de l'expansion dans la paroi du vaisseau. Les séparateurs intégrés dans le récipient à plusieurs chambres peuvent uniformément distribuer les poudres en alliage dans les différentes chambres et réduire plus efficacement la densification et l'agglomération de poudres en alliage. Par conséquent, l'accumulation de déformation murale est considérablement réduite dans le récipient de réaction à plusieurs chambres, Figure 2.21.

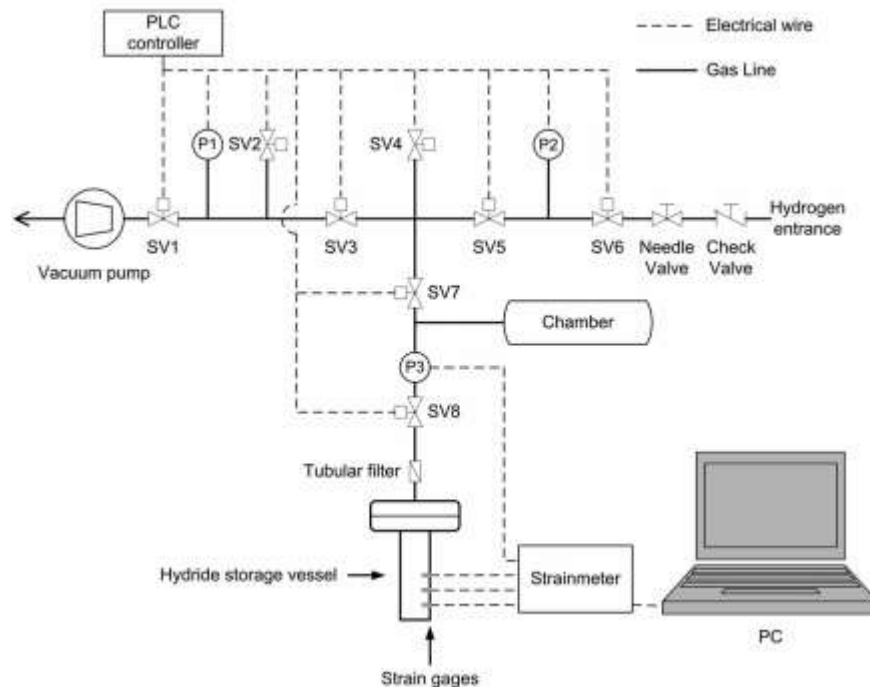


Figure 2.21 : Configuration expérimentale [40].

Pedrazzi et al. [41] ont modélisé mathématiquement et implémenté un programme informatique pour simuler un système solaire hybride à hydrogène avec des données réelles. Le modèle mathématique a été dérivé de sous-modèles tirés de la littérature avec des modifications et des améliorations appropriées. Le modèle a été mis en place en tant que système d'énergie virtuelle autonome dans un environnement logiciel multi-domaine. Un test a ensuite été effectuée sur des ensembles de données typiques d'utilisateurs résidentiels sur une période d'un an. Les résultats montrent que le système hybride virtuel peut fournir tous les besoins électriques et entraîne une indépendance complète du réseau électrique. L'hydrogène a un solde de la production est positif (+1,25 kg) après un an de fonctionnement avec une efficacité de système de 7%, Figure 2.22.

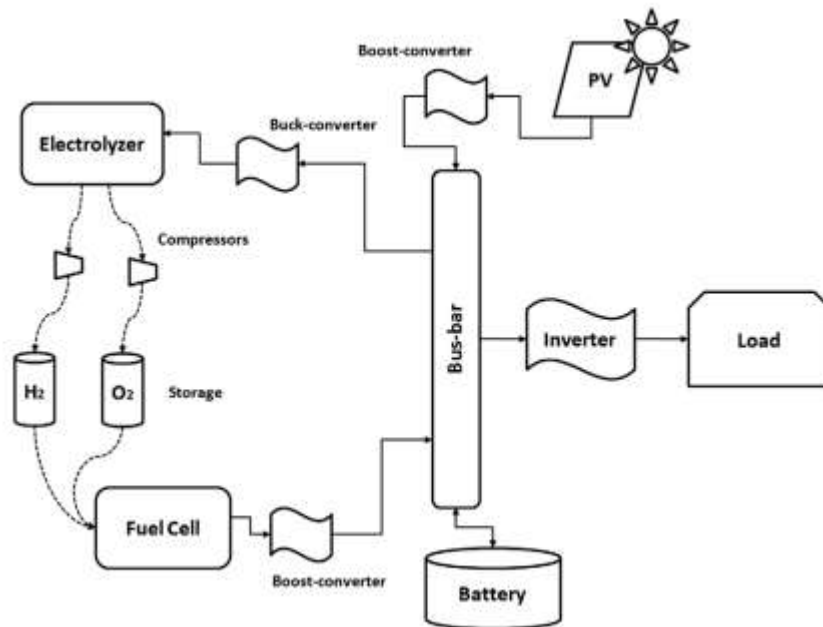


Figure 2.22 : Système hybride [41].

Bocklisch et al. [42] ont travaillé sur des systèmes hybrides de stockage d'énergie (HESS). Un HESS est caractérisé par un couplage bénéfique de deux ou plusieurs technologies de

stockage d'énergie avec des caractéristiques de fonctionnement différentes telles que l'énergie et la densité de puissance, la vitesse d'autodécharge, l'efficacité, la durée de vie, etc. Le document traite des applications HESS typiques, des architectures de couplage de stockage d'énergie et des bases de gestion de l'énergie. Quatre configurations HESS, sont adaptées à l'application dans des systèmes PV décentralisés : (a) Puissance à la chaleur / batterie, (b) puissance à la chaleur / batterie / hydrogène, (c) super cap / batterie et (d) batterie / batterie, sont présentés avec une approche principale pour la décomposition du flux de puissance basée sur le pic, le filtrage passe-bas et double passe-bas. Un banc d'essais expérimental modulaire pour le stockage d'énergie hybride est décrit avec ses composants, leur structure et leur fonctionnalité, Figure 2.23.

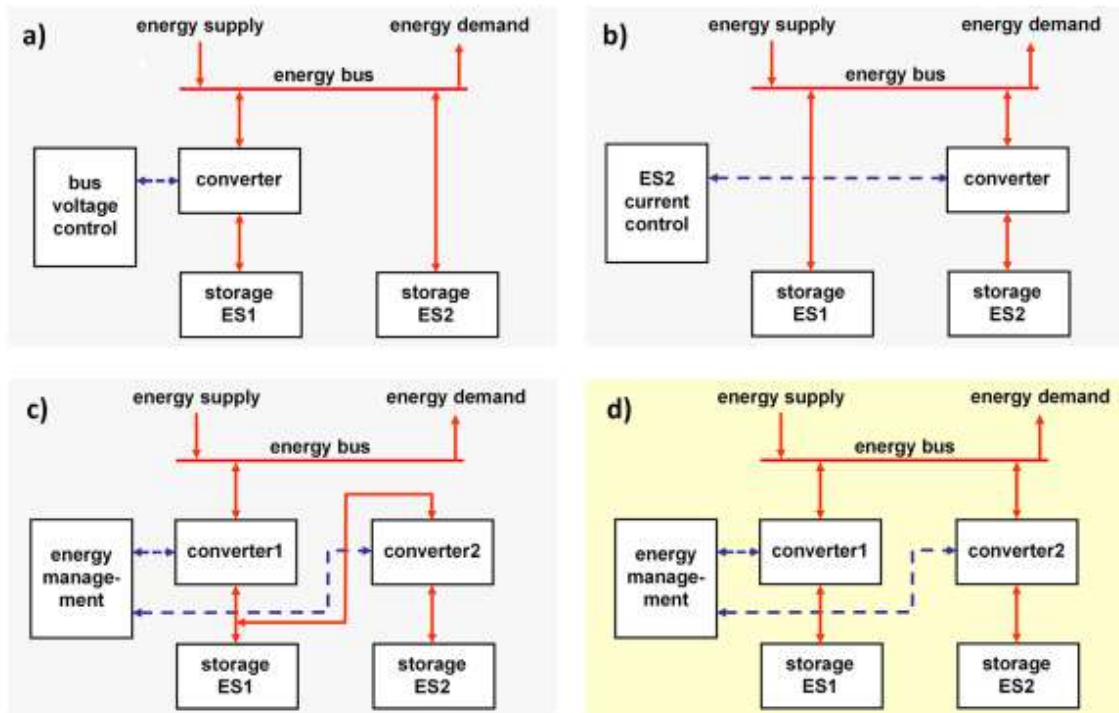


Figure 2.23 : Architectures de couplage de base pour HESS [42].

- (a) convertisseur commandé en tension, (b) convertisseur commandé en courant, (c) connexion en série de deux convertisseurs, (d) connexion en parallèle de deux convertisseurs.

Bader et al. [43] ont simulé des nouvelles techniques pour le stockage de l'hydrogène qui est considéré comme le carburant futur le plus prometteur, car sa combustion génère uniquement de la vapeur d'eau et de l'énergie. A cette fin, cinq échantillons de carbone à base de biomasse ont été préparés avec succès par la procédure d'activation KOH. La microstructure des matériaux préparés a été ajusté en variant le rapport pondéral KOH / précurseur de 1 :1 à 5 :1, afin d'optimiser le comportement de stockage et de clarifier le mécanisme de stockage de l'hydrogène. Une texture et une morphologie minutieuses de caractérisation des échantillons préparés (adsorption de N₂ et de CO₂, diffraction des rayons X, observations par microscopie électronique) ont montré qu'en augmentant le taux d'activation, la nature des carbones change de micropore à micro-méso poreux. Ainsi, une augmentation de la surface a été observée, ce qui a amélioré la capacité de sorption de H₂ lorsque des pressions H₂ élevées ont été adoptées. À la pression sous-atmosphérique, le rôle des sites actifs pour l'adsorption H₂, situés dans les feuilles de graphène orientées, ont été clairement élaborés. Enfin, l'échantillon de carbone optimal a montré une capacité de 6% et 1,22% en poids à 196 °C et 25 °C respectivement, et 200 bar. Ces résultats indiquent que les carbones à base de biomasse promettent des matériaux pour l'application de stockage de l'hydrogène.

Chapitre III

Formulation mathématique et modélisation

numérique

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons le dispositif étudié pour les effets thermiques lors de stockage et déstockage de l'hydrogène dans un réservoir à hydrure métallique. Nous exposons brièvement les transferts de masse et de chaleur en milieu poreux et les cinétiques de réaction. Nous discutons les équations résolues dans le logiciel commercial Ansys-Fluent et spécifions les termes sources de masse et de chaleur dus à la réaction d'absorption et désorption d'hydrogène par les hydrures métalliques.

III.2 Modèle mathématique

Dans cette section, nous présentons le modèle mathématique et la résolution de problèmes thermique ainsi que les mécanismes de réactions chimiques lors de l'absorption et de la désorption de l'hydrogène dans un solide. Le modèle numérique développé pour la géométrie de réservoir 2D est également applicable pour la géométrie 3D. Il représente de manière satisfaisante la réalité de fonctionnement du réservoir concentrique à trois tubes concentriques malgré l'utilisation d'une géométrie très simplifiée.

Une géométrie cylindrique du réservoir a été choisie pour permettre l'utilisation d'un modèle 2D axisymétrique numériquement, Figure 3.1.

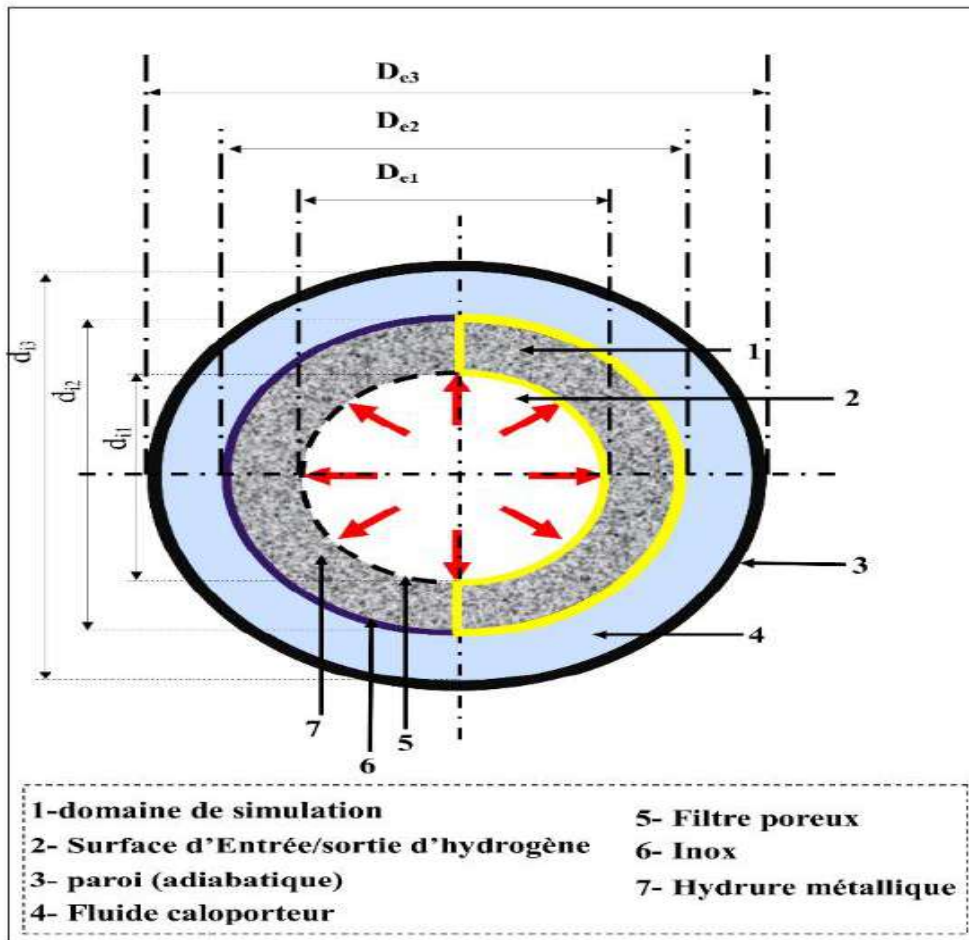


Figure 3.1 : Schéma du réservoir en 2D.

Trois simulations ont été réalisées correspondant aux trois valeurs de la surface d'entrée de l'hydrogène, Tableau 3.1. Pour chaque cas, la géométrie est représentée sur la Figure 3.2.

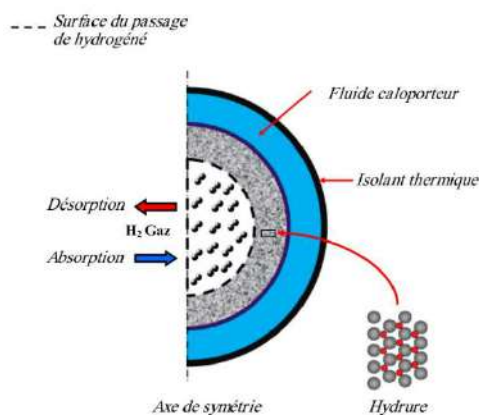


Figure 3.2 : Géométrie 2D axisymétrique utilisée lors des simulations.

La discrétisation des équations différentielles du système d'équations est réalisée par la méthode des volumes finis. L'outil de conception et le maillage utilisé sont réalisés à l'aide du logiciel Gambit. Le tableau 3.1, récapitule les différents cas étudiés.

Tableau 3.1 : Différentes géométries étudiées de l'échangeur de chaleur

Diamètre (mm)	Echangeur (a)	Echangeur (b)	Echangeur (c)
d_{e1}	39	29	19
D_{e1}	40	30	20
d_{e2}	60	60	60
D_{e2}	61	62	63
D_{e3}	68	69	70
d_{e3}	65	66	67

III.3 Forme générale des équations

La simulation numérique des réacteurs thermiques et fluidiques a permis de mieux comprendre les mécanismes couplés impliqués dans l'absorption et la désorption de LaNi_5 . Cela nécessite de résoudre les équations régissant la température de l'hydrogène. Les transferts de chaleur sont pris en compte en résolvant l'équation de transport :

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} T \right) = \vec{\nabla} \cdot (\bar{\lambda} \vec{\nabla} T) + S \quad (3.1)$$

Les hypothèses utilisées pour le problème étudié sont les suivantes :

- ✓ La phase gazeuse est idéale du point de vue thermodynamique.
- ✓ Le milieu est en équilibre thermique local.

- ✓ Il n'y a pas de transfert de chaleur à travers le filtre poreux.
- ✓ Les propriétés thermophysiques du lit hydrure sont indépendantes de la température et de la pression d'hydrogène.

III.3.1 Equation de bilan de masse

A partir d'un bilan massique sur un volume élémentaire du fluide, qui possède à un instant donné une vitesse, une température, une pression et une masse volumique, on obtient l'équation de conservation de la masse. Cette équation décrit les caractéristiques et le comportement aéraulique d'une DSF à un instant donné, l'équation de bilan de masse pour un écoulement dans un milieu poreux (hydrogène à l'état gazeux) s'écrit :

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \rho_f + \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon \rho_f \vec{v}) = s_m \quad 3.2$$

avec,

ρ_f : Masse volumique de fluide

\vec{v} : Vecteur de vitesse moyenne de fluide dans les pores

s_m : Terme source en masse

La porosité ε est donnée par l'expression suivante.

$$\varepsilon = \frac{\text{volume des pores}}{\text{volume de échantillon}}$$

Dans le cas d'un écoulement de fluide dans un milieu non poreux, la même équation est utilisée avec

$$\varepsilon = 1 \text{ et } s_m = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_f + \vec{\nabla} \cdot (\rho_f \vec{v}) = 0 \quad (3.3)$$

➤ **Masse volumique de l'hydrogène gazeux**

La masse volumique du gaz est déduite de la loi des gaz parfaits :

$$\rho_f = \frac{p \cdot M_{H_2}}{R \cdot T}$$

➤ **Terme source**

Le terme source en masse décrit le débit massique d'hydrogène transféré de la phase gazeuse à la phase solide, c'est-à-dire l'hydrogène absorbé par l'hydrure métallique. Il est fonction de la vitesse de réaction de l'hydrure métallique (représentant la vitesse d'absorption et de désorption) et des propriétés de la poudre métallique et de l'hydrogène en présence.

$$S_m = \pm wt \cdot \rho_s \cdot (1 - \varepsilon) \frac{dx_{H_2}}{dt} \quad [Kg/m^3 \cdot s] \quad (3.4)$$

III.3.2 Equation de bilan de la quantité de mouvement

Lors du mouvement du fluide, les forces extérieures sont de deux formes : les forces volumiques, (gravité à titre d'exemple) et les forces surfacique, (pression normales et frottement). L'équilibre entre les forces et la variation de la quantité de mouvement, (le taux de variation de la quantité de mouvement est égal à la résultante des forces extérieures qui lui sont appliquées), qui représente le principe fondamental de la dynamique, loi d'Euler de façon générale, le bilan de la quantité de mouvement s'exprime sous la forme :

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_f \vec{v})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon \rho_f \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\varepsilon \vec{\nabla} P + \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon \vec{\tau}) + \vec{F} \quad (3.5)$$

avec,

$$\vec{F} = - \left(\frac{\mu}{c_1} \vec{v} + c_2 \frac{1}{2} \rho_f \|\vec{v}\| \vec{v} \right)$$

$$C_1 = \frac{\alpha}{\varepsilon}$$

où

α : Perméabilité

C_2 : Facteur de résistance inertielle

$$\vec{F} = - \frac{\mu}{\alpha} \varepsilon \vec{v}$$

La perméabilité α dans un matériau poreux constitué de particules de diamètre D est donnée par l'équation de Kozeny-Carman [6] :

$$\alpha = \frac{\varepsilon^3 \cdot D_p^2}{150(1 - \varepsilon)^2}$$

Dans le cas d'un écoulement de fluide dans un milieu non poreux, la même équation est utilisée avec $\varepsilon=1$

$$\frac{\partial(\rho_f \vec{v})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_f \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\vec{\nabla} P + \vec{\nabla} \cdot (\bar{\tau}) \quad (3.6)$$

III.3.3 Equation de bilan d'énergie

L'équation de conservation de l'énergie est obtenue par l'application de la première loi de la thermodynamique sur un élément de volume. La variation d'énergie totale sur un volume élémentaire est la somme de la variation de l'énergie due à la conduction, la variation de l'énergie interne, la variation d'énergie due à l'effet de compressibilité et la variation de l'énergie de dissipation visqueuse dans ces conditions, l'équation de l'énergie s'écrit de la manière suivante, en négligeant l'apport thermique dû aux dissipations visqueuses :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon \rho_f E_f + (1 - \varepsilon) \rho_s E_s] + \vec{\nabla} \cdot [\varepsilon \vec{v} (\rho_f E_f + P)] = \vec{\nabla} \cdot [\lambda_{eff} \vec{\nabla} T] + S_e \quad (3.7)$$

Moyennant les hypothèses énoncées précédemment, l'équation de transport de l'énergie est résolue par le CFD Ansys-Fluent. L'équation présentée ici est simplifiée, en prenant en compte des termes d'énergie, de pression, de frottement, ...).

Où, la conductivité thermique effective du milieu poreux est donnée par :

$$\lambda_{eff} = \varepsilon \lambda_f + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad (3.8)$$

Le terme source d'énergie que nous avons introduit est donné par :

$$S_e = \pm \frac{\Delta H \cdot S_m}{M_{H_2}} \quad (3.9)$$

III.3.4 Modélisation des cinétiques de réaction

La vitesse de réaction d'absorption/désorption est donc contrôlée par le rapport entre la pression du gaz et la pression d'équilibre. La température influe aussi sur la vitesse de réaction selon la loi d'Arrhenius.

Les cinétiques de chargement/déchargement sont ainsi dépendantes de la pression d'hydrogène, de la pression d'équilibre et de la température.

III.3.4.1 Pour l'absorption :

La vitesse d'hydruration s'obtient par différentiation de modèle de Johnson Mehl Avrami [6] :

$$\frac{d\chi}{dt} = C_a \cdot \left(\frac{P - P_{\text{éq}}}{P_{\text{éq}}} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_h}\right) \cdot (1 - \chi) \quad (3.10)$$

III.3.4.2 Pour la désorption :

La vitesse d'hydruration s'obtient par différentiation de Mécanisme d'ordre Zéro (Polanyi-Winger) [6]

$$\frac{d\chi}{dt} = C_d \cdot \ln\left(\frac{P}{P_{\text{eq}}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT_h}\right) \cdot \chi \quad (3.11)$$

C_a : constante d'absorption

C_d : constante de désorption

E_a : énergie d'activation pour l'absorption

E_d : énergie d'activation pour désorption

$\frac{d\chi}{dt}$: vitesse de réaction

P_{H_2} : pression d'hydrogène

P_{eq} : pression d'équilibre

III.3.4.3 Densité d'hydrure métallique sans dilatation volumique :

La masse solide est composée de celle du métal et de celle de l'hydrogène en solution solide α ou β . Ainsi pour le calcul de la masse volumique :

III.3.4.3.1 Pour l'absorption :

$$\rho_{s,a}(T, (H/M)) = \rho_i \cdot \left(1 + \frac{M_{H_2}}{M_{me}} \cdot \frac{f(H/M)}{2}\right) \quad (3.12)$$

III.3.4.3.2 Pour la désorption :

$$\rho_{s,d}(T, (H/M)) = \rho_i \cdot \left(\frac{M_{H_2}}{M_{me}} \cdot \frac{f(H/M)}{2}\right) \quad (3.13)$$

III.3.4.4 Viscosité dynamique de l'hydrogène gazeux

Le potentiel chimique des atomes d'hydrogène dans l'intermétallique est égal au potentiel chimique des atomes d'hydrogène gazeux :

$$\mu_{\text{H}_2}(T, P) = \mu_0 + \frac{1}{2} R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{p_0}\right) \quad (3.14)$$

III.3.4.5 Pression d'équilibre

L'expression mathématique utilisée pour calculer la pression d'équilibre en fonction de la concentration d'hydrogène et de la température est représenté par la dérivée de la loi de Van't Hoff suivante [12] :

$$P_{eq} = p^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{R_g \cdot T} - \frac{\Delta S}{R_g} + \varphi_{stp}(\chi - \chi_i) + \varphi_{hys}\right) \quad (3.15)$$

III.4 Conditions initiales et aux limites

A l'instant initial $t=0$, la vitesse, la pression et la température de l'hydrogène gazeux ainsi que la masse volumique de l'hydrure sont uniformes dans le réservoir, Figure 3.3 :

$$V(x, y, 0) = V_i \quad (3.16a)$$

$$T(x, y, 0) = T_i \quad (3.16b)$$

$$P(x, y, 0) = P_i \quad (3.16c)$$

$$\rho(x, y, 0) = \rho_{si} \quad (3.16d)$$

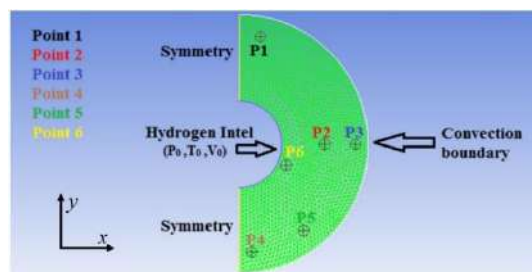


Figure 3.3 : Conditions initiales et aux limites dans le réservoir

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

$$-\lambda_{eff} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = h(T - T_f) \quad (3.17)$$

- Due à la symétrie de notre système, on a :

$$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0 \quad (3.18)$$

Dans le Tableau 3.2, sont reportées les valeurs thermo-physiques par défaut des paramètres des simulations lors de l'absorption et la désorption :

Tableau 3.2 : Propriétés thermo-physiques des hydrures de métal et d'hydrogène adoptés dans les simulations [12,18,44]

Propriétés d'hydrure (LaNi ₅)	Absorption	Désorption
Masse volumique du métal kg/m ³	8300	8300
Chaleur spécifique du métal J/kg.K	419	419
Conductivité thermique effective W/m.K	2.4	2.4
Porosité du métal	0.5	0.5
Energie d'activation J/mol	21179.6	16420
Entropie de formation J/mol.K	108	108
Enthalpie de formation J/mol	30800	30800
Constante de réaction s ⁻¹	59.187	9.57
Perméabilité de l'hydrure de métal m ²	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸
Coefficient d'échange par convection h W/m ² .K	1000	1000
Propriétés de l'hydrogène		
Chaleur spécifique de l'hydrogène J/kg.K	14890	
Conductivité thermique du gaz W/m.K	0.24	
Masse moléculaire de l'hydrogène kg/kmol	2.016	
Masse volumique du gaz d'hydrogène kg/m ³	0.0838	

III.5 Modélisation numérique :

La simulation décrivant la dynamique des fluides dans le code Ansys-FLUENT 14.5 est utilisée dans le but de comparer les résultats des simulations numériques obtenus. Les deux méthodes numériques emploient un schéma de discrétisation similaire (méthode des volumes finis), mais les approches utilisées pour linéariser et résoudre les équations discrétisées sont différentes. Ces deux formulations de résolution numérique procureront des résultats précis pour une large gamme de flux mais dans certains cas l'une des deux sera plus performante que l'autre, c'est-à-dire qu'elle conduira plus rapidement à une solution et de manière plus précise. Les deux méthodes sont applicables aussi bien à des fluides incompressibles qu'à ceux hautement compressibles. Les principes de la formulation couplée lui donnent un avantage en termes de précision sur la méthode découplée. La méthode découplée est par contre plus économique en termes de mémoire et de temps de calcul, elle peut être 2 fois plus rapide que la méthode couplée [6].

Le logiciel Fluent résout le système d'équations dans l'ordre défini dans la figure 3.4. A la fin de chaque pas de temps, un module de l'UDF calcule les vitesses d'hydruration et les taux d'hydruration et déhydruration locaux. La nouvelle valeur de vitesse de réaction est prise en compte dans le pas de temps suivant par les modules définissant les termes sources de masse et d'énergie.

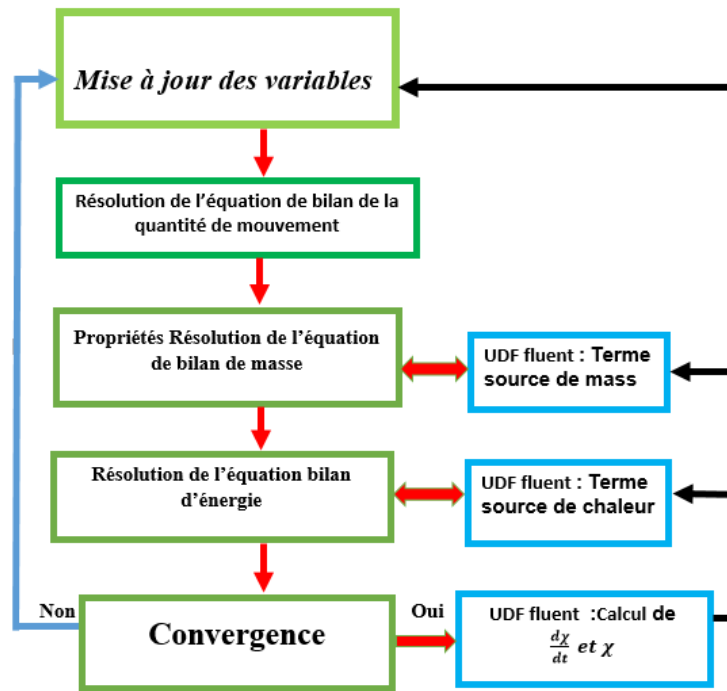


Figure 3.4 : Algorithme de résolution du système d'équations par Fluent.

III.6 Effet du maillage

Le logiciel Gambit associé au CFD Fluent inclut un environnement CAO et un mailleur paramétrique, permettant de mettre en place les modèles numériques ou d'utiliser des géométries provenant d'outils de conception existant Catia, SolidWorks, etc. Dans notre cas, l'outil de conception utilisé est le logiciel SolidWorks, il nous permet d'exporter directement les géométries vers le logiciel de maillage Gambit.

Nous comparons par la suite les résultats obtenus avec ces deux différents maillages dans les mêmes conditions de calcul (voir figure 3.5).

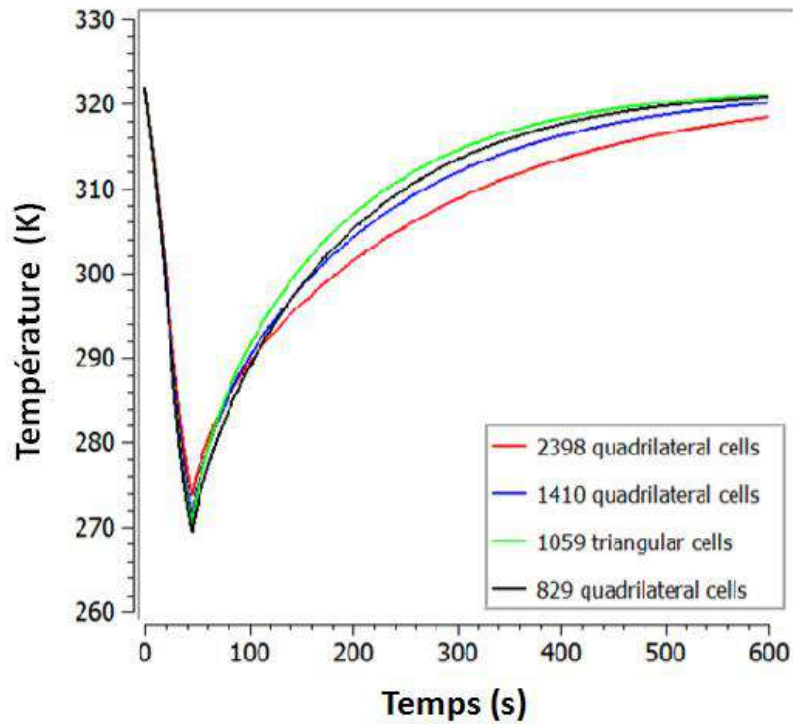


Figure 3.5 : Influence du maillage sur le comportement transitoire de la température moyenne
cas de désorption (échangeur 02)

En comparant les courbes de la température moyenne du lit d'hydrure, on remarque que les résultats obtenus sont approximatifs. Pour déterminer le meilleur maillage et le temps nécessaire pour la modélisation, on a choisi le cas de 829 volumes quadrilatéraux en nous accordant un bon compromis en temps de calcul et de précision (voir figure 3.5).

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV.1 Introduction

Dans cette section, l'influence des différents arrangements du réservoir sur les caractéristiques d'hydruration et de déshydruration, les effets de la pression d'alimentation, les températures de désorption et absorption, la conductivité thermique effective, l'influence du débit volumique et massique ainsi que les vitesses de gaz dans les milieux poreux du lit d'hydrure sont discutés.

IV.1.1 Validation des résultats numériques

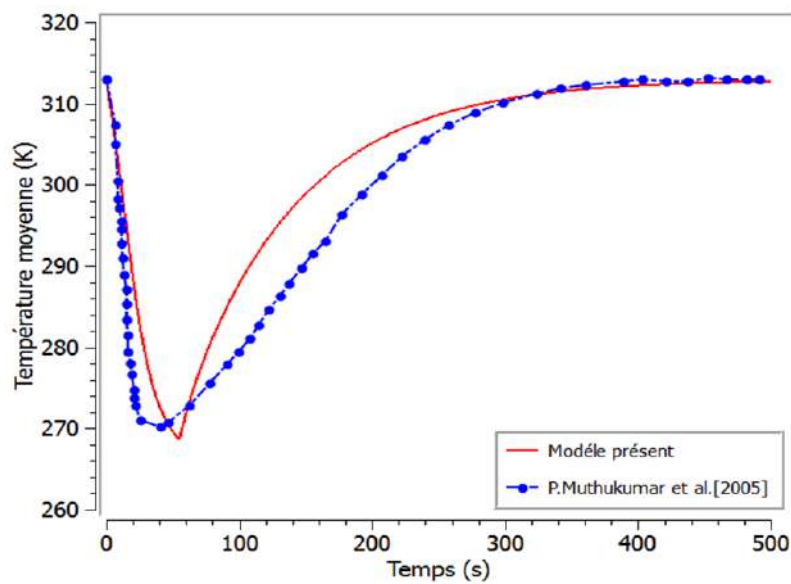


Figure 4.1 : Températures moyennes du lit en fonction du temps lors de la désorption.

On remarque sur la figure 4.1, que la réaction chimique endothermique est rapide, le gradient thermique est important. Le résultat de la température de notre modèle numérique est approximativement rapproché de celle de l'étude expérimentale de Muthukumar et al. [44], on peut conclure que les résultats sont quasi-similaires. Dans les premières 70 secondes, on remarque une chute rapide de la température moyenne du lit.

IV.1.2 Mesure de la température (cas de désorption)

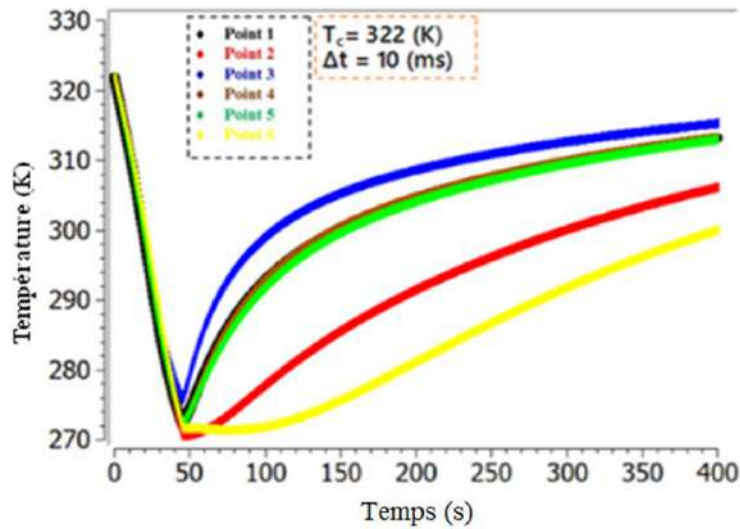


Figure 4.2 : Déchargement à une température initiale de 322 K, une pression d'alimentation de 8 bars et chauffé par l'eau.

La figure 4.2, représente les premières secondes du déchargement, la température minimale dépend de la quantité d'énergie produite par les phénomènes de déshydratation, elle est de 274.5K pour les positions (P1, P4 et P5). Ainsi le fluide caloporteur qui est dans notre cas de l'eau qui chauffe l'hydrure métallique par convection forcée, la position (P3) qui est la plus proche de la paroi du réservoir est chauffée en premier puis les autres positions (P1, P2, P4 et P5) successivement.

La température de la position (P6) la plus proche de la surface d'entrée d'hydrogène subit une baisse progressive de la température et remonte brutalement à la fin du déchargement d'hydrogène et cela après 40 secondes du début de la réaction chimique.

IV.1.3 Mesure de la température (cas d'absorption)

Les évolutions des températures simultanées en fonction du temps à différentes positions dans le lit pendant le remplissage du réservoir à la pression d'hydrogène de 3,5 MPa et à une température initiale de 293,15K sont représentées sur la Figure 4.3.

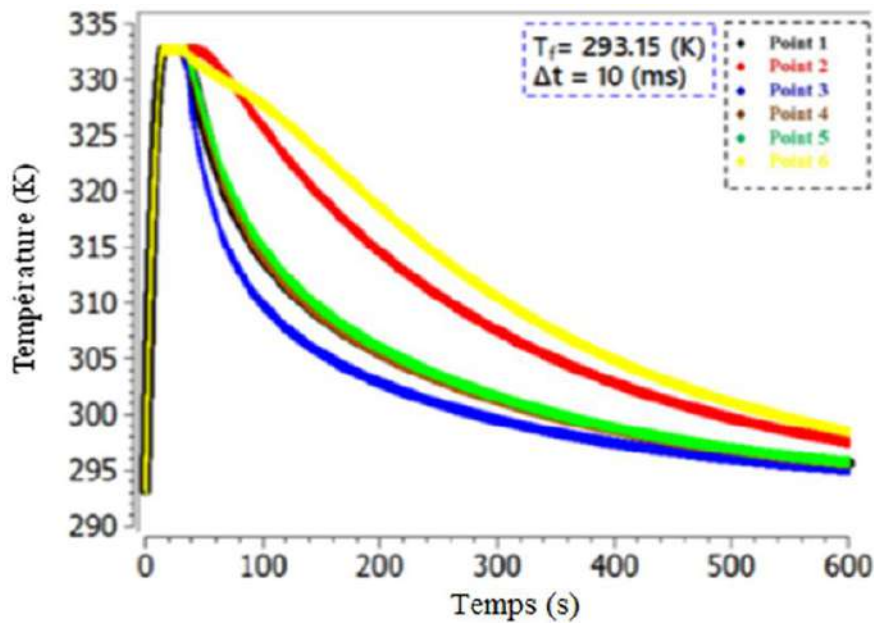


Figure 4.3 : Chargement à une température initiale de 293,15 K

et une pression d'alimentation de 3,5 MPa avec refroidissement par l'eau.

On remarque que les températures dans les différentes positions choisies augmentent rapidement vers la valeur maximale de température parce que le réservoir est chargé totalement en hydrogène après 20 secondes de chargement.

On remarque que les températures dans le réservoir sont très proches pour les positions (P1, P4 et P5). Dans la paroi latérale (P3), le changement thermique et l'opération d'hydruration est plus rapide, Figure 4.4.

IV.1.4 Comparaison des resultats

IV.1.4.1 Température moyenne

Les évolutions temporelles des températures moyennes obtenues du lit pour les trois géométries ont été comparées, Figure 4.4.

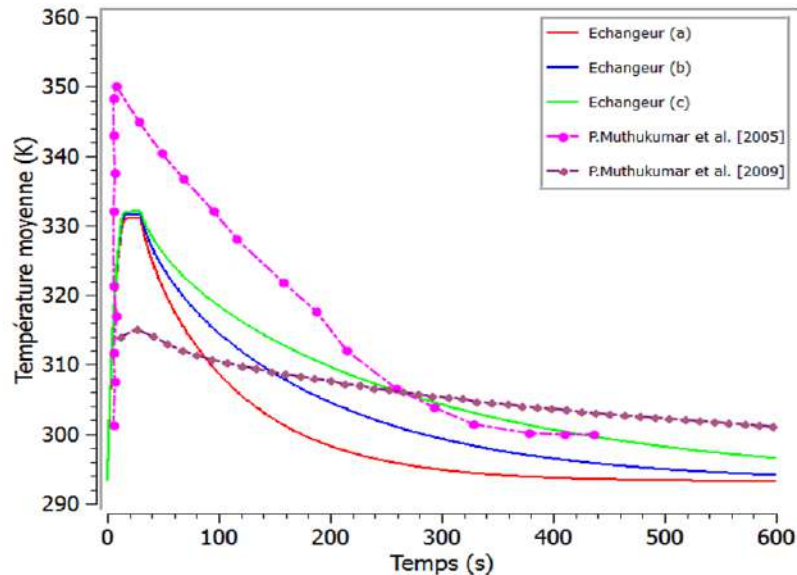


Figure 4.4 : Températures moyennes d'hydruration des trois cas simulés à $\Delta t=10$ ms.

L'allure générale des résultats est similaire, les températures moyennes augmentent rapidement et atteignent des valeurs maximales après quelques secondes puis elles chutent rapidement pour atteindre une limite. La différence entre nos résultats numériques et les températures obtenues expérimentalement dans la littérature est de dizaines de degrés. La température maximale obtenue avec la modélisation est supérieure de 18°C environ aux valeurs expérimentales de Muthukumar et al. [44]. Par contre, les températures moyennes obtenues par Muthukumar et al. [45] sont inférieures de 17°C . Cela est dû à l'enthalpie de réaction chimique qui est différente pour chaque matériau (hydrure) et aussi à la conception de l'échangeur.

Les températures moyennes d'hydrure métallique ($\text{LaNi}_5\text{-H}_2$) dans nos trois cas étudiés ont été comparées avec les résultats obtenus par Hermosilla-Lara et al. [15] dans le cas de stockage de l'hydrogène par adsorption sur le charbon actif à $\Delta t = 60$ ms. On constate que les températures moyennes ont une allure similaire, dans notre cas, les températures moyennes du lit maximales

(332 K) sont atteintes après 80s par contre la température moyenne maximale obtenue par Hermosilla-Lara et al., est de 342 K correspondant à 150s du début de la réaction chimique.

On constate bien sur la figure 4.5 que l'augmentation de température dans le cas de stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif une différence entre les deux profils de température qui est de 10 °C soit 21.27 % de l'amplitude de température lorsque l'enthalpie de réaction d'adsorption de charbon actif est supérieure à la valeur de l'enthalpie d'hydrure métallique ($\text{LaNi}_5\text{-H}_2$).

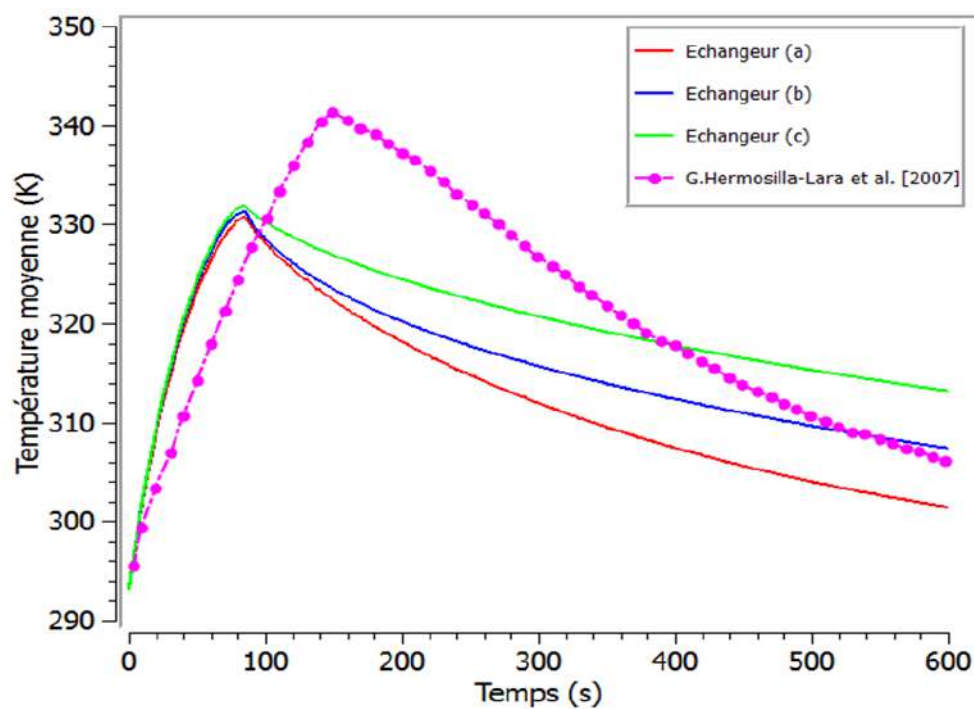


Figure 4.5 : Températures moyennes d'hydrure métallique ($\text{LaNi}_5\text{-H}_2$) pour $\Delta t = 60$ ms.

Dans le cas de stockage de l'hydrogène par désorption sur l'hydrure ($\text{MmNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}$), Muthukumar [44], les températures déterminées expérimentalement sont supérieures aux températures obtenues par notre modèle numérique.

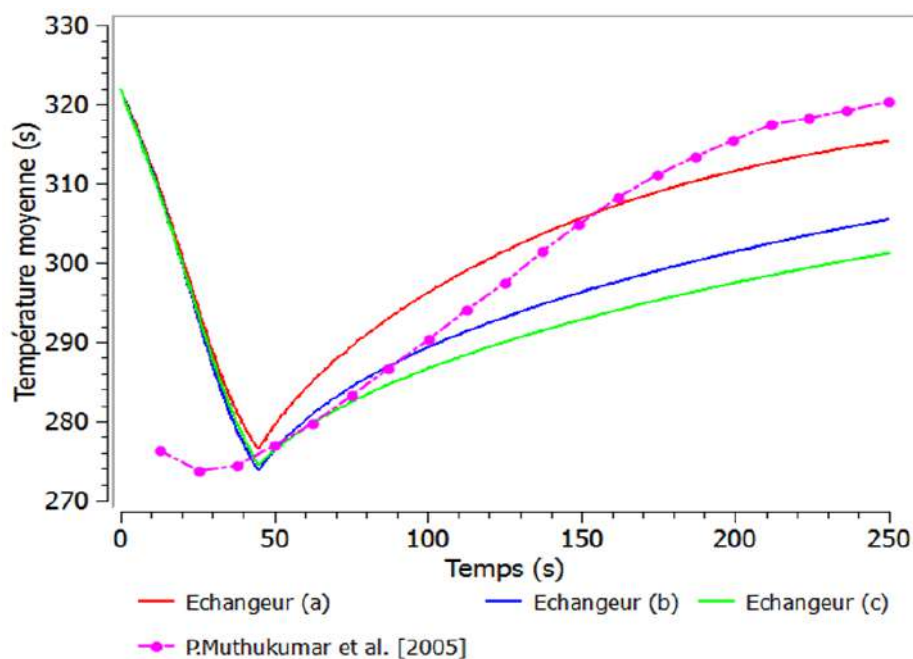


Figure 4.6 : Températures moyennes d'hydrure métallique ($\text{LaNi}_5\text{-H}_2$)

dans le cas de désorption à $\Delta t = 10$ ms.

Cette différence de température est due à la différence entre les hydrures métalliques utilisées : ($\text{LaNi}_5\text{-H}_2$) et ($\text{MmNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}$). Dans ce cas, on constate que la quantité d'hydrogène désorbée à la température 274 K est faible dans le cas d'hydrure ($\text{MmNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}$) lorsque la capacité de stockage est de 1.11 wt %. L'hydrure qui nous avons étudiée a une capacité massique réversible (1,49wt %). Donc, le composé LaNi_5 , présente le meilleur compromis, Figure 4.6. On remarque que la capacité massique globale est beaucoup plus importante pour le stockage et le déstockage d'hydrogène.

IV.1.4.2 Concentration moyenne

En retenant comme critère de comparaison les concentrations d'hydrogène mesurées après 250 secondes en supposant la pression de chargement constante à 3,5MPa.

La figure 4.7 représente les différences des évolutions temporelles des concentrations du gaz d'hydrogène obtenues dans les trois cas avec les résultats obtenus expérimentalement par Jemni et al. [46].

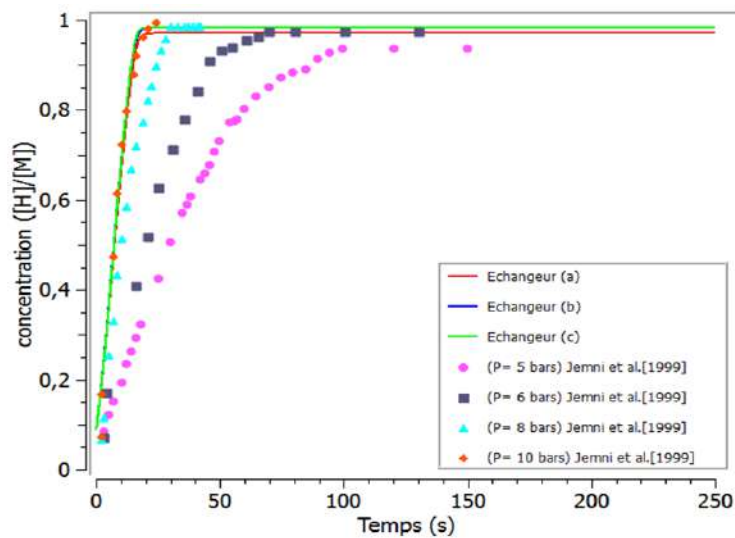
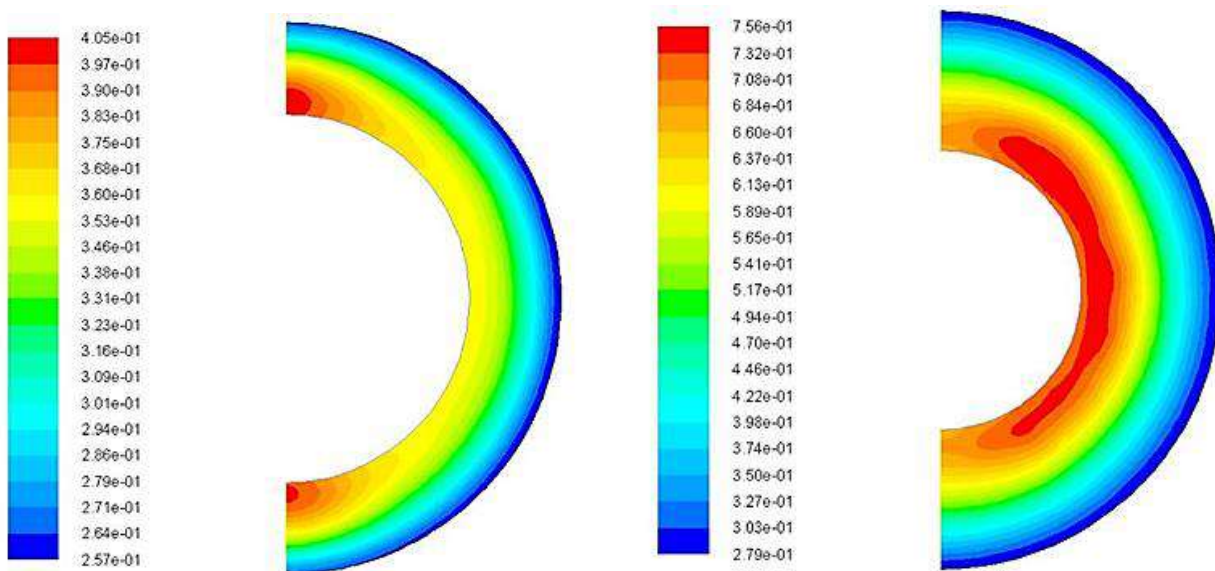


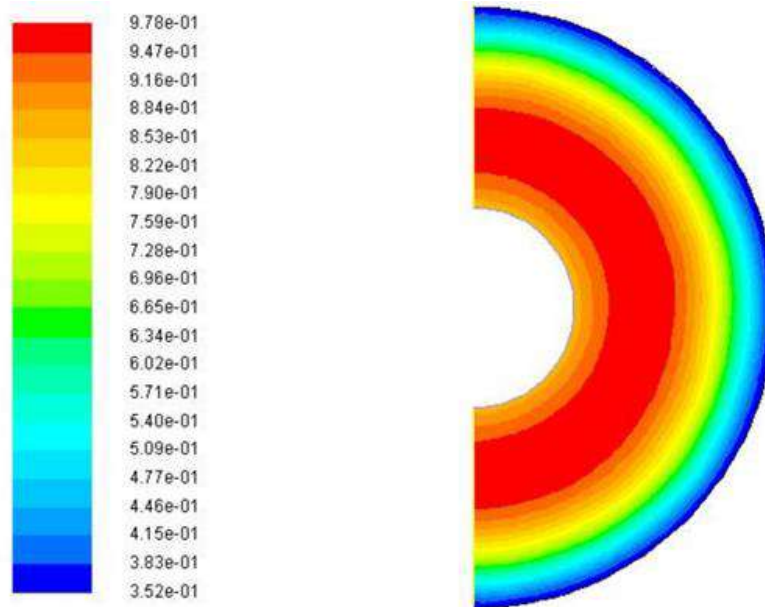
Figure 4.7: Evolution des concentrations moyennes d'hydrogène absorbé durant la phase d'hydruration réalisé à ($P = 3,5 \text{ MPa}$, $\Delta t = 10 \text{ ms}$).

On remarque que les résultats numériques sont plus proche dans le cas du chargement à pression 10 bars c.à.d. la pression de chargement est le paramètre le plus important pour le stockage solide d'hydrogène.



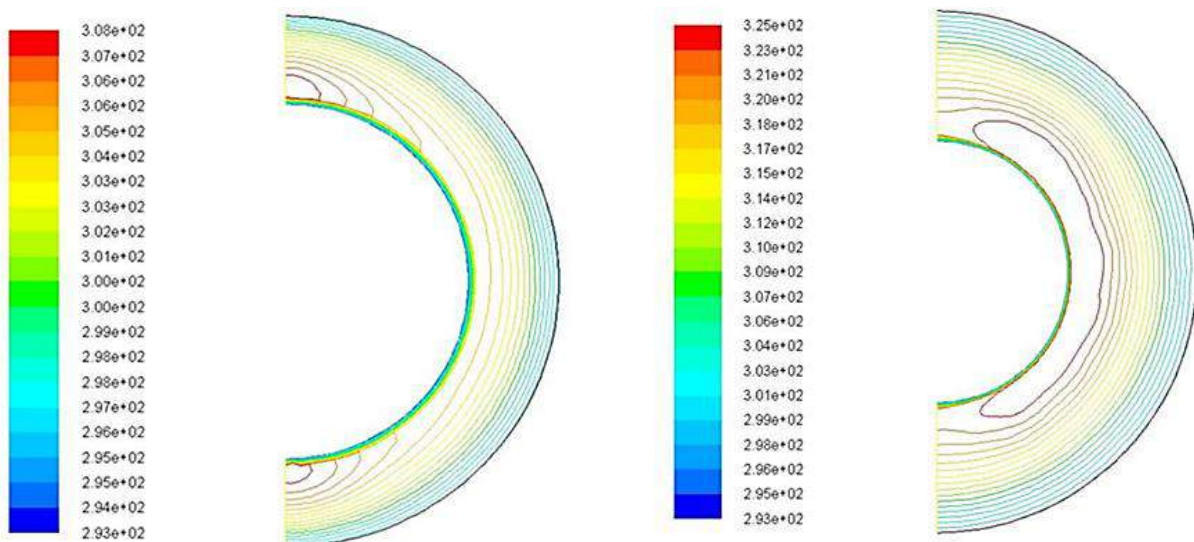
a) Temps : 589.98 s

b) Temps : 304.02 s



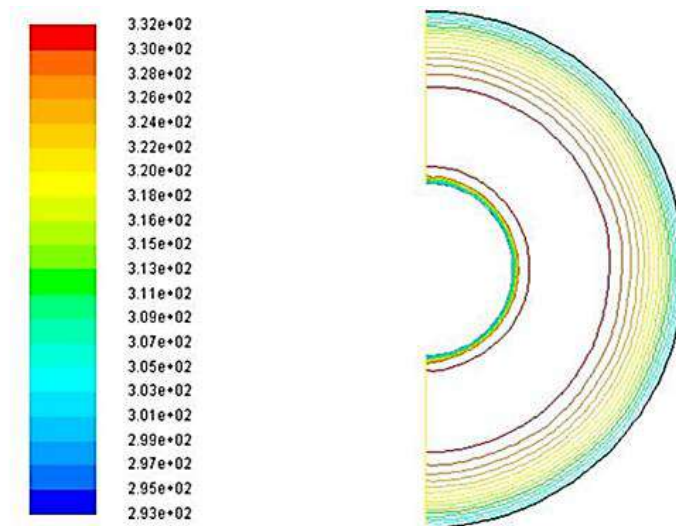
C) Temps : 210.00 s

Figure 4.8: Profils des concentrations d'hydrogène dans l'échangeur de chaleur de trois cas étudiés durant la phase d'hydruration aux instants : a) 589,98 s, b) 304,02 s et c)210,00 s. avec ($\Delta t = 10$ ms, $P = 3,5$ MPa et $T_f = 293,15$ K).



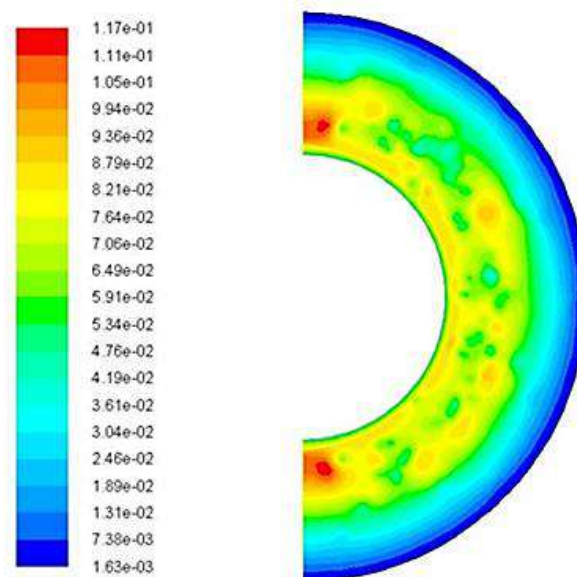
a) Temps : 589.98 s

b) Temps : 304.02 s



c) Temps : 210.00 s

Figure 4.9 : Distributions des températures dans l'échangeur de chaleur pour les trois cas étudiés durant la phase d'hydruration aux instants : a) 589,98 s, b) 304,02 s et c) 210,00 s. avec ($\Delta t = 10$ ms, $P = 3,5$ MPa et $T_f = 293,15$ K).

Figure 4.10 : Distribution du nombre de Reynolds ($P = 3,5$ MPa, $T_f = 293,15$ K et $D_{e1} = 30$ mm).

La figure 4.8 représente la répartition des profils de la concentration d'hydrogène calculé en fin de réaction jusqu'à 590 s, les cinétiques à ces endroits sont très faibles. Ces zones de poudre n'ont pas le temps de s'hydrurer totalement. Le centre du lit d'hydrure métallique n'est

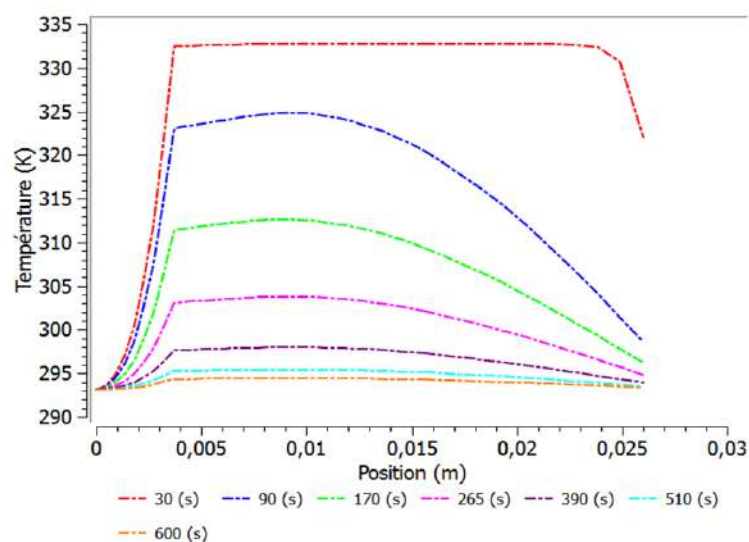
également pas totalement hydruré. Dans une géométrie cylindrique concentrique, le flux de chaleur extrait depuis le centre est en effet plus important que le flux extrait depuis les zones intermédiaires et la chaleur vers l'extérieur est alors trop importante et ne permet pas à la température de monter suffisamment rapidement pour que l'hydruration soit totale.

Figure 4.9, représente la variation des contours de température aux moments (589.98 s, 304.02 s et 210 s) de l'hydruration à travers des coupes symétriques. Ces Figures nous renseignent sur le fait qu'au fur et à mesure que le temps passe la différence entre les contours de température devient de plus en plus importante quand la valeur de diamètre augmente de $D_{e1} = 20\text{mm}$ à 40mm .

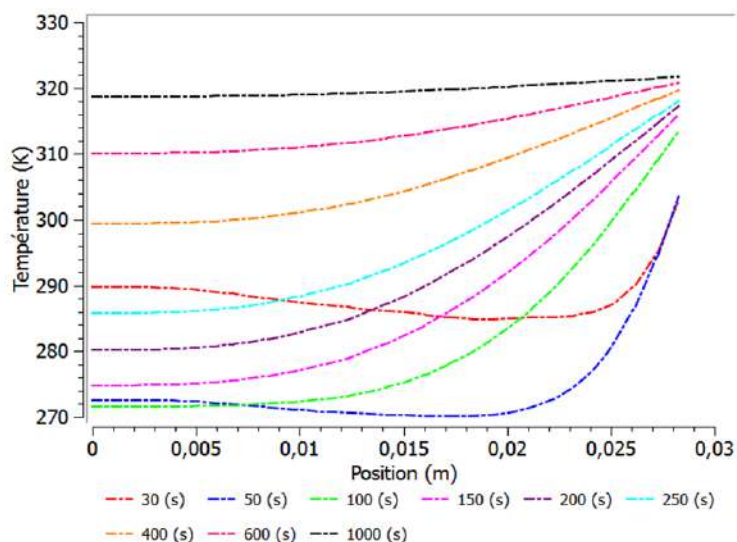
Figure 4.10, représente la distribution spatiale du nombre de Reynolds d'hydruration après 340 secondes, dans le cas d'un écoulement à travers un solide (milieu poreux). L'écoulement est laminaire dans ce type d'hydrure métallique, la vitesse d'écoulement est très faible $v_i = 0.0226\text{m/s}$.

IV.2 Etude paramétrique

IV.2.1 Influence de la température



(a)

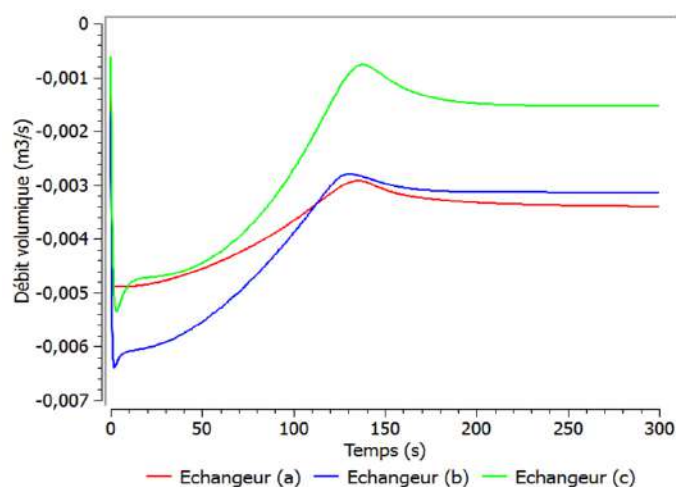


(b)

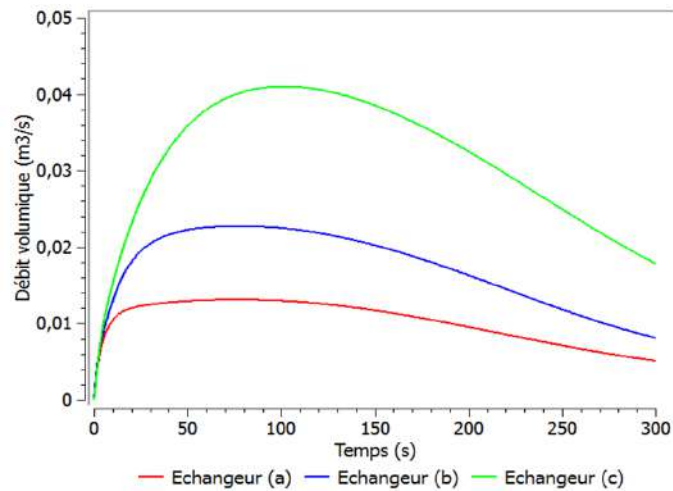
Figure 4.11 : Profils temporels de températures à différentes longueurs (x) pour l'absorption (a) et la désorption (b).

Le profil de température démontre qu'une épaisseur d'hydrure métallique de 25,5 mm est chauffée de 293,15 à 333 K et de 270 à 322 K pour la désorption, ce qui ralentit la réaction d'absorption. Cela signifie que l'enthalpie de réaction standard est également l'énergie libérée ou consommée par la réaction d'hydruration. A la fin de la réaction, le système étant adiabatique, la réaction est complètement bloquée et la température du réacteur atteint la température d'équilibre, Figure 4.11 (a).

IV.2.2 Influence du débit volumique d'hydrogène



(a)



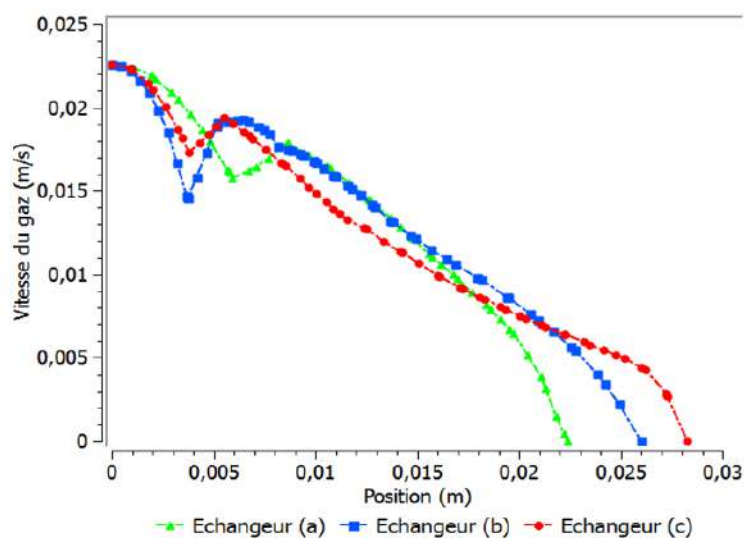
(b)

Figure 4.12 : Influence du débit volumique de l'absorption(a) et de la désorption (b) sur le chargement.

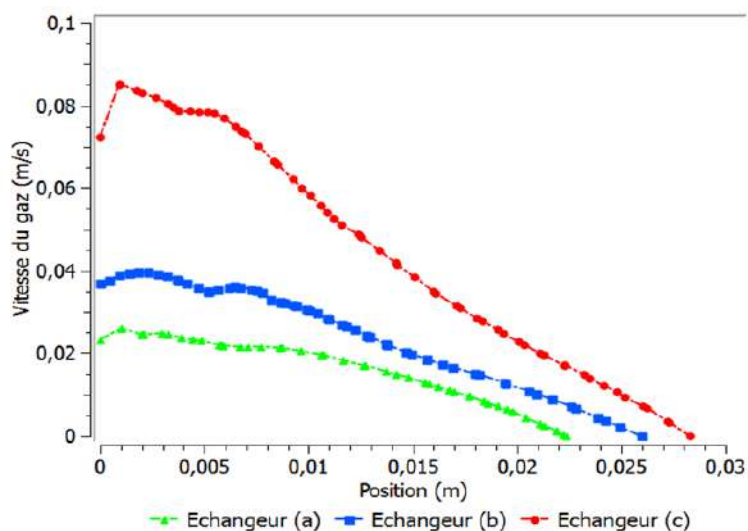
La figure 4.12 montre l'évolution de débit de consigne pendant la charge et la décharge du réservoir. Les temps de remplissage et de déstockage sont légèrement les mêmes pour les trois réacteurs. Sa valeur est de 300 s pour une température du lit à 293 K pour le système d'absorption et de 300 s dans le cas désorption d'une température du lit à 322 K.

Ce résultat était bien sûr attendu. Il reste cependant à évaluer les limitations de capacité déstockage et déstockage dues à la thermique pour des procédés de charge à basse température.

IV.2.3 Influence de la vitesse du gaz



(a)

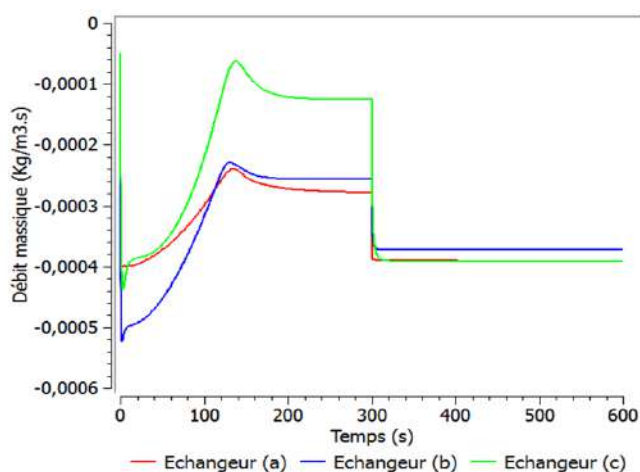


(b)

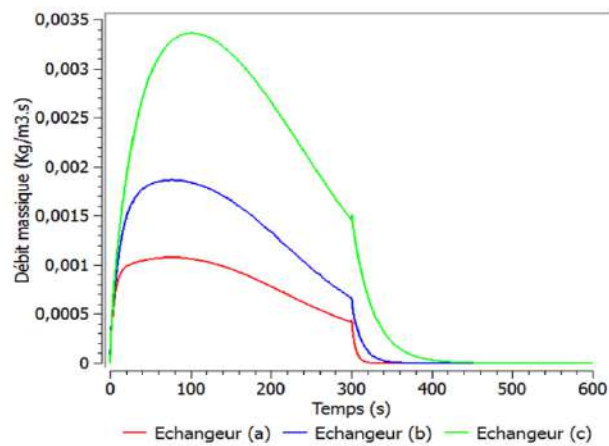
Figure 4.13 : Evolution spatiale et temporelle de la vitesse sur l'axe médian du réservoir pour les trois réacteurs lors de l'absorption (a) et de la désorption (b).

Nous observons sur la Figure 4.13, que la vitesse des molécules d'hydrogène varie d'un réacteur à l'autre. Ceci est dû au transfert du matériau dans le milieu poreux et à la diffusion thermique de la réaction chimique, qui est chauffée par le fluide caloporteur car c'est une sorte de réaction chimique qui nécessite une grande quantité d'énergie pour inverser la réaction.

IV.2.4 Influence du débit massique d'hydrogène



(a)

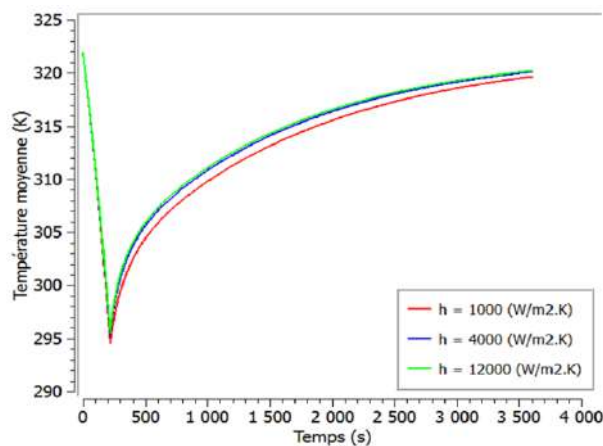


(b)

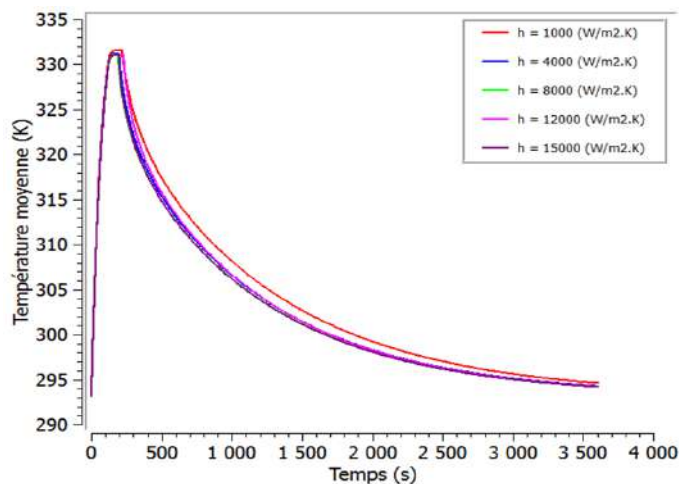
Figure 4.14 : Influence du débit massique de l'absorption (a) et de la désorption (b) sur le chargement simulé.

Dans cette section, nous avons utilisé trois géométries et un même matériau absorbant que dans la section précédente. Les températures des gaz et des parois sont fixées à 293,15 K pour l'absorption et 322 K pour la désorption. Dans les trois cas, le débit est constant tout au long de la phase de remplissage. La figure 4.14 montre les profils d'écoulement de masse d'alimentation pour les trois réacteurs. Les débits sont annulés lorsque la pression atteint 35 MPa. On peut voir que la pression de charge est obtenue en 300 s lorsque la température du gaz est de 293,15 K alors qu'elle ne prend que 600 s.

IV.2.5 Influence du coefficient d'échange en paroi



a)



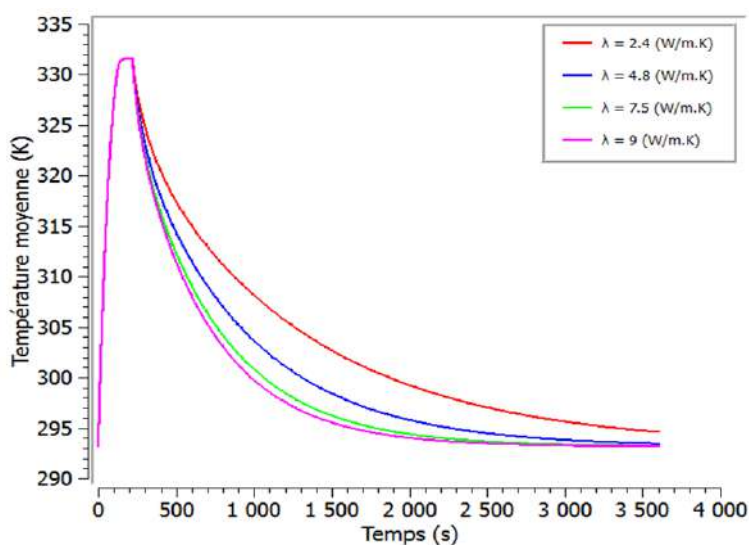
b)

Figure 4.15 : Températures moyennes obtenues numériquement avec différents coefficients

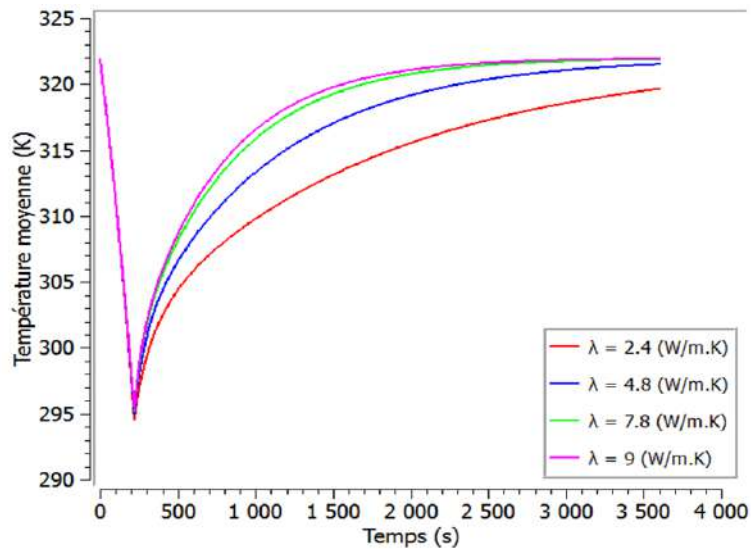
d'échanges en paroi lors de l'absorption (b) et de la désorption (a).

De la Figure 4.15, on peut trouver des valeurs allant de 1000 à 12000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ en fonction des conditions de simulation, il est donc important de connaître l'influence de cette propriété sur les réactions exothermique et endothermique du modèle. L'influence de ce paramètre sur la résistance équivalente d'une cellule élémentaire d'hydrure avec de l'eau on constate que cette influence est significative, ce que l'on va confirmer lors des simulations suivantes.

IV.2.6 Influence de la conductivité thermique de la poudre



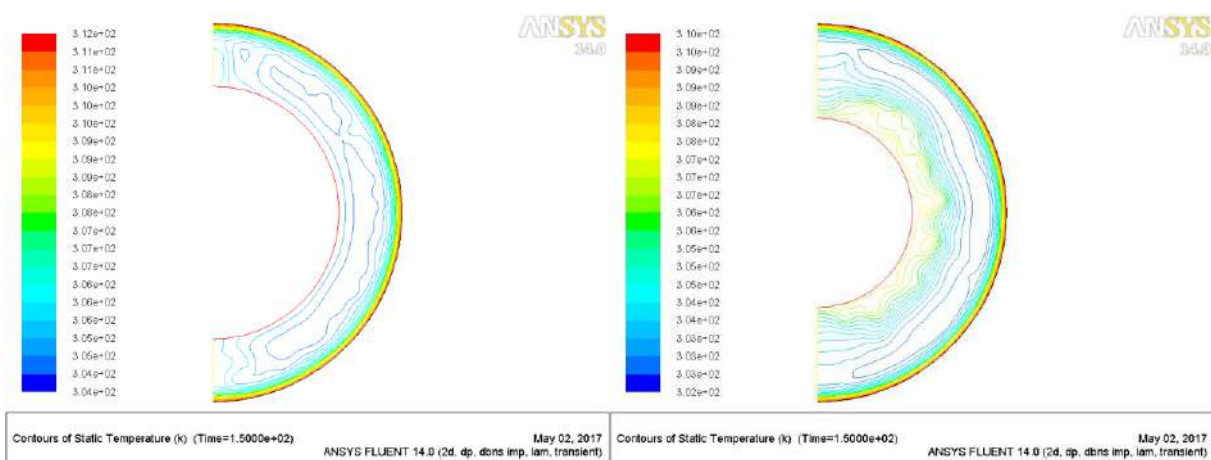
(a)



(b)

Figure 4.16 : Températures moyennes obtenues numériquement avec différentes conductivités thermiques lors de l’absorption (a) et de la désorption (b).

La figure 4.16 montre les profils d'évolution dans le temps de la température moyenne du réservoir lors du remplissage à 3,5 MPa et 8 bars pour le déstockage avec une vitesse constante de 0,0226 m/s pour les quatre conductivités thermiques. La température décroît après fermeture de l'alimentation où sont identiques pour les quatre simulations à 333 K pour une durée de 200 s et 295 K pour le cas désorption. Il existe une très grande différence entre les profils de température moyens obtenus pour une même température de paroi de 293,15 K. Le réacteur tend en effet vers l'équilibre thermique avec la paroi à des temps comparables au remplissage.



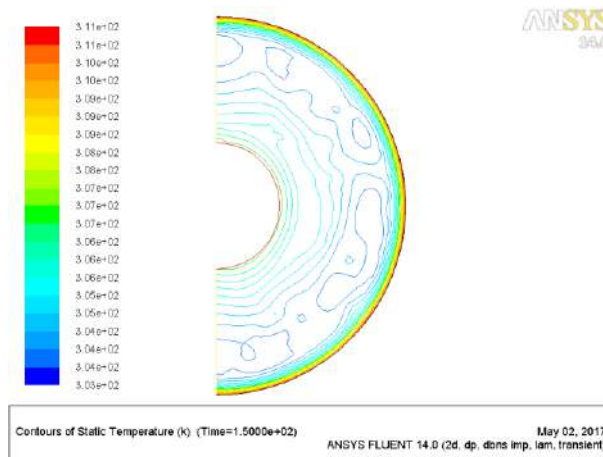
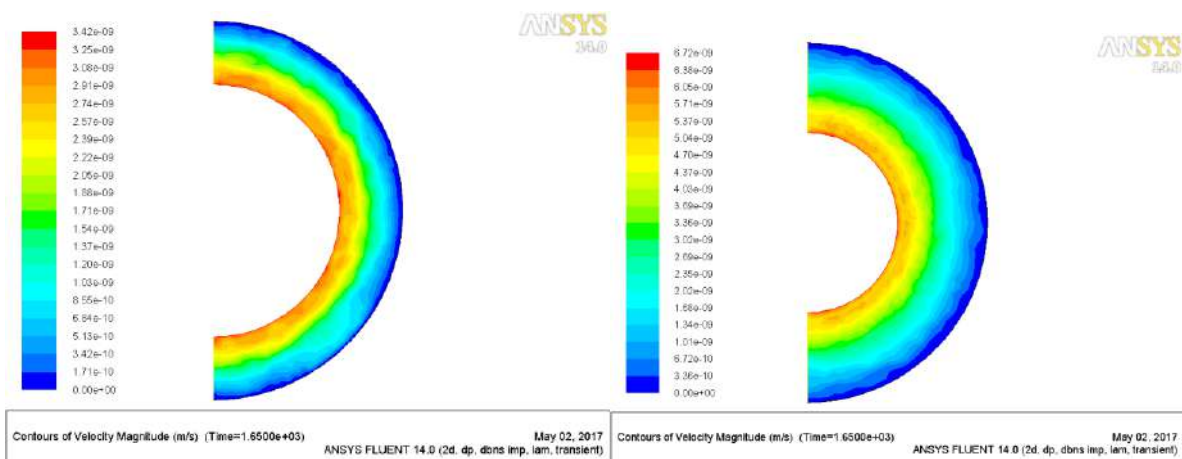


Figure 4.17 : Contours de la température dans le plan (xy) à 150 s.

La figure 4.17 fournit des informations sur les contours de température dans une section transversale du récipient de déstockage d'hydrogène à 150 s le réservoir est dans les conditions initiales mais sa température chute rapidement à $t= 150s$, le lit a atteint sa température maximale dans la région de l'hydrure métallique poreux, la région centrale est toujours à une température basse mais les parois commencent à se chauffer en raison de la convection avec l'eau environnant.



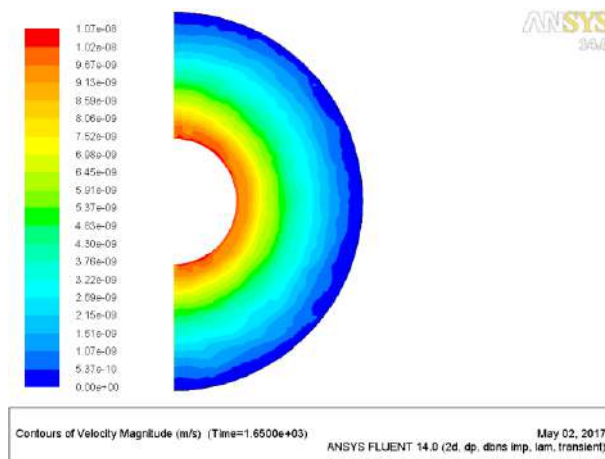


Figure 4.18 : Contours de la vitesse dans le plan (xy) à 150 s.

La figure 4.18, montre également que la vitesse diminue au cours du temps 1650 (s) et finit par s’annuler, car l'hydrogène est déjà dispersé dans tout le volume de vide possible à l'intérieur du réservoir d'hydrure métallique.

IV.2.7 Influence de la température en 3D

Cette expérience numérique représente les variations de la température en fonction du temps et la réaction de l'hydrogène dans le domaine poreux de réacteur thermique et de la phase de charge thermique par l'installation pour un coefficient de transfert de chaleur $h = 1000 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$.

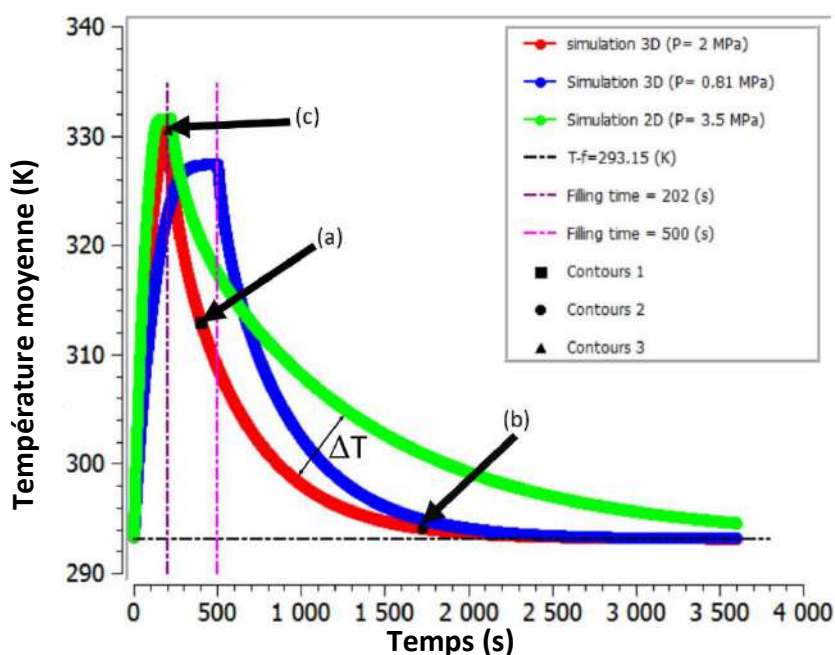
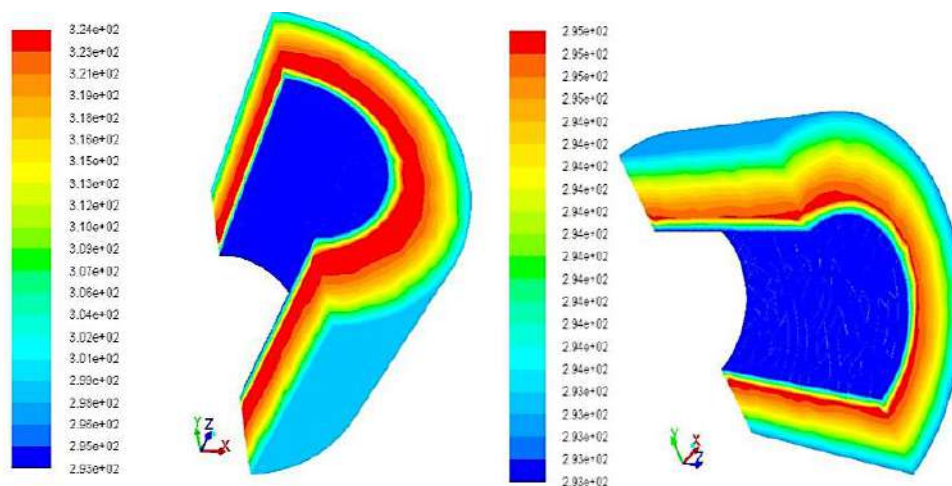


Figure 4.19.a: Evolution de la température moyenne du lit dans le réacteur pour le cas 3.

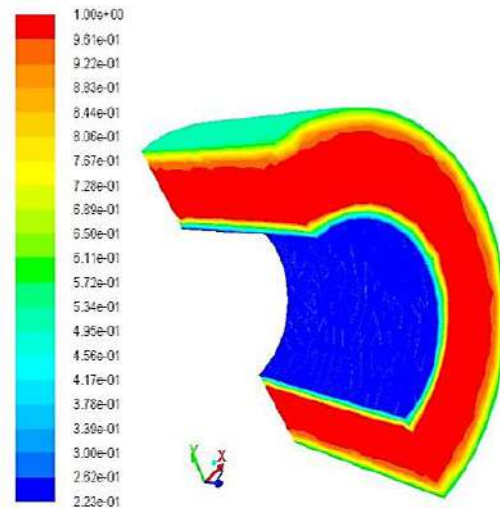
Dans les deux cas la température de refroidissement du réacteur est de 293,15 K noter la différence entre le stockage à une pression de 3,5 et 2 bars que, dans l'étape de remplissage à la fois 202 secondes comme indiqué sur la figure 4.19.a. Bien que la surface d'entrée d'hydrogène soit différente, les résultats semblent être proches en phase de convection forcée. Il y a une différence significative de température entre les instants 202 et 3600 secondes comme le montre la figure 4.19.a. Le fluide de refroidissement qui semble plus grand pour l'effaceur.

Nous concluons que la pression de stockage est un facteur plus important pour atteindre la température maximale de 332 K pour la réaction thermique dans un petit temps et de stockage total d'hydrogène comme le montre la figure 4.19.b. Le stockage du réacteur à la pression de 0,8 bar donne une température maximale de 327 K et le remplissage se fait de 300 secondes plus supérieur que les deux autres cas. Au moments 400s et 1702s, comme le montre la figure 4.19.b, on remarque que le transfert de chaleur est rapide, la température maximale au centre du réacteur et la température minimale de la paroi sont respectivement 324 K et 301 K.



a) Contours 1 at 400 (s)

b) Contours 2 at 1702 (s)



c) Contours 3 at 202 (s).

Figure 4.19.b: (a, b) Distribution tridimensionnelle de la température dans le réacteur à 400 s, 1702 s et (c) la concentration d'hydrogène dans le domaine MH à 202s.

IV.3 Conclusion

Dans cette partie numérique nous avons étudié les processus de transfert de chaleur et de masse dans un réacteur à hydrure métallique pour la purification avec de l'eau. Le modèle mathématique, qui a été utilisé précédemment pour la simulation numérique des processus de transfert de chaleur et de masse dans différents types de réacteurs à hydrure métallique, a été modifié pour un réacteur avec de l'eau. Pour valider l'équilibre thermique entre l'eau et l'hydrure métallique, la modélisation à l'échelle des pores a été réalisée. Dans le cas de l'hydrogène pur sorption et désorption, le modèle a été validé par une comparaison avec des données expérimentales ; un bon accord pour la sorption la dynamique a été obtenue.

Les effets des différents paramètres de la méthode d'absorption par oscillation de pression sur l'efficacité des systèmes à hydrure métallique pour la purification de l'hydrogène ont été étudiés.

Les résultats obtenus montrent que l'utilisation de l'eau améliore le transfert de chaleur et par conséquent améliore le temps nécessaire pour la sorption et la désorption.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude numérique de stockage et de déstockage d'hydrogène dans un réservoir d'hydrure métallique ($\text{LaNi}_5\text{-H}_2$) a été réalisée en utilisant trois géométries différentes d'un échangeur de chaleur à triple tube concentrique. Les résultats de la modélisation numérique ont montré qu'il est très possible de simuler le comportement du réservoir de stockage et le déstockage en 2D. Il a été constaté que la pression de charge est le paramètre le plus important pour le stockage de l'hydrogène à l'état solide. La capacité de stockage et déstockage de l'hydrogène sur l'hydrure de LaNi_5 de la famille AB_5 est révélée plus avantageuse que la capacité de stockage de l'hydrure ($\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$) et du charbon actif. Le transfert de chaleur et de masse nous a permis de contrôler le taux de réaction réel dans l'échangeur de chaleur à triple tube concentrique. Les contours de température deviennent plus importants lorsque la valeur du diamètre du tube augmente. De plus, l'écoulement tend vers un état instable pour le cas étudié. Enfin, un bon accord a été constaté entre nos résultats numériques et les résultats de Muthukumar et al. [44], obtenus expérimentalement.

Les systèmes d'échange thermique, la mise en forme du matériau de stockage et déstockage de l'hydrogène nous ont donné les conclusions suivantes :

- Il faut vérifier la diffusion de la chaleur lors des réactions exothermiques et endothermiques.
- Il est nécessaire de caractériser la sensibilité de l'absorption et de la désorption à certains paramètres thermiques et chimiques.
- Nous devons estimer in-situ la conductivité thermique de l'hydrure et la vitesse du gaz H_2 avec un suivi du transfert de la masse et de la chaleur dans le réacteur.
- Il est nécessaire d'acquérir une compréhension globale du fonctionnement de ce type de réacteur afin de concevoir des échangeurs de chaleur performants et d'améliorer les performances de ces réacteurs.

En perspective de ce travail, nous nous concentrerons sur l'utilisation de nouveaux hydrures métalliques pour des applications mobiles ou nomades et des nouvelles géométries.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] AIE/BP Stat review, Web: <https://www.bp.com> .
- [2] web : www.acqualys.fr .
- [3] B. Delhomme, P. de Rango : Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium et d'une source externe de chaleur, Thèse de Doctorat - (Juin 2012).
- [4] S. Aymen, S. Ben Nasrallah : Etude des réacteurs Métal - Hydrogène, Rapport préliminaire de thèse, (2010/2011).
- [5] Albin Chaise. Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium. Energie électrique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français.
- [6] Germain Gondor. Pour le stockage de l'hydrogène : Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir Mécanique des matériaux. Université de Franche-Comté, 2008. Français.
- [7] Alleau T. : Pourquoi l'hydrogène ? *In Pollutec, Paris*, 30 novembre 2005.
- [8] M. Baccia, A. Chaise, B. Delhomme, S. Garrier, S. Miraglia, E. Verloop, B. Zawilsky .Le stockage solide de l'hydrogène au service des énergies renouvelables.1-7.
- [9] Sylvain Garrier. Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau a changement de phase 27 Mar 2014.
- [10] F. MESSAOUD Introduction à l'hydrogène. Division Bioénergie & Environnement. N°13 Juin 2008.
- [11] Switendick, Band Structure Calculations for Metal Hydrogen Systems. A. C., Z. Phys. Chem. N. F. (1979) 117, 89.
- [12] Boukhari A, Bessaih R. Numerical heat and mass transfer investigation of hydrogen absorption in an annulus-disc reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015;40(39):13708-13717.
- [13] Garrier S. Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase. Thesis, University of Grenoble, 2011.

- [14] Lahmer K, Bessaih. R. Impact of kinetic reaction models on hydrogen absorption in metal hydride tank modeling. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015;40(39):13718–13724.
- [15] Hermosilla-Lara G. Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif : Etude des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant. Université Joseph-Fourier, Grenoble I, France, 2007.
- [16] Chaise A. Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium. PhD Thesis, University of Joseph-Fourier, Grenoble 1, France, 2008
- [17] Botzung M, Chaudourne S, Perret C, Latroche M, Percheron-Guegan A, Marty P. Hydrogen storage using metal hydrides in a stationary cogeneration system. WHEC 16, Lyon, France, 13-16/06/2006.
- [18] Gambini M, Manno M, Vellini M. Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008;33:6178–6187.
- [19] Souahlia A, Dhaou H, Askri F, Mellouli S, Jemni A, Ben Nasrallah S. Experimental Study and characterization of metal hydride containers. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011;36(8):4952-4957
- [20] Heubner F, Mauermann S, Kieback B, Röntzsch L, Zhang X, Hwa S, et al. Stress development of metal hydride composites for high density hydrogen storage *Journal of Alloys and Compounds* (2017).
- [21] Ma L, Han M, Wang J, Jia J. Oligomerization of Vanadium-acetylene systems and its effect on hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2017:1–11.
- [22] Ghorbani H, Ghorbani M. Palladium nanoparticle and decorated carbon nanotube for electrochemical hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2017:6–11.
- [23] Al-Hadeethi F, Haddad N, Said A, Alsyouri H, Abdelhadi A. Modeling hydrogen storage on Mg–H₂ and LiNH₂ under variable temperature using multiple regression analysis with respect to ANOVA. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017:1–7.
- [24] Sadhasivam T, Kim HT, Jung S, Roh SH, Park JH, Jung HY. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017;72:523–34.
- [25] Fusheng Y, Zaoxiao Z. Simulation studies on the coupling process of heat/mass transfer in a metal hydride reactor. *Int. J. Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications*, 2011;1-23.

- [26] Pareek K, Rohan R, Chen Z, Zhao D, Cheng H. Ambient temperature hydrogen storage in porous materials with exposed metal sites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017;42:6801–9.
- [27] Xie L, Li J, Zhang T, Kou H. De/hydrogenation kinetics against air exposure and microstructure evolution during hydrogen absorption/desorption of Mg-Ni-Ce alloys. *Renewable Energy* 2017;113:1399–407.
- [28] Wang Y, Wang Y. Recent advances in additive-enhanced magnesium hydride for hydrogen storage. *Progress in Natural Science: Materials International* 2017;27:41–9.
- [29] Gonzatti F, Farret FA. Mathematical and experimental basis to model energy storage systems composed of electrolyzer, metal hydrides and fuel cells. *Energy Conversion and Management* 2017;132:241–50.
- [30] Páèrez -Navarro A, Alfonso D, Ariza HE, Cárcel J, Correcher A, Escrivá-Escrivá, et al. verification of hybrid renewable systems as feasible energy sources. *Renewable Energy* 2016;86:384–91.
- [31] He C, Yu R, Sun H, Chen Z. Lightweight multilayer composite structure for hydrogen storage tank. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016;41:15812–6.
- [32] Valverde L, Pino FJ, Guerra J, Rosa F. Definition, analysis and experimental investigation of operation modes in hydrogen-renewable-based power plants incorporating hybrid energy storage. *Energy Conversion and Management* 2016;113:290–311.
- [33] Sharma S, Ghoshal S.K, Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017;43:1151–1158.
- [34] Jia Y, Sun C, Shen S, Zou J, Mao SS, Yao X. Combination of nanosizing and interfacial effect: Future perspective for designing Mg-based nanomaterials for hydrogen storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015;44:289–303.
- [35] Y. Jia, C. Sun, S. Shen, J. Zou, S.S. Mao, X. Yao, Combination of nanosizing and interfacial effect: Future perspective for designing Mg-based nanomaterials for hydrogen storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 289–303.

- [36] Nowotny J, Bak T, Chu D, Fiechter S, Murch GE, Veziroglu TN. Sustainable practices : Solar hydrogen fuel and education program on sustainable energy systems. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:4151–7.
- [37] Cormos Calin-Cristian. Renewable hydrogen production concepts from bioethanol reforming with carbon capture. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(11):5597-606.
- [38] Acar C, Dincer I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014;39:1–12.
- [39] Pedrazzi S, Zini G, Tartarini P. Complete modeling and software implementation of a virtual solar hydrogen hybrid system. *Energy Conversion and Management* 2010;51:122–9.
- [40] Lin C, Chen Y. Effects of cyclic hydriding e dehydriding reactions of LaNi_5 on the thin-wall deformation of metal hydride storage vessels with various configurations. *Renew Energy* 2012;48:404–10.
- [41] Pedrazzi S, Zini G, Tartarini P. Modelling and simulation of a wind-hydrogen CHP system with metal hydride storage. *Renewable Energy* 2012;46:14–22.
- [42] Bocklisch T. Hybrid energy storage approach for renewable energy applications. *Journal of Energy Storage* 2016;8:311–9.
- [43] Bader N, Ouederni A. Optimization of biomass-based carbon materials for hydrogen storage. *Journal of Energy Storage* 2016;5:77–84.
- [44]: Muthukumar P, Prakash Maiya M, Srinivasa Murthy S. Experiments on a metal hydride-based hydrogen storage device. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005; 30(15): 1569–81.
- [45]: Muthukumar P, Venkata, Ramana S. Numerical simulation of coupled heat and mass transfer in metal hydride-based hydrogen storage reactor. *J. Alloys Compounds*, 2009:472(1-2):466-472.
- [46]: Jemni A, Ben Nasrallah S, Lamloumi J. Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999;24(7):631-644.

Annexe

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Effect of the tank geometry on the storage and destocking of hydrogen on metal hydride (LaNi₅–H₂)

Atef Chibani*, Cherif Bougriou

LESEI, Mechanical Engineering Department, Faculty of Technology, University of Batna 2, 05000 Batna, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 May 2017

Received in revised form

28 June 2017

Accepted 14 July 2017

Available online 3 August 2017

Keywords:

Hydrogen

Storage

Destocking

Metal hydrides

Heat exchanger

Triple tube

ABSTRACT

The present numerical study aimed at studying the solid-state hydrogen storage and destocking in the Lanthanum–Nickel (LaNi₅–H₂) in a concentric triple-tube heat exchanger. Moreover, the influence of the thermal-reactor geometry for the storage and destocking hydrogen have been examined by changing the diameters of the heat exchanger. The performance of Lanthanum–Nickel was compared with those of the hydride (MmNi_{4.6}Fe_{0.4}) and activated carbon. The flowing parameters: kinetics of hydrogen absorption/desorption, chemical reactions, enthalpy of fusion, equilibrium pressure, hydrogen concentration and the storage capacity were considered for calculating the terms of mass and energy equations. The hydride thermal and mass behaviour was integrated in the CFD Fluent with software (C++). A good agreement between the presented model and the literature experimental results was obtained. Additionally, the mentioned above parameters have shown a significant impact on the geometry of the reactor.

© 2017 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Hydrogen is now produced mainly through reforming fossil fuels [1–3]. In the goal of developing hydrogen as clean energy, researchers and industrialists must find other ways for its industrial production. Hydrogen is the energy of the future because it is energy-efficient and low-polluting, it can be used for vehicles traveling in cities. The problem encountered today for its use as energy for transportation [4], power generation, etc., is its storage and destocking.

Several experimental and modelling attempts have been made to study this problem. For example, Boukhari et al. [5], studied numerically the dynamic behaviour of the heat and mass transfer of an ADR type of metal hydride reactor for solid hydrogen storage using CFD Ansys Fluent (14.5) to solve

the phenomena of storage and destocking of hydrogen. They have shown that the pressure drop in the hydride absorbent bed minimizes storage and destocking time. Muthukumar et al. [6] simulated numerically in two-dimensional the heat and mass transfer of MmNi_{4.6}Fe_{0.4} and MmNi_{4.6}Al_{0.4} as a base of metal hydride of a cylindrical configuration during the desorption using the commercial software Fluent 6.1.22. They determined the average temperature of the two metal hydrides as well as their storage capacities. Lahmer et al. [7] have used a new model of loading/unloading hydrogen in a magnesium hydride tank in order to better control the phenomenon. They have been particularly interested in the description of the thermal phenomena associated with the process generated by the hydrogen loading and unloading reactions in the reservoir. The CFD AnsysFluent 13.0, was used to perform the numerical simulations and to determine

* Corresponding author.

E-mail address: chibaniatef@gmail.com (A. Chibani).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.102>

0360-3199/© 2017 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

the spatial-temporal profiles of temperature and absorption rate in the hydride bed. Chaise et al. [8] studied the feasibility of solid hydrogen storage in the form of magnesium hydride (MgH_2). In a first step, the activated MgH_2 powder was characterized from the kinetic, thermodynamic and thermal point of view. Hydrogen absorption/desorption kinetics are very sensitive to exposure of powders to air. The analysis of the thermal behaviour and the gas flows was first carried out with a low capacity reservoir (90 Nl unit of H_2) but allowing to adapt to various experimental configurations. Simultaneously, a numerical model of the behaviour of MgH_2 tanks was developed using Fluent software. Storage and destocking are limited by heat transfer and reaction rate. Botzung et al. [9] have experimentally studied the hydrogen storage of metal hydrides in order to obtain a good volume capacity with low pressure (<3.5 bar) and temperature suitable for fuel cells (<75 °C). The system was tested at constant flow and then at constant pressures (absorption at 3.5 bar and desorption at 1.5 bar) in order to evaluate the limits of the system. The experimental geometries were used to simulate thermal and mass transfer inside the tank. They have taken into account in the case of absorption, the mass loss of hydrogen and the supply of heat in a porous medium. The numerical simulation is based on the Fluent software to which the behaviour of the metal hydride is coupled. The obtained values were compared with the results of the numerical simulation. The influence of various experimental and numerical parameters was quantified. Dhaou et al. [10], studied numerically and experimentally a metal-hydrogen reactor. The temporal evolutions of the temperature and the pressure in the reactor were studied experimentally as well as the management of heat exchanges imposed by the exothermic character of the hydriding reaction.

Manno et al. [11] have studied numerically, at low temperature, a system based on metal hydrides for the hydrogen storage. The temporal evolutions of mass flow, temperature and pressure of hydrogen were given. The Number of Transfer Units (NTU) method used in the design of heat exchangers was used to analyse the phenomena of hydrogen absorption and desorption. The authors determined the heat exchanger power and the equilibrium pressure as well as the storage capacity as a function of time. Ben Nasrallah et al. [12] simulate numerically the heat and mass transfer of hydrogen in a closed cylindrical reactor using 2D finite elements. The distributions of temperature and hydride density are presented and discussed. Bowman and Fultz [13] have studied the different classes of alloys of metals and compounds that are suitable for the hydrogen storage. They investigated: hydrogen absorption and desorption, kinetic reaction rate, initial activation conditions, etc. Souahlia et al. [14] built two MH reactors for hydrogen storage in their laboratory. They presented an experimental investigation of the various parameters influencing the operating performance of the temperature and chemical reaction kinetic. Charlas et al. [15] have studied the storage of hydrogen by absorption in pulverulent solid materials composed of intermetallic hydrides. The performance of this type of hydrogen storage depends greatly on the management of heat exchanges imposed by the exothermic character of the hydriding reaction (hydrogen

absorption by the material) and respectively the endothermic nature of the dehydriding reaction (hydrogen desorption by the material). The cyclic swelling-deflation mechanisms of the hydrides during storage and destocking as well as the mechanical behaviour of the hydride were investigated. Hermosilla-Lara et al. [16] have studied the hydrogen storage by adsorption with activated carbon. They investigated the thermal effects occurring during the filling of the hydrogen in the fixed-bed adsorbent tanks. An experimental device for the dynamic measurement of temperature and pressure fields has been set up. An experimental study of the thermal effects within the bed as a function of the flow and the temperature of the fixed bed was made for hydrogen gas. A comparative study was made with helium. Then, a validation of the simulations using the Fluent software of filling of fixed-bed adsorbent tanks was carried out by comparing the experimental and numerical results. Then, predictive simulations of the thermal effects were performed for different values of the effective thermal conductivity of the bed, wall temperature and initial bed temperature. The study of internal heat sinks was carried out using Fluent software on tanks of larger volume in 3D geometry. Garrier et al. [17] have carried out a simulation of a solid hydrogen storage tank in the form of magnesium hydride (MgH_2). The particularity of the reservoir designed is its ability to store absorption energy with a phase change material (PCM). The study of PCM revealed the importance of certain parameters, in particular, the thermal conductivity and enthalpy of fusion. The main advantage of the reservoir is its energy efficiency, since the heat stored by the PCM at absorption is replenished during desorption. In order to predict the thermal and kinetic behaviour of the next reservoirs based on this technology, two numerical models using Matlab and Fluent codes have been developed and validated. Anggito et al. [18] have studied the development and characterization of a novel, wearable AlH_3 based PEM fuel cell system. System characterization revealed an unexpectedly low energy density value, 25% lower than anticipated, (436 Wh.kg^{-1} vs 582 Wh.kg^{-1} for 1440 Wh) due in part to a previously unpublished phenomenon of incomplete $\alpha\text{-AlH}_3$ thermolysis. Thampan et al. [19] have used a mathematical model to study the opportunities for simultaneous passive thermal management of an integrated PEM fuel cell and metal hydrogen (MH) storage system by thermal bridging of these two components. The simulation has been used to sizing the heat pipe system needed for thermal coupling of a 500 W PEMFC and MH storage canisters. The performance improvement of the MH system after receiving the fuel cell heat, and the cooling capacity of the MH system to be used as heat sink for thermal management of the fuel cell stack has been studied.

The aim of this study is to solve thermal problems and the mechanisms of chemical reactions during the storage and destocking of solid hydrogen storage. The numerical model developed for 2D tank geometry is also applicable for 3D geometry. It satisfactorily represents the operation of the concentric triple-tube reservoir despite the use of a very simplified geometry [20]. The best geometry tank so that to store all the hydrogen from the gaseous state to a solid state is obtained by changing diameters of the concentric triple-tube heat exchanger.

Theoretical backage

In this section, we present the mathematical model of storage and destocking of hydrogen in a tank composed of three concentric tubes (Fig. 1). The material used for loading and unloading hydrogen is metal hydride (LaNi₅-H₂).

The following equations describe the phenomenon of forced convection inside the cylindrical pipe and the thermal conduction inside the metal hydride (annular cylinder) in the case of a three-dimensional unsteady flow.

General form of equations

Differential conservation equations describing the variations of the different flow variables (u, v, w, k, ε and T) can be written in the following general tensor form:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \cdot U \cdot \phi) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\phi \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) + S_\phi \quad (1)$$

with.

ρ: density, kg·m⁻³

φ: dependant variable.

Γ: diffusion coefficient.

S: source term.

t: time, s.

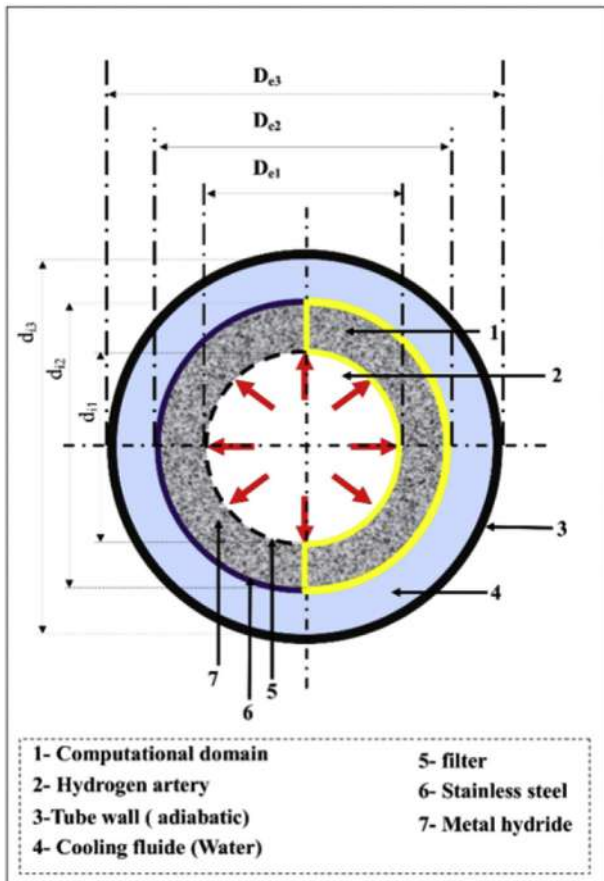


Fig. 1 – Tank cross section.

Continuity equation

The equation of continuity in a porous medium in the case of the hydrogen flow in the gaseous state is written:

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \rho_f + \nabla \cdot (\varepsilon \rho_f \vec{v}) = s_m \quad (2)$$

The gaseous hydrogen density is deduced from the law of perfect gases:

$$\rho_f = \frac{P \cdot M_{H_2}}{R \cdot T} \quad (3)$$

The term source of mass describes the mass flow rate of hydrogen transferred from the gas phase to the solid phase “the hydrogen absorbed by the metal hydride”. It is a function of the reaction rate of the metal hydride (rate of absorption and desorption) and the properties of the metal hydride and the hydrogen.

$$S_m = \pm \rho_s \cdot wt \cdot (1 - \varepsilon) \frac{d\chi}{dt} \quad (4)$$

Conservation of momentum equation

The momentum equation for hydrogen flow in a porous material (LaNi₅) can be written by:

$$\frac{\partial (\varepsilon \rho_f \vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon \rho_f \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\varepsilon \nabla P + \nabla \cdot (\varepsilon \vec{\tau}) + \vec{F} \quad (5)$$

where,

$$\vec{F} = - \left(\frac{\mu}{C_1} \vec{v} + c_2 \frac{1}{2} \rho_f \|\vec{v}\| \vec{v} \right) \quad (6)$$

$$C_1 = \frac{\alpha}{\varepsilon} \quad (7)$$

with.

α: permeability, m²

C₂: inertial resistance factor.

The model of homogeneous and isotropic porous medium traversed by a flow at low velocity reduces to the Darcy law alone.

$$\vec{F} = - \frac{\mu}{\alpha} \varepsilon \vec{v} \quad (8)$$

The permeability α in a porous material constituted by particles of diameter D are given by the Blake-Kozeny equation:

$$\alpha = \frac{\varepsilon^3 \cdot D_p^2}{150(1 - \varepsilon)^2} \quad (9)$$

Equation of energy conservation

Under these conditions, the energy equation is written as follows, neglecting the thermal input due to the viscous dissipations:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_f e_f + (1 - \varepsilon) \rho_s e_s) + \nabla \cdot (\varepsilon \vec{v} (\rho_f e_f + P)) = \nabla \cdot [\lambda_{eff} \nabla T] + S_e \quad (10)$$

where, the effective thermal conductivity of the porous medium is given by:

$$\lambda_{eff} = \varepsilon \lambda_f + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad (11)$$

The source term that we have introduced is given by:

$$S_e = \pm \frac{\Delta H \cdot S_m}{M_{H_2}} \quad (12)$$

Equilibrium pressure

The mathematical expression used to calculate the equilibrium pressure as a function of hydrogen concentration and temperature is represented by the derivative of the following Van't Hoff law [5]:

$$P_{eq} = P^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{R_g \cdot T} - \frac{\Delta S}{R_g} + \varphi_{slp}(\chi - \chi_i) + \varphi_{hys}\right) \quad (13)$$

Reaction kinetics

To determine the kinetics of absorption and desorption, two expressions are frequently used [21]:

✓ For absorption

$$\frac{d\chi}{dt} = C_a \cdot \left(\frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot (1 - \chi) \quad (14)$$

✓ For desorption

The dehydrating velocity is obtained by differentiation of the Zero order mechanism of Polany-Winger expression:

$$\frac{d\chi}{dt} = C_d \cdot \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \cdot \chi \quad (15)$$

Initial and boundary conditions

At the initial instant $t = 0$, the velocity, pressure and temperature of the hydrogen gas and the density of the hydrides are uniform in the tank (Fig. 2).

$$V(x, y, 0) = V_i \quad (16a)$$

$$T(x, y, 0) = T_i \quad (16b)$$

$$P(x, y, 0) = P_i \quad (16c)$$

$$\rho(x, y, 0) = \rho_{si} \quad (16d)$$

- At the side wall, the heat transfer fluid exchanges heat with the metal hydride by convection (Robin's condition):

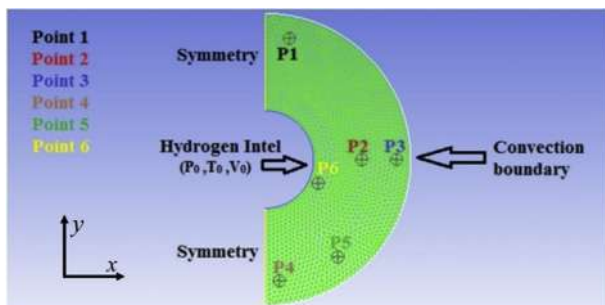


Fig. 2 – Initial and boundary conditions in the tank.

$$-\lambda_{eff} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = h(T - T_f) \quad (17)$$

- Due to the symmetry of our system, we have:

$$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0 \quad (18)$$

Numerical implementation

The discretization of the differential equations system is carried out by the finite volume method. The design tool and the mesh used are made using the Gambit software. Table 1 summarizes the different cases studied.

Fig. 3, shows the mean temperature profiles of the hydride bed versus the time for four different meshes for the heat exchanger (b). We opted for the mesh containing 829 quadrilateral volumes, because this choice is a good compromise between the calculation time and the precision.

Table 1 – Different geometries of the heat exchanger.

Diameter (mm)	Heat exchanger (a)	Heat exchanger (b)	Heat exchanger (c)
D_{e1}	40	30	20
d_{e1}	39	29	19
D_{e2}	61	62	63
d_{e2}	60	60	60
D_{e3}	68	69	70
d_{e3}	65	66	67

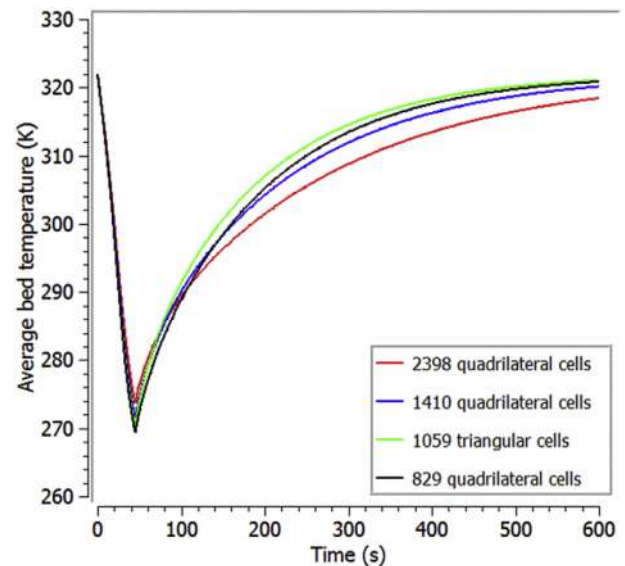


Fig. 3 – Influence of the mesh on the transient behaviour of average temperature in the case of desorption for the heat exchanger (b).

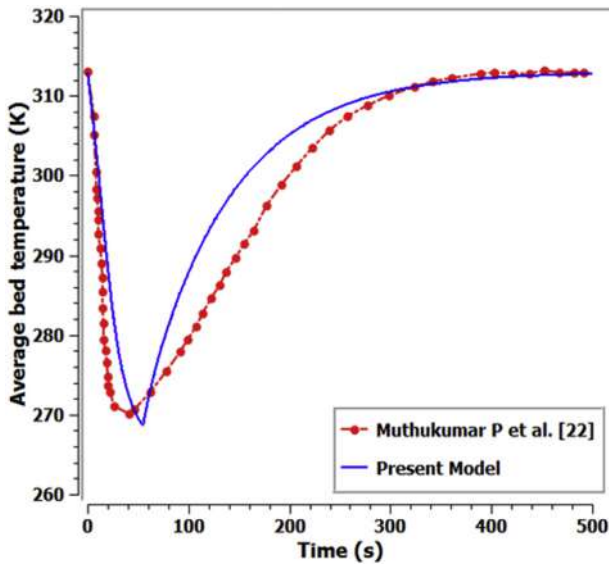


Fig. 4 – Mean bed temperature versus time during desorption.

Validation of numerical results

In fact, the hydrogen desorption is an endothermic reaction. The decline of temperature presented in Fig. 4 also shows that the hydrogen desorption is an endothermic process. The difference between our numerical model and the experimental study of Muthukumar et al. [22], is only a few degrees, the results are quasi-similar. In the first 70 s, there is a rapid fall in the average temperature of the bed.

Changes in the simultaneous temperature versus time at different positions in the bed during filling of the reservoir at the hydrogen pressure of 3.5 MPa and at an initial temperature of 293.15 K are shown in Fig. 5. It is noted that the temperatures in the different positions selected increase rapidly towards the maximum temperature value because the tank is fully charged with hydrogen after 20 s.

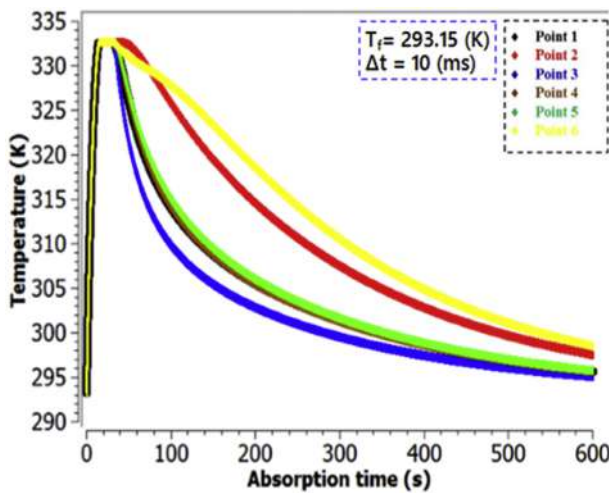


Fig. 5 – Loading at an initial temperature of 293.15 K and a supply pressure of 3.5 MPa with cooling by water.

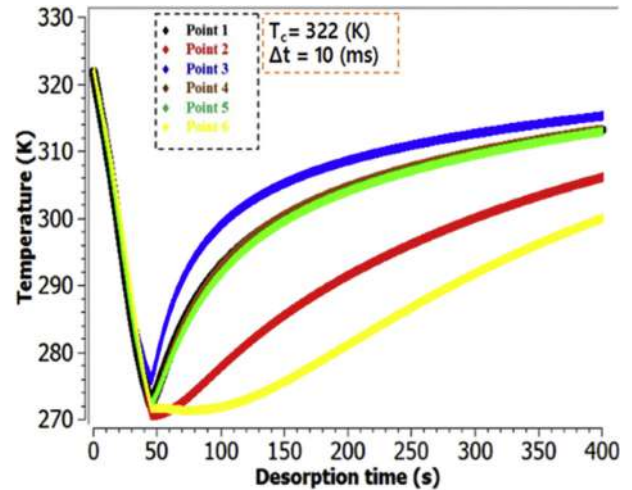


Fig. 6 – Temperature versus desorption time for initial temperature of 322 K, a feed pressure of 8 bar and heated by water.

It is important to note that the temperatures in the tank are very close for the positions (P1, P4 and P5). In the lateral wall (P3), the heat transfer and the hydriding operation is more rapid.

Fig. 6, shows the first seconds of discharge, the minimum temperature depends on the amount of energy produced by the dehydriding phenomena, it is 274.5 K for the positions (P1, P4 and P5). Thus, the heat-transfer fluid which is in our case water, heats the metal hydride by forced convection, beginning with the point (P3) which is closest to the wall of the reservoir and then the other positions successively (P1, P2, P4 and P5).

The temperature of the position (P6) closest to the hydrogen inlet surface undergoes a gradual decrease and rises suddenly as soon as the hydrogen is discharged after 400 s.

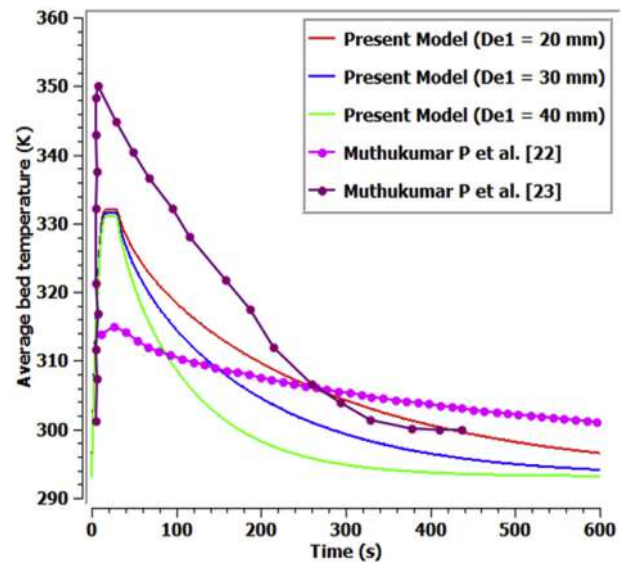


Fig. 7 – Mean hydriding temperature of the three simulated cases.

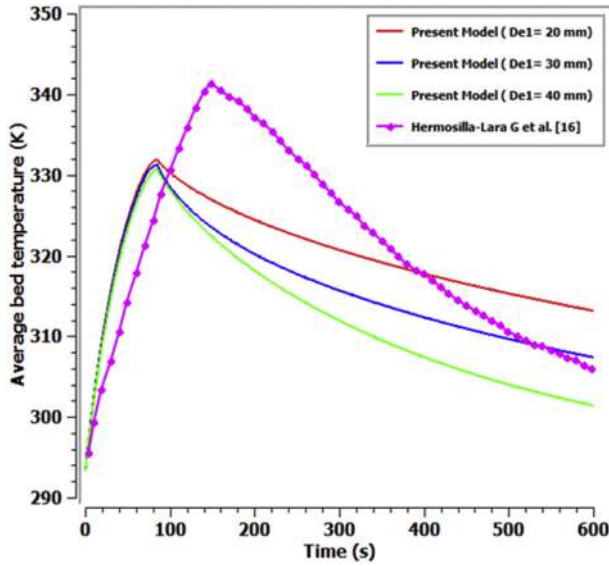


Fig. 8 – Average Metal Hydride Temperatures (LaNi₅-H₂) for Δt = 60 ms

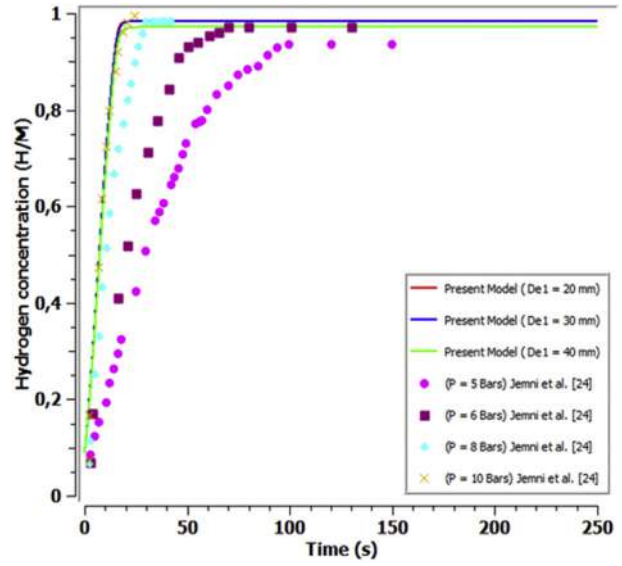


Fig. 10 – Evolution of the mean concentration of hydrogen absorbed during the hydriding phase carried out at (P = 3.5 MPa and Δt = 10 ms).

Temporal changes in the mean temperature obtained from the bed for the three geometries were compared, Fig. 7. The general pattern of the results is similar, the average temperatures increase rapidly and reach maximum values after a few seconds and then fall quickly to reach a limit. The difference between our numerical results and the temperatures obtained experimentally in the literature is tens of degrees. The maximum temperature obtained with the modelling is approximately 18 °C higher than the experimental values of Muthukumar et al. [23]. On the other hand, the mean temperatures obtained by Muthukumar et al. [22] are 17 °C lower. This is due to the enthalpy of chemical reaction which is

different for each material (hydride) and also to the design of the heat exchanger.

The average temperature of metal hydride (LaNi₅-H₂) system in our three studied cases were compared with the results obtained by Hermosilla-Lara et al. [16] in the case of storage of hydrogen by adsorption on activated carbon for Δt = 60 ms. It is found that the average temperatures have a similar appearance, in our case the average maximum bed temperatures (332 K) are reached after 80s, whereas the average maximum temperature obtained by Hermosilla-Lara et al. [16], is 342 K corresponding to 150 s (Fig. 8). The increase in temperature in the case of storage of hydrogen by

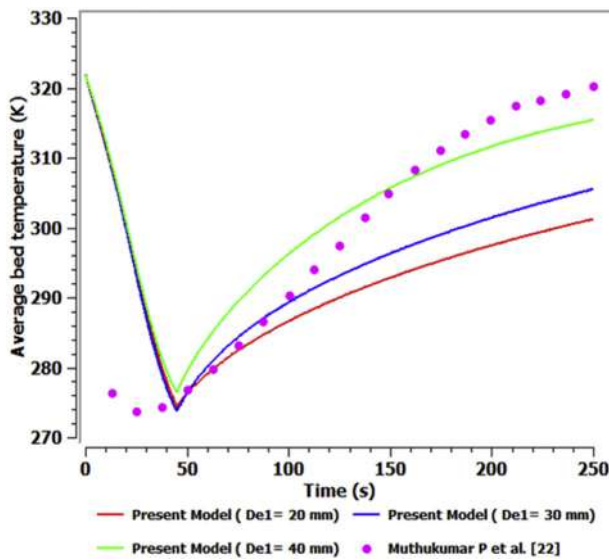


Fig. 9 – Mean temperatures of metal hydride (LaNi₅-H₂) versus time in the case of desorption (Δt = 10 ms).

Table 2 – Thermophysical properties of the metal and hydrogen hydrides adopted in the simulations [1,3,6].

Hydride properties (LaNi ₅)	Absorption	Desorption
Metal density, kg/m ³	8300	8300
Metal specific heat, J/kg K	419	419
Effective thermal conductivity, W/m.K	2.4	2.4
Porosity of metal	0.5	0.5
Activation energy, J/mol	21179.6	16420
Entropy of formation, J/mol.K	108	108
Enthalpy of formation, J/mol	30800	30800
Reaction constant, s ⁻¹	59.187	9.57
Permeability of metal hydride, m ²	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸
Convection heat transfer coefficient h, W/m ² .K	1000	1000
Properties of hydrogen		
Specific heat of hydrogen, J/kg.K	14890	
Thermal conductivity of gas, W/m.K	0.24	
Molecular weight of hydrogen, kg/kmol	2.016	
Density of hydrogen gas, kg/m ³	0.0838	

adsorption on activated carbon is well observed. The difference between the two temperature profiles is 10 °C or 21.27% of the temperature amplitude when the enthalpy of activated carbon adsorption reaction is greater than the value of the enthalpy of metal hydride (LaNi₅-H₂) reactor.

In the case of hydrogen storage by desorption on the hydride (MmNi_{4.6}Fe_{0.4}) [22], the temperatures determined experimentally are higher than the temperatures obtained by their numerical model. This difference in temperature is due to the difference between the metal hydrides used: (LaNi₅-H₂) and (MmNi_{4.6}Fe_{0.4}). In this case, it is found that the amount of hydrogen desorbed at a temperature of 274 K is low in the case

of hydride (MmNi_{4.6}Fe_{0.4}) when the storage capacity is 1.11 wt%. Actually, the theoretical reversible hydrogen storage capacity of LaNi₅H₆ is no more than 1.39 wt%. Thus, the compound LaNi₅ has the best compromise (Fig. 9). It is to be noted that the overall mass capacity is much greater for hydrogen storage and destocking.

Fig. 10, shows the differences in the time evolution of the hydrogen gas concentrations obtained in the three cases with the results obtained experimentally by Jemni et al. [24]. By keeping the hydrogen concentrations measured after 250 s assuming the constant loading pressure at 3.5 MPa as a comparison criterion, it is noted that the numerical results are

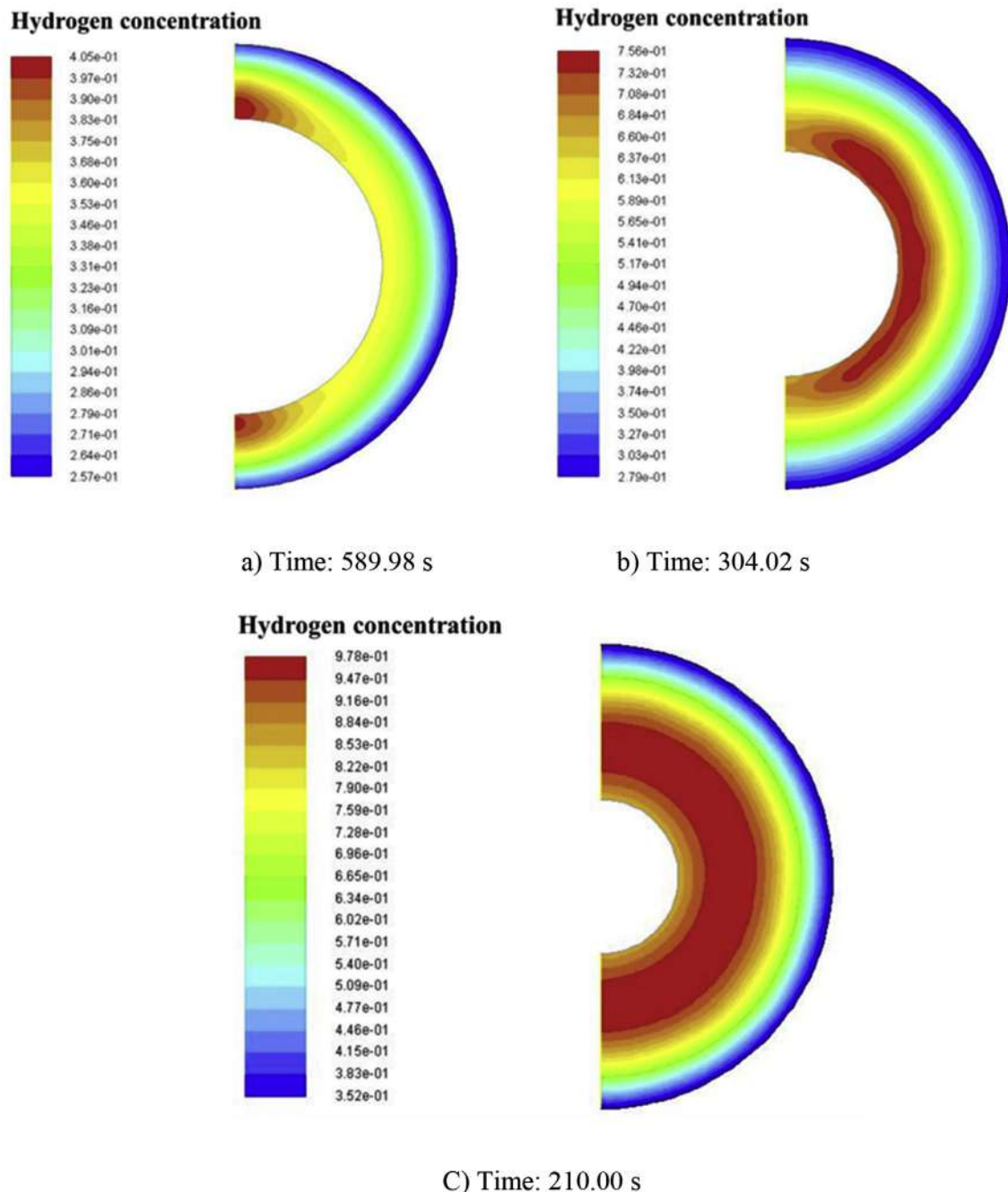


Fig. 11 – Hydrogen concentrations profile in the three heat exchangers studied during the hydriding phase at the moments: a) 589.98 s, b) 304.02 s and c) 210.00 s ($\Delta t = 10$ ms, $P = 3.5$ MPa and $T_f = 293.15$ K).

closer in the case of loading at 10 bars of pressure, i.e., the loading pressure is the most important parameter for solid hydrogen storage.

In Table 2, the default thermophysical values of the simulation parameters during absorption and desorption are summarized:

Fig. 11 shows the distribution of the hydrogen concentration profiles calculated at the end of the reaction (590 s), the kinetics at these places are very low. These powder zones do

not have time to completely hydrate. The centre of the metal hydride bed is also not completely hydrated. In a concentric cylindrical geometry, the heat flux extracted from the centre is in fact greater than the flux extracted from the intermediate zones and the heat yielded to the outside is then too large and does not allow the temperature to rise sufficiently rapidly so that hydriding is complete.

Fig. 12 shows the variation of the temperature contours at the moments: 589.98 s, 304.02 s and 210 s, of the hydriding

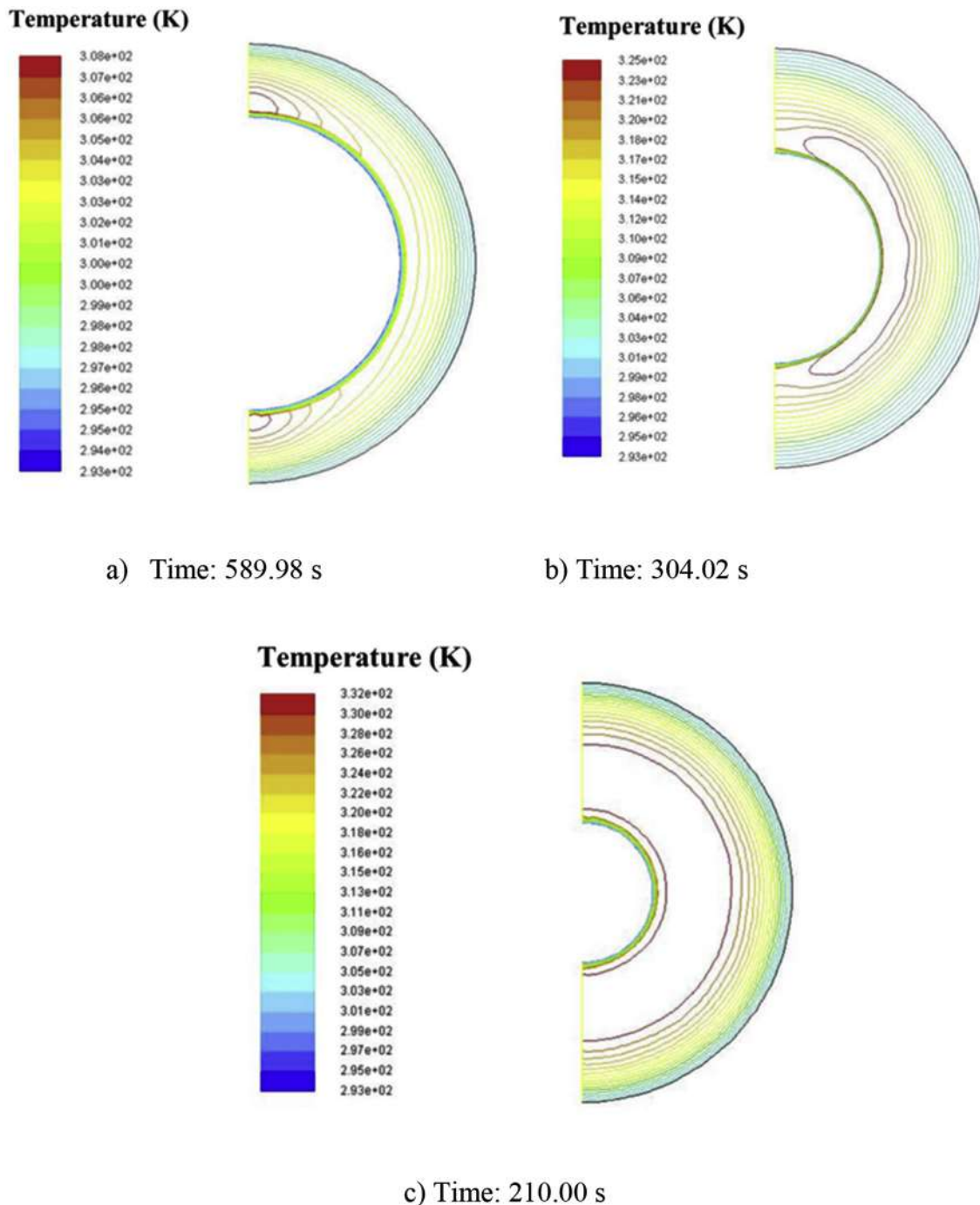


Fig. 12 – Temperature distributions in the three heat exchangers studied during the hydriding phase at the moments: a) 589.98 s, b) 304.02s and c) 210.00 s ($\Delta t = 10$ ms, $P = 3.5$ MPa and $T_f = 293.15$ K).

Reynolds Number

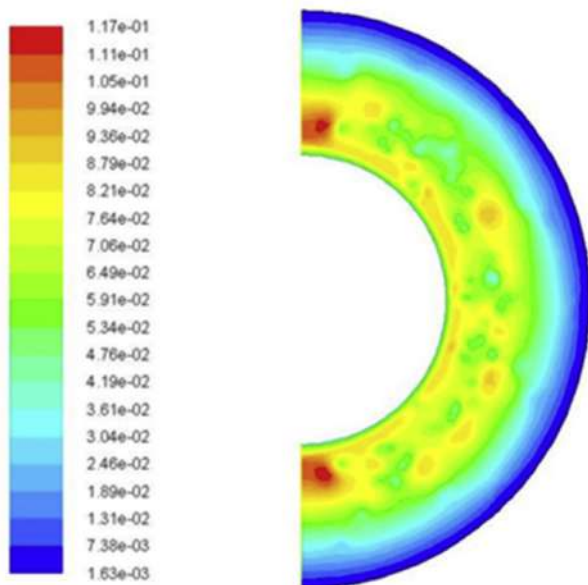


Fig. 13 – Reynolds number distribution
($P = 3.5 \text{ MPa}$, $T_f = 293.15 \text{ K}$ and $D_{e1} = 30 \text{ mm}$).

through symmetrical sections. These Fig. ures inform us that as time passes the difference between the temperature contours becomes more and more important when the diameter value increases from $D_{e1} = 20 \text{ mm}$ – 40 mm .

Fig. 13 shows the spatial distribution of Reynolds number of hydriding after 340 s, in the case of a flow through a solid (porous medium). The flow is laminar in this type of metal hydride, the flow velocity is very low $v_i = 0.0226 \text{ m/s}$.

Conclusion

A numerical study of hydrogen storage and destocking in a metal hydride reservoir ($\text{LaNi}_5\text{-H}_2$) was carried out for three different geometries of a triple concentric-tube heat exchanger. The modelling results showed that it is very possible to simulate the behaviour of the storage tank and destocking in 2D. It was found that the loading pressure is the most important parameter for solid-state hydrogen storage. The storage and destocking of hydrogen on the LaNi_5 hydride of the AB_5 family were found to have more advantages compared to the storage capacity of the hydride ($\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$) and the activated carbon. Heat and mass transfer control the actual reaction rate in the triple concentric-tube heat exchanger. Additionally, the temperature contours become more important when the tube diameter value increases. Moreover, the flow stretches towards an unsteady state for the case studied. Finally, a good agreement between our numerical results and the results of Muthukumaret al. [22], obtained experimentally.

As perspective of this work, our focus will be oriented towards the discovery of new metal hydrides for mobile or nomadic applications.

Nomenclature

C_p	specific heat, $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
d_i	internal diameter, m
D_e	external diameter, m
D_p	diameter of particles, m
C	reaction rate constant, s^{-1}
DH	molar enthalpy of reaction at standard conditions, J.mol^{-1}
DS	molar entropy of reaction under standard conditions, $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
E	activation energy, J mol^{-1}
\vec{F}	external forces due to the porous medium, N.m^{-3}
h	convection heat transfer coefficient, $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
M	molar mass of hydrogen, kg.mol^{-1}
P	hydrogen pressure, Pa
T	temperature, K
t	time, s
R	universal gas constant, $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
S	source term from reaction, $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
\vec{v}	velocity in the metal bed, m.s^{-1}
V	velocity, m.s^{-1}
wt	maximum weight percentage of hydrogen into material, %
H/M	hydrogen concentration

Greek symbols

α	permeability, m^2
Γ	diffusion coefficient
ϵ	porosity
λ	thermal conductivity, $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
μ	viscosity, Pa.s
ρ	density, kg.m^{-3}
$\bar{\tau}$	stress tensor, Pa
ϕ_{slp}	slope factor
ϕ_{hys}	hysteresis factor
ϕ	general scalar quantity
χ	hydrogen concentration

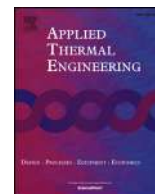
Subscripts and Superscripts

a	absorption
d	desorption
e	energy
eff	effective
eq	balance
f	bath fluid
g	gas
i	initial
m	mass
s	solid

REFERENCES

- [1] Canan A, Dincer I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *Int J Hydrogen Energy* 2014;40(1):1–12.
- [2] Ozbilen A, Dincer I, Rosen MA. A comparative life cycle analysis of hydrogen production via thermochemical water

- splitting using a CuCl cycle. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:11321–7.
- [3] Cormos Calin-Cristian. Renewable hydrogen production concepts from bioethanol reforming with carbon capture. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(11):5597–606.
- [4] Alaswad A, Baroutaji A, Achour H, Carton J, Al Makky Ahmed, Olabi AG. Developments in fuel cell technologies in the transport sector. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41(37):16499–508.
- [5] Boukhari A, Bessaih R. Numerical heat and mass transfer investigation of hydrogen absorption in an annulus-disc reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40(39):13708–17.
- [6] Muthukumar P, Sathesh V, Madhavakrishna U, Dewan A. Numerical investigation of coupled heat and mass transfer during desorption of hydrogen in metal hydride beds. *Energy Convers Manag* 2009;50(1):69–75.
- [7] Lahmer K, Bessaih R. Impact of kinetic reaction models on hydrogen absorption in metal hydride tank modeling. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40(39):13718–24.
- [8] Chaise A. Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium. PhD Thesis. Grenoble 1, France: University of Joseph-Fourier; 2008.
- [9] Botzung M, Chaudourne S, Perret C, Latroche M, Percheron-Guegan A, Marty P. Hydrogen storage using metal hydrides in a stationary cogeneration system. 2006. 13–16/06/2006, WHEC 16, Lyon, France.
- [10] Dhaoua H, Mellouli S, Askria F, Jemni A, Ben Nasrallah S. Experimental and numerical study of discharge process of metal–hydrogen tank. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(12):1922–7.
- [11] Gambini M, Manno M, Vellini M. Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:6178–87.
- [12] Askria F, Jemni A, Ben Nasrallah S. Prediction of transient heat and mass transfer in a closed metal–hydrogen reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29(2):195–208.
- [13] Bowman RC, Fultz B. Metallic hydrides I: hydrogen storage and other gas phase applications. *MRS Bull* 2002;27(9):688–93.
- [14] Souahlia A, Dhaou H, Askria F, Mellouli S, Jemni A, Ben Nasrallah S. Experimental Study and characterization of metal hydride containers. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(8):4952–7.
- [15] Charlas B. Etude du comportement mécanique d'un hydrure intermétallique utilisé pour le stockage d'hydrogène. Thesis. France: University of Grenoble; 2013.
- [16] Hermosilla-Lara G. Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif : étude des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant. Grenoble I, France: Université Joseph-Fourier; 2007.
- [17] Garrier S. Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase. Thesis. University of Grenoble; 2011.
- [18] Anggito PT, Bahman S, John A. Thermal coupling of PEM fuel cell and metal hydride hydrogen storage using heat pipes. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41(7):4264–77.
- [19] Thampan T, Atwater T, Cook C, Novoa J, Sutorik ACA. Hydrogen generation from aluminum hydride for wearable polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41(22):9402–9.
- [20] Boulouf N, Bougriou C. Steady and unsteady state thermal behaviour of triple concentric-tube heat exchanger. *Heat Mass Transf* 2017;53(3):849–63.
- [21] Fusheng Y, Zaoxiao Z. Simulation studies on the coupling process of heat/mass transfer in a metal hydride reactor. *Int J Mass Transf Multiph Syst Appl* 2011:1–23.
- [22] Muthukumar P, Prakash Maiya M, Srinivasa Murthy S. Experiments on a metal hydride-based hydrogen storage device. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30(15):1569–81.
- [23] Muthukumar P, Venkata Ramana S. Numerical simulation of coupled heat and mass transfer in metal hydride-based hydrogen storage reactor. *J Alloys Compd* 2009;472(1–2):466–72.
- [24] Jemni A, Ben Nasrallah S, Lamloumi J. Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor. *Int J Hydrogen Energy* 1999;24(7):631–44.



Simulation of hydrogen absorption/desorption on metal hydride $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$: Mass and heat transfer

Atef Chibani^{a,*}, Cherif Bougriou^a, Slimane Merouani^{b,c}

^a LESEI, Mechanical Engineering Department, Faculty of Technology, University of Mostefa Ben Boulaid – Batna 2, 05000 Batna, Algeria

^b Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar – Annaba University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria

^c Department of Chemical Engineering, Faculty of Process Engineering, University of Constantine 3, 25000 Constantine, Algeria

HIGHLIGHTS

- Absorption/desorption of hydrogen on $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ metal hydride have been simulated.
- Mass and heat transfer on both processes have been clarified for several conditions.
- The storage of H_2 was exothermic process whereas its destocking was endothermic.
- Thermal stabilization of the reactor was accelerated using high metal-thermal conductivity.
- Hydrogen absorption/desorption capacities increased with increasing metal thickness.

ARTICLE INFO

Keywords:

Hydrogen absorption/desorption
 LaNi_5 metal
 Mass and heat transfer
 Thermal conductivity
 Porosity
 CFD

ABSTRACT

The present study aimed at stimulating the absorption/desorption of hydrogen on $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ metal hydride with special emphasis on the mass and heat transfer during these processes. The numerical simulations have been conducted for reactors with different internal sections. The mathematical model was validated through comparison with the experimental results of Muthukumar et al. [P. Muthukumar, A. Sathesh, U. Madhavakrishna, A. Dewan, Numerical investigation of coupled heat and mass transfer during desorption of hydrogen in metal hydride beds, *Energy Convers. Manag.* 50 (2009) 69–75]. The spatial and temporal profiles of temperature and concentration were determined and the effect of thermal conductivity of the metal on the heat transfer was clarified. It was found that the storage of H_2 was a fast exothermic process that generates rapid elevation of the metal hydride temperature. The metal temperature was much higher within the thin layer near the internal tube of hydrogen feed. Increasing the thermal conductivity of the metal, even has not an effect on the storage capacity, facilitates the rapid returning of the system to the equilibrium state after the complete filling of the material. The capacity of hydrogen absorption/desorption increased proportionally with the thickness of the metal (i.e. decreasing the internal section of the reactor).

1. Introduction

Hydrogen is the perfect fuel of the future or the 21st century, its reaction heat is very high and its products resulting from its combustion are very ecological. To exploit this potential energy, researches on hydrogen technology have been continuously evolved from dye to dye [1]. Sharma et al. [1] have studied the feasibility of using hydrogen as energy for transporting people and the production of consumer products as well as recent developments in hydrogen production and its environmental impacts.

However, even though production techniques of hydrogen are

relatively well designed, the main problem with this energetic source remained in its storage and destocking. Experimental studies in this field were relatively few. Because of this, numerical analysis using CFD simulation software was found to be a perfect tool for both (i) understanding the principal phenomena involved in the hydrogen absorption/desorption processes on variety of metals and (ii) designing specific reactors for hydrogen storage/destocking. The heat and mass transfer during storage and destocking of hydrogen are the main transport phenomena involved in the storage and destocking processes of hydrogen. Heubner et al. [2] developed a laboratory reactor to study its safety by experimenting the evolution of mechanical stresses

* Corresponding author.

E-mail address: chibaniatef@gmail.com (A. Chibani).

Nomenclature

C_p	specific heat capacity, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
D_p	diameter of particles, m
C	reaction rate constant, s^{-1}
ΔH	molar enthalpy of reaction at standard conditions, $J\ mol^{-1}$
ΔS	molar entropy of reaction under standard conditions, $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
E	activation energy, $J\ mol^{-1}$
\vec{F}	external forces due to the porous medium, $N\ m^{-3}$
h	convection heat transfer coefficient, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$
M	Molecular weight of hydrogen, $kg\ mol^{-1}$
P	hydrogen pressure, Pa
T	temperature, K
t	time, s
R	universal gas constant, $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
S	source term from reaction, $kg\ m^{-3}\ s^{-1}$
\vec{v}	velocity in the metal bed, $m\ s^{-1}$
V	velocity, $m\ s^{-1}$
wt	maximum weight percentage of hydrogen into material, %

Greek symbols

α	permeability, m^2
----------	---------------------

ε	porosity
λ	thermal conductivity, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
μ	viscosity, Pa s
ρ	density, $kg\ m^{-3}$
$\bar{\tau}$	stress tensor, Pa
σ_{slip}	slope factor
σ_{hys}	hysteresis factor
ξ	hydrogen concentration

Subscripts and superscripts

a	absorption
d	desorption
e	energy
eff	effective
eq	balance
g	gas
i	initial
m	mass
s	solid

on the reactor wall or internal assemblies during the hydrogen absorption/desorption cycles. Jia et al. [3] have studied the storage of hydrogen in a magnesium Mg reservoir. The purpose of their study was the use of different strategies to overcome the main barriers to the high desorption temperature and the low kinetics of the chemical reaction. Gonzatti and Farret [4] have numerically simulated an energy accumulation system composed of an electrolyser, a hydrogen accumulator and fuel cells. For modelling this system, it is necessary to establish a set of physicochemical parameters for each component in order to integrate a large number of parameters and variables that depend on the model and the operating conditions. A two-dimensional numerical study of the heat and mass transfer processes in a metal-hydrogen reactor based on $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ and $MmNi_{4.6}Al_{0.4}$ with a cylindrical base during the desorption of hydrogen using commercial software FLUENT© was performed early [5,8]. Pedrazzi et al. [6] have presented a complete mathematical model and a numerical implementation of a hydrogen-solar hybrid system that was developed and applied to real data. A multi-generation system based on photothermal energy associated with thermal storage, photovoltaic energy and wind energy has also been studied [7,17]. Hybrid thermal power plants contain an electrolyser and a constant or partial power fuel cell based on renewable energy with hydrogen as an intermediate energy storage medium have been simulated to verify the experimental results [9,18,19]. Aybar and Anik [10] have compared several alloys ($La_{1-x}Mg_x)_2(Ni_{0.8}Co_{0.2})_7$ ($x = 0.125, 0.25, 0.5$) for hydrogen storage with changing promising discharge capacity between 319 mA h/g and 379 mA h/g depending on the alloy Mg content. Xie et al [11] have made hydrogen storage alloys based on Mg. The Mg-Ni-Ce alloys having different contents were prepared in a resistance furnace. Al-Hadeethi et al. [12] have compared two alloys (Mg-H₂ and LiNH₂) to find material to store and retrieve hydrogen based on adsorption/desorption methodology to use in the field of vehicles. The objective their study was to know the thermal behaviour and temperature control for both candidate materials. Bader and Ouederni [13] have searched for efficient, safe and inexpensive storage hydrogen methods, which is the basic obstacle for the adoption of hydrogen as fuel. Bocklisch [14] have discussed a hybrid energy storage system, energy storage coupling architectures and basic energy management concepts including a hierarchical control- and optimization-based energy management. He described a modular experimental

test-bed for hybrid energy storage systems in its components, structure and functionality. Hydrogen storage in Mg/MgH₂ metal hydride form for fuel cell electric vehicles requires a compact hydrogen storage system. The transformation of the material and the temperature of the chemical reaction of hydrogen and of the thermodynamics and the time required to absorb the hydrogen in the porous medium of the reactor were reviewed by Sadhasivam et al. [15]. Lan et al. [16] have proved that the alloy $Mg_{17}Al_{12}$ is the best for hydrogen storage and absorption kinetics. Studies based on the development and monitoring of physical and chemical change for storage and retrieval of hydrogen in reactors are released in several papers [20–23]. Acar and Dincer [24] have presented a comparative assessment of the possible impact of hydrogen production from renewable and non-renewable sources with an emphasis on their application in Turkey.

Even though numerical simulations on hydrogen absorption/desorption on several metals have been investigated in the past, the storage and destocking of hydrogen on $LaNi_5-H_2$ metal hydride were, to the best of our knowledge, not investigated previously. Therefore, the objective of the present numerical study was to investigate the mass and heat transfer during storage and destocking of hydrogen on $LaNi_5-H_2$ metal hydride reservoir (cylindrical form). The impact of reservoir section and the thermal conductivity of the metal on the heat and mass transfer during hydrogen absorption and desorption processes have been clarified.

2. Mathematical model

The physical situation of the model is that hydrogen is stored in metal hydride in tripe-concentric tubes of a heat exchanger. The internal tube is for hydrogen flow. The medium tube is the porous metal in which H₂ will be stocked and the external tube is for cooling/heating fluid required for absorption/desorption of hydrogen on the metal hydride. The schematic diagram of the reactor is illustrated in Fig. 1. Hydrogen will be transported convectively from the internal tube to the surface of the metal and then diffused in the porous media of the material. Chemical reaction will be occurred between H₂ gas and active sites of the solid metal hydride. The reaction is accompanied with liberation of heat. After saturation of the metal, endothermic destocking process may take place.

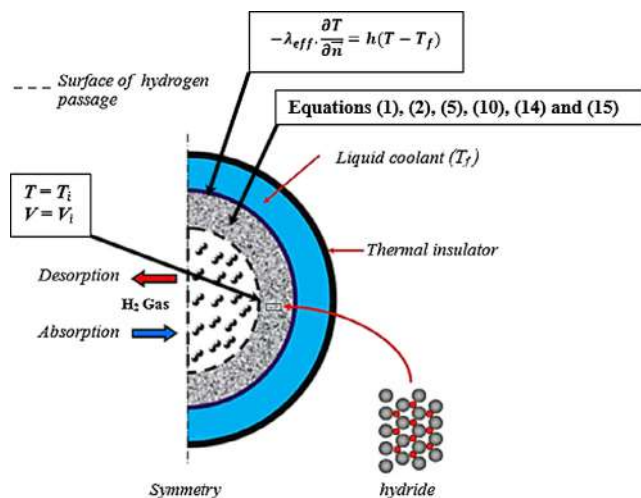


Fig. 1. Simplified scheme of the reactor geometry.

Table 1
Selected internal sections for hydrogen entry.

Reactor	Surface of entry (mm ²)
1	314.16
2	706.86
3	1256.64

Table 2
Thermophysical properties of the metal and hydrogen hydrides adopted in the simulations [25,5].

Hydride properties (LaNi ₅)	Absorption	Desorption
Metal density, kg/m ³	8300	8300
Metal specific heat, J/kg K	419	419
Effective thermal conductivity, W/m K	2.4	2.4
Porosity of metal	0.5	0.5
Activation energy, J/mol	21179.6	16,420
Entropy of formation, J/mol K	108	108
Enthalpy of formation, J/mol	30,800	30,800
Reaction constant, s ⁻¹	59.187	9.57
Permeability of metal hydride, m ²	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸
Convection heat transfer coefficient h, W/m ² K	1000	1000
<i>Properties of hydrogen</i>		
Specific heat of hydrogen, J/kg K	14,890	
Thermal conductivity of gas, W/m K	0.24	
Molecular weight of hydrogen, kg/kmol	2.016	
Density of hydrogen gas, kg/m ³	0.0838	

The mathematical model and the resolution of thermal problems as well as the mechanisms of chemical reactions during the absorption and desorption of hydrogen in a solid media have been solved thanks to Energy model of ANSYS Fluent. The numerical model developed for 2D tank geometry is also applicable for 3D geometry. It satisfactorily represents the reality of operation of the concentric triple-tube reservoir despite the use of a very simplified geometry. The numerical simulations were carried out for three different inlet sections of the internal tube of H₂ feed (Table 1). These variable sections were selected mainly to investigate the effect of hydride metal thickness on the capacity of hydrogen storage and destocking.

2.1. General form of equations

The numerical simulation of thermal and fluidic reactors allowed us to better understanding the coupled mechanisms involved in the absorption and desorption of LaNi₅. This requires solving the equations

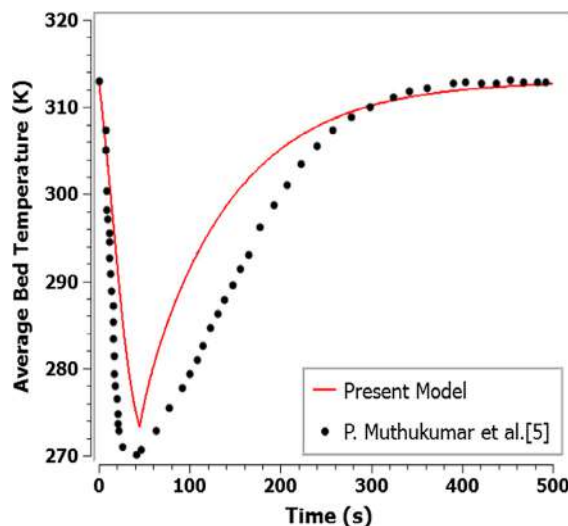


Fig. 2. Comparison between the temperatures obtained experimentally by Muthukumar et al. [5] and our numerical results for the endothermic reaction (desorption phase).

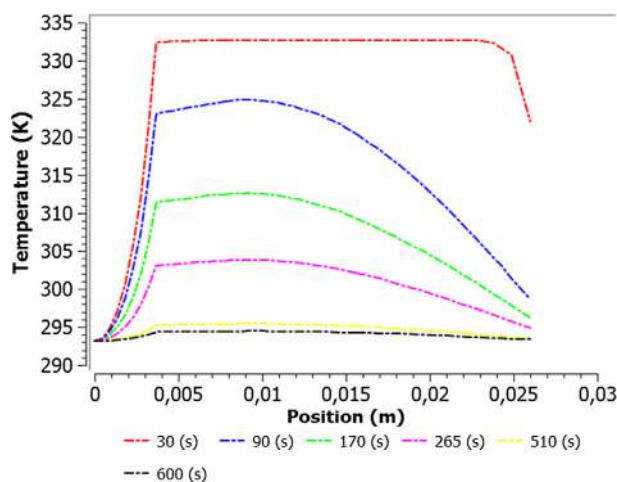


Fig. 3. Temperature profiles versus position in the metal hydride thickness for different times (simulation given for Reactor (2) after the charging point).

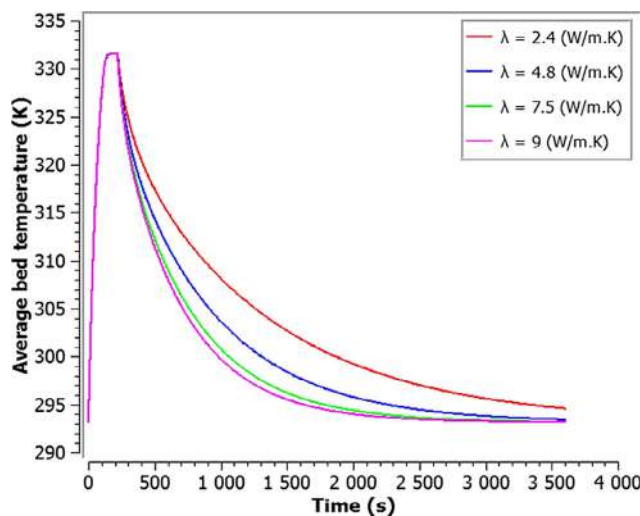


Fig. 4. Profiles of average bed temperature during hydriding reaction obtained numerically with different thermal conductivities of the reactor (2).

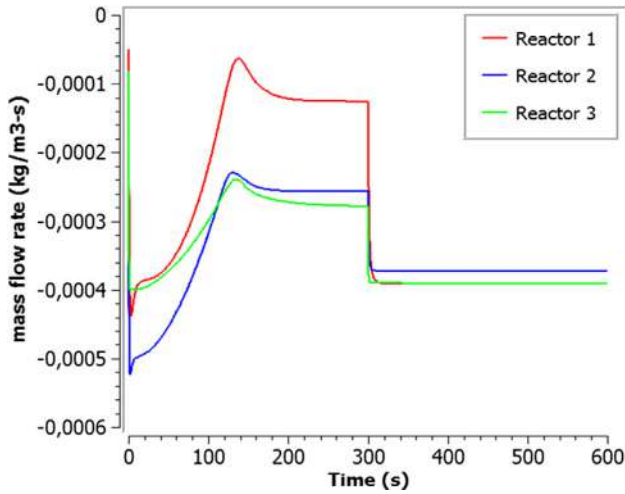


Fig. 5. Influence of the mass flow rate of the hydride reaction during the exothermic reaction.

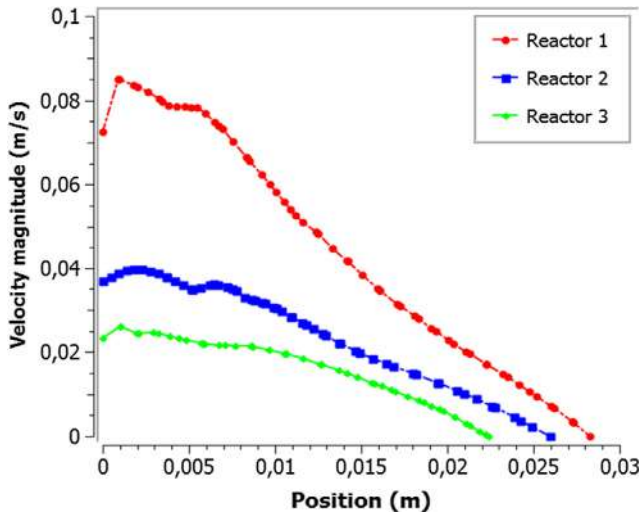


Fig. 6. Hydrogen velocity evolution on the median axis of the three reactors studied during the endothermic reaction (destocking phase).

governing the temperature of the hydrogen. Heat transfers are taken into account by solving the transport equation:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (\vec{\lambda} \nabla T) + S \quad (1)$$

where ρ is the mass density of the gas, C_p is the specific heat capacity of the gas, T is gas the temperature and S is a source term.

2.1.1. Continuity equation

Mass transfer is taken into account by Fluent thanks to the equation of continuity and that of Darcy:

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \rho_g + \nabla \cdot (\varepsilon \rho_g \vec{v}) = S_m \quad (2)$$

ε is the metal hydride porosity, ρ_g is the gas density, \vec{v} is the gas velocity in the porous media and S_m is the mass source term. The density of hydrogen is deduced from the law of perfect gases as

$$\rho_g = \frac{P \cdot M_{H_2}}{R_g \cdot T} \quad (3)$$

in which P represents the hydrogen pressure, M_{H_2} is the molecular weight of H_2 and R_g is the universal constant of ideal gases. Ideal gas model has been used for estimating the physical properties of hydrogen

mainly due to the easiest of this model which allows reducing the number of equations in the mathematical formation of the investigated problem. Furtherer, with this model, a good prediction of the experimental temperature profile of the hydride metal during endothermic desorption has been obtained, as shown in the results section.

The term of mass source of hydrogen depends on the reaction rate $\frac{d\xi}{dt}$ and can be expressed as

$$S_m = \pm \rho_s \cdot wt \cdot (1-\varepsilon) \frac{d\xi}{dt} \quad (4)$$

ρ_s is the solid density, wt is the maximum weight percentage of hydrogen into material and ξ represents hydrogen concentration. The mass source term S_m is calculated thanks to a module in the UDF, which will be associated with the reactive domain.

2.1.2. Conservation of momentum equation

We consider the $(LaNi_5 + H_2)$ system as a porous volume. The equation of balance of the momentum for a flow of hydrogen in a porous material can be written in the form:

$$\frac{\partial (\varepsilon \rho_g \vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon \rho_g \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\varepsilon \nabla P + \nabla \cdot (\varepsilon \vec{\tau}) + \vec{F} \quad (5)$$

where the external forces due to the porous medium \vec{F} is given as

$$\vec{F} = - \left(\frac{\mu}{c_1} \vec{v} + c_2 \frac{1}{2} \rho_g |\vec{v}| \vec{v} \right) \quad (6)$$

$$C_1 = \frac{\alpha}{\varepsilon} \quad (7)$$

With α is the permeability of the porous media, C_2 is the inertial resistance factor (equal to zero) and $\vec{\tau}$ is the stress tensor. \vec{F} is then reduced to:

$$\vec{F} = - \frac{\mu}{\alpha} \varepsilon \vec{v} \quad (8)$$

The permeability α in a porous material constituted by particles of diameter D_p is given by the Blake-Kozeny equation:

$$\alpha = \frac{\varepsilon^3 \cdot D_p^2}{150(1-\varepsilon)^2} \quad (9)$$

2.1.3. Equation of energy conservation

The energy transport equation is solved by the CFD ANSYS Fluent. Using the formula of the particulate derivative and the mean values, the conservation of energy is given by:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_g e_g + (1-\varepsilon) \rho_s e_s) + \nabla \cdot (\varepsilon \vec{v} (\rho_g e_g + P)) = \nabla \cdot [\lambda_{eff} \nabla T] + S_e \quad (10)$$

where e_s and e_g are the initial energy of the material and hydrogen, respectively, and λ_{eff} is the effective thermal conductivity, given as function of those of gas and solid as

$$\lambda_{eff} = \varepsilon \lambda_g + (1-\varepsilon) \lambda_s \quad (11)$$

The energy source term that we have introduced is given by:

$$S_e = \pm \frac{\Delta H \cdot S_m}{M_{H_2}} \quad (12)$$

where ΔH is the reaction enthalpy.

2.2. Equilibrium pressure

The following mathematical expression is based on a Van't Hoff law of thermal dependence and another concentration-dependent term for the expression of p_{eq} [25]:

$$p_{eq} = p^0 \cdot e^{\left(\frac{\Delta H}{R_g T} - \frac{\Delta S}{R_g} + \sigma_{slp} (\xi - \xi_i) + \sigma_{hys} \right)} \quad (13)$$

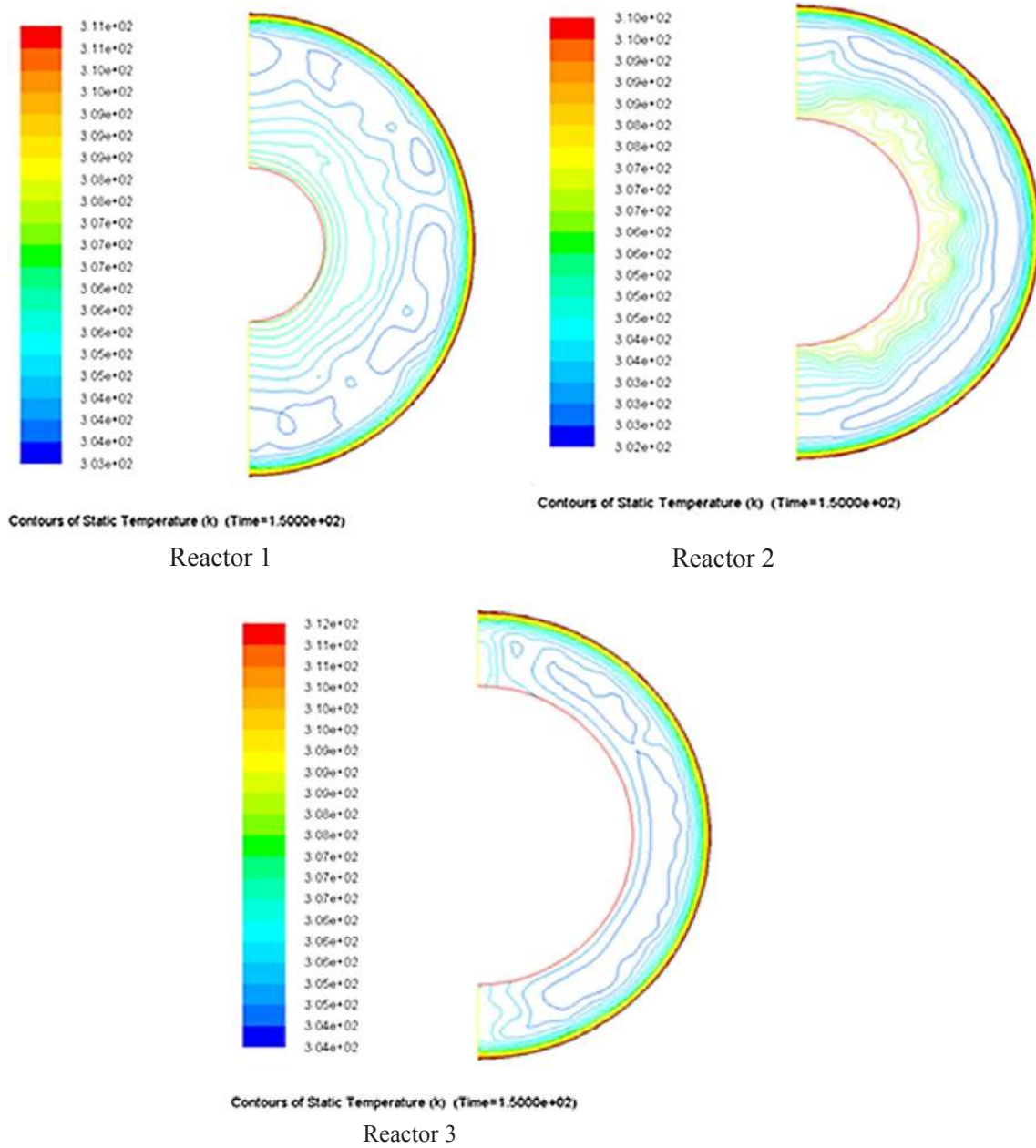


Fig. 7. Temperature contours of the three reactors at 150 s during the desorption systems.

In this equation ΔS is the reaction entropy, P^0 is the atmospheric pressure, ξ_1 is the initial concentration of hydrogen and σ_{sip} and σ_{hys} are slope and hysteresis factors.

2.3. Reaction kinetics

The absorption/desorption kinetics are thus dependent on the hydrogen pressure, the equilibrium pressure and the temperature [25]:

For absorption:

$$\frac{d\xi}{dt} = C_a \cdot \left(\frac{P - P_{eq}}{P_{eq}} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T} \right) \cdot (1 - \xi) \tag{14}$$

For desorption:

$$\frac{d\xi}{dt} = C_d \cdot \ln\left(\frac{P}{P_{eq}} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{R_g T} \right) \cdot \xi \tag{15}$$

C_a and C_d are reaction rate constants for, respectively, adsorption and desorption.

2.4. Initial and boundary conditions

At the initial instant $t = 0$, the velocity and temperature of the hydrogen gas are given as

$$V(x, y, 0) = V_i \tag{16a}$$

$$T(x, y, 0) = T_i \tag{16b}$$

- At the sidewall, the heat transfer fluid exchanges heat with the metal hydride by convection (Robin's condition):

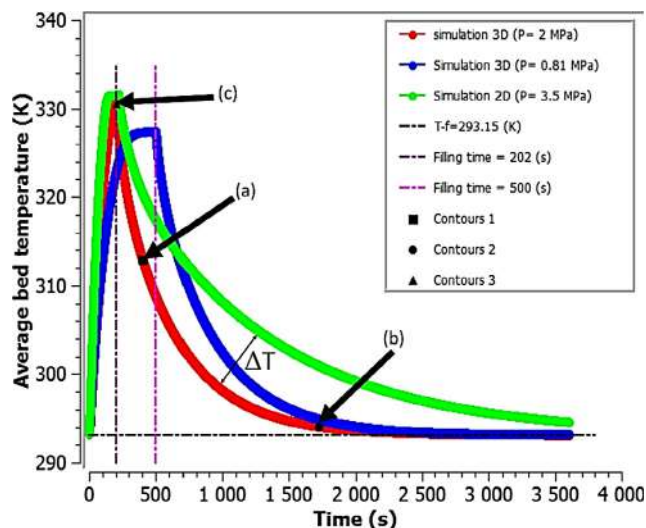


Fig. 8. Evolution of the average bed temperature in the reactor (2) for three cases: 3D ($P = 2$ MPa), 3D ($P = 0.81$ MPa) and 2D ($P = 3.5$ MPa).

$$-\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial n} = h(T - T_f) \quad (17)$$

- Symmetry:

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0 \quad (18)$$

Values of the thermophysical parameters used of the simulation during absorption and desorption processes are regrouped in Table 2.

3. Numerical solutions and validation

Fig. 2 shows the obtained numerical mean temperature of the hydride metal as function time during endothermic reaction (desorption period), superimposed on the experimental profile reported by Muthukumar et al. [5]. The experimental conditions of Muthukumar et al. [5] are: inlet pressure of hydrogen: 30 bar, $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ metal, thickness: 6 mm, and temperature of inlet H_2 : 310 K. As seen, the shapes of the two curves are almost similar, showing a good concordance between experimental and simulation results. However, slightly differences of only several degrees of temperatures were observed between the two profiles. The maximum temperature obtained with our numerical results is approximately $2^\circ C$ higher than the experimental value. Also, a gap of about $4^\circ C$ was observed at the bottom of the curves (minimum values). We have concluded that this difference is due to the equilibrium pressure relation and some physical properties of the metal, i.e. enthalpy of the chemical reaction between $LaNi_5$ and H_2 .

Fig. 3 shows the temperature profiles vs. position in the metal layer (thicknesses 25.5 mm) for several times after the filling phase for the case of reactor (2) when the inlet temperature and pressure of the gas were maintained at 293.15 and 3.5 MPa. At the filling time (30 s), the temperature increased from 293.15 to 333.3 K for a very narrow thickness (3.5 mm) and stabilized at this temperature up near the external surface of the metal layer. This may be interpreted as follow: at the end of the reaction, the system being adiabatic, the reaction is then completely blocked and the temperature of the reactor reached the stable temperature. As time goes by, the temperature profiles slow down during the cooling convention phase and after 500 s, the hydride was completely cooled. This means that the standard reaction enthalpy is also the energy released or consumed by the hydriding reaction. It should be noted that the period of the hottest temperature in each curve of Fig. 3 decreased with time increase up to < 500 s.

Fig. 4 shows the mean temperature-time profiles of the metal

hydride for different values of thermal conductivity of $LaNi_5$ (2.4–9 W/m K) when filling at 3.5 MPa with a constant speed of 0.0226 m/s (Reactor (2)). During the filling period, the mean temperature of the hydride metal increased suddenly from 293.15 K up to 333 K in 200 s, which is the time corresponding to the complete saturation of the metal with hydrogen. At this point, the hydride makes a final form of $LaNi_5H_6$ ($LaNi_5 + 3H_2 \rightarrow LaNi_5H_6$) with a liberation of significant heat ($\Delta H = 30800$ J/Kg K) due to the exothermic absorption phase. Additionally, it is observed that the temperature reached at the complete saturation (333 K at 200 s) is independent of the thermal conductivity of the metal. However, the temperature profiles after 200 s were greatly influenced by the thermal conductivity of the metal and the higher the conductivity, the faster was the convective cooling of the metal and subsequently the returning to the equilibrium state (293.15 K) was much faster with higher thermal conductivity.

Fig. 5 shows the variation of the mass flow rate of hydrogen as function of time for the three investigated reactors. The gas and wall temperatures are set at 293.15 K and the filling pressure was kept at 3.5 MPa. The H_2 flow rate increased with time up to 140 s, reaching a stabilization period (140–300 s) and then drops to the same value for the three reactors for time > 300 s, which is the point of the total saturation of the material with the gas. It is seen that the flow rate evolutions remained constants after the filling point (300 s) until the hydride will be returned to its thermal equilibrium at 293.15 K. Throughout this period, there is no mass transfer. The mass flow rate of hydrogen is relatively higher for reactor 1 of the greater thickness of $LaNi_5$ (corresponding to the lower internal H_2 inlet section).

Fig. 6 shows the evolution of hydrogen velocity in the porous media for the three reactors during the desorption of hydrogen from the metal hydride. It is observed that the velocity of the hydrogen molecules varies from one reactor to another. The desorption velocity increased with going into the internal surface of each reactors due to the transfer of hydrogen into the porous medium. It is also observed that this velocity increased with decreasing the metal hydride thickness (decreasing of the internal section of the reactor).

The simulations results make possible the determination of the spatial and temporal evolutions of the physical parameters during the desorption system at any point of the metal hydride bed. In particular, it is possible to visualize at a given instant the distribution of the dehydration temperature profile for the three studied reactors, as shown in Fig. 7. The temperature at the coldest point during the fluent simulation is 302 K for reactor (2). We can also notice that the temperature is relatively different over a large part for the three reactors. This is due to the convective heat transfer coefficient, $h = 1000$ W m^{-2} K^{-1} , and the thermal conductivity of the material, $\lambda = 2.4$ W/m K, given that the heat exchange area with the heating fluid is the same for the three reactors [25].

Fig. 8 represents the average bed temperature variations as function of time for 3D simulations at $P = 0.81$ and 2 MPa and one 2D simulation at $P = 3.5$ MPa for a heat transfer coefficient $h = 1000$ (W/ m^2 K). In all cases, the reactor cooling temperature is 293.15 K. It is observed that for both simulations, 2D at $P = 3.5$ MPa and 3D at 2 MPa, the reactor reached the same maximum storage capacity (1.42 wt.% at 333 K) at 202 s. However, due to the greatest exchange surface in 3D system, the hydride cooled very faster as its temperature after the charging time (202 s) returned rapidly to the equilibrium temperature, as compared to the curve of 2D. The equilibrium temperature (293.15 K) was reached at about 3600 s for 2D whereas only 2000 s is required for the case of 3D. The maximum temperature difference (ΔT) between 2D and 3D simulation curves was observed at about 2000 s. It is also observed that changing the inlet pressure of the gas affects significantly the storage capacity as well as the charging time (curve in blue of Fig. 8(a)). In 3D with $P = 0.8$ MPa, the maximum hydride temperature was 328 K rather than 333 K for $P = 2$ MPa. Correspondingly, the charging time displaced to 500 s at $P = 0.8$ MPa rather than 202 s for $P = 2$ MPa. Consequently, the storage pressure is another important factor in reaching

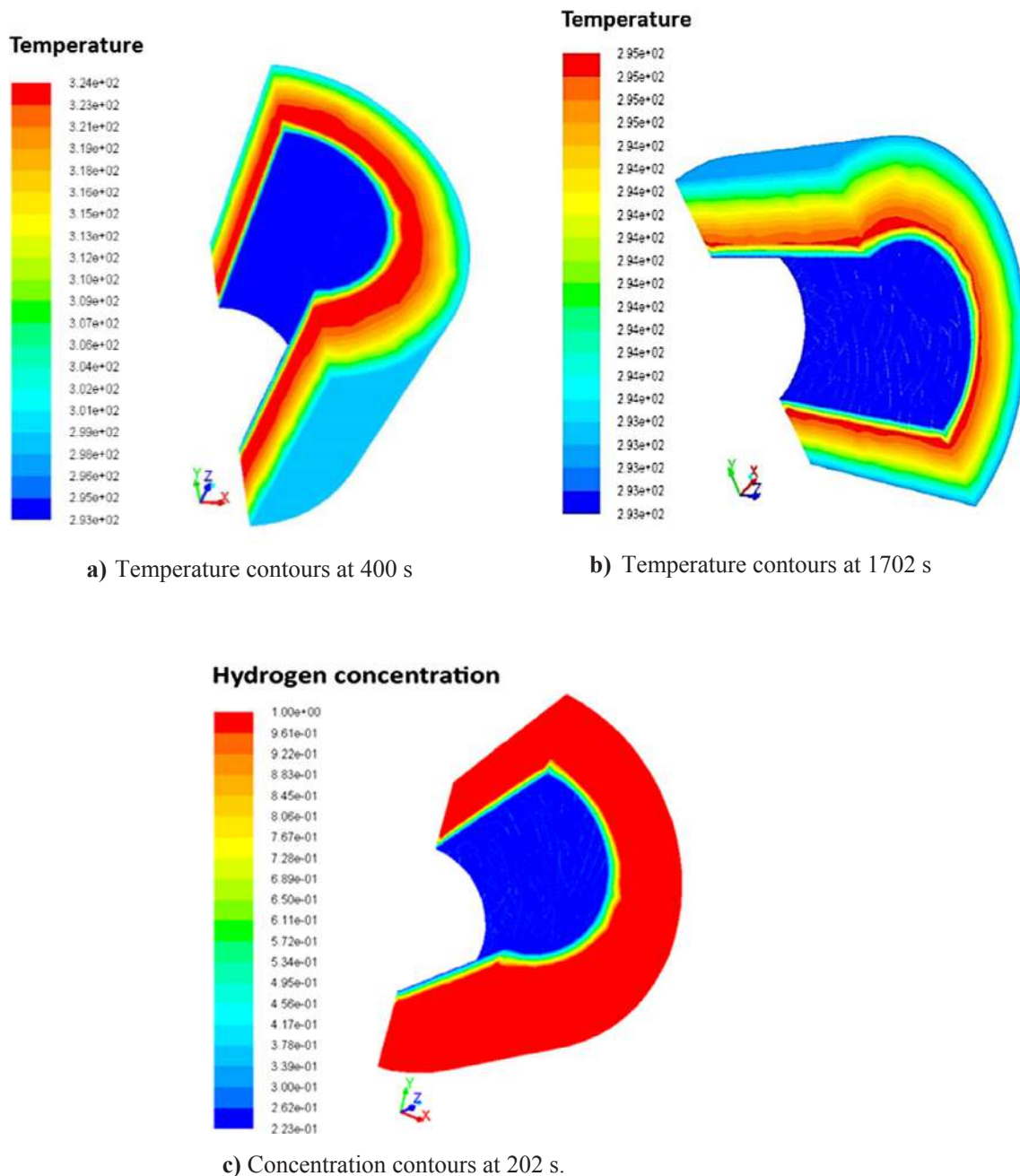


Fig. 9. Three-dimensional distribution of the temperature in the hydride at 400 and 1702 s (a and b) and the hydrogen concentration in the metal hydride at 202 s (c) for a charging pressure of 2 MPa.

the maximum storage capacity of hydrogen. Another important statement that can be made from Fig. 8 is that the difference in the inlet pressure for the case of 3D simulations does not affect the time necessary for returning to the equilibrium temperature (about 2000 s for both 0.8 and 2 MPa) during the cooling convection phase.

Fig. 9 shows spatial distributions of the temperature at 400 and 1702 s [(a) and (b)] as well as H₂ concentration at 202 s in the metal hydride (c) for a charging pressure of 2 MPa (case of reactor (2)). These selected three contours, indicated in Fig. 8 as (a), (b) and (c), are corresponded to, respectively, the charging point of the hydride (202 s), a point in the convection phase (400 s) and the stabilization phase after cooling (1702 s). It is observed that the hottest zone of the hydride (~325 K) is that adjacent to the internal inlet tube of hydrogen feed and then the temperature decreased with penetrating in the hydride. The thickness of the hottest zone decreased with increasing time, as shown

in Fig. 9(b), which is mainly attributed to the cooling process occurring after the charging point (202 s), at which the metal hydride is completely saturated with H₂, as shown in Fig. 9(c).

4. Conclusion

In this study, mass and heat transfer during the absorption and desorption of hydrogen on metal hydride bed (LaNi₅-H₂) has been studied in triple-concentric tube reactor of different internal tube sections. The momentum conservation equation, the continuity equation, the energy conservation equation, the equilibrium pressure equation and the adsorption/desorption kinetics reactions at the porous metal surface have been accounted in the mathematical model. After the successful validation of the mathematical model, the temperature and H₂ concentrations were determined at different conditions (i.e. various metal

thicknesses and different metal conductivities). The results revealed that the capacity of hydrogen absorption/desorption increased proportionally with the thickness of the metal (decreasing the internal section of the reactor). The temperature of the metal increased rapidly at the thin layer of the metal directly adjacent to the internal tube transporting hydrogen feed. Hydrogen absorption was a fast exothermic process while its desorption was an endothermic one. Increasing the thermal conductivity of the metal facilitated the returning of the system to the equilibrium state after the complete filling of the material. Finally, the results of this study may help in understanding the chemical behaviour of the storage/destocking of hydrogen on metal hydride and thus designing large scale reactors for such operation.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.06.078>.

References

- [1] S. Sharma, S.K. Ghoshal, Hydrogen the future transportation fuel: from production to applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 1151–1158.
- [2] F. Heubner, S. Mauermann, B. Kieback, L. Röntzsch, Stress development of metal hydride composites for high density hydrogen storage applications, *J. Alloys Compd.* 705 (2017) 176–182.
- [3] Y. Jia, C. Sun, S. Shen, J. Zou, S.S. Mao, X. Yao, Combination of nanosizing and interfacial effect: future perspective for designing Mg-based nanomaterials for hydrogen storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 289–303.
- [4] F. Gonzatti, F.A. Farret, Mathematical and experimental basis to model energy storage systems composed of electrolyzer, metal hydrides and fuel cells, *Energy Convers. Manag.* 132 (2017) 241–250.
- [5] P. Muthukumar, A. Satheesh, U. Madhavakrishna, A. Dewan, Numerical investigation of coupled heat and mass transfer during desorption of hydrogen in metal hydride beds, *Energy Convers. Manag.* 50 (2009) 69–75.
- [6] S. Pedrazzi, G. Zini, P. Tartarini, Complete modeling and software implementation of a virtual solar hydrogen hybrid system, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 122–129.
- [7] M. Almahdi, I. Dincer, M.A. Rosen, A new solar based multigeneration system with hot and cold thermal storages and hydrogen production, *Renew. Energy* 91 (2016) 302–314.
- [8] E.I. Gkanas, M. Khzouz, Numerical analysis of candidate materials for multi-stage metal hydride hydrogen compression processes, *Renew. Energy* 111 (2017) 484–493.
- [9] L. Valverde, F.J. Pino, J. Guerra, F. Rosa, Definition, analysis and experimental investigation of operation modes in hydrogen-renewable-based power plants incorporating hybrid energy storage, *Energy Convers. Manag.* 113 (2016) 290–311.
- [10] A.B. Aybar, M. Anik, Direct synthesis of La-Mg-Ni-Co type hydrogen storage alloys from oxide mixtures, *J. Energy Chem.* 26 (2017) 719–723.
- [11] L. Xie, J. Li, T. Zhang, H. Kou, De/hydrogenation kinetics against air exposure and microstructure evolution during hydrogen absorption/desorption of Mg-Ni-Ce alloys, *Renew. Energy* 113 (2017) 1399–1407.
- [12] F. Al-Hadeethi, N. Haddad, A. Said, H. Alsayouri, A. Abdelhadi, Modeling hydrogen storage on Mg-H₂ and LiNH₂ under variable temperature using multiple regression analysis with respect to ANOVA, *Int. J. Hydrogen Energy* 1–7 (2017).
- [13] N. Bader, A. Ouederni, Optimization of biomass-based carbon materials for hydrogen storage, *J. Energy Storage* 5 (2016) 77–84.
- [14] T. Bocklisch, Hybrid energy storage approach for renewable energy applications, *J. Energy Storage* 8 (2016) 311–319.
- [15] T. Sadhasivam, H.T. Kim, S. Jung, S.H. Roh, J.H. Park, H.Y. Jung, Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 72 (2017) 523–534.
- [16] Z. Lan, W. Peng, W. Wei, L. Xu, J. Guo, Preparation and hydrogen storage properties of Mg-Al-Li solid solution, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 6134–6138.
- [17] A. Páez-Navarro, D. Alfonso, H.E. Ariza, J. Cárcel, A. Correcher, G. Escrivá-Escrivá, E. Hurtado, F. Ibáñez, E. Peñalvo, R. Roig, C. Roldán, C. Sánchez, I. Segura, C. Vargas, Experimental verification of hybrid renewable systems as feasible energy sources, *Renew. Energy* 86 (2016) 384–391.
- [18] J.M. Skowroński, J. Urbaniak, Nickel foam/polyaniline-based carbon/palladium composite electrodes for hydrogen storage, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 2455–2460.
- [19] R.N. Muthu, S. Rajashabala, R. Kannan, Hydrogen storage performance of lithium borohydride decorated activated hexagonal boron nitride nanocomposite for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 15586–15596.
- [20] S. Pedrazzi, G. Zini, P. Tartarini, Modelling and simulation of a wind-hydrogen CHP system with metal hydride storage, *Renew. Energy* 46 (2012) 14–22.
- [21] C. He, R. Yu, H. Sun, Z. Chen, Lightweight multilayer composite structure for hydrogen storage tank, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 15812–15816.
- [22] K. Pareek, R. Rohan, Z. Chen, D. Zhao, H. Cheng, Ambient temperature hydrogen storage in porous materials with exposed metal sites, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 6801–6809.
- [23] Y. Wang, Y. Wang, Recent advances in additive-enhanced magnesium hydride for hydrogen storage, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 27 (2017) 41–49.
- [24] C. Acar, I. Dincer, Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 1–12.
- [25] A. Chibani, C. Bougriou, Effect of the tank geometry on the storage and destocking of hydrogen on metal hydride (LaNi₅-H₂), *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 23035–23044.

المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو متابعة التطور الزمني لانتقال الحرارة و المادة في مفاعل حلقي لهيدريد المعدن المستعمل في التخزين الصلب للهيدروجين وذلك بتصميم نموذج رياضي ثنائي و ثلاثي الابعاد باستعمال برنامج **GAMBIT** و برنامج المحاكاة **FLUENT 14.0** لدراسة معادلات الاستمرارية و كمية الحركة و الطاقة باستخدام طريقة الحجم المنتهية مع استعمال برنامج **C++** لكتابة عدة دوال عددية **UDF** التي تتحكم في السلوك الكيميائي للتفاعلات الطاردة للحرارة و الماصة وتركيز الهيدروجين في الحقل المسامي و حركية التفاعل و الكثافة الحجمية و تم تحقق من النتائج التجريبية التي أجريت في مخابر دولية و قد تم الحصول على توافق جيد مع النتائج العددية المتحصل عليها كما تم استعمال برنامج **ANSYS CFD POSTE** لتمثيل دراجة الحرارة بدلالة الزمن و ذلك بتغيير عدة خصائص منها الناقلية الحرارية للمعدن المستعمل و معامل الحمل الحراري و التدفق الكتلي للهيدروجين أثناء عملية ملأ/تفريغ. و لهذا تصميم المفاعلات الحرارية لتخزين الهيدروجين تحتاج الى هندسة جيدة وتحديد الخواص الفيزيائية المناسبة وخاصة الناقلية الحرارية و المسامية.

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

Résumé

La présente étude numérique est pour objet d'étudier le stockage/déstockage d'hydrogène à l'état solide dans le Lanthane nickel ($\text{LaNi}_5\text{-H}_2$) dans un échangeur de chaleur à triple tubes concentriques. L'influence de la géométrie du réacteur thermique pour le stockage et le déstockage de l'hydrogène a été examinée en modifiant les diamètres de l'échangeur thermique. Les performances du Lanthane Nickel ont été comparées à celles de l'hydruure ($\text{MmNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}$) et du charbon actif. Les paramètres d'écoulement : la cinétique d'absorption / désorption d'hydrogène, les réactions chimiques, l'enthalpie de fusion, la pression d'équilibre, la concentration d'hydrogène et la capacité de stockage ont été pris en compte pour le calcul des termes sources d'équations de transfert de masse et d'énergie. Le comportement thermique et massique de l'hydruure a été intégré (UDF) dans le CFD Fluent à l'aide d'un logiciel (C ++). Un bon accord entre le modèle présenté et les résultats expérimentaux de la littérature a été obtenu. De plus, les paramètres mentionnés ci-dessus ont montré un impact significatif sur la géométrie du réacteur.

Mots clés : hydrogène, stockage, déstockage, hydruures métalliques, échangeur de chaleur, triple tube, simulation numérique.

Abstract

The present numerical study aimed at studying the solid-state hydrogen storage and destocking in the Lanthanum Nickel ($\text{LaNi}_5\text{-H}_2$) in a concentric triple-tube heat exchanger. Moreover, the influence of the thermal-reactor geometry for the storage and destocking hydrogen have been examined by changing the diameters of the heat exchanger. The performance of Lanthanum Nickel was compared with those of the hydride ($\text{MmNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}$) and activated carbon. The flowing parameters: kinetics of hydrogen absorption/desorption, chemical reactions, enthalpy of fusion, equilibrium pressure, hydrogen concentration and the storage capacity were considered for calculating the terms of mass and energy equations. The hydride thermal and mass behaviour was integrated in the CFD Fluent with software (C++). A good agreement between the presented model and the literature experimental results was obtained. Additionally, the mentioned above parameters have shown a significant impact on the geometry of the reactor.

Keywords: CFD, Metal hydride, LaNi_5 , hydrogen, Absorption, Reaction mechanisms.