



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
LABORATORY OF GREEN AND MECHANICAL DEVELOPMENT



Département de Génie Mécanique

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Mécanique

Étude Thermique du Processus de Stockage d'Hydrogène par Absorption dans un Réservoir d'Hydrure Métallique

Ryad DERRI

Composition du jury :

Président	M. Mohamed BENBRAIKA	MAA	ENP
Encadrant	M. Arezki SMAILI	Professeur	ENP
Co-Encadrant	M. Abdelhamid BOUHELAL	MCA	ENP
Examinateur	M. Slimane DJELLAL	MCB	ENP
Invité	M. Abdelhamid M'RAOUI	MRA	CDER



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
LABORATORY OF GREEN AND MECHANICAL DEVELOPMENT



Département de Génie Mécanique

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Mécanique

Étude Thermique du Processus de Stockage d'Hydrogène par Absorption dans un Réservoir d'Hydrure Métallique

Ryad DERRI

Composition du jury :

Président	M. Mohamed BENBRAIKA	MAA	ENP
Encadrant	M. Arezki SMAILI	Professeur	ENP
Co-Encadrant	M. Abdelhamid BOUHELAL	MCA	ENP
Examineur	M. Slimane DJELLAL	MCB	ENP
Invité	M. Abdelhamid M'RAOUI	MRA	CDER

ملخص

يهدف هذا العمل إلى المساهمة في فهم القيود المختلفة المتعلقة بحجم خزان هيدريد المعدني لتخزين الهيدروجين. للقيام بذلك، تم النظر في معادلات نقل الطاقة والكتلة التي تحكم عملية امتصاص الهيدروجين. تم حل المعادلات الحاكمة لحالتين: التحليلية والعددية باستخدام برنامجي Matlab. وقد لوحظت توافقات بين نتائج المحاكاة ونتائج الأدبيات العلمية. وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الطول المميز (نصف القطر أو الارتفاع) اعتماداً على الشكل الهندسي المختار يلعب دوراً مهماً في نفس الوقت الذي تلعب فيه ظروف التشغيل، وهي ضغط الهيدروجين ودرجة الحرارة ومعدل تدفق مائع نقل الحرارة، والتي تعتمد عليها التطبيق المتصور، وهكذا وجد أن تغذية خزان أسطواني بارتفاع 0.34 م وقطر 0.12 م من المعدن $TiFe_{0.9}Mn_{0.1}$ عند ضغط 8 بار ودرجة حرارة تبريد $5^{\circ}C$ يهدف إلى تخزين 898 جم من الهيدروجين في ما يزيد قليلاً عن 4 ساعات..

الكلمات الدالة : تخزين الهيدروجين الصلب، الامتصاص، الدراسة الحرارية، المحاكاة العددية، هيدرات المعادن

Abstract

This work aims to contribute to the understanding and the tackling of the existing challenges that may prevent the application of a metal hydride reservoir in the storage of hydrogen. For this reason, transport equations of mass and energy governing the hydrogen absorption process were considered. The resolution of the governing equations was done analytically and numerically with two Matlab codes. The established codes verify the relevance of the chosen equations and validate the experimental setups in the literature. A numerical approach was also done. The results aim to show that the characteristic length be it the radius or the height play an important role in the design as one of the governing parameters alongside with the operation conditions ie, pressure of hydrogen in the one side and temperature and heat transfer fluid (HTF) flow in the other and are dependant on the considered application. Thus, it has been pointed out that to feed a cylindrical tank of height 0.34m and diameter 0.12m full of the $TiFe_{0.9}Mn_{0.1}$ intermetallic with a 8 bar hydrogen pressure and a $5^{\circ}C$ HTF temperature permits the storage of 898 g of hydrogen with a little more than 4 hours.

Key Words : Solid hydrogen storage, Absorption, Thermal analysis, Numerical simulation, Inter-metallic materials

Résumé

Ce travail a pour but de contribuer à l'appréhension de diverses contraintes relatives au dimensionnement d'un réservoir à hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène. Pour ce faire, les équations d'énergie et de transfert de masse régissant le processus d'absorption de l'hydrogène ont été considérées. La résolution des équations gouvernantes a été réalisée pour deux cas : analytique et numérique par le biais de deux programmes Matlab. De bonnes concordances ont été notées entre les résultats de simulation et ceux de la littérature. Les résultats obtenus ont montré que la longueur caractéristique (rayon ou hauteur) selon la géométrie choisie joue un rôle important dans ce dimensionnement en même temps que les conditions d'opération ; à savoir, la pression d'hydrogène et la température et débit du fluide caloporteur, qui sont tributaires de l'application envisagée. Ainsi, il a été constaté qu'alimenter un réservoir cylindrique de hauteur 0.34 m et de diamètre 0.12 m de l'intermétallique $TiFe_{0.9}Mn_{0.1}$ à une pression de 8 bar et une température de refroidissement de $5^{\circ}C$ permet de stocker 898 g d'hydrogène en un peu plus de 4 heures.

Mots-clés : Stockage solide de l'hydrogène, Absorption, Étude thermique, Simulation numérique, Matériaux intermétalliques

Dédicaces

A Mon Grand-père,

Pour tout ce que tu es pour moi. Puisse tu y trouver un gage de mon éternel amour et de ma plus profonde reconnaissance

A Mes Parents,

Ma chère mère qui m'a toujours accompagné et soutenu dans les soubresauts du vie tumultueuse et d'une âme indécise,

Mon père, qui m'a donné une raison de croire en moi et de me battre

A Ma Sœur et Mon Frère, *"les 3 mousquetaires" qui sont tout simplement les constances de ma vie dans le cours continu de changements inévitables.*

,

, A Ma Grand-mère, *Notre matriache*

Et à tous ceux qui nous ont quitté mais qui vivent toujours dans nos cœurs et restent toujours ancrés dans nos mémoires.

-Ryad-

Remerciements

En premier lieu, je remercie les professeurs Prof. Smaili et Dr. Bouhelal, les promoteurs de ce mémoire, pour m'avoir permis de travailler sur un sujet aussi intéressant, pour le temps qu'ils m'ont consacré ainsi que pour leur suivi et leur encadrement. Ensuite, je remercie les membres de jury pour avoir accepté l'évaluation et l'examen de ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont à ma petite famille en particulier ma mère et ma soeur pour leur soutien inconditionné et inébranlable tout au long de mon travail. Leur implication, leurs conseils et leur dévouement ont comblé tout ce qu'à quoi mon Coeur aspirait pour mener à bien cette tâche.

Je remercie aussi tous mes professeurs du département de Génie Mécanique et ceux des Classes Préparatoires pour leur enseignement, leurs conseils et leurs efforts durant mes années d'étude. J'en profite pour rendre un hommage à tous les bons professeurs que j'ai eu tout au long de mon parcours académique. Ils ont su créer un hameau de savoir et de partage et sont jusqu'à maintenant une source d'inspiration dans leur manière d'enseigner et leur dévouement.

De même, je remercie vivement tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin et ont été présent pour moi ne serait-ce que par une pensée bienveillante, une parole encourageante ou une présence réconfortante.

Et je voudrais surtout distinguer mon amie et conseillère Amira qui a su et pu, par sa justesse de perception et son implication à mon égard, me donner de précieuses indications, tant morales que pratiques, pour avancer.

Table des matières

I. Liste des tableaux

II. Liste des figures

INTRODUCTION GÉNÉRALE

10

1 Généralités sur le stockage de l'H₂

13

1.1	Le marché de l'hydrogène	13
1.1.1	Généralités	13
1.1.2	Économie mondiale	13
1.1.3	Potentiel algérien	14
1.2	Chaîne de Valeur	15
1.2.1	Production	15
1.2.2	Utilisation	16
1.3	Stockage d'hydrogène	19
1.3.1	Stockage sous pression	19
1.3.2	Stockage liquide	20
1.4	Stockage solide d'hydrogène	21
1.4.1	Physisorption dans les matériaux poreux	22
1.4.2	Absorption dans les hydrures complexes	22
1.5	Absorption dans les hydrures simples métalliques	23
1.5.1	Définition d'un hydrure	23
1.5.2	Famille d'intermétalliques	24
1.6	Systèmes de stockage solide stationnaire	27

2 Modèle Mathématique

29

2.1	Courbes Pression-Concentration-Isotherme (PCI)	30
2.1.1	Cas idéal	30
2.1.2	Enthalpies et entropies de réaction	30
2.1.3	Cas réel	31
2.1.4	Utilité	32
2.1.5	Conclusion	33
2.2	Critères de choix d'un matériau	33
2.2.1	Stratégie de sélection	36
2.3	Équations gouvernantes	37
2.3.1	Cinétique de réaction	38
2.3.2	Equation d'équilibre	40
2.3.3	Milieu poreux	41
2.3.4	Conservation de la masse	41
2.3.5	Equation de Darcy	42

TABLE DES MATIÈRES

2.3.6	Conservation de l'énergie	44
2.4	Phénomènes et leur modélisation	47
2.4.1	Tenue mécanique	47
2.4.2	Conclusion	50
2.4.3	Échange thermique	51
2.4.4	Conclusion	54
3	Méthodes numériques	57
3.1	État de l'art I	58
3.2	Partie 1 : Développement temporel	59
3.2.1	Introduction	59
3.2.2	Hypothèses	60
3.2.3	Modèle	61
3.2.4	Calculs préliminaires	63
3.2.5	Algorithme	64
3.2.6	Corrections apportées sur le modèle	65
3.3	Partie 2 : Discrétisation spatiale	66
3.3.1	Schéma de discrétisation	66
3.3.2	Algorithme	67
3.4	Validation	68
3.5	État de l'art II	70
3.6	Partie 3 : Simulation CFD	71
3.6.1	Introduction	71
3.6.2	Modèle	72
3.6.3	Méthode CFD	73
3.6.4	Calculs préliminaires	74
3.6.5	Validation	74
4	Résultats et Discussion	79
4.1	Discussion	79
4.2	Étude d'influence	79
4.3	Application	82
4.3.1	Choix du matériau	82
4.3.2	Choix de la configuration	83
4.3.3	Choix de l'échangeur	84
4.3.4	Résultats	85
	CONCLUSION GÉNÉRALE	88
	Bibliographie	89
	ANNEXES	92

I. Liste des tableaux

1.1:	Propriétés physiques utiles du dihydrogène à 20 °C et 1 atm	13
1.2:	Sélection de l'électrolyseur et de la pile à combustible	18
1.3:	Comparaison des matériaux du stockage solide	23
1.4:	Intermétalliques type de la famille des AB [1]	25
1.5:	Intermétalliques type de la famille des AB5 [1]	26
1.6:	Intermétalliques type de la famille des AB2 [1]	26
1.7:	Intermétalliques type de la famille des A2B [1]	26
1.8:	Réservoirs existants dans la littérature	28
2.1:	Intermétalliques retenus pour l'étude	37
2.2:	Expansion volumique théorique des 5 matériaux sélectionnés	47
2.3:	Alliage choisi pour la paroi	51
3.1:	Constantes du matériau de validation	62
3.2:	Paramètres géométriques du réservoir de validation	62
3.3:	Calcul du coefficient de film à T_{f0}	62
3.4:	Calcul du coefficient de film à T_m	66
3.5:	Propriétés du matériau de validation numérique	76
4.1:	Masse et volume requis pour chaque matériau	82
4.2:	Propriétés et paramètres de la simulation	85
4.3:	Propriétés de l'eau à $T_m = 327.26K$	92
4.4:	Propriétés de l'eau à $T_f = 298K$	92

II. Liste des figures

1.1:	Comparaison des densités énergétiques de différents combustibles [2]	13
1.2:	Évolution des différentes capacités installées prévues pour 2050 [3]	14
1.3:	Fonctionnement de différents types d'électrolyseur [4]	17
1.4:	Fonctionnement de différentes piles à combustible [4]	18
1.6:	Besoin énergétique de compression -Courbe travail spécifique vs pression-	20
1.8:	Droites de Van'tHoff des hydrures élémentaires	24
2.1:	Courbe pression-concentration-isotherme cas idéal	31
2.2:	Comparaison entre le cas réel et le cas idéal	32

2.3:	Zones de dominance des phases d'hydrure et d'alliage	33
2.4:	Schéma d'une isotherme pression-composition	36
2.5:	Plots de vanthoff des intermétalliques retenus	37
2.6:	exemple d'ajustement de courbe	41
2.7:	facteur de compressibilité de l'H ₂	44
2.8:	Contraintes maximales en fonction du taux H/M pour différents remplissages	48
2.9:	Réservoir d'hydrure du brevet de TOYOTA [US 5082048]	48
2.11:	Différents types de réservoir et leur solutions d'amélioration du transfert thermique	51
2.12:	Schéma des résistances	55
2.13:	Évolution de \dot{m}_f en fonction de \dot{m}_{H_2}	55
3.1:	Bilan de masse	61
3.2:	Bilan d'énergie	61
3.3:	Algorithme de résolution du modèle analytique 0D	65
3.4:	Algorithme de résolution du modèle analytique 1D	67
3.5:	Validation du profil de la capacité massique (Modèle 0D)	68
3.6:	Validation du profil de température (Modèle 0D)	69
3.7:	Validation du profil de la capacité massique (Modèle 1D)	69
3.8:	Validation du profil de température moyenne (Modèle 1D)	70
3.9:	Comparaison des modèles	70
3.10:	Interface milieu poreux - Définition de C_1 et ϵ -	72
3.11:	Interface du solveur	73
3.12:	Facteurs de sous-relaxation	74
3.13:	Algorithme de l'approche numérique par Fluent	75
3.14:	Géométrie et maillage	75
3.15:	Types de conditions aux limites introduits sur Gambit	75
3.16:	Conditions aux limites	76
3.17:	Validation du modèle numérique	77
3.19:	Contours de température à $t = 605$ s	77
4.1:	Étude d'influence - évolution de la fraction réagie -	80
4.2:	Étude d'influence - évolution de la température -	80
4.3:	Optimisation de la longueur - évolution de la fraction réagie -	81
4.4:	Optimisation de la longueur - évolution de la température -	81
4.5:	Dimensionnement d'un échangeur serpentin	84
4.6:	Evolution temporelle de la capacité massique	86
4.7:	Evolution temporelle de la température moyenne	86
4.8:	Évolution de wt en fonction du temps	87
4.9:	Évolution de T en fonction du temps	87
4.10:	Propriétés mécaniques de certains matériaux	93

III. Nomenclature

La nomenclature principale est citée dans ce qui suit. D'autres éléments peuvent être retrouvés et annotés tout le long du rapport.

Lettres latines		
A	aire de surface	m^2
C_p	capacité calorifique	$J/kg.K$
E_a	Energie d'activation	J/kg
g	facteur de pente	
h	coefficient d'échange	$W/m^2.K$
k	conductivité thermique	$W/m.K$
K	perméabilité	m^2
K_n	Nombre de knudsen	
l_{th}	longueur caractéristique thermique	m
l_g	longueur caractéristique de diffusion	m
n	nombre de moles	mole
M	masse molaire	$kg/kmol$
m	masse	kg
\dot{m}_{H_2}	débit massique d'hydrogène	kg/s
m	masse	kg
P	pression	bar
Q	quantité de chaleur	J
r	rayon	m
R_u	constante universelle des gaz parfaits	$J/mol_{H_2}.K$
S_m	terme source en masse	$kg/s.m^3$
S_{th}	terme source en énergie	W/m^3
T	température	K
t	temps	s
\vec{v}	vecteur vitesse	m/s
V	volume	m^3
wt	capacité massique	$\%$
X	coefficient d'hydruration	
$\frac{dX}{dt}$	vitesse d'hydruration	s^{-1}

Lettres grecques		
ΔH	enthalpie de formation	$J/kmol$
ΔS	entropie de formation	$J/kg.K$
ϵ	porosité	
μ	Viscosité	$kg/m.K$
Φ	facteur d'hystérésis	
ρ	masse volumique	kg/m^3
Indices/Exposants		
abs	absorption	
des	désorption	
eff	effective	
eq	équilibre	
f	fluide de refroidissement	
g	phase gazeuse	
i	initiale	
max	maximale	
MH	hydrure	
r	radiale	
rev	réversible	
s	phase solide	
tot	total	
z	axiale	
Abréviations		
ER	Energies renouvelables	
H2	Dihydrogène gazeux	
ICE	Internal Combustion Engine	
IEA	International Energy Agency	
LCOH	Levelised Cost Of Hydrogen	
MH	Hydrure Métallique	
NTU	Nombre d'unités de transfert	
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur	
PCI	Pression - concentration - isotherme	

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'impact environnemental d'une exploitation massive des ressources fossiles est un souci prépondérant du 21^e siècle. En effet leur épuisement prochain et les émissions de gaz à effet de serre incitent les pays à décentraliser leur source énergétique et à se tourner vers d'autres plus propres.

L'exploitation des énergies propres éolienne, solaire biomasse et autres rencontre deux soucis majeurs d'intermittence de production et de coût d'exploitation relativement élevé. L'hydrogène intervient là comme vecteur pour constituer un moyen de stockage efficace et sûr et permettre une meilleure synchronisation entre la production et la demande en électricité.

Toutefois, élargir son exploitation au point d'en faire une importante économie mondiale ne sera pas exempt de quelques enjeux primordiaux. D'abord pour en disposer il faut fournir de l'énergie. Il faut aussi fournir de l'énergie pour le stocker et le transporter.

Son stockage, entre autres, constitue à lui seul une difficulté technique. De par la légèreté des atomes le constituant, le gaz de dihydrogène a une faible masse volumique (14 fois plus léger que l'air) et n'est pas facilement contenu dans un réservoir.

En particulier certains modes de stockage font intervenir en plus des aspects de dimensionnement classique, d'autres considérations liées à différents phénomènes concourants : des réactions thermiques, des écoulements dans un milieu poreux et des échanges de chaleur.

C'est autour de ce point que l'étude que nous allons développer va se construire. Le but étant d'arriver à appréhender le comportement réel du réservoir et à faire des choix en accord avec les performances recherchées.

L'approche choisie pour résoudre cette problématique se décline en 4 étapes :

La première étape consiste à choisir une application pratique où notre réservoir peut être adapté. Nous passerons en revue les voies d'utilisation, les types d'électrolyseur et de piles à combustible et les réservoirs déjà présents sur le marché. Cette démarche nous permet d'offrir un cadre à l'étude en fixant une première série de paramètres.

La seconde étape est une étape de sélection. Il nous faudra identifier les matériaux potentiels qui permettent le stockage solide de l'hydrogène et les différents choix de conception qui se sont posés. Une compréhension du procédé régissant le mode de stockage sélectionné à savoir l'absorption dans un inter-métallique, et des 5 équations interdépendantes est aussi d'actualité.

La troisième étape se scinde en deux parties : d'abord la modélisation des phénomènes réactionnels et leur impacts sur la tenue mécanique et les échanges thermiques. Ensuite la mise en place de modèles d'analyse simplifié 0D et 1D et de simulation en 2D et leur validation pour qu'ils puissent constituer des outils simples de dimensionnement. Une deuxième série de paramètres est alors fixée.

La quatrième étape a pour but d'exploiter les résultats obtenus pour déduire les paramètres d'influence qui régissent la capacité de stockage, limiter les longueurs de diffusion et de conduction à cet effet

Enfin *la dernière étape* présente les paramètres du réservoir adapté à l'application choisie.

Pour cela l'enchaînement des chapitres se présente comme suit :

Le premier chapitre est consacré à la validation de la problématique par une évaluation objective de son cadre d'évolution. Un cadre économique lié au besoin national, une position tenue dans la chaîne de production, une relation concurrentielle avec les modes de stockage usités et enfin une présélection justifiée d'inter-métalliques sont les principaux jalons de ce chapitre. En conclusion, des systèmes de stockage stationnaire développés sont présentés.

Le second chapitre est une explication des différentes notions et concepts fondamentaux utilisés pour choisir un matériau, modéliser l'absorption et dimensionner le réservoir. Ces notions sont relatives à la thermodynamique de la réaction (courbes PCI), aux critères de choix du matériau selon ses propriétés et ses conditions d'utilisation, aux équations gouvernantes et enfin aux phénomènes liés à la résistance de l'enveloppe, à la conductivité du lit d'hydrure et à l'échange thermique avec un échangeur de chaleur.

Le troisième chapitre présente les 3 modèles de simulation : une modélisation 0D qui ne tient compte que de l'évolution temporelle de la température et de la masse d'hydrogène absorbée, une modélisation 1D qui considère une variation supplémentaire selon la longueur caractéristique thermique. Et enfin une simulation 2D axisymétrique qui permet d'ajouter des équations aux modèles précédents et de prendre en compte l'influence de domaines adjacents sur la pertinence des résultats. Les 3 approches sont validées pour être à posteriori utilisées.

Enfin le quatrième chapitre, présente les résultats obtenus. Une évaluation qualitative des paramètres influents, et une comparaison entre différentes possibilités va nous permettre de déduire le dimensionnement du réservoir. L'adaptation à l'application développée sera un critère à cela.

Une conclusion clôturera le travail et mettra en exergue l'apport ajouté et quelques remarques concernant de futurs travaux sur ce sujet.

Chapitre 1

Généralités sur le stockage de l'H₂

1.1 Le marché de l'hydrogène

1.1.1 Généralités

L'identification de l'hydrogène a été faite en 1766 par Cavendish, succinctement sa propriété à produire de l'eau par combustion avec l'oxygène a été découverte[5]. Mais, ce gaz ne s'est imposé que ces dernières années comme un acteur important de la transition énergétique et sa production en est devenue presque toujours liée à celle des énergies renouvelables.

La figure ci-jointe présente les densités gravimétrique et volumétrique de quelques combustibles.

Ainsi brûler de l'hydrogène c'est assurer une combustion qui influe grandement sur la réduction des émis-

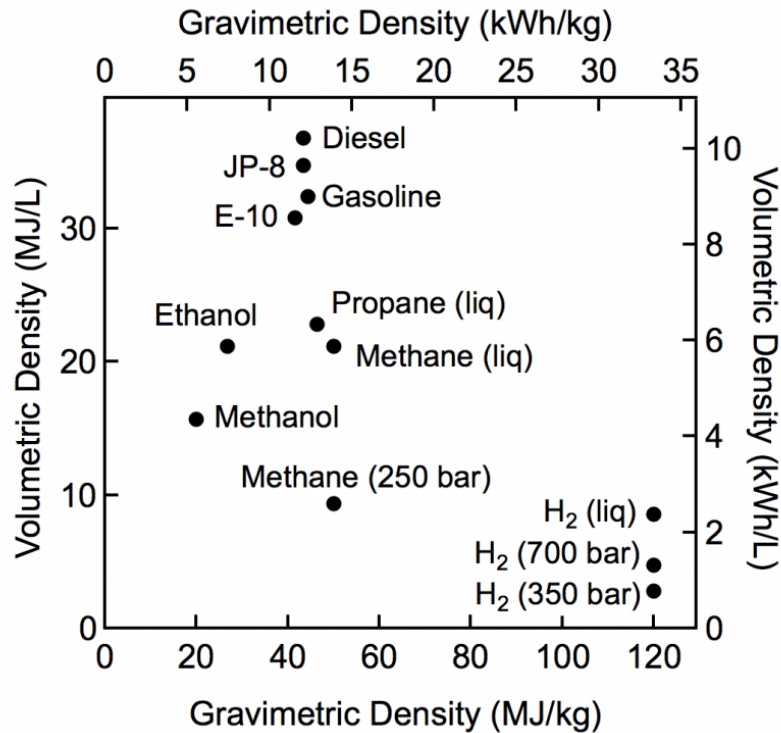


FIGURE 1.1 – Comparaison des densités énergétiques de différents combustibles [2]

sions de gaz nocifs pour l'environnement. C'est aussi utiliser le combustible qui a le plus grand pouvoir calorifique inférieur (120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence). Pour avoir une idée voici quelques propriétés de ce gaz que nous utiliserons ultérieurement.

Paramètre	Symbole	Valeur
Densité	ρ_{H_2}	0.0899 kg/m ³
Pouvoir calorifique inférieur	PCI	119.93MJ/kg
Conductivité thermique	k_{H_2}	0.167 W/(m.K)
Chaleur spécifique	C_{P,H_2}	14307 J/(kg.K)
Masse molaire	M_{H_2}	2.0016 g/mol

TABLE 1.1 – Propriétés physiques utiles du dihydrogène à 20 °C et 1 atm

1.1.2 Économie mondiale

L'utilisation mondiale actuelle d'hydrogène est principalement réservée aux industries de raffinage et de production d'ammoniac.

Dans un horizon 2070 l'IEA estime la demande mondiale d'hydrogène à 520 millions de tonnes, dont 60% est attribuée au secteur des transports, 15% servira de soutien aux fluctuations de production d'électricité et enfin 5% à des applications de chauffage des locaux et de l'eau [6].

Il est vrai qu'il n'y a pas seulement une voie de production mais bien plusieurs différentes principalement selon l'utilisation.

Ces dernières sont communément regroupées sous la dénomination "Power-to-X".

Actuellement toutes ces voies incluent un électrolyseur et un compresseur pour le stockage dans un réservoir ou souterrain selon la durée de l'application. L'hydrogène produit peut soit s'ajouter aux installations déjà présentes de gaz naturel ou de pétrole (enrichissement) à des fins de production d'énergie dans des centrales thermiques ou à des fins industrielles respectivement.

C'est le P2HENG et P2RHpetrol.

Il peut aussi servir à produire de l'électricité dans des centrales électriques de gaz naturel ou de piles à combustible : P2P.

Ensuite viennent les applications mobiles c'est-à-dire les véhicules à zéro émission c'est le P2zeV ou P2ssV.(stockage saisonnier dans une station de ravitaillement).

Enfin les e-carburants c'est-à-dire la production de gaz naturel par méthanation.[7]

1.1.3 Potentiel algérien

En 2021 sur un parc de production d'électricité comptant 25.18 GW de puissance installée, la part des énergies renouvelables n'en était que pour 2% soit 0.56 GW dont 0.43 GW hors hydroélectricité.

L'Algérie, qui est en face d'une demande d'électricité grimpanTE (estimée à un taux de 5% annuel jusqu'en 2030) a pour but d'exploiter le potentiel d'énergies alternatives et l'hydrogène vert constitue un maillon de ce développement durable.

D'abord à la suite du programme national de développement des ERs revu en 2020, l'Algérie prévoit une installation de 16GW d'ici l'horizon 2035 basée sur le solaire photovoltaïque.

Une donnée plus générale sur l'évolution des différentes capacités installées prévues pour 2050 est illustrée dans la figure 1.2.

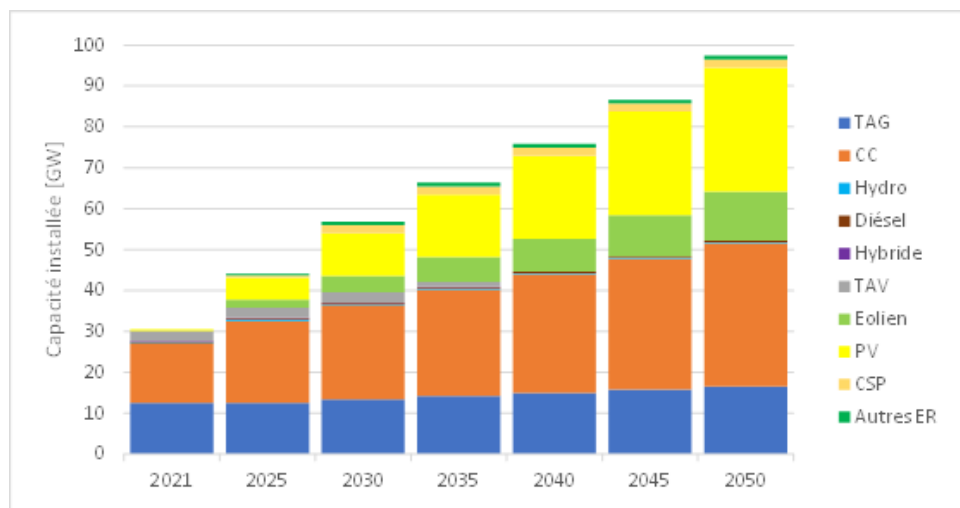


FIGURE 1.2 – Évolution des différentes capacités installées prévues pour 2050 [3]

En valeur absolue la part des énergies renouvelables passera de 1% à 44% (30GW PV et 12 GW éolien) de la capacité totale installée. Le gouvernement algérien s'engage à assurer 35% de la capacité installée et 27% de la demande domestique en électricité par le biais des énergies renouvelables en 2030.

Aussi pour l'application de l'H2 vert dans le secteur de l'électricité 2 options seront envisagées : d'un côté la

co-combustion de l'H₂ vert dans les centrales électriques au gaz qui permet d'économiser par an 2500 Mt d'émissions de CO₂ et la consommation algérienne en gaz naturel de 10 années. D'un autre, le stockage à long terme de l'électricité par conversion dans des électrolyseurs.

D'un point de vue législatif la majorité des lois et réglementations en vigueur vise à assurer la sécurité industrielle d'une production et d'un stockage d'hydrogène liée notamment à l'utilisation de substances dangereuses et à la haute pression.

Aussi l'Algérie se lance dans un scénario volontariste de réduction de gaz à effet de serre d'ici 2030 principalement axé sur les secteurs de l'énergie (2.42 %) et de l'industrie (1.55%).

La production d'hydrogène en Algérie doit aussi prendre en compte l'occupation du sol et le prix de production (LCoH) résultant de l'utilisation du PV et de l'éolien [3]. En effet, à titre comparatif le (LCoH) est dans la plupart des cas inférieur dans le cas d'une installation éolienne qu'à panneaux PV. En revanche l'occupation du sol est 7 à 14 fois supérieure. Le LCoH minimal (345.73 DA/kg d'H₂) est celui d'une application domestique basée sur l'éolien.

Conclusion

Dans cette étude nous nous bornerons à une application stationnaire de court terme où le stockage est un stockage de l'énergie par un réseau d'hydrogène. Le chargement se fait pendant le jour (moyenne de 10h en décembre à Alger) et le déchargement la nuit (moyenne de 14h). Le potentiel algérien en solaire quoique plus cher se marie bien avec une application journalière certes plus efficace l'été mais toutefois exploitable l'hiver.

Reste à savoir d'où notre hydrogène sera produit et comment l'utiliser.

1.2 Chaîne de Valeur

L'objectif de ce chapitre est de comprendre quelles sont les différentes technologies qui ont permis d'introduire le dihydrogène dans le secteur de l'énergie. D'abord nous verrons comment ce gaz est produit à partir de l'exploitation d'une source d'énergie existante puis utilisé dans les différents secteurs énergivores.

1.2.1 Production

L'atome d'hydrogène est présent dans toutes les molécules d'hydrocarbures et de l'eau. Par le biais d'une réaction chimique ou électrochimique on peut dissocier cet atome et former le gaz d'hydrogène. La plupart des méthodes de production se base sur ce principe.[8]

Les principales méthodes basées sur un processus thermique c'est-à-dire sur une réaction chimique sont : le vaporeformage du gaz naturel, l'oxydation partielle des hydrocarbures, la gazéification du charbon et les cycles thermochimiques.

D'autres méthodes dites photolytiques utilisent des cellules photolyses qui, exposées à la lumière du soleil décomposent l'eau en hydrogène et oxygène. En outre, cette approche est aussi adoptée par des organismes vivants dans leur métabolisme comme les algues et les cyano-bactéries. Leurs cultures sont ainsi exploitées dans ce sens.

L'électrolyse de l'eau est quant à elle une réaction électro-chimique qui dissocie la molécule d'eau par passage d'un courant électrique, on libère ainsi le dihydrogène et le dioxygène dans des électrolyseurs. À vrai dire ces derniers sont constitués de nombreuses cellules d'électrolyse et sont souvent composés en unité.

Il existe trois types d'électrolyseurs (EL) mais le principe reste le même, il fait ressortir trois zones : l'électrolyte siège du transport ionique où une tension électrique est appliquée, la cathode siège de la réduction de la molécule d'eau où le H₂ est formé et l'anode siège de son oxydation où le O₂ est formé. Les électrolyseurs se caractérisent par leur rendement énergétique, leur température de fonctionnement (de l'eau) et la pureté du dihydrogène produit.[4] On distingue :

— **les ELs alcalins (ALKEL) :**

Sont les plus anciens et les plus matures. Ces électrolyseurs opèrent à des températures allant de 60 à 90°C. Ils ont un prix abordable et une durée de vie qui va jusqu'à 15 ans; ce qui les élus dans des projets à grande échelle. Toutefois l'H₂ produit n'est généralement pas parfaitement pur (95 à 97%) ce qui, comme nous le verrons, ne s'adapte pas à tout type de matériaux de stockage.

— **les ELs à membrane échangeuse de protons (PEMEL) :**

Sont constitués, comme leur nom l'indique d'une membrane qui permet le passage des ions H⁺ de l'anode à la cathode et d'une électrolyte solide en polymère. Leur température de fonctionnement varie de 50 à 80°C et leur rendement est de 62 à 77%. Bien que ce type d'électrolyseur ait un prix relativement élevé en raison des matériaux catalyseurs utilisés, la pureté de l'H₂ produit et sa propriété à répondre plus vite aux variations de la demande (càd son adaptabilité à une source d'énergie intermittente) en font un candidat idéal pour une application power-to-gas.

— **les ELs à oxyde solide :**

L'électrolyte ici est un matériau solide céramique.. Ces électrolyseurs fonctionnent à très hautes températures 700 à 900°C. A cette température l'eau est sous forme de vapeur ce qui fait tout l'avantage énergétique de ce type d'électrolyseur. Ceci en plus des pertes électriques plus faibles, fait que les rendements des EHTs sont plus élevés (environ 89%)[4] Les ELs à oxyde solide sont pourtant encore au stade de recherche : la température élevée constitue un frein à son application à grande échelle (durabilité des matériaux).

Remarque : Les techniques conventionnelles, notamment le reformage du méthane et l'oxydation partielle des huiles, ont l'avantage d'ancienneté et de coût réduit. C'est pour cela qu'elles ont été et sont toujours les principales sources d'H₂ (48% pour l'une et 30% pour l'autre). Hors en plus de leur bas rendement (50% pour l'une et 37.5% pour l'autre) aucune d'entre elles ne peut empêcher la co-production du CO₂ (ou du CO), gaz à effet de serre qui s'inscrit mal dans la dynamique de développement durable. Et l'évolution vers des procédés plus propres est une tendance importante de la production d'hydrogène axant soit sur la séquestration du carbone (hydrogène bleu) ou au passage à d'autres sources d'énergie. (hydrogène vert).

1.2.2 Utilisation

L'hydrogène produit, stocké puis transporté au lieu d'utilisation constitue une importante source d'énergie qu'il soit brûlé dans des moteurs à combustion ou des turbines à gaz ou ré-électrifié dans des piles à combustible.

D'abord plusieurs industries ont utilisé l'hydrogène bien avant sa valorisation comme vecteur énergétique. Citons à titre d'exemple la production d'engrais, les raffineries de pétrole, la production d'ammoniac (près de 80% en 2014) et d'autres applications du secteur de l'électronique et de la métallurgie.

De nos jours les principales applications de l'hydrogène comptent le chauffage, la production d'électricité et le transport.

— **Moteur à hydrogène :**

Ce sont des moteurs à combustion interne généralement à allumage commandé ayant un mécanisme similaire au moteur à essence conventionnel. 2 particularités cependant doivent être considérées : d'une part l'apport en oxygène est plus massif (excès d'air de supérieur à 2) pour réduire la formation de NO_x d'autre part le dihydrogène est plus inflammable que les autres carburants. Ces aspects font que les

moteurs ont une structure différente des moteurs connus et une gestion de l'alimentation particulière. On cite entre autres : des soupapes durcies, des bielles plus solides et des injecteurs à gaz. Des changements qui montent à 50% du prix d'un ICE conventionnel.[9]

— **Piles à combustible :**

Elle génère une tension électrique lors de l'oxydation d'un combustible réducteur (ici l'hydrogène) sur une électrode accompagnée de la réduction sur la seconde électrode d'un oxydant (ici l'oxygène). D'un point de vue pratique il faut distinguer entre les piles qui fonctionnent à haute (HT) et celles à basse température (BT). Et cela non seulement pour connaître les conditions d'utilisation mais aussi pour avoir une idée sur le temps de démarrage et la durée de vie. L'application aussi dicte le choix de la pile : d'un côté par son rendement, son coût et la puissance délivrée par une unité d'un autre par la pureté du dihydrogène reçu et la possibilité d'utiliser une source de chaleur résiduelle.[7]

Le principe de fonctionnement est contraire à celui de l'électrolyseur. Alors on a :

les piles HT : comme celles à oxyde solide (SOFC), à céramique protonante, à carbonate fondue (MCFC) qui fonctionnent à des températures allant de 800 à 1050 °C pour l'une et d'environ 650 °C pour les autres. Elles sont pour la plupart encore au stade de développement. Une unité peut fournir jusqu'à 10 à 100 MW. Leur rendement est de 50% voire 75% dans un système de cogénération. Ce qui est avantageux avec ce type de piles c'est qu'elles résistent aux impuretés présentes dans le dihydrogène, les SOFC peuvent même être utilisées avec du gaz naturel ou du mélange gaz-H₂. Néanmoins, vu les hautes températures, leur démarrage est lent (en termes d'heures) et les composants s'y dégradent rapidement.

les piles BT : comme celles alcalines (AFC), à membrane échangeuse de protons (PEMFC) ou à acide phosphorique (PAFC). Elles fonctionnent dans une plage de température de 40 à 120°C pour les AFC et les PEMFC et de 80 à 250°C pour les PAFC. Pour les piles à membrane échangeuse de H⁺ par exemple, (le type le plus commercialisé) La puissance délivrée est de l'ordre de 500 kW avec un rendement de 35 à 50%. Elles bénéficient d'un temps de réponse très rapide, d'un coût relatif beaucoup plus bas (250 \$/kW contre 3500 \$/kW pour les piles HT) et de coût de maintenance aussi inférieur. L'hydrogène utilisé comme combustible doit être très pur, condition non significative quand le mode de stockage absorbe les impuretés (comme le stockage solide).[10]

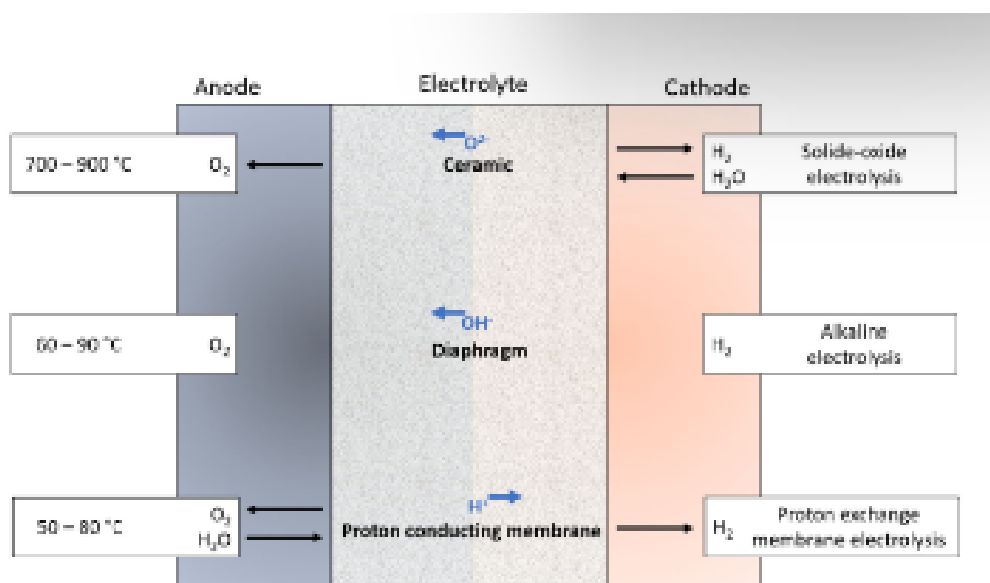


FIGURE 1.3 – Fonctionnement de différents types d'électrolyseur [4]

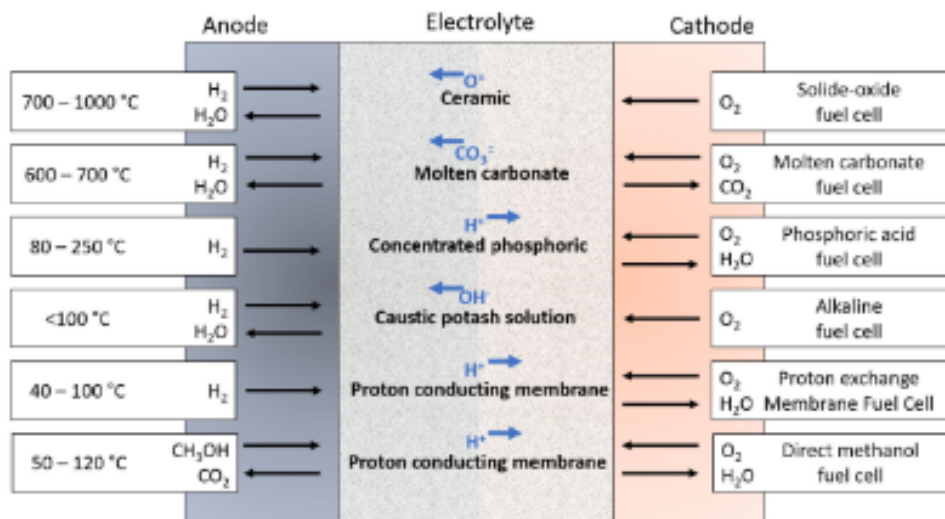


FIGURE 1.4 – Fonctionnement de différentes piles à combustible [4]

Conclusion

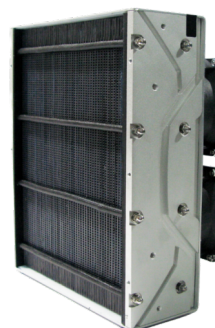
La plage des pressions doit être comprise entre 0.5 et 10 bar. La première valeur est la pression minimale que la pile à combustible peut admettre (sans compresseur), la deuxième valeur est la pression maximale au delà de laquelle des mesures de haute pression doivent être prises. Une combinaison possible d'électrolyseur-PàC est :

TABLE 1.2 – Sélection de l'électrolyseur et de la pile à combustible

E. Alcalin (LBEX-5K)		Pile. PEM(H1000stack)	
Pureté	>99.5%	Rendement	40%
Débit maximal (Nl/h)	1000	Débit nominal (Nl/h)	780 à 1kW
Pression max de sortie (MPa)	1	Pression d'H2 (MPa)	0.055-0.065
Puissance consommée (W)	<5000	Puissance (W)	1000



(a) Electrolyseur alcalin LBEX-5K



(b) Pile à membrane échangeuse de protons H1000 Stack

1.3 Stockage d'hydrogène

Comme tous les gaz, le dihydrogène peut être stocké conventionnellement sous forme gazeuse ou liquide. Sous sa forme gazeuse, il doit être comprimé; on distingue donc des réservoirs à haute pression allant de 150-700 bar et d'autres à moyenne pression 25-60 bar, la température étant toujours ambiante.

En revanche, s'il est liquéfié sa température atteint -260°C à pression atmosphérique et un réservoir ayant une très bonne isolation thermique est conçu pour le stocker.[11]

Le dihydrogène peut aussi être stocké dans un solide. En effet quelques matériaux poreux ont la capacité de piéger les molécules de dihydrogène dans des conditions particulières de pression et de température selon le principe de physisorption ou d'adsorption; ils constituent un des axes de recherche dans le stockage solide. D'autres encore, réagissent avec le dihydrogène; les atomes d'H vont alors former des liaisons avec les molécules du matériau hôte qui peut être soit un matériau complexe ou un intermétallique : c'est l'absorption.

Dans ce qui suit nous allons nous approfondir sur chaque méthode.

1.3.1 Stockage sous pression

Vu sa faible masse volumique, une quantité significative de dihydrogène ne peut être obtenue qu'à des pressions élevées. Une application stationnaire (hôpital-agglomération) à petite échelle va demander par exemple des réservoirs sous 150-300 bar et d'autres à 700 bar sont aussi utilisés.

Les organisations internationales de standardisation imposent l'utilisation de réservoirs robustes et sûrs pour résister à la déformation due à la pression interne et à la fatigue mécanique induite lors de cycles répétés de remplissage/vidange. Les réservoirs sont alors plus lourds et le coût du prix de revient et de maintenance plus important.

De nos jours, 4 types de réservoir généralement cylindriques sont commercialisés et diffèrent dans leur matériau de fabrication :

- type I : entièrement fait de métal
- type II : métallique renforcé sur sa partie latérale par un composite
- type III : métallique entièrement renforcé par un composite qui assure surtout la tenue mécanique
- type IV : en polymère entièrement renforcé par un composite avec un orifice métallique (boss)

Les réservoirs de type I sont historiquement les premiers sur le marché : ils sont en acier ou en aluminium et peuvent résister à des pressions allant de 150 à 300 bar mais souvent limitée à 200 bar car l'hydrogène a tendance à fragiliser l'acier.

La masse de dihydrogène peut atteindre 1% de la masse du réservoir ce qui est faible et inadapté à des applications mobiles. Ainsi les réservoirs sont lourds et grands mais offrent l'avantage d'être moins chers.

Le type II a été fabriqué pour atteindre des pressions plus élevées; ils restent néanmoins lourds. La moindre proportion de métal dans les réservoirs de type III et IV les rendent plus adaptés à des applications mobiles car ayant un meilleur rapport de poids (4.7 wt% pour le type III et 5.9 wt% pour le type IV). On enroule le métal ou le polymère dans une résine d'époxy renforcée par des fibres de verre, de carbone ou d'aramide ce qui le rend plus léger et plus résistant à des pressions de 300 voire 700 bar. Toutefois cette technologie reste chère et le polymère du type IV présente des problèmes d'étanchéité.[12]

Un autre point qu'il faut prendre en compte est le rendement énergétique de compression. Le travail minimal est obtenu lors d'une compression isotherme idéale qui consomme moins d'énergie qu'une compression adiabatique idéale ou qu'une compression isotherme.

Le graphe de droite montre l'énergie de compression en fonction de la pression : ramenée au pouvoir calorifique supérieur du dihydrogène en prenant un rendement de compression de 50% on voit que pour comprimer à T constante de 1 à 900 bar on a besoin de 15% du PCS dans le cas idéal. Les autres valeurs sont données à titre comparatif.

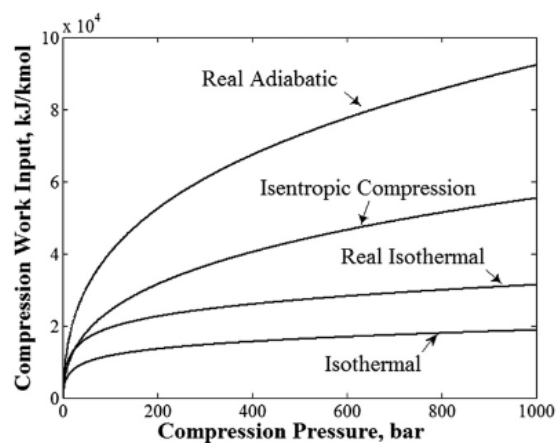


FIGURE 1.6 – Besoin énergétique de compression - Courbe travail spécifique vs pression-

Le tableau ci-dessous donne quelques réservoirs de type I III et IV, leur masse totale (kg), leur volume (l) et la quantité d' H_2 stockée (kg) qui permettent de calculer les densités gravimétrique (kgH₂/kg) et volumétrique (kgH₂/l) d'hydrogène et les densités énergétiques (MJ/kg ou MJ/l). On voit que la densité énergétique maximale 3.12 MJ/l reste très inférieure devant celle de l'essence (34 MJ/l). Aussi pour assurer une certaine autonomie de véhicule une masse de 4 à 5kg d'H₂ est généralement recherchée ; on a donc besoin de plus de 2 réservoirs à 350 bar de 100l net chacun et un réservoir à 700 bar de 100l ne suffit pas aussi.

Volume net (l)	50	50	100	120
Type	I	III	III	IV
Pression nominale (bar)	200	350	700	700
Poids du système (kg)	58	55	95	84
Masse de H ₂ (kg)	0.72	1.96	3.83	4.65
Densité de H ₂ 25° C (kg/m ³)	14.5	39.3	39.3	39.3
Densité énergétique (MJ/l)	1.44	3	3.12	2.76

Ainsi, les réservoirs de dihydrogène gazeux ont une faible densité énergétique surtout volumétrique et posent des problèmes de sécurité et de maintenance ce qui agit comme un frein à leur mondialisation.

1.3.2 Stockage liquide

Du fait de la très faible température de vaporisation du dihydrogène (-253 °C), quelques considérations doivent être prises en compte dans les réservoirs liquides. D'abord dans leur conception.

Les échanges de chaleur par conduction et convection doivent être limités au maximum pour maintenir à basse température le dihydrogène. Cela est dû au fait que l'enthalpie de vaporisation du H₂ liquide est de (0.46 kJ/kg) et les fuites thermiques suffisent à apporter cette énergie. Ainsi on conçoit des réservoirs à double paroi métallique isolée sous vide poussé entre lesquelles on interpose des matériaux à faible conductivité comme la perlite ou des couches de film d'aluminium.

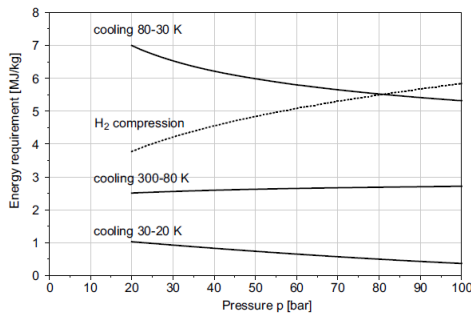
Aussi, une vanne automatique doit être adaptée pour libérer après une certaine durée le dihydrogène évaporé qui sinon occasionnera d'importantes contraintes sur les parois. A partir de ce point là le réservoir

agit comme un système ouvert et une partie de l'H₂ est quotidiennement perdue dans l'environnement. Cette perte est estimée à 1.2% massique par jour (boil-off).[11]

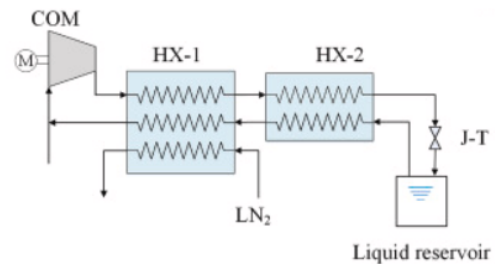
Un autre point important à considérer est le rendement énergétique du processus de liquéfaction généralement utilisé : processus de linde pré-refroidi à l'azote (présenté sur la droite). Pour arriver à abaisser la température à 20K, le dihydrogène va subir 3 étapes successives :

1. Refroidissement à l'azote liquide jusqu'à 80K après avoir été comprimé à 30bar
2. Compressions-détentes successives avec des refroidissements intermédiaires jusqu'à 30K
3. Détente isenthalpique de joule-thompson jusqu'à 20K et une partie du H₂ gazeux est récupérée comme réfrigérant à l'étape 2

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie requise au refroidissement représente 10% du pouvoir calorifique supérieur PCS de l'hydrogène. Or le processus ayant lui-même un rendement de 30% on peut facilement atteindre les 30% du PCS.



(a) Energie requise pour différentes étapes de la liquéfaction de Linde [11]



(b) Cycle de linde pré-refroidi à l'azote

Ainsi, en liquéfiant le dihydrogène on atteint des masses volumiques concurrentielles (71 g/l) soit le double d'un réservoir sous 700 bar. Mais la technologie de fabrication des réservoirs et la consommation en énergie les rend très onéreux d'autant plus que le phénomène de boil-off restreint l'application à celles de durée limitée (transport).

Conclusion

De ce qu'on a vu précédemment, on peut déduire que d'un point de vue pratique pour toute utilisation stationnaire de l'hydrogène on pencherait davantage vers un réservoir sous pression. Prenons une bouteille de gaz de type I à 200 bar d'un volume net de 50l. Ce réservoir contient 0.72kg d'H₂. Ce qui peut être compétitif dans ce type de réservoir est sa capacité massique. Jointes sont les valeurs de la capacité massique (kgH₂/kg) et sa densité énergétique (kWh/kg). Son coût total est estimé à partir du prix /kg H₂ (500 USD/lb)

Volume net (l)		Quantité d'H ₂ (kg Nm ³)	Capacité massique (kgH ₂ /kg)
50			
Densité énergétique (kWh/kg)	Coût (\$)		
0.4	800		

1.4 Stockage solide d'hydrogène

La capacité volumique comme nous l'avons dit est supérieure sous forme liquide que sous forme gazeuse. Elle est encore plus élevée dans un réservoir solide (0.99 H/cm³, 4.2 H/cm³ et 6.5 H/cm³ pour le MgH₂).

La nature du matériau dicte le procédé de sorption et implique les conditions expérimentales à satisfaire. L'H₂ peut soit garder sa forme gazeuse et venir "se poser" sur la surface d'un matériau poreux c'est la physisorption (adsorption physique) soit se dissocier, former des atomes d'hydrogène, pénétrer au sein du matériau et réagir avec ses molécules formant des liaisons métallique ou covalente c'est l'absorption chimique. Dans ce qui suit nous allons citer les différents matériaux qui réalisent telle ou telle sorption.[13]

1.4.1 Physisorption dans les matériaux poreux

Au contact d'un gaz (notamment le H₂)des forces intermoléculaires de Van Der Waals vont se créer et attirer le gaz à la surface du matériau. Étant donné que ses liaisons sont faibles,leur effet ne se ressent qu'en mettant le gaz dans des conditions extrêmes de basse température ou haute pression.Vu qu'aucune réaction n'est impliquée le matériau n'a pas besoin d'être activé,il restitue toujours l'intégralité du dihydrogène adsorbé et son action est instantanée.

Les meilleurs candidats sont se qui ont des pores bien particulier (dans leur taille et forme) et une large surface spécifique. On a entre autres 4 types de matériaux : [14]

- *Nanotubes de carbone* : sont des feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes formant un tube. Dans des conditions normales leur capacité massique ne dépasse pas 0.2 wt%. Cependant elle atteint 2.7 wt% à 500 bar.
- *Charbons actifs* : sont des structures irrégulières d'atomes de carbone. On a pu stocker une quantité allant jusqu'à 5.2 wt % mais dans des conditions cryogéniques et des pressions de 45 à 60 bar. Or qu'à la meme pression mais à température ambiante cette capacité ne dépasse pas les 0.5 wt%.
- *PIMs (polymers of intrinsic microporosity) et HCPs (hypercrosslinked polymers)* : C'est des structures ordonnées obtenues par la polymérisation de molécules organiques.Leur capacité de stockage est de 2.7 wt% à environ 77K et 10bar pour les uns et 3.7 wt% pour les autres.
- *Zéolithes* : c'est un aluminosilicate cristallin hydraté doté d'une microstructure en nid d'abeille qui permet de stocker maximum 2.86 % en masse d'H (càd 28,6 g d'H / 1 kg de molécule) à -196°C/77K.

Malgré ses avantages,la physisorption demande des températures cryogéniques et le prix de fabrication de la plupart des matériaux utilisés reste élevé ce qui la disqualifie pour des applications à grande échelle.

1.4.2 Absorption dans les hydrures complexes

Ici le gaz de dihydrogène se dissocie,les atomes d'H forment des complexes anioniques notamment avec l'aluminium,le bore ou l'azote qui se lie ensuite à des éléments alcalins ou alcalino-terreux (Magnesium lithium et sodium...)Le phénomène régissant est proche de celui des intermétalliques.

La réaction d'absorption est exothermique celle de désorption est endothermique,elle atteint une capacité réversible toujours limitée et a une cinétique toujours lente mais grandement influencée par l'ajout de catalyseurs.

Il existe quelques matériaux phare de cette branche bien que la recherche de nouveaux est un domaine actif.

Ces matériaux sont synthétisés par réaction chimique comme le NaAlH₄ , Mg(BH₄)₂ et les systèmes Li-N-H,Li-Mg-N-H et Ca-N-H.

Considérons 2 d'entre eux :

- *Borohydrure de magnésium* : Synthétisé il peut contenir 14.8 wt% d'H. Il désorbe 13 wt% entre 290 et 500°C,mais par l'ajout du catalyseur TiCl₃ cette température chute à 100°C. Sa capacité de ré-hydrogénation quant à elle est limitée à 3 wt%.
- *Alanate de sodium* : A une pression d'équilibre de 0.1 MPa et à température ambiante il désorbe une première quantité d'H 3.7 wt% et à 130°C une 2ème de 1.8 wt% supplémentaire. Pour sa

cyclabilité, dopé au titane il peut assurer 100 cycles de 3 wt% en 3-5min. Ces propriétés en font un bon candidat surtout pour des applications de couplage à une pile à combustible.

L'avantage de ces matériaux est la capacité massique maximale qui est toujours plus élevée que celle des hydrures métalliques (allant jusqu'à 10 à 20 wt%) bien que c'est loin d'être la capacité réversible (qui est au moins à moitié) et que pour désorber l'une ou l'autre les températures restent toujours de plus en plus élevées.

Conclusion

Dans ce qui suit un tableau comparatif des adsorbants, des hydrures complexes et de 2 hydrures simples pris au hasard. Il est plus facile de fournir les températures élevées de certains intermétalliques que cryogéniques des adsorbants

TABLE 1.3 – Comparaison des matériaux du stockage solide

	Charbon actif (AX21)	Nanotubes de carbone	NaAlH ₄	MgH ₂	LaNi ₅
Capacité mass. Théorique (CM) wt%	0.5	0.6 (60bar)	3.7	7.7	1.5
Température de max CM (°C)	-196	-196	110(7.5)	300	25
Pression de max CM (bar)	1	500	1	10	2
Quantité nécessaire (kg)	392	326	26	25	130
Coût (au prix des éléments) (\$)	392	615	520	106	1283

1.5 Absorption dans les hydrures simples métalliques

1.5.1 Définition d'un hydrure

Un hydrure peut être défini comme tout composé formant une phase unique entre l'hydrogène et un métal hôte.

Le premier hydrure à avoir été répertorié est l'hydrure de palladium PdH_{0.75} découvert par T. Graham en 1866.

La plupart des éléments du tableau périodique peuvent former des hydrures dits binaires mais la nature de la liaison conditionne grandement leur stabilité dans des plages de température et de pression exploitables. [15] 3 types d'hydrures binaires peuvent se former :

- **Les hydrures à liaison ionique**
- **Les hydrures à liaison covalente**
- **Les hydrures à liaison métallique**

Les droites de VanHoff montrent que seuls le vanadium, le palladium et le magnésium peuvent absorber de l'hydrogène à température de 25 à 300°C et pression de 1 à 60 atm.

Or en 1958 il a été découvert qu'en combinant 2 éléments l'un ayant une forte A et l'autre une faible B affinité pour l'hydrogène on peut obtenir des composés intermétalliques qui forment des hydrures à température proche de l'ambiante.

Pour illustrer cela citons l'exemple du zirconium-nickel $ZrNi \rightarrow ZrNiH_3$

Hydrure	Température (C)	Pression de désorption (bar)	Enthalpie de formation (kJ/mole)
Zr → ZrH ₂	900	1	-158.9
Ni → NiH	25	3400	-8.8
ZrNi → ZrNiH ₃	300	1	-64

Dans ce qui suit toute dénomination d'hydrure fera référence aux hydrures métalliques

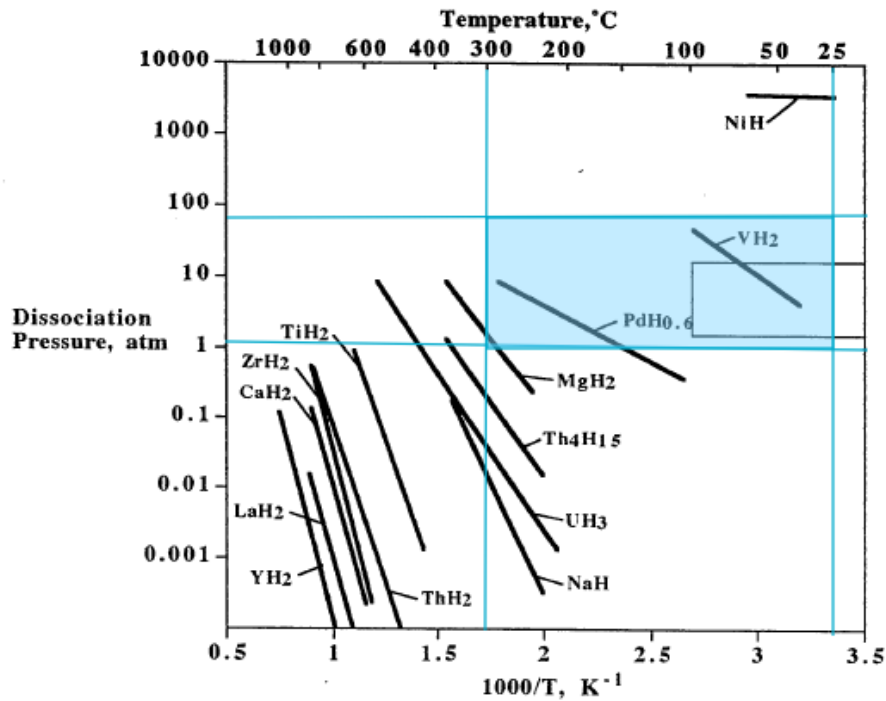
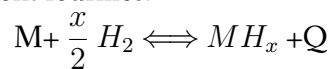


FIGURE 1.8 – Droites de Van'tHoff des hydrures élémentaires

La formation d'hydrure est une réaction chimique exothermique et réversible qui a lieu lorsque les conditions de température et pression sont fournies.



où x est le nombre d'atome d'hydrogène que peut associer l'atome de métal et Q la chaleur de réaction (J/mole).

Cette réaction est décrite par des courbes isothermes de pression-concentration (PCI).

1.5.2 Famille d'intermétalliques

Le premier intermétallique à avoir été adopté pour une application de stockage d'hydrogène est le $LaNi_5$ dans les années 1970.

Depuis plusieurs applications et travaux de recherche ont été faits et une importante base de données a été établie [16]

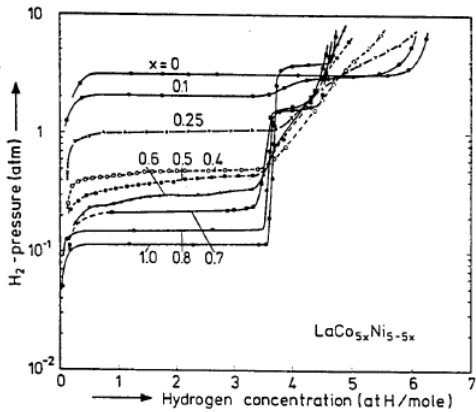
Bien que leur comportement soit plus ou moins similaire (à l'exception des solutions solides BCC qui ne forment pas de phase β), la nature de l'élément et la structure de cristallisation ont un impact sur les capacités de stockage maximale et réversible, les plages de fonctionnement en température et pression et les vitesses de réaction.

Tous les intermétalliques se présentent sous la forme A_xB_y ou ABC. Les plus connus des A_xB_y sont les AB, AB_2 , AB_5 et A_2B . A priori, la désignation A ou B indique un élément qui appartient à une certaine famille mais pour les AB_2 et AB_5 surtout on peut substituer plusieurs éléments de la même famille avec une stoechiométrie complémentaire. Ainsi par exemple $Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$ est un AB_2 . Une 2e complication est que bien qu'il y ait des applications plus répandues avec certains éléments de la famille, tous peuvent être utilisés. Enfin, une 3e variable est la méthode d'élaboration du matériau qui a une influence sur ses propriétés de granulométrie et ricochera sur ses capacités d'absorption (teneur d'H et vitesses de réaction), point que nous verrons plus tard.

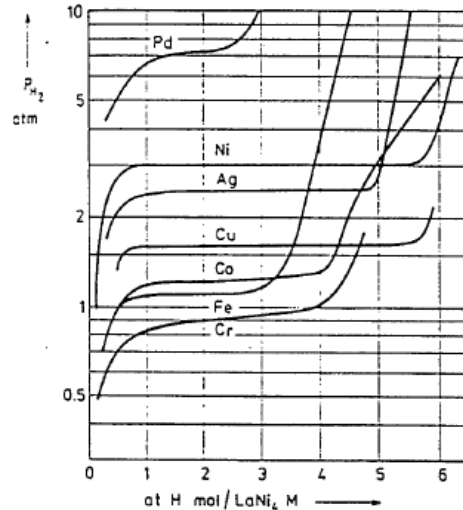
Tout d'abord, pour illustrer l'effet des substitutions sur la capacité d'absorption et la pression d'équilibre

citons l'exemple du $LaNi_4M$ et du $LaNi_{5-5x}Co_{5x}$ où x varie de 0 à 1. Ainsi aussi bien la nature de l'élément M et la proportion x de cobalt influent sur la courbe PCI.

Dans la figure de gauche à $40^\circ C$, le plateau d'équilibre est 4 fois plus court en $M = Pd$ qu'en $M = Ni$. Aussi, la substitution en Co donne des résultats différents selon la proportion : jusqu'à 25% la longueur du plateau est réduite et un 2e plateau apparaît après 40%. Le comportement tend progressivement vers celui du $LaCo_5$.



(a) PCI pour plusieurs substitution de Co [1]



(b) PCI pour plusieurs types de métal M [1]

Nous allons présenter quelques matériaux type et leur famille respective. La pression et la température, dans les tableaux joints, donnent une idée sur le domaine d'existence de l'hydrure : à T_d , il faut fournir une pression plus élevée que P_d pour absorber et plus basse pour désorber. À P_d , il faut fournir une température plus basse que T_d pour absorber et plus élevée pour désorber. Des plages comprises entre 1-10 atm et $1-100^\circ C$ est ce qui est souhaité.

Les AB :

Leur capacité massique varie de 1 à 2 wt%. Historiquement, le premier intermétallique exploité dans le stockage de l'hydrogène est le $ZrNi$. Mais comme sa température de désorption à pression atmosphérique a été jugée trop élevée ($300^\circ C$) il a été remplacé par le $TiNi$ et le $TiFe$. Ce dernier a subi des substitutions autant sur le Ti que sur le Fe pour améliorer ses propriétés. Les plus utiles ont permis de former $TiFe_{0.85}Mn_{0.15}$ et $TiFe_{0.8}Ni_{0.2}$. L'un des avantages de ce type de matériau est leur coût raisonnable (abondance des éléments le constituant) et leur faible masse spécifique. Mais ils sont difficilement activés et résistent mal à la corrosion (surtout le $TiFe$)

TABLE 1.4 – Intermétalliques type de la famille des AB [1]

Composés	Densité (g/cm^3)	Capacité massique (wt%)	P_d à T (atm en $^\circ C$)	Cout \$/g H
$TiFe$	6.5	1.86	4.1 à 25	0.31
$TiFe_{0.85}Mn_{0.15}$	6.5	1.9	2.6 à 25	0.32
$TiFe_{0.8}Ni_{0.2}$	6.5	1.3	1 à 73	0.68

Les AB₅ :

Bien que chaque molécule peut prendre jusqu'à 6 atomes d'hydrogène (6H/unité formulaire), la capacité massique de ces matériaux reste faible du fait de la masse atomique importante des éléments de terres rares. Les plus répandus restent ceux où l'élément A est le lanthane La ou le mischmétal Mm (un alliage commercial de terres rares) et l'élément B est à base de Ni.

Dans les matériaux de type AB₅ les substitutions sont très fréquentes et constituent un axe de développement : on remplace le Ni partiellement par du fer, de l'aluminium de l'étain ou du cobalt, citons notamment le MmNi_{4.15}Fe_{0.85} et MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}. Ces matériaux sont les plus utilisés pour le stockage, ils s'activent facilement (période d'incubation courte), désorbent à une pression proche de l'atmosphère à 25°C et ont des propriétés très influencées par la substitution (l'ajout de Co dans B, par exemple, améliore la résistance à la corrosion). Mais ils sont toutefois lourds et ont un coût relativement élevé.

TABLE 1.5 – Intermétalliques type de la famille des AB₅ [1]

Composés	Densité (g/cm ³)	Capacité massique (wt%)	P_d à T (atm en °C)	Coût \$/g H
MmNi ₅	8.6	1.46	23 à 25	0.64
MmNi _{4.5} Al _{0.5}	8.1	1.2	3.8 à 25	0.86
LaNi ₅	8.3	1.49	1 à 12	0.77
MmNi _{4.15} Fe _{0.85}	8.1	1.14	11.2 à 25	0.79
CaNi _{4.5}	6.6	1.87	1 à 43	0.76

Les AB₂ :

Pour avoir des matériaux plus légers on a élaboré des intermétalliques de type AB₂ : on a remplacé l'élément A, qui est une terre rare dans les AB₅ par du zirconium ou du titane. L'élément B, quant à lui est un métal de transition (Fe, Co, Mn, Cr, V entre autres), la substitution sur l'élément B est ici aussi très utilisée. La capacité massique de stockage est légèrement plus élevée : elle peut atteindre 2.43 wt% pour le TiCr_{1.8}. Ces matériaux ont comparativement un faible coût (à base de Ti) mais les plus commercialisés ne sont pas tous adaptés au stockage ambiant.

TABLE 1.6 – Intermétalliques type de la famille des AB₂ [1]

Composés	Densité (g/cm ³)	Capacité massique (wt%)	P_d à T (atm en °C)	Coût \$/g H
TiCr _{1.8}	6	2.43	40 à -20	1.02
Ti _{0.98} Zr _{0.02} V _{0.43} Fe _{0.09} Cr _{0.05} Mn _{1.5}	5.8	1.9	11 à 25	0.37
TiMn _{1.5}	6.4	1.86	8.4 à 25	0.44
ZrFe _{1.5} Cr _{0.5}	7.6	1.5	4 à 25	1.21
TiMn _{1.4} V _{0.62}	5.8	2.15	3.6 à 25	2.67
ZrMn ₂	7.4	1.77	1 à 167	1.25

Les A₂B :

Les hydrures formés sont soit très stables (leur désorption ne se fait qu'à haute température) soit très instables c'est pour cela qu'ils ont été délaissés. En effet, à 20°C certains d'entre eux exhibent des plateaux à très haute pression (1000 atm pour le Hf₂Pd) d'autres à très basse pression < 10⁻⁵ pour le Hf₂Co) D'autant plus que leur capacité massique maximale n'est pas particulièrement élevée pour compenser cela. Les seuls composés qui permettent de modérer ce propos sont ceux à base de Mg et plus particulièrement de Mg₂Ni avec des substitutions tant sur le Mg que sur le Ni. Citons notamment le Mg_{1.92}Al_{0.08}Ni et Mg₂Ni_{0.75}Zn_{0.25}.

TABLE 1.7 – Intermétalliques type de la famille des A₂B [1]

Composés	Densité (g/cm ³)	Capacité massique (wt%)	P_d à T (atm en °C)	Coût \$/g H
Mg ₂ Ni	3.56	3.6	3.2 à 299	0.19
Mg ₂ Ni _{0.75} Zn _{0.25}	M	3.3	1 à 246	/
Mg _{1.92} Al _{0.02} Ni	M	3.5	4 à 295	/

Enfin, les ABC forment des solutions solides où un soluté présent en minorité est dissous dans un solvant. Découverts en 1995 ce ne sont que ceux à base de palladium Pd, titane Ti, zirconium Zr et vanadium V qui

forment des hydrures réversibles, et que ceux à base de V qui sont les plus utilisés. 2 grandes familles sont étudiées : les Ti-V-Cr et les Ti-V-Fe. Ces composants ont une pression de désorption raisonnable et une bonne capacité maximale (2.8wt%) voire (3.7wt%) même si seulement moins de la moitié est réversible et leur prix (surtout ceux à base de vanadium pur) aussi reste élevé.

Conclusion

Entre les intermétalliques présentés et le MgH_2 on se trouve en présence d'un bon éventail de propriétés d'une vingtaine de matériaux entre lesquels se fera notre choix.

1.6 Systèmes de stockage solide stationnaire

Dans ce chapitre, nous allons citer quelques projets d'utilisation des hydrures métalliques pour le stockage stationnaire. D'abord il faut savoir que ce dernier peut être distingué en 3 catégories [17] :

- **les systèmes hors réseau *off-grid systems*** :
qui par définition sont placés dans des endroits soit très difficiles d'accès au réseau électrique soit où une coupure d'électricité est dangereuse comme les hôpitaux (back-up systems). Ils sont inscrits dans une dynamique écologique de substitution du générateur Diesel habituellement utilisés comme groupe électrogène par un circuit électrolyseur-MH-pile à combustible fonctionnant à des pressions avantageuses.
- **les systèmes connectés au réseau *smart-grid systems*** :
Ici ces derniers vont permettre une meilleure gestion du réseau (rendement global optimal et pertes opérationnelles minimisées) en faisant balancer la demande et le besoin en électricité. Le même circuit est généralement utilisé et une cogénération est considérée.
- **les systèmes de stockage de la chaleur *heat storage application*** :
qui ne vont ni produire ou consommer de l'hydrogène mais le faire circuler entre un réservoir, un hydrure métallique qui fonctionne à basse température (LTMH) et un autre à haute température (HTMH). Le caractère fortement endo/exothermique de la réaction du HTMH va respectivement stocker/générer de la chaleur.

Aussi, chaque application varie selon le besoin énergétique représenté en terme de capacité de stockage maximale de l'ordre des kWh-MWh pour les petites et moyennes échelles au GWh pour les grandes échelles et en durée de stockage allant de quelques jours à plusieurs mois voire toute une saison. Pour illustrer cela nous allons présenter 2 applications type :

- **Habitations** :
Pour se substituer aux batteries le système doit pouvoir stocker 200 à 1500 kWh voire 4000 kWh à l'échelle d'agglomération. Il est généralement combiné à un système PV et peut être utilisé comme pompe à chaleur. Des piles à combustible à membrane (PEMFC) sont alors utilisées. Le besoin est surtout sur une courte période (soir) mais une application saisonnière peut être envisageable.
- **Centrales électriques** :
Dans ce cas 2 situations peuvent se présenter : dans des centrales où la part des énergies renouvelables est importante les intermittences de l'éolien et du rayonnement solaire sont comblées par un stockage à grande échelle sur toute une saison de 40 à 4000 GWh d'énergie. Dans des fermes éoliennes un apport électrique plus régulier est obtenu par utilisation d'électrolyseur et d'un stockage à courte durée 24h de 3 à 220 MWh

De nos jours, les systèmes d'hydrure métallique sont présents sur le marché notamment ceux de LabTech, d'Ovonic, de Methydor et de Mahytec. D'autres sont encore au stade de prototypes ou de laboratoire.

Voici une liste non exhaustive de systèmes de stockage :











Système	Type	Année	Matériau	Capacité(kg)	Débit de décharge	Températures	Pression de charge	Pression de décharge	Géométrie	Gestion thermique
Methydor	com		AB(non spécifique)	0.6	0.4kg/h	15-40	35	1.5		water-jacket
Mahytec	com		FeTi	2100NI	2100NI/2h	10-85	15	/		échangeur intégré
IPCP	lab	2015	$La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_5$	0.5 Nm ³	1.1NI/min	0-30	15-20	1.2		externe
HySa	com		Ti0.65Zr0.35(Cr,Mn,Fe,Ni)2	10	170	0-60	50	13		externe et interne + ailettes
McPhy Energy	lab	2013	MgH2	1200 NI	64 g/h - 25NI/min	300-350	10	1.5		convection forcée à l'air
Universita di torino	lab	2015	LaNi _{4.8} Al _{0.2}	3120	2.67NI/min	60	/	1		water-jacket
MH Cylinder-Hbond-7000l	pro.	2016	LaCeNi5	7000l(0.64kg)		10-30	15	2-10		échangeur intégré
Forde	lab	2009	LaNi5	260g(2900NI)	18 NI/min	25	15	2		échangeur intégré
NIAI.Sc&Tech-Japan	Theus	2012	MmNi5	6350 NI	8.1NI/min	12	25	5		échangeur intégré
Treibacher	pro	2003	BCC	10kg	160NI/min	20	35	/		Ovonics

TABLE 1.8 – Réservoirs existants dans la littérature

Conclusion

De cette littérature on distingue plusieurs choix de paramètres qui ont été fait et qu'on peut résumer en ces quelques étapes :

1. Choix d'un aspect géométrique :

ou d'un arrangement structurel du matériau en poudre. Celui la concerne le *choix de la forme du réservoir* quelle soit cylindrique, cubique (plat), sphérique ou sous forme d'un disque. En parallèle plusieurs structures existent. En effet la poudre peut être non structurée, compartimentée ou séparée par des grilles métalliques pour faciliter la diffusion du dihydrogène.

2. Choix d'une direction de diffusion :

L'hydrogène peut être pourvu dans des réservoirs cylindriques ou en disque dans les 3 directions possibles : axiale, radiale ou périphérique.

3. Choix d'un échangeur de chaleur

Pour assurer une bonne gestion thermique on peut envisager la mise en place d'échangeurs externes avec ou sans ailettes ou internes comme c'est le cas du serpentins ou de l'échangeur tube et calandre.

4. Choix d'une méthode d'amélioration de la conductivité

5. Choix d'une méthode de gestion des contraintes mécaniques

Entre autre par le positionnement horizontal du tube ou le dimensionnement de la paroi du réservoir.

Chapitre 2

Modèle Mathématique

2.1 Courbes Pression-Concentration-Isotherme (PCI)

2.1.1 Cas idéal

Une des caractéristiques thermodynamiques de la réaction est qu'à température donnée la transformation de phase se fait à pression constante. Cet état d'équilibre est dû à la coexistence des 3 phases (α, β et gazeuse) et donc à une variance unitaire.

Les courbes PCI tracent l'évolution de la pression d'équilibre à différentes températures en fonction de la concentration en atome d'hydrogène en (H/M) (souvent écrite en nombre d'atomes H par atomes de métal). A vrai dire, l'équilibre ne fait apparaître un plateau qu'à partir d'une certaine concentration en H que nous noterons C_α et disparaît en une 2^{me} concentration plus élevée C_β . Ces 2 valeurs limites correspondent à 2 points d'inflexion de la courbe pression-concentration-isotherme et précisent les concentrations de changement de phases.

- Pour $C < C_\alpha$: l'hydruire n'est pas encore formé. En augmentant la concentration d'H la pression d'hydrogène est de plus en plus élevée.
Au fur et à mesure que des atomes d'hydrogène se dissocient, ils pénètrent dans le métal et diffusent pour former une solution solide (phase α) : la concentration c'est le nombre relatif d'atome H/M y est faible.
 1. les molécules de gaz sont captés sur la surface du métal : adsorption physique.
 2. les molécules se dissocient en contact avec la surface du métal : adsorption chimique.
 3. la formation d'une solution solide (phase α) où les atomes d'H peuvent pénétrer et diffuser.
- Pour $C_\alpha < C < C_\beta$: Une partie de la solution solide subit un changement de structure pour former l'hydruire, changement qui ne fait que se multiplier en augmentant la concentration en H. La phase α reste toujours présente : il y a coexistence des 2 phases.
 1. la formation de la phase β à partir d'une phase α saturée en périphérie du matériau.
 2. les atomes d'H diffusent toujours vers le centre dans la phase α
- Pour $C > C_\beta$: La phase α a disparu. Au fur et à mesure que la phase β s'enrichit en hydrogène la pression de ce dernier va augmenter.
 1. la diffusion des atomes d'H dans la phase β

Comme le domaine bi-phasique a la forme d'une parabole inversée, en augmentant la température on remarque que :

1. Les concentrations c_α et c_β se rapprochent : la formation de l'hydruire va débiter à des concentrations d'autant plus élevées en H et se terminera à des concentrations de plus en plus basses. Ce qui se traduit par une capacité massique plus petite.
2. La pression d'équilibre augmente : ce qui, comme nous le verrons, réduit la vitesse de réaction
3. Au delà d'une certaine température critique T_c , la transformation de phase disparaît et la diffusion se fait dans la phase α : la pression d'équilibre ne présente pas de plateau, elle augmente avec la concentration en hydrogène.

Ainsi l'état d'équilibre thermodynamique est défini par la température T, la pression de l'hydrogène gazeux P et la concentration c en H/M. Lorsqu'on se situe au niveau du plateau (domaine réversible) seule la connaissance de T et c suffit. La pression est déduite par calcul, comme nous allons le voir.

2.1.2 Enthalpies et entropies de réaction

Après avoir tracé les courbes PCI à plusieurs températures on rapporte le logarithme de la pression d'équilibre correspondante à une température donnée pour obtenir une droite : C'est la droite de

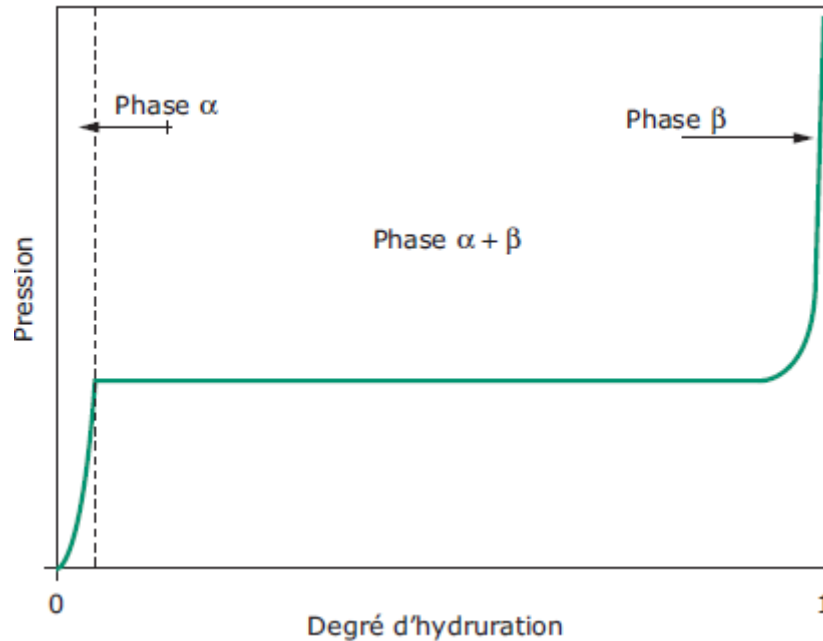


FIGURE 2.1 – Courbe pression-concentration-isotherme cas idéal

Van'tHoff. A l'équilibre chimique entre les 3 phases on écrit l'enthalpie standard libre de réaction en fonction de la constante d'équilibre :

$$\Delta_r G^\circ = RT \ln K_{eq}$$

Par définition :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

où $\Delta_r H^\circ, \Delta_r S^\circ$ représentent l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction. D'autre part $K_{eq} \approx \frac{P_{H_2}}{P_0}$ où P_0 est une pression de référence souvent prise à 1 bar. En définitif on trouve :

$$\ln \frac{P_{eq}}{P_0} = \frac{\Delta H^\circ}{R_u T} - \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

L'identification de la droite expérimentale à l'équation de van't hoff permet d'obtenir les valeurs de ΔH° et ΔS° .

2.1.3 Cas réel

Le comportement idéal est rarement vu.

En réalité, des distorsions dans la structure cristalline font apparaître des contraintes mécaniques pendant l'absorption. Une partie de l'énergie est utilisée pour la relaxation de ces contraintes : ce qui va paraître dans une pression de désorption plus petite.

Ainsi les courbes d'absorption et de désorption ne se superposent pas : cette dernière étant légèrement en-dessous. Pour tenir compte de cette différence, on considère 2 pressions d'équilibre dans l'équation de Van't Hoff reliée par le facteur Φ_H . Comme cet effet apparaît indépendamment de la température c'est carrément l'enthalpie et l'entropie de formation qui vont être différentes.

Une autre déviation par rapport à un comportement idéal est qu'au fur et à mesure que l'hydrogène est absorbé on va apercevoir un gradient de concentration d'un endroit à un autre du matériau. La pression d'équilibre sera plus grande en fin d'absorption qu'elle l'a été au début. Cette pente traduit ainsi la

dépendance de la pression d'équilibre vis à vis de la concentration. Dépendance qui peut être prise en compte par le biais du facteur Φ_S ou implicitement si un ajustement de la courbe PCI est fait.

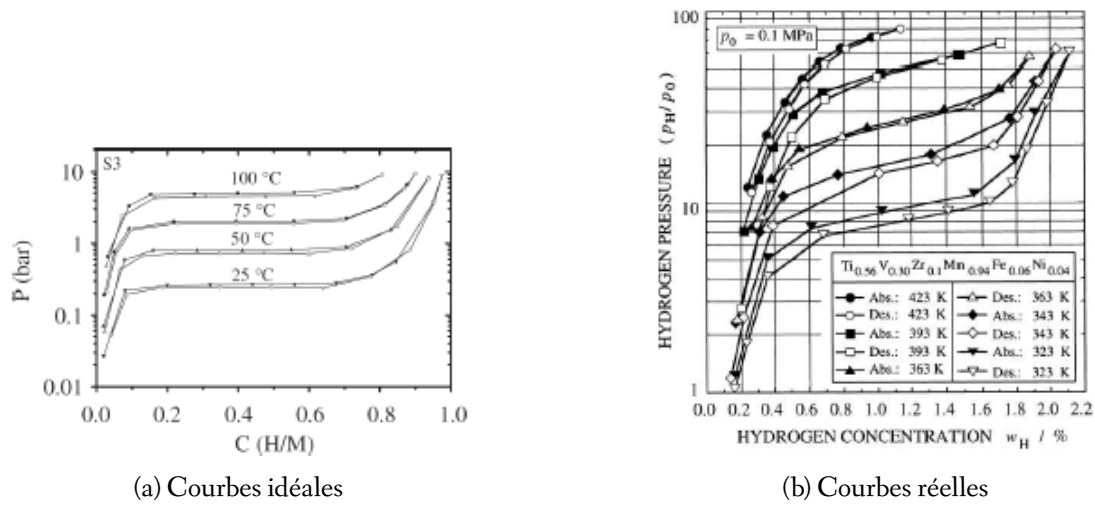


FIGURE 2.2 – Comparaison entre le cas réel et le cas idéal

Ainsi à l'extérieur du domaine réversible et dans le cas réel la pression est importante pour fixer le point d'équilibre. Le comportement dans un sens de la réaction ne peut pas être directement déduit à partir de celui dans l'autre sens : un moyen de quantifier l'hystérésis est ajouté.

Le tracé des courbes réelles (indépendant en absorption ou en désorption) est comparé à des modèles pour approcher l'évolution de P_{eq} comme l'équation de Van't Hoff ne suffit plus à ça. Ou bien encore les données sont obtenues à mi-chemin $x = 0.5$ et la forme de la courbe est approchée par une fonction tangente ou une fonction linéaire.

Expérimentalement on obtient le nombre de moles d' H_2 absorbés pour atteindre l'équilibre à une pression voulue par le calcul de la différence de pression entre le début de la réaction (ouverture des vannes) P_{init} et la stabilisation à P_{eq} . Cette différence donne le changement de la quantité de matière : c'est la méthode manométrique dite de Sievert. On peut aussi calculer la différence de masse avant et après la réaction c'est la méthode gravimétrique.

Souvent ces essais sont réalisés à une température de référence T_0 et on écrit que

$$\ln \frac{P}{P_{eq}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Enfin, d'autres facteurs définissent l'état d'équilibre qui varie selon eux : le cycle, la pureté du gaz [1] et le matériau. Qu'on soit en cycle d'activation ou au 10e cycle, en présence de contaminants (H_2O ou CH_4) ou non, ou encore qu'on ait affaire à des matériaux différents dans la composition et le traitement le tracé de la courbe ne sera pas le même.

2.1.4 Utilité

Les courbes PCI sont le moyen utilisé pour prédire la capacité d'absorption maximale d'un hydrure (dans sa concentration en H à haute pression) et sa capacité réversible (dans la largeur du plateau). Elles servent aussi à tracer la courbe pression-température à l'équilibre. Grâce à ça on peut définir les domaines d'existence de

l'alliage métallique et de son hydrure. Ainsi, en dessous de la droite c'est pour des pressions plus basses ou des températures plus élevées l'alliage domine. Pour offrir des conditions favorables à son hydratation il faut soit augmenter la pression au delà ou bien abaisser la température en deçà de celles à l'équilibre. Pour illustrer cela nous avons emprunté la courbe suivante de [18] qui montre l'équilibre du $Ti_{1.1}CrMn$.

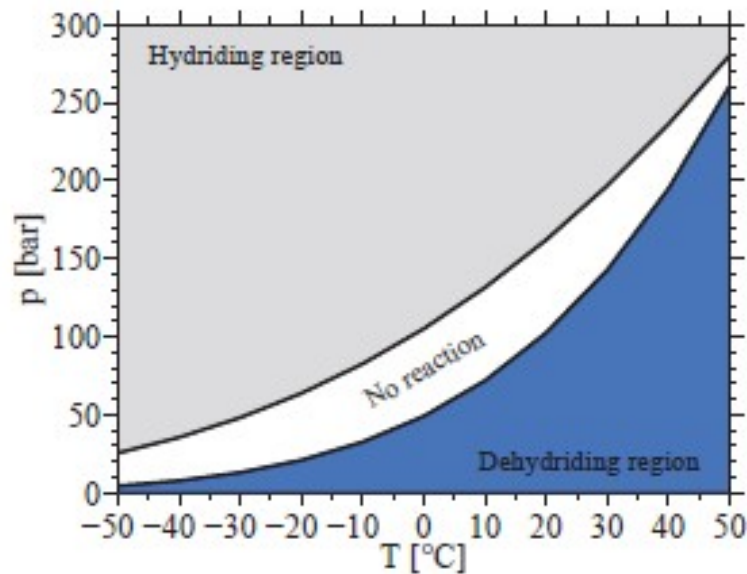


FIGURE 2.3 – Zones de dominance des phases d'hydrure et d'alliage

Les 2 zones séparées par les 2 "courbes" de Van'thoff (écrites sous la forme de $P = f(T)$) dictent les conditions initiales d'absorption et de désorption.

La "zone" d'équilibre qui n'est dénommée ainsi qu'à cause des irréversibilités présentées plus haut est la zone à éviter pour prolonger la réaction.

2.1.5 Conclusion

L'équilibre ainsi décrit dans cette partie jouit d'une importance dans la suite du développement. D'abord d'adopter telle ou telle équation modifie drastiquement les résultats de validation (différentes valeurs d'enthalpie et de coefficients présentes dans la littérature). Aussi, elle nous permet de bien voir l'apport d'énergie supplémentaire dû à l'hystérésis et les capacités de stockage à différentes températures et de choisir un matériau en conséquence.

2.2 Critères de choix d'un matériau

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent le nombre d'intermétalliques qui peuvent être utilisés comme matériau de stockage est important d'autant plus que d'en privilégier un impliquera certaines considérations relatives tant à ses propriétés qu'à ses conditions d'utilisation. G. Sandrock [1] a préparé à cet effet plusieurs critères et une importante librairie de matériaux que nous utiliserons comme référence. D'abord citons les plus importants et les objectifs visés :

– Capacité massique :

Comparativement aux autres modes de stockage le réservoir solide est lourd. Ceci est dû d'une part à la masse atomique importante de la plus part des atomes (notamment les lanthanides) par rapport à celle de

l'hydrogène ($M_H = 1.008u$) mais aussi à un rapport atomique H/M maximal toujours limité ie ; un seuil de saturation bas. Ces 2 données à savoir la quantité d'H (wt.% H) et la capacité d'H (H/M) sont liée par :

$$wt.\%H = \frac{1.008(H/M)}{(\sum N_i W_i)/N_M} \times 100$$

Où : N_i, W_i sont le nombre d'atomes et leur masse atomique respective, N_M est le nombre d'atomes de métal dans l'unité formulaire (dans la molécule). Un coefficient de conversion que nous redéfinirons plus tard sur une base molaire est $\alpha = \frac{1.008N_m}{\sum N_i W_i}$.

La capacité d'H atteinte en fin d'absorption dépend grandement des conditions de température et de pression. Certes une valeur maximale (H/M_{max}) est donnée pour chaque matériau (en pression élevée et température ambiante) mais cette dernière n'est pas celle qui est réversible $\Delta(H/M)_{rev}$. Pour l'obtenir il faut se référer à la courbe PCI de la transformation et plus précisément à la longueur du plateau. La capacité véritable se trouvera entre ces 2 valeurs limites.

Ainsi dans un souci de conception et si on cherche à minimiser le poids du système global et son coût la seule donnée de $wt.\%H_{rev}$ de chaque matériau est suffisante.

Par exemple, 50 kg de $LaNi_5$ de capacité réversible de 1.28 % peuvent stocker au moins $7.63Nm^3$ d' H_2 l'équivalent de 640g.

Pour une application stationnaire on préfère que $wt > 2\%$.

— Propriétés thermodynamiques :

Elles se résument dans le cas idéal en une seule propriété : l'enthalpie de formation ΔH donnée en J/mol H_2 et obtenue par le plot de Van'tHoff. Cette dernière va définir les conditions d'équilibre càd la corrélation entre la pression et la température, car par exemple à une pression donnée plus elle est élevée et plus on doit chauffer pour désorber.

Elle affecte aussi le temps de remplissage car la chaleur dégagée par la réaction aura tendance à la freiner. Le dimensionnement d'un échangeur sera donc lié à cette enthalpie de formation : chaleur qu'il faut soit évacuer ou fournir et dans le cas de conditions de pression fixées par les vannes d'entrée/sortie -adaptation à un électrolyseur et à une pile à combustible, la température optimale -de meilleure cinétique- dépendra aussi de ΔH .

Guo et al [19] limite l'enthalpie de formation à $\Delta H = 40kJ/mol$.

En réalité 2 autres facteurs affectent sensiblement les conditions d'utilisation.

L'hystérésis impose qu'à une température donnée on absorbe/désorbe à 2 pressions différentes. Ou encore qu'à pression fixe on ait besoin de changer la température du réservoir entre l'absorption et la désorption.

La pente du plateau de pression, quant à elle, engendre une légère diminution de la pression entre le début et la fin de désorption et doit être minimisée.

Ainsi :

$$Slope = fS = \frac{dlnP_d}{d(H/M)} \ll 1$$

— Cinétique :

C'est le taux d'hydrogénation d'un matériau qui influence directement les temps de remplissage/vidange du réservoir. Comme l'absorption se fera sur plusieurs étapes : celle qui est la plus lente limitera la réaction. Ainsi, 3 axes différents en sont concernés : la structure de surface, le taux de diffusion et le transfert de chaleur.

L'étude des phénomènes de nucléation et de diffusion établit des lois/équations de réaction propres au cas étudié (utilisation ou non d'un catalyseur par exemple) qui sont couplées à celle de la chaleur.

Les propriétés de surface, quant à elles, activent la dissociation du dihydrogène et la diffusion et sont souvent visées pour améliorer la cinétique en général. C'est pour cela qu'on cherche un dihydrogène pur et quand on a recourt à des techniques comme par exemple le broyage mécanique de l'hydruire avec d'autres éléments qui va d'un coté raffiner sa structure (plus de sites interstitiels) et d'un autre réduire sa stabilité.

— Réversibilité :

Il faut savoir que les irréversibilités peuvent se présenter sur plusieurs échelles. D'abord, la réaction elle-même induit un changement d'état du dihydrogène et une production d'entropie : irréversibilité qui est plus ou moins la même pour tous les matériaux et qui ne sera donc pas un critère de choix. Ensuite entre l'absorption et la désorption, une partie de l'énergie est perdue à cause des déformations importantes et de l'apparition de défauts internes dans la structure. C'est ce qui est à la source de l'hystérésis des plateaux de pression (ou température). Sa valeur est obtenue graphiquement par l'expression :

$$Hysteresis = fH = \ln \frac{P_{abs}}{P_{des}}$$

L'Hystérésis est généralement indésirable pour la plupart des applications et doit être préférablement bien en dessous de l'unité.

$$fH \ll 1$$

Enfin la capacité réversible de la réaction peut parfois diminuer quand on effectue plusieurs cycles. Ceci est dû à des effets extrinsèques en surface liés aux impuretés du gaz (récupérable comme une contamination au CO ou non comme une réaction avec l'O₂) mais aussi à des effets intrinsèques liés à des réactions de dismutation réversibles certes mais néanmoins indésirables. Cette cyclabilité est souvent évaluée expérimentalement au cas par cas pour chaque matériau mais tous voient leur capacité d'hydrogénation plus ou moins diminuer quand ils sont exposés à l'air, à du dihydrogène impur ou lors de température élevée et nombre important de cycles qui favorisent la dismutation.

— Coût :

La minimisation du prix de production est liée à celle des éléments purs et à la technologie de fabrication. Le prix de matériaux bruts dit RMC est utilisé à titre comparatif entre différentes solutions. Cette valeur calculée par moyenne des prix des éléments pondérée par leur fraction massique $RMC = \sum X_i P_i$ ne sera pas celle réelle. Il faut tenir compte aussi de la méthode d'élaboration, du contrôle de qualité, du traitement de surface et du profit.

— Activation :

C'est la première hydrogénation qui est différenciée des autres car l'alliage répond différemment lors de son premier contact avec l'H.

Ainsi un traitement particulier doit s'appliquer pour faire passer l'hydrure de son état non activé et à son état activé. Ceci est dû au fait que tous les procédés de fabrication des hydrures ne peuvent empêcher la formation d'une couche d'oxyde qui va agir comme barrière aux atomes d'H et qui doit être rompue. L'activation se fait en 2 étapes : la pénétration d'une petite quantité d'H ; étape qui dépend de la nature du matériau, s'en suit l'expansion de la phase d'hydrure ce qui accélère l'activation. Le matériau utilisé a une influence sur la durée et l'énergie d'activation ; les intermétalliques de types AB₅ et MnB₂ s'en voient favorisés par rapport à ceux de titane et de magnésium. En effet, ces derniers forment une épaisse couche d'oxyde qui doit être rompue au moins partiellement en chauffant ou en effectuant des cycles répétitifs. Or que pour les autres la couche d'oxyde H₂-A-(OH) formée aura tendance à faire précipiter les atomes B qui joueront le rôle de catalyseur à l'activation ; une simple période d'incubation est nécessaire dans ce cas.

Ainsi il est important de connaître les conditions d'activation d'abord parce qu'elle dure et aussi et surtout pour concevoir des réservoirs résistants à la pression/température d'activation.

D'autres critères sont propres à un type de matériau ou moins pertinents dans notre cas comme la décrépitation, la pyrophoricité du matériau ou la facilité de fabrication.

Remarque : La plupart des informations relatives à un matériau : pente, hystérésis, capacité réversible, enthalpie de formation sont obtenues par les courbes caractéristiques (de pression-composition donnée à la température de référence et de Van't Hoff).

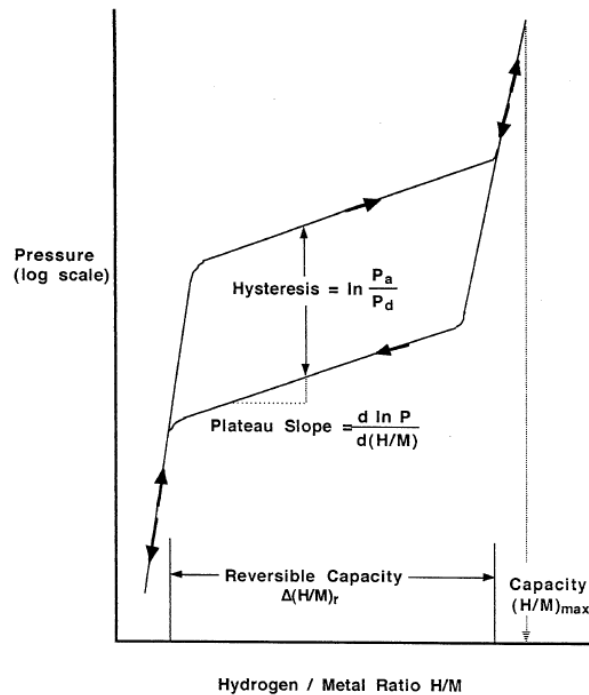


FIGURE 2.4 – Schéma d'une isotherme pression-composition

D'autres données comme la résistance au cyclage, la sensibilité aux polluants et l'activation se déduisent en étudiant l'allure et l'évolution des courbes PCI en différentes conditions expérimentales.

2.2.1 Stratégie de sélection

Comme différentes possibilités se présentent à nous et qu'à priori nous ne savons pas quel critère privilégier au détriment des autres, l'idée est de prendre des matériaux qui ont la plus grande disparité de propriétés. Sur la base des 20 présélectionnés on choisit des hydrures lourds comme le $LaNi_5$ et le $TiFe$ d'autres plus légers comme le Mg et le Mg_2Ni . Des hydrures à chargement rapide ($\Delta H < 40 kJ/mol$) comme $TiFe_{0.85}Mn_{0.15}$, $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ et des hydrures à chargement lent comme Mg_2Ni et $ZrMn_2$. Enfin des hydrures basse température ($TiMn_{1.5}$ et $Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$ soit l'Hydralloy C5) avec d'autres haute température ($ZrMn_2$ et $MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}$)

Sachant aussi que tous les matériaux choisis présentent une hystérésis et une pente (< 1 ou proche de 1) et ont un coût $RMC < 10\$/kg$.

En présence de 10 matériaux il nous reste à départager selon l'activation, la cyclabilité, la résistance aux impuretés et la disponibilité sur le marché. A noter que ces propriétés sont grandement améliorées par traitement mécanique (broyage) ou thermochimique mais nous nous contenterons des poudres vierges. Nous savons que :

- L'ajout de manganèse dans l'alliage titane-fer réduit la température d'activation élevée $397^\circ C$.
- L'alliage Hydralloy C5 décristallise moins que les alliages AB5 : il sera donc ajouté.
- Les poudres de Mg et de Mg_2Ni sont beaucoup plus abondantes et abordables que leurs concurrents. Des températures plus proches de l'ambiant du Mg_2Ni vont nous faire préférer ce dernier avec un autre hydrure HT $ZrMn_2$.

— Enfin le $LaNi_5$ est choisi comme référence.

Les propriétés de ces 5 matériaux, celles optimales pour un stockage stationnaire et leurs plots de vanthoff sont présentés.

TABLE 2.1 – Intermétalliques retenus pour l'étude

N	Matériau	ΔH (J/mol)	α	wt%	$T_{initiale}$ K
1	Mg_2Ni	-63360	0.037	3.3-3.6	573
2	Hydralloy	-22300	0.019	1.3-1.9	>253.15
3	$TiFe_{0.85}Mn_{0.15}$	-21630	0.009	1.5-1.9	>293.15
4	$ZrMn_2$	-50000	0.01	0.9-1.77	/
Référence	$LaNi_5$	-30478	0.014	1.2-1.4	298
Objectifs		$<40 \cdot 10^3$		>2	

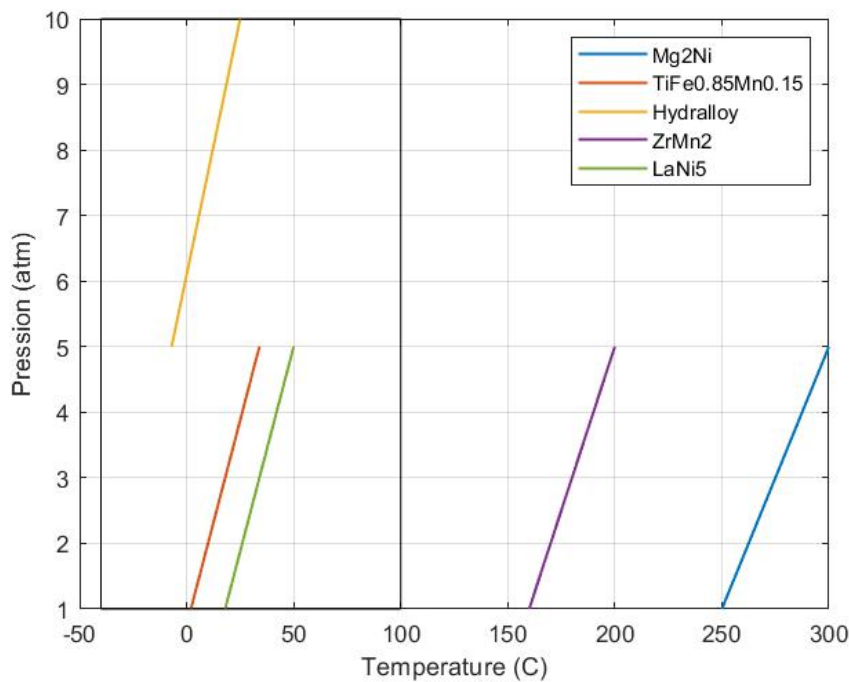


FIGURE 2.5 – Plots de vanthoff des intermétalliques retenus

2.3 Équations gouvernantes

La réaction d'hydrure affecte l'évolution temporelle et spatiale de la température au sein du lit ce qui a un impact direct et indirect (via la pression d'équilibre) sur le temps de réaction. Pour une modélisation complète, 2 phénomènes doivent être considérés :

- **La cinétique de réaction** : celle ci lie le taux d'avancement de la réaction (vitesse) qui n'est ni uniforme ni instantanée aux conditions thermodynamiques : pression, température et masse d'hydrure présente.
- **L'état d'équilibre** : qui impose une dépendance entre la pression et la température de l'hydrure au moment de la réaction

2.3.1 Cinétique de réaction

Elle est donnée en nombre de moles d'hydrogène qui réagissent par unité de temps et de masse d'alliage $[\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s})] \frac{dn_{H_2}}{dt}$ et dépend de la température, de la pression et de la concentration.

La dépendance vis à vis de la température est prise en compte par un terme d'activation d'Arrhénius $\exp(-\frac{E_A}{R_u T})$.

D'autre part, on remarque que la réaction est freinée si les pressions d'hydrogène P_{H_2} et d'équilibre P_{eq} se rapprochent. Aucun avancement ne se fait à l'équilibre. L'effet de cette force motrice est introduit par une fonction $f(P, P_{eq})$ qui prend généralement une forme logarithmique en absorption et linéaire en désorption. (ou en général quand les pressions sont si proches qu'un développement de Taylor s'applique). Ainsi :

$$K(P, T) = \left(\frac{-E_A}{R_u T}\right) \begin{cases} \ln \frac{P}{P_{eq}} \\ \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}} \end{cases} \quad (2.1)$$

où E_A est l'énergie d'activation [J/mol] qu'on notera E_a ou E_d selon l'absorption / désorption et R_u la constante universelle des gaz parfaits.

Termes source :

La source de masse est un terme volumique qui représente le débit massique d'hydrogène échangé avec la phase solide. Il est noté S_M et s'écrit

$$S_M = \mp \rho_{ss}(1 - \epsilon) M_{H_2} \frac{dn_{H_2}}{dt} \quad (2.2)$$

M_{H_2} est la masse molaire de l'hydrogène [kg/kmol], ρ_{ss} (ou ρ_M la masse volumique de l'hydrure [kg/m³] et ϵ la porosité. La désignation \mp montre que ce terme est négatif ou positif selon qu'on soit en absorption ou en désorption respectivement.

La source d'énergie, quant à elle, désigne l'énergie libérée par la réaction dans les conditions réelles. Elle est notée S_{th} et s'écrit

$$S_{th} = \pm \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \cdot S_M \quad (2.3)$$

où ΔH est l'enthalpie de formation de l'hydrure dans les conditions de la réaction et M_{H_2} la masse molaire du dihydrogène.

Pour évaluer l'évolution de la réaction, on définit X le coefficient d'hydruration qui représente le ratio entre la masse relative des atomes H par rapport aux atomes de métal à l'instant t (wt) et en fin de réaction (wt_{max}). Ainsi :

$$X = \frac{wt}{wt_{max}} \quad (2.4)$$

L'évolution de wt dans le temps (écrite sur une base massique) peut être présentée sur une base molaire (liée au nombre de moles d' H_2)

$$\frac{dX}{dt} = \frac{M_{H_2}}{wt_{max}} \frac{dn_{H_2}}{dt} \quad (2.5)$$

En écrivant $\frac{dX}{dt}$, on peut ajouter l'influence du taux d'hydruration X par l'introduction de la fonction $f(X)$.

$$\frac{dX}{dt} = K(P, T) \cdot f(X) \quad (2.6)$$

Selon le comportement du matériau ,un mécanisme dominant qui limite la réaction est défini et un modèle est donné sous la forme $\phi(X) = kt$. [20] D'une façon générale $f(X)$ s'annule en fin de réaction ($X = 1$) et $\int_0^1 f(x) dx = 1$.

Un modèle différent est pris pour l'absorption et la désorption. Pour l'absorption, par exemple, le schéma qui est généralement adopté [21] est

$$X = 1 - \exp(-C_a \cdot t) \quad \rightarrow \quad f(X) = \frac{dX}{dt} = C_a \cdot (1 - X) \quad (2.7)$$

Alors que pour la désorption on préfère utiliser :

$$X = \exp(C_d \cdot t) \quad \rightarrow \quad f(X) = \frac{dX}{dt} = C_d \cdot X \quad (2.8)$$

Il existe aussi d'autres modèles, la plupart obtenus selon des données expérimentales et propres au matériau en essai, mais sauf indication nous retiendrons ceux là.

En combinant les équations 2.25 et 2.1 on obtient :

$$\frac{dX}{dt} = \begin{cases} C_a \left(\frac{-E_a}{R_u T} \right) \ln \frac{p}{p_{eq}} (1 - X) \\ C_d \left(\frac{-E_d}{R_u T} \right) \frac{p - p_{eq}}{p_{eq}} X \end{cases} \quad (2.9)$$

Aussi les 2 pressions d'équilibre étant différentes il faut considérer tout un domaine intermédiaire où on se doit d'ajouter

$$\frac{dX}{dt} = 0 \quad \text{en} \quad P_{eq_{desorption}} < P < P_{eq_{absorption}} \quad (2.10)$$

La même expression peut être écrite en fonction de la masse volumique du solide. Ainsi, en combinant avec l'équation de masse de l'hydrure 2.22 :

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \alpha S_M = \mp \alpha \rho_{ss} (1 - \varepsilon) \omega t_{max} \frac{dX}{dt} \quad (2.11)$$

avec $\omega t = \omega t_{max} \times X$ la masse spécifique (par rapport à celle du solide) des atomes d'H réagis à un instant t et ρ_s la masse volumique du solide au même instant liés par la relation

$$\rho_s = \alpha \cdot \omega t_{max} \times \rho_{ss} \times X \quad (2.12)$$

On a pour la désorption par exemple :

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = C_d \left(\frac{-E_d}{R_u T} \right) \frac{p - p_{eq}}{p_{eq}} (\rho_s - \rho_0) \quad (2.13)$$

Ici ρ_0 est la masse volumique de l'alliage pur.

Modélisation :

L'équation de la réaction est une EDO du taux d'hydruration X ou de la masse volumique ρ_s . Dans le modèle analytique elle sera directement implémentée au même titre que l'équation de l'énergie sous sa forme ρ_s . En revanche dans le logiciel de simulation fluent qui ne la résout pas on fera appel à une mémoire extérieure (UDM : User Defined Memory). Dans cette dernière on peut définir les variables ($X(t)$ et

$dX/dt(t)$ et la fonction les reliant. A chaque pas de temps et pour chaque maille fluide utilisera les valeurs actualisées de ces 2 variables à l'instant t , les profils de température et de pression sont obtenus en fin de simulation au même instant et utilisés dans l'UD. Fonction. Celle ci aura calculé au préalable $X(t + \Delta t)$ par le schéma explicite de 1^{er} ordre, de pas Δt suivant $X(t + \Delta t) = \frac{dX}{dt}(t)\Delta t + X(t)$. Ayant obtenu $X(t + \Delta t)$ on peut calculer $\frac{dX}{dt}(t + \Delta t)$ en utilisant les profils et ainsi de suite. Revenons maintenant à cette équation :

- C_a, E_a, C_d et E_d sont des constantes données
- $P(t, x, y, z), T(t, x, y, z)$ et $P_{eq}(t, x, y, z)$ de l'hydrogène sont fixées en une maille pour chaque pas de temps

De cette résolution on peut obtenir l'évolution dans le temps de X la fraction réagie ou d'une façon plus significative, quand combinée à l'équation de masse d' H_2 du volume d' H_2 réagi. Comme :

$$V_{H_2}(t) = \frac{m_{H_2}(t)}{\rho_{H_2}(t)|_{P,T}} \quad (2.14)$$

alors :

$$V_{H_2}(t) = \frac{\frac{\partial \rho_s}{\partial t} |_{P,T} \Delta t V_{ss}}{\rho_{H_2}(t)|_{P,T}} \times \frac{M_{H_2} \cdot SC}{M_{MH}} \quad (2.15)$$

où : $\rho_{H_2}(t) = \frac{P}{R_u T}$, SC est le coefficient stœchiométrique et $\frac{\partial \rho_s}{\partial t} \Delta t V_{ss}$ est la masse d'hydrure à l'instant t avec V_{ss} le volume de la phase solide tel que $V_{ss} = (1 - \varepsilon)V_{total}$

2.3.2 Equation d'équilibre

La pression du dihydrogène en équilibre avec la phase solide pendant la réaction ne va pas rester constante : elle va varier avec la température et la concentration. D'abord, les courbes évoluent en fonction de la température selon la loi :

$$\ln \frac{P_{eq}}{P_0} = \frac{\Delta H}{R_u T} - \frac{\Delta S}{R_u} \quad (2.16)$$

avec : P_0 la pression de référence, ΔH l'enthalpie de formation [kJ/kmol], ΔS l'entropie de formation [kJ/kmol.K] généralement prises au milieu du plateau (à la moitié réagie) et R_u la constante universelle. Ensuite, cette pression supposée constante le long du plateau ne l'est pas. Pour tenir compte de cela 2 choix s'offrent à nous.

En ayant seulement les facteurs d'hystérésis Φ et de pente g et la capacité maximale X_0 on ajoute un terme qui représente cette variation (Voir 2.6). Si seulement une des enthalpies est donnée on peut toujours avoir la pression d'équilibre de la réaction inverse par le biais du facteur Φ :

$$\ln P_{eq|a,d} = \frac{\Delta H|_{a,d}}{R_u T} - \frac{\Delta S|_{a,d}}{R_u} + g \cdot \left(\frac{X}{X_0} - \frac{1}{2} \right) \quad (2.17)$$

$$\Phi = \ln(P_{eq|a}) - \ln(P_{eq|d}) \quad (2.18)$$

Ainsi P_{eq} sera calculée à chaque itération (ou ajoutée dans l'UDF) avec les valeurs de T et de X précédentes.

L'autre solution, applicable dans le cas où des données expérimentales sont disponibles, est d'ajuster la courbe obtenue à une température de référence T_0 par un polynôme $f(X)$, la variation de cette courbe

selon T se fait moyennant la pente $\Delta H/R$ (référence $P_0 = 1\text{bar}$). Le plus souvent à chacun des 3 domaines on associe un polynôme. Auquel cas, aussi, 2 enthalpies de formation sont données.

$$P_{eq} = f(H/M) \exp\left[\frac{\Delta H}{R_u} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (2.19)$$

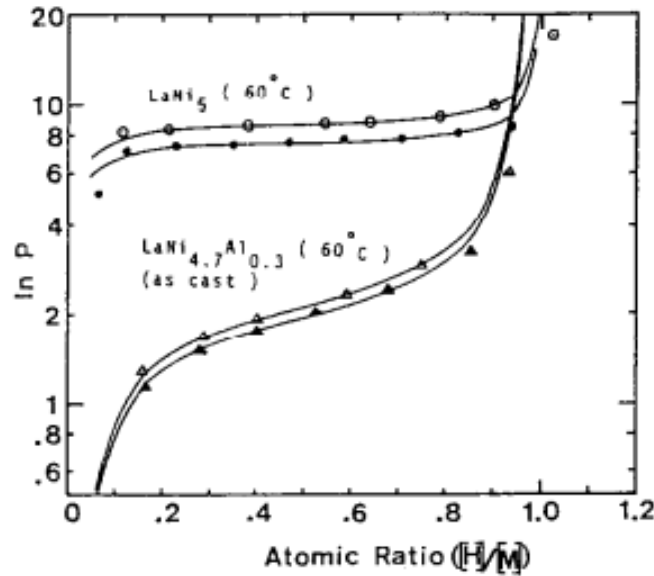


FIGURE 2.6 – exemple d’ajustement de courbe

2.3.3 Milieu poreux

Dans un milieu poreux, 2 phases coexistent. Chaque domaine ne comporte qu’une seule phase. Or le volume élémentaire doit être assez grand pour les représenter toutes les 2 avec une proportion volumique significative (VER). Le domaine n’étant pas infinitésimal les équations de conservation s’écrivent différemment.

Une méthode d’intégration appelée grandeurs moyennées stipule que l’intégrale d’une propriété extensive F dans le domaine de phase est égale à son intégrale dans le domaine global (VER) mais cette dernière intégration se fait en considérant une fonction de probabilité (d’existence) de la phase. Le rapport des moyennes va donc être égal au rapport des volumes.

La porosité d’un tel milieu est définie comme le rapport du volume occupé par le gaz sur le volume total $\epsilon = \frac{V_g}{V_t}$. Si on se donne un domaine VER où $\epsilon = cste$ et une variable F qui n’existe que dans le domaine gazeux on peut ramener sa moyenne dans V_g à celle dans VER par :

$$\iiint F dV_g = \iiint \epsilon \bar{F} dV \quad (2.20)$$

2.3.4 Conservation de la masse

L’équation de continuité s’écrit comme la conservation de la masse de chaque phase au sein du VER. A noter que les termes de dispersion et de tortuosité sont représentés par des flux de diffusion (inclus dans le terme de diffusion).

On écrit donc :

$$\frac{V_{phase}}{V_t} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} (\rho \vec{v}) \right] = S_\phi \quad (2.21)$$

En appliquant à chaque phase :

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \vec{\nabla} (\rho_g \vec{v}_g) &= -S_m \\ (1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} &= \alpha S_m \end{aligned} \quad (2.22)$$

La phase solide a une vitesse nulle : le terme d'advection s'annule et on utilise la vitesse de filtration pour le gaz.

$|S_m|$ est la masse d'hydrogène consommée au profit de la masse de solide créée.

En voyant la réaction, $x/2$ moles de H_2 donne 1 mole de MH_x donc :

$$M_{MH}(1 - \varepsilon)\rho_s = M_{H_2} \frac{x}{2} \varepsilon \rho_g \quad (2.23)$$

On pose $\alpha = \frac{M_{H_2} x}{M_{MH} 2}$

$$S_{MH} = (1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} \quad \text{et} \quad S_{MH} = \varepsilon \alpha \frac{\partial \rho_g}{\partial t} = \alpha S_m \quad (2.24)$$

Or on a de 2.2 aussi que :

$$\rho_{ss}(1 - \varepsilon) w_{t_{max}} \frac{dX}{dt} = (1 - \varepsilon) \frac{d\rho_s}{dt} \quad (2.25)$$

La capacité massique de stockage écrite en pourcentage est définie comme :

$$wt\%_0 = \frac{\rho_s}{\rho_M} \alpha \times 100 \quad (2.26)$$

Elle est utilisée pour mesurer l'évolution de la réaction.

Pour obtenir la masse volumique ρ_g il nous faut utiliser une équation d'état. Par le biais de l'équation des gaz parfaits on définit l'état du dihydrogène gazeux en fonction de sa température T et de sa pression P comme :

$$\rho_g = \frac{m_g}{V_g} = \frac{P}{RT}$$

où R est la constante spécifique du dihydrogène. $R = 4124 J/kg.K$

2.3.5 Equation de Darcy

Tout écoulement d'un fluide newtonien est régi par les équations de Navier-Stokes. La vitesse considérée dans un milieu poreux appelée vitesse de filtration ou de Darcy n'est pas celle réelle du fluide mais est ramenée au VER en multipliant par la porosité. On écrira donc :

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} = \rho \vec{g} - \overrightarrow{\text{grad}} p + \mu \Delta \vec{v} + (\mu' + \mu) \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div } \vec{v}) + \Delta R \quad (2.27)$$

où : ρ est la masse volumique, μ et μ' les viscosités principale et seconde et P la pression dans le fluide. Aux termes de moments de pression, de contraintes visqueuses (de surface) et de gravité (de volume) va s'ajouter un terme source des interactions de friction entre le gaz et le solide due à des pertes visqueuses locales de

contact et à des forces inertielles relatives à la structure poreuse hétérogène. Que nous exposerons un peu plus tard.

Si on considère l'écoulement stationnaire autour d'un objet tellement petit que les forces visqueuses l'emportent sur les forces inertielles (faible nombre de Reynolds $Re \ll 1$) on parle alors d'écoulement de Stokes (ou rampant).

$$(\overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} \ll \mu \Delta \vec{v} \quad \rightarrow \quad \mu \Delta \vec{v} = \overrightarrow{\text{grad}} p - \rho \vec{g} + \Delta R$$

D'aucuns s'accordent à simplifier plus le problème et à dire que les pertes de charge au sein du lit sont exclusivement liées au terme de gravité et au terme source. Ce qui est communément décrit comme loi de Darcy-Brinkman

La loi de Darcy, établie empiriquement en 1856, décrivait à l'origine l'écoulement de l'eau dans un lit de sable du à une différence de charge. Elle a été généralisée pour un fluide compressible et est exprimée selon les propriétés intrinsèques du milieu poreux et du fluide.

$$\vec{v} = -\frac{k}{\mu} (\overrightarrow{\nabla} p - \rho \vec{g}) + C_v \vec{v} \quad (2.28)$$

C_v désigne ici une constante. A vrai dire le terme $C_v \vec{v}$ est ajouté par Brinkman et permet de corriger les pertes inertielles. Si l'effet gravitationnel est négligé et si cette correction est nulle (ce qui est le cas pour un écoulement laminaire à travers un milieu poreux) on obtient :

$$\overrightarrow{\nabla} P = \frac{\mu}{k} \vec{V} \quad (2.29)$$

où k est la perméabilité (m^2) du milieu et μ la viscosité dynamique du fluide (en $kg/(m.s)$).

A noter que 2 hypothèses sont vérifiées

- Régime permanent : communément considéré dans notre cas
- Débits faibles : On a : $Re = \frac{V L_c}{\nu} \ll 1$

Modélisation numérique

Le logiciel Fluent décrit la conservation de quantité de mouvement en considérant un terme source des forces extérieures qui dans notre cas est celui des interactions fluide-solide ($\Delta R = F$). Quand le domaine est défini poreux siège d'un écoulement laminaire c'est directement les paramètres de l'équation de Darcy qui sont demandés. Deux coefficients ainsi l'un $C1 = \frac{\mu}{k}$ l'autre $C2 = \frac{\rho}{k_1} = 0$ terme additionnel de Forchheimer sera considéré nul dans notre cas.

Modélisation analytique

L'effet de l'écoulement veut dire que la pression du dihydrogène dans l'hydrure P est différente de celle imposée à l'entrée du réservoir $P_{in/out}$ (perte de charge) et que cette différence est due au transport de masse qui est lui même lié à la cinétique de réaction. Ramener l'une à l'autre équivaut à considérer la pression uniforme en tout point du lit d'hydrure $P(M) = cte$. Enfin ramener l'une à l'autre implique de négliger l'effet de diffusion du gaz devant celui de la réaction qui elle aussi impose une différence de pression indépendante de M entre la pression d'entrée et la pression de l' H_2 en équilibre. C'est un schéma qui a besoin pour être appliqué d'une étude au cas par cas.

Dans la littérature certes des critères ont été établis mais nous tacherons par quelques considérations à nous placer dans un tel cas où l'équation de Darcy peut être laissée.

Influence des paramètres

La perméabilité k est propre à la nature du matériau, s'il garde une même granulométrie k devrait rester constante.

Elle est donnée par la relation de Kozeny-Carman :

$$K = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{150(1 - \varepsilon)^2} \quad (2.30)$$

avec d_p , le diamètre des grains [m] et ε la porosité.

l'augmentation du volume du solide en fonction de la concentration est le seul paramètre influant sur la perméabilité. En effet, la dilatation va provoquer une augmentation du diamètre des grains et une réduction de la porosité [22]. Toutefois ce paramètre est souvent donné constant et nous le prendrons ainsi.

2.3.6 Conservation de l'énergie

Le principe de conservation de l'énergie s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho U + (\nabla \cdot \rho U \vec{v}) = - (\nabla \cdot \vec{q}) + Q - P (\nabla \cdot \vec{v}) - \psi_{visqueux} \quad (2.31)$$

où le travail

effectué par le système peut être soit du à un effort de compression ($P (\nabla \cdot \vec{v})$) ou aux dissipations provoquées par les contraintes visqueuses $\psi_{viscous}$.

La chaleur transférée

au système peut, quant à elle, être due à une source volumique de chaleur ou à des flux convectifs ou radiatifs circulant à travers la surface de contrôle rassemblés dans le terme Q . Ou encore au flux de conduction donné par la loi de Fourier \vec{q}

D'abord, avant d'aller

plus loin, considérons les hypothèses suivantes :

- L'effet de la variation de pression du gaz sur le transport thermique est négligée : l'énergie interne et l'enthalpie sont égales
- Le dihydrogène est considéré comme un gaz parfait. Pour justifier cela, regardons la courbe de variation du facteur de compressibilité Z de l'hydrogène. Pour des températures supérieures à 100K et des pressions inférieures à 100 bar Z ne dépasse pas 1.1. Aussi on écrit $Dh = C_p DT$
- Le travail des forces visqueuses et des forces de compression n'est pas considéré.
- La poudre et le gaz ont localement la même température. Pour justifier cette hypothèse il faut considérer la convection gaz-solide. Le coefficient d'échange thermique a été évalué de l'ordre de 10^5 . Aussi le flux surfacique à travers cette interface est calculé en considérant la puissance générée puis évacuée par un grain de solide. Celui-ci est de l'ordre de 10 W/m^2 . Enfin le coefficient h étant relativement très grand la différence de température est négligée à l'échelle du grain.
- Les transferts par rayonnement dans le milieu poreux sont négligés. Toutefois, des études réalisées par Askri [23] pour le Mg ont montré que l'effet du rayonnement sur l'échange thermique n'est pas minime. Des températures élevées similaires sont requises pour le Mg_2Ni ce qui peut nous inciter, dans ce cas précis, à ajouter un terme de rayonnement.

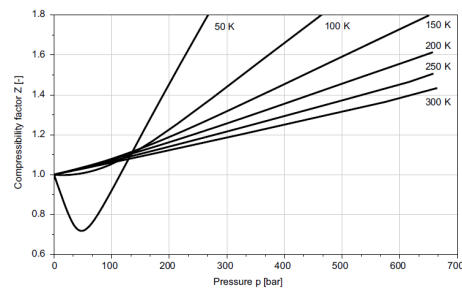


FIGURE 2.7 – facteur de compressibilité de l'H2

- Pendant la réaction, l'alliage subit une dilatation volumique, ainsi le volume du solide, la porosité et la capacité calorifique spécifique évoluent en fonction de la concentration. Comme ni leurs valeurs finales, ni la loi d'évolution ne sont connues on négligera ces variations.

On aboutit à l'équation suivante :

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \right) = k \nabla^2 T + Q \quad (2.32)$$

Cette équation est à priori appliquée à chaque phase mais est exprimée dans le volume représentatif. (Voir 2.20) Aussi la phase solide a une vitesse nulle. L'hypothèse d'équilibre thermodynamique local ie de même température permet de combiner les 2 équations en une seule.

2 changements en découleront : un terme de chaleur sensible liée à la production/consommation de masse pendant la réaction ($-\dot{m}_{H_2} c_p T_s$ et $\dot{m}_{H_2} c_p T_g$) se simplifie et on introduira la capacité et la conductivité thermiques dites effectives. Ces dernières sont une moyenne pondérée des capacité et conductivité thermiques de chaque phase.

On écrit que :

$$(\rho C_p)_e = \varepsilon (\rho C_p)_g + (1 - \varepsilon) (\rho C_p)_s \text{ et } k_e = \varepsilon k_g + (1 - \varepsilon) k_s \quad (2.33)$$

Le terme source de chaleur Q représente 3 types d'échange thermique :

1. la chaleur dégagée ou reçue par la réaction S_{th} pour former l'hydrure ou le métal respectivement. Elle est liée à la quantité de métal réagie en mole et à l'enthalpie de formation de l'hydrure. L'enthalpie de formation ΔH est donnée dans la littérature à une température de référence $T_0 = 298K$. Aussi pour avoir cette valeur à une température T quelconque il faut ajouter la chaleur sensible molaire du produit moins celles des réactifs.

$$\Delta H = \Delta H^\circ + (M c_p)_{alliage} (T - T_0) + (M c_p)_{H_2} (T - T_0) - (M c_p)_{hydrure} (T - T_0) \quad (2.34)$$

Avec M les masses molaires et C_p les chaleurs spécifiques. Souvent $(M c_p)_{alliage} = (M c_p)_{hydrure}$ Proche de l'ambient cette correction ne tient plus.

2. la chaleur échangée avec un fluide caloporteur : Soit un fluide à température T_f qui passe dans un échangeur de chaleur. A_f est sa surface d'échange en contact avec le lit métallique et h_f son coefficient de film. Si on fait l'hypothèse que toute autre surface est isolée la seule prise de chaleur en absorption (-) ou apport en désorption (+) se fait pas le biais de cet échange. On écrit que :

$$Q_{echg} = \pm A_f h_f (T_f - T). \quad (2.35)$$

3. la chaleur sensible dûe au débit entrant/sortant du gaz : Soit \dot{m} le débit d'hydrogène T_∞ sa température. On écrit :

$$Q_{in/out} = \pm \dot{m} c_p H_2 (T_\infty - T) \quad (2.36)$$

Finalement on obtient :

$$(\rho c_p)_e \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho c_p)_g \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = k_e \nabla^2 T + S_{th} \quad (2.37)$$

Remarque :

- D'autres matériaux mis à part l'alliage peuvent s'ajouter au réservoir : leurs masses volumiques et capacités calorifiques spécifiques sont prises en compte alors sauf indication contraire.
- La conductivité thermique est dans la pratique généralement modifiée (voir 2.4.3). Dans ce cas il faut rechercher sa nouvelle valeur effective bien souvent différente de sa précédente.

Modélisation analytique

Les équations de conservation sont écrites sous la forme de bilans de masse et d'énergie. Les notations $(1-\varepsilon)$ et ϵ vont disparaître quand on a affaire à des masses. Les débits d'entrée lors de l'absorption et de sortie lors de la désorption (échange massique du lit) sont tous les 2 ajoutés.

La masse d'hydrogène libre (dans les pores) est aussi prise en compte. En effet si la pression du gaz est fixée (présence d'un réservoir tampon) le débit entrant est celui qui est absorbé. Or si le débit entrant est fixé une partie du débit d'hydrogène n'est pas absorbée instantanément et se retrouvera dans les pores. On se place ici dans un cadre général.

Front d'hydruration

C'est une évolution particulière du processus de réaction qui permet de simplifier plusieurs termes en présentant une simultanéité entre le dégagement de chaleur et l'avancement de la réaction. Pour décrire cela, posons nous dans le cas de l'absorption. La réaction va commencer à partir du point le plus froid (le plus proche de la paroi) à $t = 0$. Le reste du lit est à la température d'équilibre car il n'a encore réagi. Si au fur et à mesure que le temps s'écoule la réaction avance localement et seul une portion est en train de réagir à un instant t , on est dans le cas d'un front de sorption.

En amont de cette portion l'hydrure en aval l'alliage non hydruré. C'est généralement le cas vu que la chaleur générée est plus importante que celle évacuée. Elle va être absorbée localement de façon sensible jusqu'à ce que la pression d'équilibre atteigne la pression de gaz et va stopper la propagation.

Le seul facteur qui permettra de faire avancer la réaction sera le flux de chaleur local dégagé vers la paroi. La partie déjà hydrurée, ne réagissant plus, le flux sortant du réservoir y est seulement donné en fonction du gradient de température par la loi de Fourier.

$$q = -k_m \frac{\Delta T}{\Delta x} = -k_m \frac{T_P - T_{eq}}{L} \quad (2.38)$$

Ainsi quand tout le réservoir aura réagi x va atteindre le point le plus chaud (tout dépend la géométrie) et on peut estimer le flux sortant. D'un autre côté, on peut donner une estimation du temps de chargement en posant que le taux d'hydruration est la vitesse d'avancement du front de sorption. Ce qui est généré comme chaleur pendant cet avancement est évacué dans la partie déjà hydrurée. On écrit :

$$\frac{\Delta H}{M_{H_2}} (1 - \varepsilon) \rho_m \omega t_{\max} \frac{dx}{dt} = k_m \frac{T_p - T_{eq}}{x} \quad (2.39)$$

Le temps de réaction correspond au temps nécessaire pour traverser la longueur thermique caractéristique. La validité de ce modèle peut être observé dans le profil de température qui présentera d'abord une augmentation rapide à la température d'équilibre puis une baisse lente à celle de paroi. D'autant moins marquée que par exemple la longueur est petite, la conductivité élevée ou même encore que la température de paroi est basse.

Modélisation numérique

La vitesse d'entrée d'hydrogène à une température donnée est supposée uniformément répartie sur la surface.

L'équation de l'énergie est résolue par Fluent. Le choix des conditions aux limites dépend de la géométrie, du type d'échangeur utilisé et du modèle simplifié adopté. Les échanges avec l'échangeur et le gaz dans le volume mort peuvent être calculées non comme des flux additionnels dans le terme source mais plutôt comme des flux aux interfaces. Ainsi si on considère une longueur thermique L_{th} . A L_{th} on a :

$$-k_e \nabla T \vec{n} = h \cdot (T_f - T) \quad (2.40)$$

De même, si on prend une longueur de diffusion de gaz L_g on a :

$$-k_e \nabla T \vec{n} = \dot{m} c_{pH_2} (T_{in/out} - T) \quad (2.41)$$

Variation des constantes

La conductivité thermique est assurée par les collisions entre les atomes. Le gaz contribue à cette conductivité d'autant plus que sa pression est élevée (libre parcours moyen court). Il existe un domaine où une petite variation de pression peut contribuer grandement à la conductivité : c'est l'effet Knudsen. Or, au delà de 1 bar la conduction est faite tant au sein du métal qu'au sein du gaz : elle ne varie pas tant en fonction de la pression [24]

2.4 Phénomènes et leur modélisation

2.4.1 Tenue mécanique

La tenue mécanique du réservoir est un élément essentiel à prendre en compte lors du dimensionnement, car mises à part les contraintes provoquées par la présence de l'hydrogène sous pression le comportement de l'hydrure induira des changements de structure lesquels, s'ils ne sont pas considérés, pourront déformer le réservoir et mener à des contraintes allant jusqu'à 300 MPa (Pour le $LaNi_{4.55}Al_{0.45}$) [25]

La poudre de métal aura un comportement similaire à celui d'un liquide : la pression ne sera pas uniformisée et l'apparition de contraintes locales agira directement sur le site environnant.

Ces dernières peuvent avoir différentes causes, réversibles ou non et ayant plus ou moins d'importance selon la nature du matériau.

— Dilatation du volume de poudre :

L'expansion du métal est liée à son hydruration, l'hydrure correspondant ayant une plus faible densité. Selon le matériau elle peut représenter 10 à 35% du volume initial. Elle est isotrope ce qui signifie 3 à 10% d'expansion dans chaque direction.

Vu le caractère réversible de la réaction, la dilatation du réseau cristallin lors de l'absorption s'accompagne à priori de sa contraction en désorption : elle ne pose donc pas de problème au fil des cycles.

Le tableau suivant donne le pourcentage d'expansion théorique des hydrures retenus.

TABLE 2.2 – Expansion volumique théorique des 5 matériaux sélectionnés

Matériau	ZrMn ₂	Mg ₂ Ni	Hydralloy	LaNi ₅	TiFe _{0.85} Mn _{0.15}
Expansion volumique (%)	19.35	25.93	26	22.48	18

Toutefois, plusieurs études ont reporté la dépendance des contraintes engendrées par dilatation au taux d'hydrogénation et au niveau de remplissage du réservoir d'hydrure.

A titre d'exemple, S.T. McKillip et Al. [26] ont fait l'étude des contraintes sur les parois d'un réservoir de $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ (Voir figure 2.8) et ont montré que tant que l'hydrure absorbe moins de 50% de sa capacité maximale aucune contrainte significative n'est observée. ($\sigma_{max} = 4MPa$). Ils montrent aussi qu'au delà l'augmentation des contraintes est grandement influencée par le taux de remplissage.

Si un espace vide est laissé au dessus de la poudre métallique (soit 5% en Cy 10,95% Gg 17 ou 15% en Cy 10,85% Gg 11) cela va réduire considérablement la contrainte en fin d'absorption; elle passe d'environ 75 à 55 à 7 MPa pour des réservoirs remplis à 100% , 95% et 85% respectivement.

Le dénivèlement provoqué exprès après le 1^{er} cycle aussi y est étudié. Ainsi d'avoir une partie du réservoir remplie à 30% (gauge 11) n'empêche pas l'apparition des contraintes dans la partie remplie à 100% (gauge 17). Ce qui confirme le fait que l'expansion est directement reliée à la réaction : elle évolue localement. Pour minimiser ses contraintes, l'aménagement d'un espace vide (volume mort) en partie supérieure permet l'expansion de la poudre. Cet espace a été estimé au 2/3 de la dilation théorique du matériau. De plus, dans le réservoir breveté par TOYOTA [brevet de 1992 US 5082048] la circulation du fluide caloporteur et l'entrée du dihydrogène par le haut font que l'expansion commence au contact du volume mort et avance plus vite quand le réservoir est refroidi (meilleure distribution des contraintes).

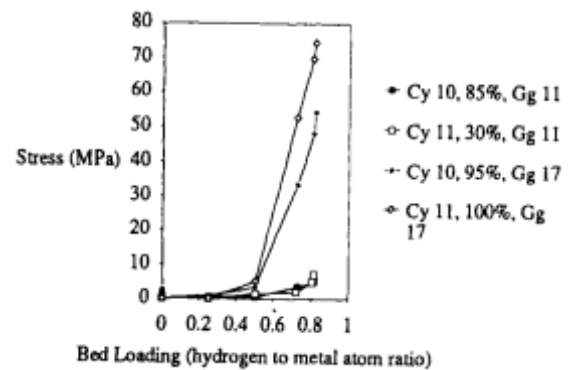


FIGURE 2.8 – Contraintes maximales en fonction du taux H/M pour différents remplissages

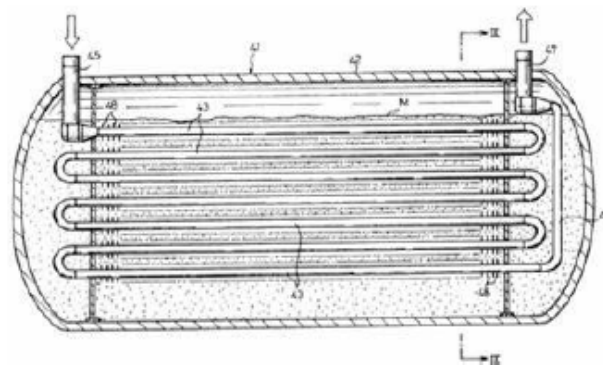


FIGURE 2.9 – Réservoir d'hydrure du brevet de TOYOTA [US 5082048]

— Décrépitation :

Elle a pour source le phénomène de pelage des grains de la poudre métallique. Au contact du dihydrogène l'expansion volumique en surface du grain va induire la formation d'une couche d'hydrure qui sous contrainte va se craqueler et se détacher. Ce qui va réduire la taille du grain. Au fil des premiers cycles, des grains plus petits vont apparaître et attirés par gravitation vont venir se tasser au fond du réservoir. Une couche dense est formée et la porosité y est localement réduite. Le passage du gaz reste toujours possible mais lors de la prochaine hydrogénation, cette partie de la poudre ne pourra pas se dilater librement et agira sur les parois du réservoir.

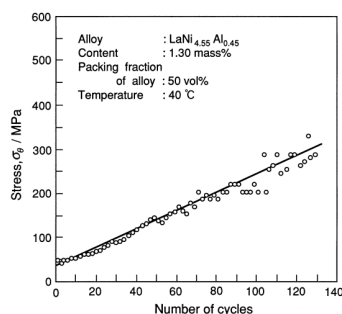
D'abord, il faut savoir que la décrépitation est irréversible et augmente avec le nombre de cycles. L'expérience réalisée sur le $La_{0.8}Y_{0.2}Ni_{4.8}Mn_{0.2}$ avec une porosité 0.5 par Nasako et Al. [25] montre l'effet du nombre de cycles sur la déformation de surface.

L'espace vide qu'on peut laisser n'empêche pas les déformations d'apparaître après un certain nombre de cycles.

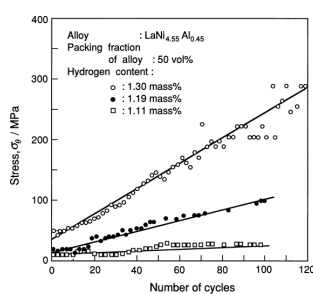
En effet, dans l'expérience d'Ao et Al.[27] dans un réservoir de LaNi_5 même avec 40% d'espace libre (presque le double de l'expansion), les déformations apparaissent toujours après 20 cycles mais sont réduites. Après 40 cycles par exemple, dans les 3 réservoirs remplis à 60, 70 et 80% les déformations en surface sont respectivement de 10, 16 et $60 \mu\text{m/m}$. Ce résultat est attribué à la hauteur de poudre car la gravitation va accentuer la décrépitation. C'est pour cela que dans des réservoirs horizontaux, à moitié remplis ou en général de faible hauteur, la déformation y est plus légère.

2 autres paramètres vont aussi avoir une influence sur ce phénomène : *le taux d'hydrogénation et la porosité initiale*. En limitant l'absorption à 80% de la capacité maximale on réduit aussi les contraintes même après un nombre important de cycles. La figure ci-dessous illustre cette idée : on voit que pour le $\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}$ de porosité 0.5 et après 100 cycles les contraintes localisées au bas du réservoir ne sont pas générées sous 1.11 wt%. Aussi, dans la même expérience de Nasako un résultat très intéressant montre l'effet de la porosité initiale du matériau sur ces contraintes. On voit bien qu'en prenant un matériau de fraction de garnissage initiale 0.45 au lieu de 0.5 les contraintes n'évoluent presque plus au fil des cycles.

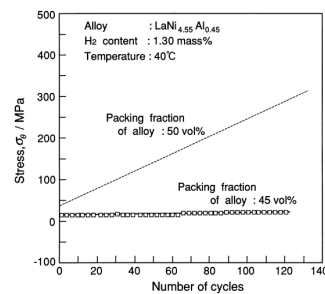
La décrépitation ne concerne pas tous les matériaux. Des intermétalliques à base de LaNi_5 , Mg_2Ni ou de type BCC sont plus susceptibles de décrépiter. D'autres comme ceux à base de Mg ne le sont pas. Bien que ce phénomène doit être analysé expérimentalement on peut au stade de conception minimiser ces contraintes en agissant sur la porosité du matériau choisi ou en effectuant des absorption/désorption limitées.



Capacité = 1.3 wt %
 $\epsilon = 0.5$



Capacité = 1.11 wt %
 $\epsilon = 0.5$



Capacité = 1.3 wt %
 $\epsilon = 0.55$

— Contamination à l'air :

Cet effet a été constaté pour des disques d'hydrure de magnésium compacts activés préalablement cyclés ou non lors d'une exposition prolongée à l'oxygène et à l'humidité. On remarque une dilatation isotrope et irréversible du métal qui provoque des déformations importantes. Au contact avec l'humidité l'hydrure de magnésium MgH_2 va former une couche de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Après quelques mois d'exposition, le disque a augmenté de 20% de son volume.

Cette augmentation est amoindrie à 6% si on a affaire à un disque cyclé (intervention de d'autres phénomènes à effet inverse liés au cyclage). Notons aussi qu'un disque de magnésium activé exposé à l'air compact ou à l'état de poudre ne présentent quant à lui aucune dilatation.

Nous sommes tenté de croire que le Mg_2Ni réagi de manière équivoque à une telle exposition et que l'hydrure doit être laissé sous vide.

— Effet thermique

Il existe des phénomènes qui tendent à dilater le matériau lorsque la température augmente (absorption) c'est une dilatation thermique inhérente à l'exposition aux hautes températures d'autres à le contracter c'est le frittage de l'alliage en forme de poudre où la température consolide les grains et réduit la porosité.

2.4.2 Conclusion

A la pression du gaz s'ajoutera alors celle de la poudre qui va se dilater soit par hydruration soit par cyclage. Ainsi, on pose d'ores et déjà que :

- L'aspect mal compris du phénomène de cyclage préconise un coefficient de sécurité élevé $s = 5$. La raison à cela est que d'une part les contraintes engendrées par la décrépitation au fil des cycles sont très élevées et ne seront prises en compte que par ce coefficient d'autre part la littérature rapporte des déformations plastiques importantes de réservoirs dues à ce phénomène sans donner de formules empiriques qui permet une approche plus juste de son impact.
- La pression maximale de l'hydrogène est de 10 bar. Celle de la poudre, du moins celle engendrée par l'hydrogénation est évaluée à 7MPa si un volume mort de 15% est laissé à un matériau qui se dilate de 18%. On peut supposer une pression maximale totale P_t de 100 bar. Cette valeur étant une majoration de la somme des 2 pressions (10+70) surtout si on se propose de ne laisser que les 2/3 du volume d'expansion.
- Une géométrie cylindrique présente une meilleure répartition des contraintes : il n'y a pas d'arêtes vives donc pas de concentration de contraintes. Pour cette raison seulement notre "cellule" à la forme d'un cylindre.

Si les dimensions du réservoir sont fixées selon la quantité à stocker le seul paramètre ajustable qui permet de prendre en compte la tenue mécanique du réservoir est l'épaisseur de paroi e . La contrainte tangentielle engendrée pour une enceinte sous pression intérieure P s'écrit :

$$\sigma_{\theta} = \frac{Pr}{e}$$

où r est le rayon interne et e l'épaisseur de la paroi.

Pour supporter cette pression sans déformation plastique il faut que $\sigma_{max} = \frac{Re}{s}$. Re étant la limite d'élasticité.

Une des performances importantes dans le réservoir d'hydrure est la capacité massique ie la masse d'H2 absorbé par rapport à la masse du système (y compris celle de l'enceinte) qui doit être aussi élevée que possible. On pose donc $m = \rho L \pi (2 \cdot r + e) e$ et on se met dans le cas d'une paroi mince $e \leq r/10$

Comme :

$$e = \frac{Prs}{Re}$$

On en arrive à mettre une condition sur la limite élastique $Re \geq 10Ps$. Le matériau choisi sera celui qui minimise la masse :

$$m \approx \frac{\rho}{Re} s L \pi (2r^2) \cdot P$$

AN : $P = 100bar$, $s = 5$. On obtient que :

$$Re \geq 500MPa$$

Entre une panoplie de matériaux les aciers ont une grande masse volumique, les alliages de matériaux non ferreux comme le titane, le plomb ou le nickel ont des prix élevés. Un bon compromis repose dans les alliages d'aluminium.

Le tableau ci-contre donne un indice sur la masse par unité de volume interne $\pi r^2 L$ de l'alliage 2017-T6. Enfin le calcul de l'épaisseur se fait à partir de 2.4.2 Fonction du rayon on a que : $e \approx 0.1r$. A noter que plus petite l'épaisseur et plus la résistance thermique de la paroi est minimisée.

TABLE 2.3 – Alliage choisi pour la paroi

Nuance normalisé	Type	Masse volumique (kg/m ³)	Limite élastique Re (bar)	masse (kg/m ³)
2014 T6	Alliage d'Al	2800	5100	549.01

2.4.3 Échange thermique

Le but de cette partie est de comprendre les effets thermiques d'un point de vue plus pratique et de modéliser tout changement qu'on peut apporter soit sur la conductivité thermique apparente du lit de poudre soit sur le type d'échangeur utilisé ou plus globalement sur le coefficient global d'échange thermique.

Pour améliorer les performances du réservoir d'hydrure 3 solutions sont possibles :

- Augmenter la conductivité thermique de la poudre
- Travailler dans des conditions de température de refroidissement basse et de pression de gaz élevée.
- Optimiser l'échangeur thermique utilisé

La figure 2.11 présente quelques solutions d'amélioration de l'échange thermique

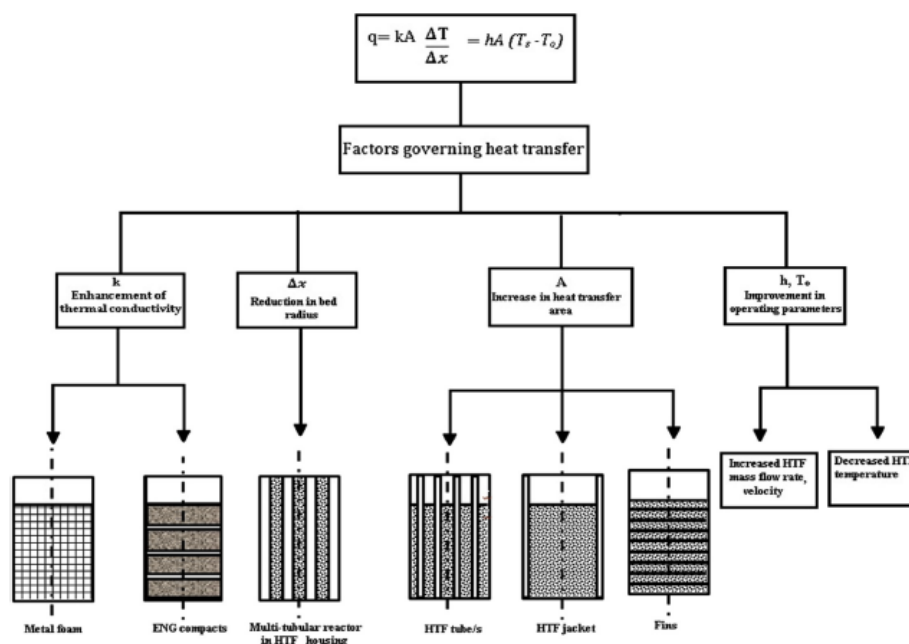


FIGURE 2.11 – Différents types de réservoir et leur solutions d'amélioration du transfert thermique

La conduction est le transfert de chaleur le plus dominant dans un réservoir d'hydrure. Le transfert de chaleur est la plupart du temps le phénomène limitant de la réaction. Arrêtons nous un peu sur les paramètres influants.

La conductivité : le flux thermique circule à travers les grains de poudre et les pores occupés par le fluide. Une façon d'estimer la conductivité thermique effective est de calculer la moyenne pondérée des conductivités des phases présentes selon le volume de chaque phase. On écrit :

$$k_{eff} = \sum \frac{V_i}{V_t} k_i$$

Plusieurs sources s'accordent à dire que la conductivité thermique du lit de poudre est faible : en effet elle de l'ordre de 1 W/m.K.[28]

Comme ni l'augmentation de température (0.04/chaque 100K),ni la variation de la pression au delà d'un bar (S de Knudsen),ni la taille des particules n'ont d'influence considérable sur la conductivité thermique, d'autres solutions sont présentées pour pallier à sa faible valeur :

1. Ajouter une matrice métallique ou des additifs

On peut soit mélanger au préalable la poudre à des matériaux plus conducteurs ou incorporer au sein du lit de poudre une matrice métallique conductrice de chaleur qui peut se présenter sous la forme de mousse (aluminium-nickel),de fils (cuivre) ou de billes en cuivre. Ces éléments ont l'avantage d'être légers et d'occuper peu d'espace quoiqu'ils contribuent à réduire les capacités massique et volumique.

2. Agir sur la porosité de la poudre

Une compaction permet d'avoir un matériau plus dense est de réduire la porosité.La conductivité sera plus proche de celle de l'alliage et ainsi plus élevée.

Elle est parfois aussi faite avec du graphite expansé connu pour sa haute conductivité.Mais d'un autre coté, mis à part le risque de décrépitation,la compression ralentit le transfert du gaz.

Les échangeurs de chaleur sont ubiquitaires dans les applications qui impliquent une gestion thermique et l'exploitation soit nécessaire soit préférentielle d'une source de chaleur[29].Généralement ils sont utilisés quand on a affaire à l'écoulement de 2 fluides et où le seul transfert toléré est celui de la chaleur sensible ou latente.Le dimensionnement d'un échangeur implique le choix du type adéquat -comme nous le verrons 3 types différents existent- des paramètres géométriques (volume,surface d'échange et longueurs),de la configuration d'écoulement et des paramètres du fluide à l'entrée.Aussi cette démarche s'inscrit dans une dynamique d'optimisation, càd faire le choix du meilleur échangeur adapté à une application en réponse à des critères. Ces critères sont liés à la performance de l'échangeur :

- Assurer le taux de transfert de chaleur de l'application : c'est par exemple pouvoir absorber en continu toute la chaleur due à la réaction exothermique.
- Répondre à un certain indicateur d'efficacité,au coefficient ϵ qui nous ramène à un cas pratique càd à une surface d'échange finie.
- Satisfaire au temps de refroidissement/chauffage dans le cas où ce dernier présente une importance pratique.

D'autres critères sont liés à l'installation :

- Minimiser la perte de charge à travers l'échangeur et la puissance requise pour y faire circuler le fluide
- Choisir des vitesses d'écoulement typiques allant de 1 à 2.5 m/s pour éviter les vibrations,l'érosion et les dépôts.
- Adapter aux contraintes d'encombrement dues à un volume et un poids souvent souhaités limités.
- Adapter les dimensions aux standards imposés par les constructeurs.
- Minimiser le prix de revient et le surdimensionnement obligatoire.

Pour avoir un design facilement il faut aussi se libérer de calculs fastidieux par le biais d'hypothèses tant liées au transfert de chaleur qu'aux propriétés des fluides et des corrélations de l'écoulement.Par la même, nous allons aussi en ajouter quelques unes liées à notre application.

- Le dimensionnement se fait en régime stationnaire
- Réaction idéale homogène qui permet d'assimiler le problème à la condensation d'une substance pure (température uniforme)
- Les phénomènes d'absorption et de désorption répondent aux mêmes critères de dimensionnement
- Les propriétés physico-chimiques du fluide sont prises à la température moyenne

— Les coefficients d'échange sont obtenus par corrélations appliquées au nombre de Nusselt

Ainsi la première étape est de quantifier le taux de transfert qui doit traverser la surface d'échange, pour cela 2 méthodes sont utilisées : la méthode LMTD et la méthode NTU- ϵ . Par définition :

$$dq = U dA \Delta T \quad \text{et} \quad q = \int dq = \dot{m}c(T_{f_{out}} - T_{f_{in}})$$

La méthode LMTD, qui repose sur une moyenne logarithmique des différences de température, ne peut pas être utilisée dans ce cas : la température à la sortie n'est ni connue ni utile à l'application. Par contre, en appliquant la méthode NTU- ϵ on s'imagine le transfert maximal qui ramène la température à la sortie à celle du lit $q_{max} = \dot{m}_f c_f (T_{f_{in}} - T)$ et on évalue l'efficacité de l'échangeur.

$$\begin{aligned} q &= \epsilon q_{max} = \dot{m}_f c_f \epsilon (T_{f_{in}} - T) \\ \epsilon &= 1 - \exp(-NTU) \\ NTU &= \frac{U A_f}{\dot{m}_f c_f} \end{aligned}$$

où NTU désigne le nombre d'unités de transferts, U le coefficient global d'échange [W/m^2K] et A_f la surface totale d'échange [m^2]

Remarques

1. A vrai dire l'expression qui relie ϵ à NTU est une corrélation qui dépend du type d'échangeur et de C_r défini comme $\frac{C_{min}}{C_{max}}$. Mais comme la température du lit est uniforme, la capacité calorifique y est infinie $C_{max} \rightarrow \infty$ et $C_r = 0$ et toutes les corrélations se ramènent à celle qu'on a donnée.
2. Pour la même raison dans l'expression de q_{max} on écrit directement que $C_{min} = \dot{m}_f c_f$.

Ensuite, il faut assurer un certain nombre d'unités de transfert. Pour cela le coefficient global de transfert U et la surface A_f sont estimés. U tient compte de toutes les résistances de conduction, de convection et de rayonnement. Bien que ce dernier terme est généralement négligé.

$$\frac{1}{(UA)_f} = \frac{1}{(h_{intrieur}A)_f} + R_W + R_{MH} \quad (2.42)$$

où R_W et R_{MH} sont les résistances de conduction de la paroi et de l'hydrure respectivement. Pour l'instant on s'intéresse seulement à la convection : on définit la température de la paroi en contact avec le fluide T_p .

On a ainsi que :

$$q'' = h(T_p - T_{bulk}) \quad (2.43)$$

Le coefficient de convection h est déterminé en utilisant les nombres adimensionnels de Reynolds Re, Prandtl Pr et Nusselt Nu et le coefficient de frottement f fonction des propriétés du fluide et une corrélation fonction de son écoulement qui permet de les relier. Avec :

$$\begin{aligned} Re &= \frac{\rho v D_h}{\mu} = \frac{G D_h}{\mu} \\ Pr &= \frac{c_p \mu}{k} \\ Nu &= \frac{h L_c}{k} \end{aligned}$$

$D_h = \frac{4A_{cf}}{P_w}$ est le diamètre hydraulique qui dépend de la section de passage du fluide A_{cf} et du périmètre

mouillé P_w . Une de ces corrélations que nous utiliserons par la suite (validation) est :

$$\text{Nu}_D = \frac{\left(\frac{f}{2}\right) (\text{Re}_D - 1000) \text{Pr}_D}{1 + 12.7 \left(\frac{f}{2}\right)^{1/2} (\text{Pr}_D^{2/3} - 1)} \quad (2.44)$$

Aussi une des surfaces de la paroi est choisie comme surface d'échange. Cette dernière dépend du nombre et des dimensions de l'échangeur (tubes et des ailettes).

Pour satisfaire aux critères cités plus haut et qui vont nous permettre de fixer quelques paramètres on écrit que :

- Le taux de chaleur est proportionnel au débit d'hydrogène entrant/sortant.

$$\dot{Q} = \dot{m}_f c p_f \Delta T_f = \dot{m}_{H_2} \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \quad (2.45)$$

Pour augmenter la surface d'échange on peut aussi envisager l'ajout d'ailettes le long du tube, internes ou externes transversales ou longitudinales. Les ailettes dans le lit de poudre contribue à changer la conductivité thermique.

Types d'échangeurs : 3 types d'échangeurs sont utilisés, dans notre cas d'un point de vue thermique on peut assimiler le lit d'hydrure à un des 2 fluides on a alors :

- échangeur tubulaire ou annulaire; selon que le fluide s'écoule à l'intérieur du tube interne ou entre les 2 tubes concentriques. Ils peuvent se trouver seul comme dans un réservoir ou être assemblé en faisceaux. L'échangeur peut se présenter sous forme d'un serpentín, d'une double enveloppe ou d'un tube simple.
- échangeur tube et calandre : plusieurs tubes sont assemblés entre eux et sont traversés par l'écoulement d'un fluide dans la calandre. Ou au contraire la calandre est occupée par la poudre métallique et un faisceau de tubes est inscrits au sein du lit.
- échangeur compact : il peut se présenter soit sous forme de plaques qui sont ajustées dans des réservoirs plat ou sous forme de tubes. Ils sont surtout utilisés si le fluide est un gaz et que par souci d'encombrement on doit restreindre le volume.

2.4.4 Conclusion

Si T_{paroi} est la température de la paroi en contact avec l'alliage on écrit que :

$$R_{MH} = \frac{T_{r=0} - T_{paroi}}{Q} \quad (2.46)$$

Lorsqu'il y a une génération de chaleur \dot{q} le profil de température dans un cylindre de rayon r_{MH} est obtenu par l'équation :

$$T(r) = \frac{\dot{q} r_{MH}^2}{4 \cdot k} \left(1 - \frac{r^2}{r_{MH}^2}\right) + T_{paroi} \quad (2.47)$$

Le flux thermique définit comme :

$$Q = -kA \frac{dT}{dr} = \dot{q} \pi L r^2 \quad (2.48)$$

s'écrit aussi :

$$Q = \dot{q}r_{MH}^2\pi L \left(1 - \frac{4k\Delta T}{qr_{MH}^2}\right) \quad (2.49)$$

Dans cette dernière expression on voit bien que 2 termes sont au coude à coude : d'un coté $4k\Delta T$ de conduction d'un autre qr_{MH}^2 de génération.

Si $(4k \cdot \Delta T) \ll qr_{MH}^2$:

Alors $Q \approx \dot{q}\pi Lr_{MH}^2$

Dans le cas contraire : $Q \approx 4k\Delta T\pi L$

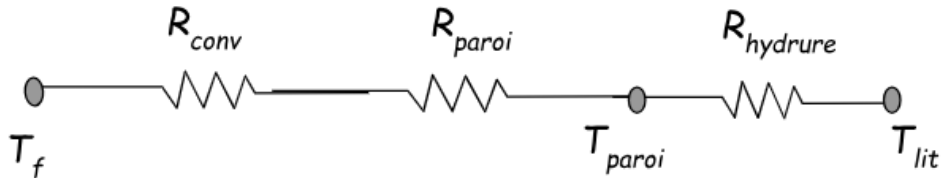


FIGURE 2.12 – Schéma des résistances

Le débit massique du fluide qui permettra d'évacuer la chaleur dépend du débit d'hydrogène absorbé par 2.45. Si l'expérience est réalisée à débit constant ou à pression constante ce débit est obtenu directement ou par estimation du temps de réaction théorique respectivement.

Cette dépendance est linéaire : le graphe ci joint montre l'évolution de $\dot{m}_f \propto \dot{m}_{H_2}$ pour le LaNi5 comme matériau, l'eau comme réfrigérant et $\Delta T = T_o - T_i = 1K$ Ayant fixé la géométrie on peut

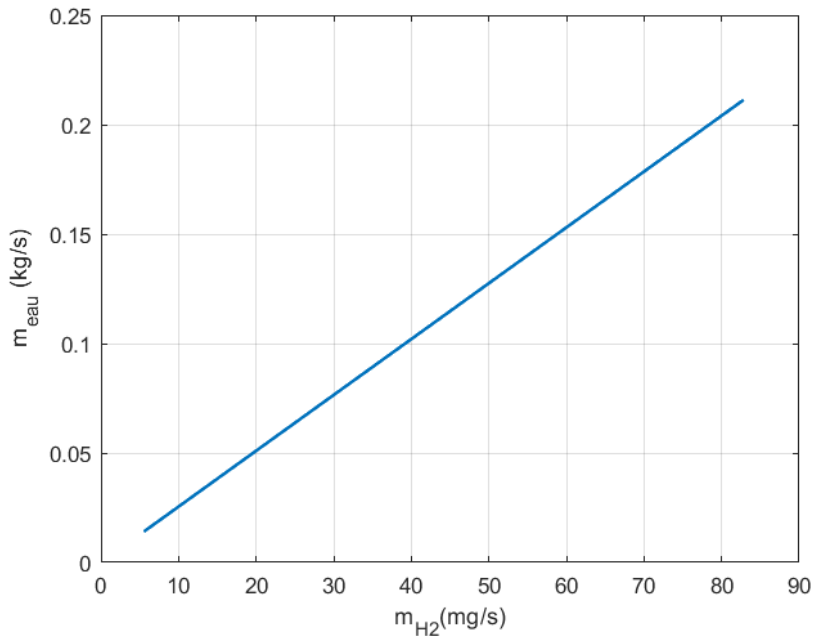


FIGURE 2.13 – Évolution de \dot{m}_f en fonction de \dot{m}_{H_2}

calculer les surfaces d'échange et le coefficient global qui permettent d'évacuer Q . Enfin le régime d'écoulement trouvé ce dernier va mener à une certaine efficacité, une certaine perte de charge et une certaine capacité gravimétrique toutes trois sujettes à une possible optimisation. Le coefficient de film h dépend donc des propriétés locales du liquide et de la géométrie. Dans le cas d'un serpentin et d'un

écoulement laminaire la corrélation de Nusselt utilisée est [30] :

$$h = 0.152 \left[Dn^{0.431} \times Pr^{1.03} \times \lambda^{-0.277} \right] \left(\frac{k_f}{d_t} \right) \quad (2.50)$$

avec λ est le rapport de courbure définit par $\lambda = \frac{d_t}{d_c}$ et Dn le nombre de Dean définit comme $Dn = Re \cdot \sqrt{\lambda}$ En ce qui concerne les pertes de charge, une étude dimensionnelle fait ressortir les relations entre les nombres d'euler Eu et de reynolds Re [31]

$$\begin{aligned} Eu \cdot G_{rhc} &= 21.88 Re^{-0.9} & Re < 500 \\ Eu \cdot G_{rhc} &= 5.25 Re^{-2/3} & 500 < Re < 6300 \\ Eu \cdot G_{rhc} &= 0.56 Re^{-2/5} & 6300 < Re < 10,000 \\ Eu \cdot G_{rhc} &= 0.09 Re^{-1/5} & Re > 10.000 \end{aligned}$$

Avec : $Eu = \frac{\Delta p_f}{2\rho_f u_f^2}$ est le nombre d'euler et $G_{rhc} = \frac{d_t^{0.85} D_{eq}^{0.15}}{L_c}$ où le diamètre équivalent $D_{eq} = \frac{L_c}{N\pi}$

Chapitre 3

Méthodes numériques

3.1 État de l'art I

Blinov et Al.[32] ont étudié le déchargement de l'hydrogène dans un réservoir de $LaFe_{0.5}Mn_{0.3}Ni_{4.8}$ en présentant un modèle simplifié comparé aux résultats expérimentaux sur la base d'un débit fixe (multiple de 12.5 NI/min).

Le modèle présenté considère la pression et la température uniformes dans le lit d'hydruure, une variation dans le temps seulement (modèle 0D) et néglige la masse d'hydrogène stockée dans les pores dans le bilan de masse. Il tient à prendre en compte les données PCI expérimentales (le facteur d'hystérésis et de pente et les enthalpie/entropie de formation).

Enfin les conditions "extrêmes" sont fixées sur la base du concept de crise des transferts de masse et d'énergie. La réaction est divisée en 2 domaines : dans le domaine sub-critique la réaction est limitée par le débit d'hydrogène maximal réglé au niveau des vannes d'entrée/sortie. Or que dans le domaine super-critique la différence de pression entre le lit d'hydruure et l'entrée/sortie n'est pas suffisante pour permettre la réaction du débit maximal. L'apparition de cette crise est conditionné par la température initiale du fluide caloporteur et son débit (échange thermique).

Ils ont montré que :

- Le modèle donne des résultats concluants pour des débits faibles (moins de 4 fois 12.5 NI/min) et dans le mode sous-critique
- **La prise en compte des facteurs d'hystérésis et de pente est très importante pour obtenir des résultats adéquats.**
- La perte de pression due au régulateur de débit ralentit la réaction. Dans le modèle super-critique on modifie la valeur de pression du lit pour avoir des résultats plus proches de l'expérimental.

Xiao et Al.[33] ont quant à eux réalisé un modèle global (lumped model) pour utiliser les hydrures ($LaNi_5$) dans 2 applications : le stockage de l'hydrogène et sa purification. Nous nous intéresserons au modèle de stockage.

Le modèle dépend uniquement du temps (0D) : c'est le bilan de masse et d'énergie avec génération couplé aux équations de comportement dynamique et d'équilibre de l'hydruure et d'état de l'hydrogène.

Le but est d'appliquer ce modèle à 2 réacteurs (un petit et un grand) et de faire une étude paramétrique d'influence de la température de refroidissement (24 et 0°C), de la pression du gaz (6 et 12 bar en absorption) et du coefficient d'échange thermique (80 et 160 W/m².K) sur l'évolution de la masse d'hydrogène et de la température (5 cas sont présentés).

Les résultats montrent une réaction plus rapide quand la pression d'absorption est double (cas c) et que le coefficient thermique global en désorption est plus grand (cas d).

Wimmer et Al. [34] ont établi un modèle simplifié pour une géométrie générale appliqué à un système de pompe à chaleur basé sur l'absorption/désorption de l'H₂ dans un hydruure. Bien que les résultats obtenus servent à prédire la puissance générée et le rendement (en plus d'une étude paramétrique) nous nous arrêterons à ce qui nous intéresse à savoir le modèle lui-même. Les hypothèses du modèle sont : régime permanent, réaction homogène, transfert 1D de chaleur et de masse, débit d'H₂ directement absorbé (pas de masse stockée) et résistance de contact et fuites thermiques négligées.

Le modèle se base sur les équations de masse et de réaction qui lient le débit d'H₂ à l'entrée à sa concentration qui a réagi : l'équation est résolue de façon itérative où la pression et la température sont ramenées à celles aux limites (pression du gaz et température de l'eau) moyennant une correction due à l'écoulement pour l'une et aux résistances thermiques pour l'autre (chaleur de la réaction).

Aussi le comportement PCI implémenté prend en compte l'équation de Vanthoff (dépendance de T) et

une approche polynomiale de la courbe (dépendance de la concentration w)ie $P_{eq} = f(T, w)$. Ainsi connaissant un la géométrie du réservoir, deux le débit de refroidissement et trois la capacité réversible aux conditions données on peut trouver la concentration finale et étudier l'influence des paramètres géométriques (longueurs thermique et d'écoulement) et d'utilisation.

Un autre modèle (lumped-parameter model) que nous allons citer est celui de **Wang et Brinkerhoff** [35]. C'est un modèle 0D (pression et température uniformes) différent dans les résistances thermiques considérées. On place un échangeur de chaleur réglé à température constante; les échanges seront alors : par convection et rayonnement avec le fluide caloporteur, par conduction à travers la paroi annulaire du réservoir et par conduction à travers le lit d'hydrure. Pour avoir cette dernière résistance on cherche un rayon équivalent R_e pour assimiler l'échange thermique avec génération du cylindre de rayon R à celui d'un cylindre de rayon intérieur R_e et extérieur R .

Pour 3 matériaux différents (Mg,LaNi5 et charbon actif), les résultats obtenus, notamment (la fraction d'H2 réagie Φ_H et la température) ont présenté un bon accord (surtout Φ_H) avec ceux de la simulation et de l'expérimental et ont l'avantage d'être beaucoup plus rapide et moins coûteux en mémoire.

Abdin et Al [28] ont aussi établi un autre modèle sur Simulink qui peut être incorporé à une modélisation d'un système plus large. Le modèle se base sur les hypothèses suivantes : régime instationnaire, transfert radial seulement (longueurs thermique et d'écoulement radiales), résistances thermiques de la paroi négligée.

Enfin l'analyse d'un modèle simplifié et de son impact sur les résultats obtenus est faite par **T. Brown et Al** [36] On compare le profil de température et la masse d'hydrogène absorbée aux résultats expérimentaux dans le but de réduire les calculs sans compromettre la validité.

Les équations différentielles sont intégrées en chaque noeud (2D).

Les résultats ont montré que par le biais des hypothèses d'équilibre thermique local et de diffusion de gaz instantanée on réduit le temps de calcul (une seule intégration par noeud).

Les noeuds sont préférablement situé le long de la longueur thermique (ici R) : **même avec un rapport de forme de $AR = \frac{H}{R} = 0.5$ la variation axiale de température avoisine 1K.**

On voit aussi que le choix des constantes dans l'équation de van't hoff et celui de 30 noeuds pour une $L_{th} = 0.0245m$ jouent un rôle important dans la pertinence des résultats.

3.2 Partie 1 : Développement temporel

3.2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons combiner les équations citées plus haut pour obtenir la variation de température dans le temps à partir de l'équation d'énergie et de celle de la réaction. En parallèle l'évolution de la masse d'alliage et de la fraction réagie est calculée. Les attentes d'un tel réservoir se situent au niveau du temps de chargement qui doit être rapide (plus ou moins selon l'application) et à celui de la température qui doit être contrôlée pour empêcher que l'équilibre ne se rapproche de la pression d'entrée. Les objectifs visés sont :

- Étudier la validité d'un code plus rapide pour le dimensionnement
- Étudier l'influence des paramètres contrôlables sur le temps de réaction
- Optimiser la longueur thermique

3.2.2 Hypothèses

Dans ce modèle nous allons considérer les hypothèses suivantes :

- Régime instationnaire

L'évolution dans le temps de la température du lit et de la fraction réagie va être prise en compte. En effet, le temps de réaction et le pic de température sont 2 facteurs importants pour le dimensionnement.

- Température du fluide T_f uniforme et constante

Dans une application de stockage, on fait en sorte à priori de minimiser la variation de T_f dans l'échangeur. C'est cette assertion qui peut nous tenter de penser que les variations de T_f dans le temps et entre l'entrée et la sortie n'ont pas d'influence considérable sur nos résultats.

- Le dihydrogène ne circule pas dans le réservoir : l'effet thermique de l'écoulement est négligé

Autrement dit les termes de convection s'annulent $\rho C_p \vec{v} \cdot \nabla T = 0$

- S'il y a variation spatiale la seule considérée est celle suivant une seule direction

En d'autres termes on définit la longueur caractéristique thermique comme celle où le gradient de température est le plus important. La variation de cette dernière dans les 2 autres directions est comparativement négligée.

- Pression du lit uniforme $P = P_{H2in}$

Cette hypothèse est assez stricte car malgré la faible viscosité de l'hydrogène, l'aspect poreux qui se manifeste dans la valeur de la perméabilité induit de fortes limitations dans la diffusion du gaz. En général si $k < 10^{-12} m^2$ [37] c'est ce qui arrive. Dans un souci de simplification on peut supposer que ce gradient de pression créé par l'écoulement du fluide dans le lit est négligeable devant la différence ($\Delta P = P_{eq} - P_{H2}$) même en fin de réaction. Ou du moins il n'influencera pas significativement les résultats.

$$\Delta p \ll \Delta P \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta p}{\Delta P} \ll 1$$

Or :

$$\Delta p = \frac{\mu Q l_g}{k A} \rightarrow \frac{Q}{\Delta P} \frac{\mu l_g}{k A} \ll 1$$

- Température du lit uniforme

Ceci revient à englober les différentes résistances dans le terme de coefficient global d'échange U et à omettre le laplacien $k_e \Delta T = 0$ dans l'équation d'énergie. Dans un premier temps c'est ce qu'on va faire...

3.2.3 Modèle

En se basant sur ces hypothèses, on se place dans un cas de figure général, les bilans de masse et d'énergie s'écrivent :

$$\frac{dm_{H_2}}{dt} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} - \alpha \frac{dm_s}{dt} \quad (3.1)$$

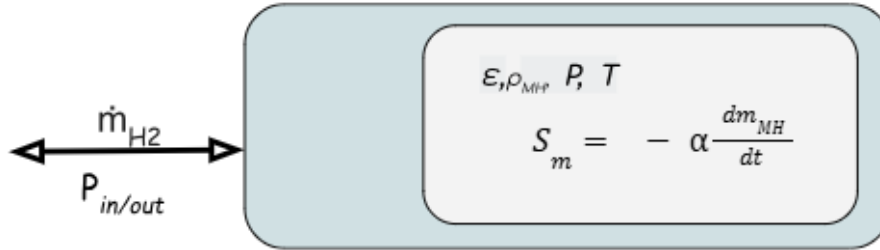


FIGURE 3.1 – Bilan de masse

$$\sum_i m_i c_{pi} \frac{dT}{dt} = \dot{m}_{in} c_{PH_2} (T_\infty - T) - \dot{m}_{out} c_{PH_2} (T_\infty - T) + U A_f (T_f - T) - \alpha \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \left(\frac{dm_s}{dt} \right) \quad (3.2)$$

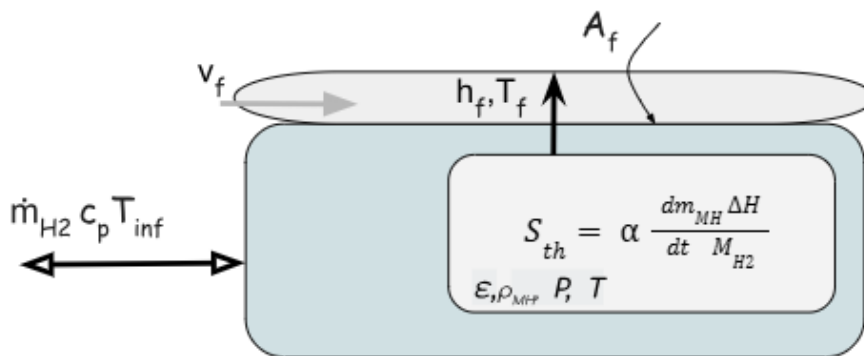


FIGURE 3.2 – Bilan d'énergie

avec :

$$\frac{dm_s}{dt} = C_{a,d} \exp\left(\frac{-E_{a,d}}{R_u T}\right) \begin{cases} \ln \frac{P}{P_{eq}} (m_{ss} - m_s) & \text{si } P > P_{eq} \\ \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}} m_s & \text{si } P \leq P_{eq} \end{cases} \quad (3.3)$$

Pour compléter le système on ajoute l'équation d'état :

$$m_{H_2} = \frac{PV_g}{R_u T} \quad (3.4)$$

et une des équations qui permettent de calculer la pression d'équilibre

$$P_{eq} = f\left(\frac{m_s}{m_{ss}}\right) P_0 \exp\left[\frac{\Delta H}{R_u} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad f(x) = \sum_{i=0}^n a_i x^i \quad (3.5)$$

ou :

$$P_{eq} = P_0 \exp\left[\frac{\Delta H}{R_u T} - \frac{\Delta S}{R_u}\right] + g \cdot \left(\frac{m_s}{m_{ss}} - 0.5\right) \quad (3.6)$$

Distinguons dans ces équations les différentes catégories de paramètres :

- Constantes relatives au matériau et à sa courbe PCT en absorption ($LaNi_5$)

TABLE 3.1 – Constantes du matériau de validation

	Paramètre		Valeur
Thermique	Densité	ρ_{MH}	8200 kg.m^{-3}
	Porosité	ϵ	0.5
	Conductivité thermique	k_{solide}	$2.4 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$
	Chaleur spécifique	C_{MH}	$419 \text{ J.kg}^{-1}.K^{-1}$
	Masse molaire	M_{MH}	0.43237 g/mol
Cinétique	Enthalpie d'absorption	ΔH	$-30478 \text{ J.mol}^{-1}$
	Entropie d'absorption	ΔS	$-108 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$
	Énergie d'activation	E_a	21170 J.mol^{-1}
	Constante de la réaction	C_a	59.187 s^{-1}
	Capacité maximale d'H2	ω_{max}	1.4 kg.kg^{-1}
PCI référence	coefficients a_i $T_0 = 298K$	facteurs $g = 0.13$ et $\phi = 0.137$ $P_0 = 1bar$	

- Constantes relatives à l'hydrogène (voir 3.1)
- Paramètres fixés par la géométrie du réservoir

TABLE 3.2 – Paramètres géométriques du réservoir de validation

Surface interne d'échange $A_f(m^2)$	Volume total $V_t(m^3)$	masse d'alliage $m_{ss}(kg)$
$13.86 \cdot 10^{-3}$	$4.28 \cdot 10^{-4}$	1

- Paramètres de l'écoulement et de l'échange thermique :

D'abord il faut calculer le coefficient convectif de l'écoulement interne de l'eau dans le tube de refroidissement cylindrique. L'eau à l'entrée est à vitesse $v_f = 1m/s$ et température $T_f = 298K$ constantes. (En annexe les propriétés de l'eau à cette température).

On choisit d'utiliser la corrélation basée sur le modèle à 3 couches ajusté pour des nombres Re faibles. ($2300 < Re < 10^4$) (2.44)

Nombre de reynolds Re	Nombre de prandtl Pr	coefficient de frottement f	Nombre de Nusselt Nu	coefficient de convection
7169.8	6.13	$f = 8.65 \cdot 10^{-3}$	$Nu = 55.27$	5242

TABLE 3.3 – Calcul du coefficient de film à Tf0

Ensuite on suppose une épaisseur du tube d'1 mm (propre au cas étudié) et sachant que les résistances de conduction du tube et de l'alliage sont $R_{cond} = \frac{\ln(r_o/r_i)}{2\pi kL}$ et $\frac{1}{4\pi kL}$ on écrit que :

$$\frac{1}{UA_i} = R_{tot} = \frac{1}{hA_i} + R_{cond1} + R_{cond2} \quad (3.7)$$

On obtient :

$$U = 592W/(m^2K)$$

- Le type d'expérience :

En effet de la recherche bibliographique on peut dégager 3 types de chargement :

- **Chargement à pression constante :**

La pression de l'hydrogène gazeux est fixée et maintenue tout le temps de la réaction.

La masse d'hydrogène dans le volume mort est en tout temps inversement proportionnelle à la température. Le flux à l'entrée est obtenu à partir du bilan de masse. $\frac{dm_{H_2}}{dt} = \dot{m}_{H_2} - S_{H_2}$ En

effet, un calcul itératif du débit \dot{m}_{H_2} se fait à partir des variations de masses $\frac{dm_g}{dt}$ et $\frac{dm_s}{dt}$ obtenues elles-mêmes en fonction de la température et de la pression à chaque instant (par la loi des gaz parfaits et l'équation de la réaction respect.)

- **Chargement à flux constant :**

Dans ce cas un régulateur de débit est positionné en amont du réservoir pour garder le même débit à l'entrée. L'hydrogène va avoir tendance à s'accumuler dans le volume mort et les pores avant d'être absorbé et cela à partir d'une certaine valeur limite du débit forcé.

- **Chargement à volume constant (méthode de Sievert) :**

Le réservoir est lié à un réservoir tampon pour garder le même volume d'hydrogène avec une pression initiale souhaitée.

Les conditions initiales sont celles de la température du lit, de la température du fluide et de la masse d'hydrure au départ.

$$T|_{t=0} = T_0 \quad \text{et} \quad T_f|_{t=0} = T_{f0}$$

$$m_{MH}|_{t=0} = m_0$$

3.2.4 Calculs préliminaires

Avant de procéder aux étapes de résolution il faut d'abord calculer :

- Le volume occupé par le gaz V_g

Si on nomme $m\%$ le pourcentage du volume de la poudre et sachant ϵ la porosité on écrit que :

$$V_g = V_{mort} + \epsilon V_{lit}$$

D'où :

$$V_g = (1 - m\%)V_t + \epsilon m\%V_t = ((1 - m\%) + \epsilon m\%)V_t \quad (3.8)$$

- La capacité massique initiale

Elle se calcule par le biais de l'équation de Van't Hoff à partir d'une mesure des température et pression initiales. Dans le cas où cette dernière n'est pas donnée alors on supposera une valeur très petite (des traces d'H présents dans l'alliage avant la réaction).

- Les conductivité et conductance équivalentes

On a en ce qui concerne le cuivre des ailettes proche de l'ambiant que : On écrira donc que :

Masse volumique $\rho_{Cu} (kg.m^{-3})$	Conductivité $k (W/mK)$	Capacité thermique $c_P (kJ/kg.K)$
8700	400	0.386

$$\sum m_i c_{pi} = m_{cu} C_{p,cu} + m_{H_2} C_{p,H_2} + m_s c_{p,s} \quad (3.9)$$

où :

$$m_{cu} = \rho_{cu} \cdot V_{aillette} = 164g$$

La conductivité effective est pondérée à celle du cuivre en négligeant le volume occupé par les flocons.

$$k_{eff'} = 15.64W/m.K$$

— le facteur α

$$\alpha = \frac{M_{H_2}}{M_{MH}} (x/2) \quad (3.10)$$

— l'estimation du temps maximal

Pour des géométries simples, on peut donner une valeur approximative du temps de la réaction en supposant la propagation par front d'hydruration; c'est à dire que la zone non hydrurée est à la température d'équilibre.

Dans ce cas on écrit que le flux généré par la réaction en r ou en x est égal au flux de conduction à la paroi de l'échangeur, en intégrant 2.3.6 entre 0 et L :

$$\frac{L}{\tau} \left(\frac{\Delta H}{M_{H_2}} (1 - \epsilon) \omega t_{max} \right) = \frac{k_m (T_p - T_{eq})}{L} \quad (3.11)$$

On obtient ainsi que :

$$L = 2\sqrt{At}$$

$$\text{Avec : } A = \frac{k_{eff}(T_{eq} - T_p)M_g}{(1 - \epsilon) \cdot \omega t_{max} \rho_s \Delta H}$$

T_{eq} est la température lorsque la pression d'équilibre est égale à la pression du gaz P_{H_2} . Elle correspond à sa valeur maximale (pic de température) et est calculée par la loi de Vanthoff. Enfin la température de paroi est ici prise égale à la température d'entrée du fluide.

AN : Appliquée au cas de validation qui concerne le $LaNi_5$:

$$\begin{array}{llllll} \Delta H = -30478J/mol & wt_{max} = 1.4\% & \rho_s = 8200kg/m^3 & \epsilon = 0.5 & T_{eq} = & \\ 356.53K & T_p = 298K & \text{et } k_{eff} = 5.5W/mK & & & \end{array}$$

. On obtient un temps caractéristique de :

$$\tau = 873 \text{ s pour } l_{th} = 36 \text{ mm}$$

Ce qui est une bonne approximation de $t_{reel} = 950s$

3.2.5 Algorithme

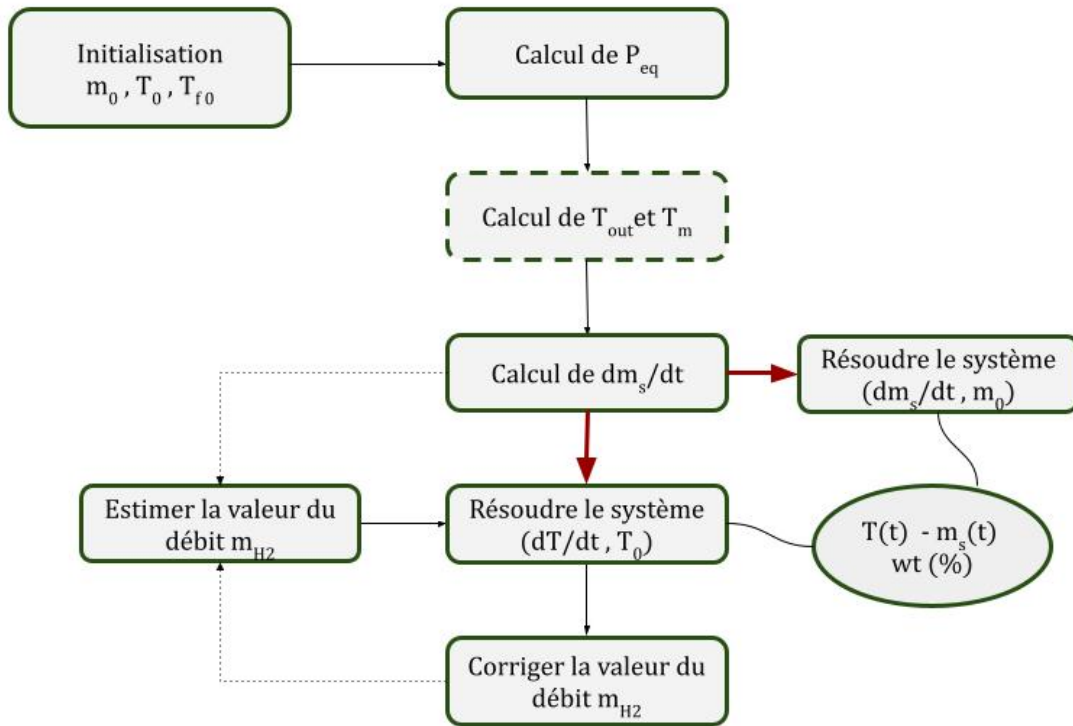


FIGURE 3.3 – Algorithme de résolution du modèle analytique 0D

3.2.6 Corrections apportées sur le modèle

On a vu lors de la validation que les résultats des équations citées plus haut manquaient de précision on se propose de corriger un peu :

D’abord de considérer la température du fluide constante et uniforme surévalue l’échange ; cette température va varier et la variation doit être ajoutée.

Pour tenir compte de sa variation spatiale on applique le modèle NTU :

$$Q_{\text{échangeur}} = \epsilon \dot{m}_f C p_f (T_{f0_{in}} - T) \quad (3.12)$$

Ensuite pour sa variation temporelle càd de définir une température du fluide différente d’un instant à l’autre on précise que la température de sortie $T_{f_{out}}$ dépend de T :

$$T_{f_{out}} = T - \exp(-NTU) \cdot (T - T_{f_{in}}) \quad \text{et} \quad T_m = \frac{T_{f_{in}} + T_{f_{out}}}{2} \quad (3.13)$$

et :

$$Q_{\text{échangeur}} = \epsilon \dot{m}_f C p_f (T_m - T) \quad (3.14)$$

De meme on recalcule le coefficient de film en utilisant cette fois les paramètres de l’eau à la température moyenne $T_m = 327.26K$

Aussi de calculer la conductivité effective comme la moyenne volumique donne des résultats erronés. L’augmentation de la valeur de conductivité due à l’ajout d’ailettes de cuivre est trouvée dans la littérature

TABLE 3.4 – Calcul du coefficient de film à T_m

Nombre de Reynolds Re	Nombre de Prandtl Pr	coefficient de frottement f	Nombre de Nusselt Nu	coefficient de convection
12326	3.5	$f = 7.53 \cdot 10^{-3}$	$Nu = 77.86$	7384

ayant une valeur $k_{eff} = 5.5W/m.K$. Cette dernière corrige significativement nos résultats.[28]

Enfin on décide de calculer la résistance de conduction de l'hydrure d'une autre façon ; on écrit :

$$R_{cond2} = \frac{\ln(r_{ext}/r_e)}{2\pi k_e L_{reservoir}} \quad (3.15)$$

r_e est un rayon équivalent qui dépend de la conductivité et de la génération de chaleur. En effet, les 2 ont lieu dans le domaine de l'hydrure. Pour simplifier cela on suppose que le flux est généré au centre qu'il passe par la paroi interne et se propage dans un espace annulaire de rayon interne r_e et de conductivité k_e laquelle conditionne l'épaisseur de l'espace de conduction ($R_{ext} - R_e$). Ainsi si $k_e \approx 1W/mK$ alors $Re \approx 2/3R_{ext}$ or si k_e est de l'ordre de $5 - 7W/mK$ alors $Re \approx 4/9R_{ext}$.

Ainsi :

$$U = 393W/m^2.K$$

3.3 Partie 2 : Discrétisation spatiale

Dans le cas où l'évolution spatiale doit être prise en compte, un schéma de discrétisation est adopté.

3.3.1 Schéma de discrétisation

On pose $t = p \cdot \Delta t$ et $x = m \cdot \Delta x$. Reprenons l'équation 3.3.1 en supprimant le terme de convection :

$$(\rho c_p)_e \frac{\partial T}{\partial t} = k_e \Delta T + S_{th}$$

avec $S_{th} = \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \left(\frac{dm_s}{dt} \right)$

Essayons d'abord de discrétiser sans adopter aucun schéma :

$$\frac{k}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \rightarrow k \frac{T^{m+1} - 2T^m + T^{m-1}}{\Delta r^2} + \frac{1}{r} \frac{T^{m+1} - T^{m-1}}{2\Delta r} \quad (3.16)$$

Avec la discrétisation temporelle ; $(\rho C_p) \frac{T^p - T^{p-1}}{\Delta t}$ et Fo :

$$T_{p+1}^m = Fo \left[\left(1 + \frac{\Delta r}{2r} \right) T^{m+1} - 2T^m + \left(1 - \frac{\Delta r}{2r} \right) T^{m-1} \right] + T_p^m \quad (3.17)$$

Les conditions aux limites vont imposer l'utilisation de points fictifs :

Ainsi si on considère le point $m = 0$ on peut avoir

$$-k \frac{T^1 - T^{-1}}{\Delta r} = q = \begin{cases} = 0 & \text{Symétrie} \\ = h(T_f - T) & \text{Convection} \end{cases} \quad (3.18)$$

Maintenant reprenant les termes de conduction; on choisit le schéma explicite $\beta = 0$ et avec comme condition de convergence $\Delta t < \frac{\rho c_p \Delta x^2}{2k}$ ce qui ne pose pas à priori de problème comme le pas de temps est dans notre cas généralement petit. Donc tous les termes de conduction sont écrits en fonction du pas précédent :

$$T_{p+1}^m = Fo \left[\left(1 + \frac{\Delta r}{2r}\right) T_p^{m+1} - 2T_p^m + \left(1 - \frac{\Delta r}{2r}\right) T_p^{m-1} \right] + T_p^m \quad (3.19)$$

et

$$T_{p+1}^0 = Fo \left[\left(1 + \frac{\Delta r}{2r}\right) T_p^1 \pm \left(1 - \frac{\Delta r}{2r}\right) T_p^1 - 2T_p^0 + \left(1 - \frac{1}{2\Delta r}\right) T_p^{-1} \right] + T_p^0 \quad (3.20)$$

devient :

$$T_{p+1}^0 = Fo \left[\left(1 - \frac{\Delta r}{2r}\right) \frac{q\Delta r}{k} - 2T_p^0 + 2T_p^1 \right] + T_p^0 \quad (3.21)$$

De même :

$$T_{p+1}^M = Fo \left[\left(1 + \frac{\Delta r}{2r}\right) \frac{q\Delta r}{k} - 2T_p^M + 2T_p^{M-1} \right] + T_p^M \quad (3.22)$$

Bien sur à chaque terme de droite on ajoute :

$$\frac{\Delta t \cdot S_{th}}{\rho \cdot c_p} = \frac{-\Delta t \quad \alpha \Delta H \frac{dm_s}{dt}}{\rho \cdot c_p \quad M_{H2}} \quad (3.23)$$

Remarque D'abord la discrétisation selon r n'a été appliquée qu'à l'équation d'énergie. Toutefois de meilleurs résultats sont obtenus si de la même manière une discrétisation spatiale est aussi réalisée pour l'équation d'équilibre et l'équation de masse.

3.3.2 Algorithme

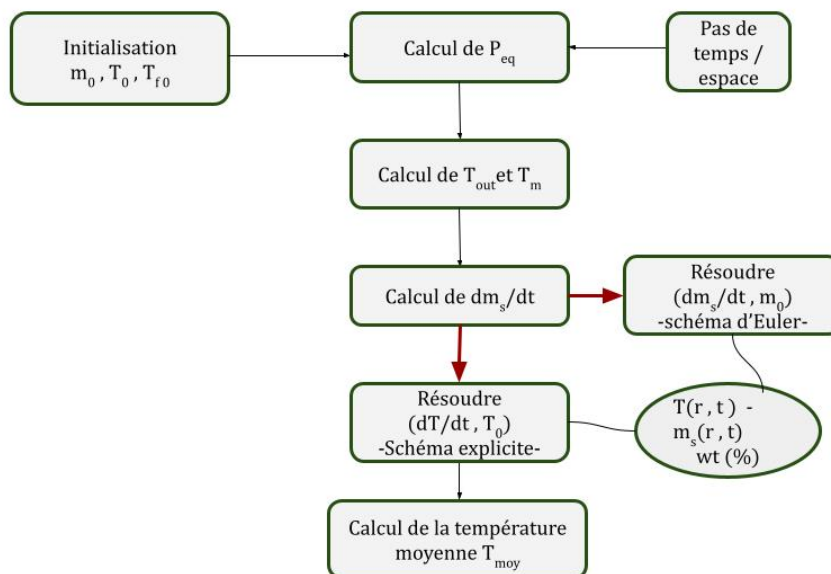


FIGURE 3.4 – Algorithme de résolution du modèle analytique 1D

3.4 Validation

Les modèles ont été validés contre les résultats numériques de la simulation de Singh[38] sans copeaux de cuivre elle même basée sur l'expérience réalisée [39]. Le volume de longueur 146 mm et de diamètre 64 mm est occupé par 13 ailettes de diamètre 61mm et d'épaisseur 0.5mm, par un échangeur interne constitué de 2 tubes en U de diamètre 6.4mm et par la poudre de LaNi_5 . Ainsi le volume des ailettes est $V_{ailettes} = 1.89 \cdot 10^{-5} m^3$ et $V_t = 4.28 \cdot 10^{-4} m^3$. Le refroidissement est assuré par ces échangeurs. La masse de poudre d'alliage déposée est 1kg.

Les surfaces d'échange sont celles des 2 tubes de diamètre 6.4mm et de longueur totale (en supposant un U en demi-cercle) de 346.3mm. Ainsi $A_f = 0.01386 m^2$.

Les données relatives aux matériaux et à la géométrie sont directement rapportées sur les tableaux. Les conditions de l'expérience en absorption à pression constante sont $P_a = 15 \text{ bar}$, $T_{f0} = 298K$ et $\dot{m}_f = 30g/s$.

Les codes 1D et 0D présentés en annexe appellent tous les 2 le fichier "**constantessv.m**" qui contient l'ensemble des constantes et des calculs préliminaires. Dans le modèle OD la fonction "**ode45**" résout par un schéma de runge-kutta de 4e/5e ordre les équations différentielles présentes dans la fonction "**odefun**".

2 indices sont utilisés : l'indice **ind** permet de basculer sur une approche polynomiale de l'équilibre : dans notre cas on utilise les coefficients de pente et d'hystérésis. L'indice k permet la convergence de l'équation de l'énergie.

Pour le modèle 0D on obtient :

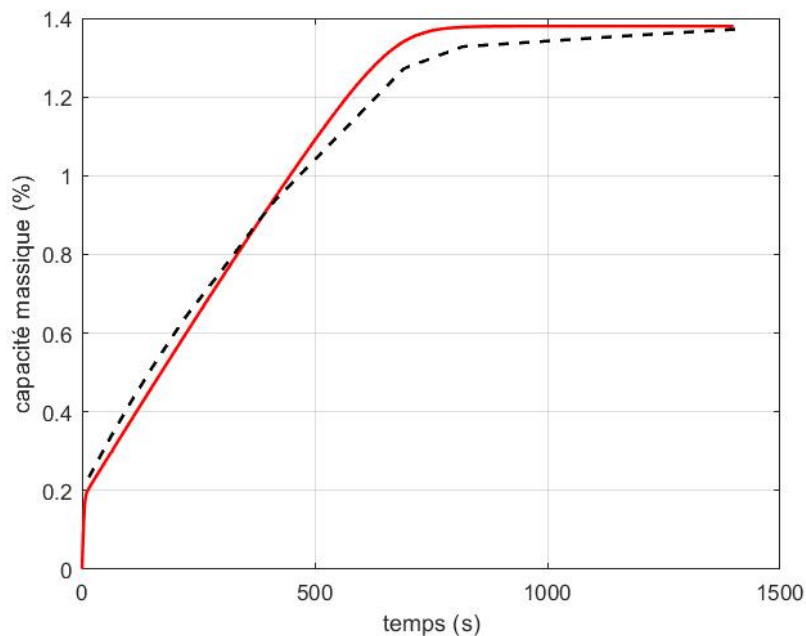


FIGURE 3.5 – Validation du profil de la capacité massique (Modèle 0D)

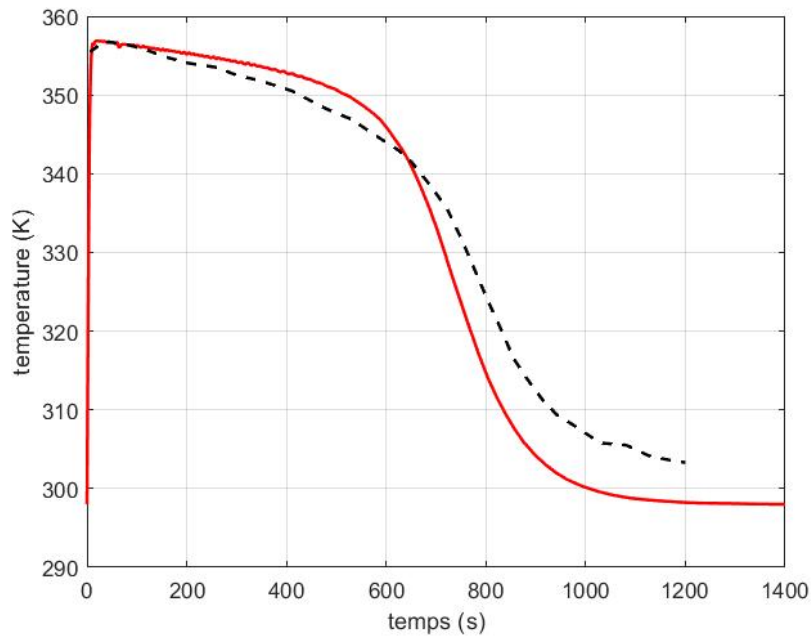


FIGURE 3.6 – Validation du profil de température (Modèle 0D)

Le code 1D utilise une longueur thermique $l_{th} = 19mm$ et $h = 7384W/m^2.K$, un pas de temps de 0.05 et une précision de 0.35.

La validation se fait en absorption bien que le code peut aussi être appliqué en désorption (tout dépend la valeur de P). On valide la valeur de T ou T_{moy} et de wt (%) défini comme :

$$wt = \frac{m_s}{m_{tot}} \cdot \alpha \cdot 100 \quad \text{avec} \quad m_{tot} = m_{ss} + m_{ss} \cdot (wt_{max} - wt_0)/100$$

Pour le modèle 1D on obtient :

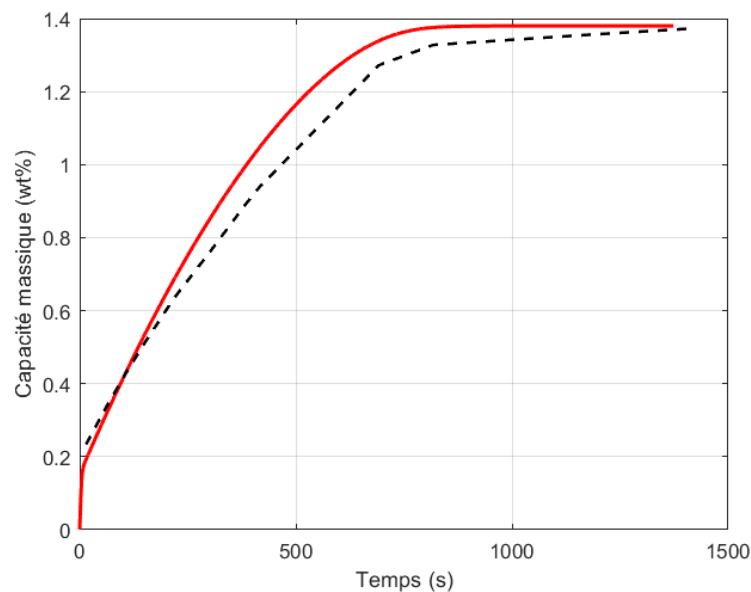


FIGURE 3.7 – Validation du profil de la capacité massique (Modèle 1D)

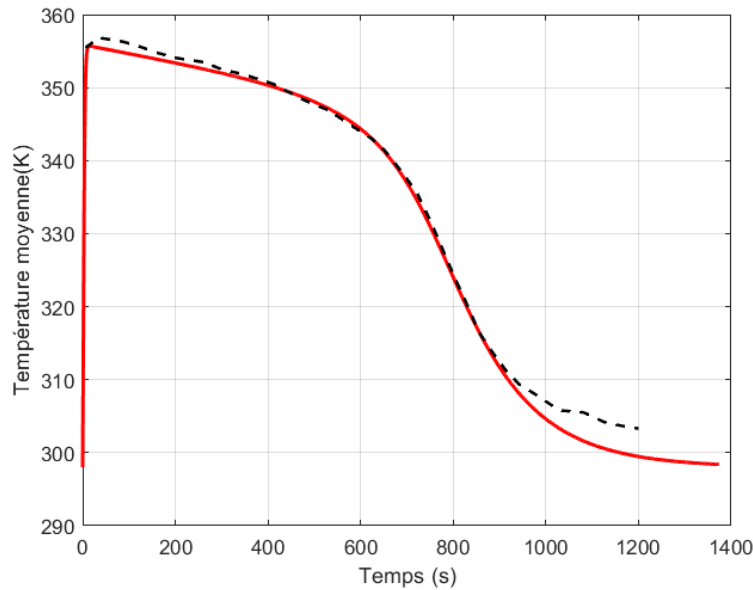


FIGURE 3.8 – Validation du profil de température moyenne (Modèle 1D)

Enfin la comparaison des 2 modèles à la littérature donne :

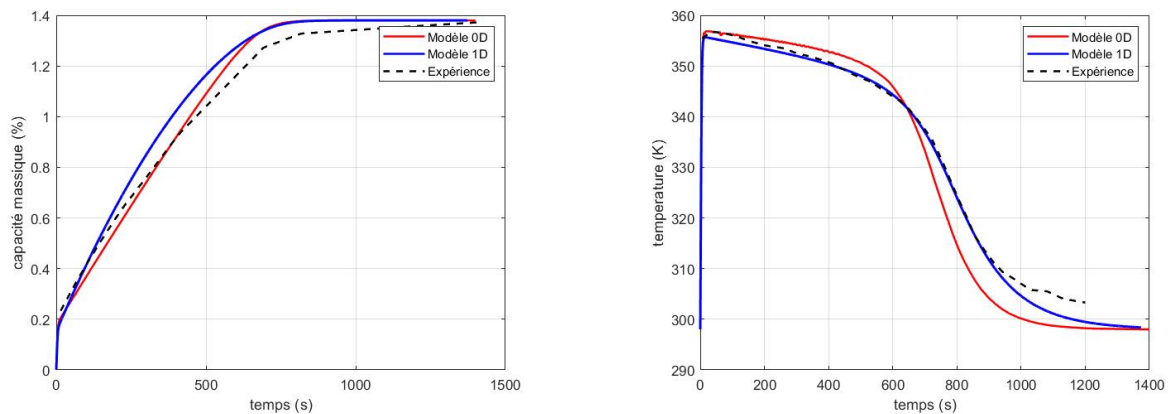


FIGURE 3.9 – Comparaison des modèles

3.5 État de l'art II

Dans la simulation de [40], une étude paramétrique a montré l'importance de la conductivité thermique et de l'enthalpie de formation sur la précision des résultats plus que tout autre paramètre. L'effet de l'écoulement est bien assimilé au critère appliqué sur un nombre adimensionnel N . Enfin la prise en compte du flux radiatif dans un réservoir de magnésium influe sur les résultats. Ce que confirme Askri [23]. La constante déterminante est principalement le coefficient d'absorption. Aucun critère n'est a priori donné pour faire le choix de considérer le terme radiatif. Toutefois pour les hydrures à haute température le coefficient global d'échange peut être modifié à cet effet.

Dans son travail, Botzung [37] a montré que de considérer l'alliage métallique comme un milieu solide non poreux est une hypothèse valable considérant la géométrie plane du réservoir. L'application de cette hypothèse est tributaire de 2 aspects : l'influence de la résistance à l'écoulement due aux frottements

visqueux et l'influence thermique de l'écoulement sur le profil de température et la vitesse de réaction. La première a été démontrée négligeable devant les pressions d'équilibre et du gaz, la seconde devant la conduction thermique (limitante). En définitif le modèle est constitué seulement de l'équation de l'énergie à laquelle s'ajoute le comportement de l'hydrure. $v_{H_2} = 0$

Dans un autre travail Askri et Al, [41] montrent qu'avec un rapport de forme (H/R) inférieur à l'unité, et une concentration initiale $5.4 < (H/M)_0 < 6$ le temps de désorption varie considérablement. D'un autre côté leur étude paramétrique a fait ressortir l'importance de 3 données clés : la température du fluide caloporteur, son débit et la pression à l'entrée.

Une première partie du travail de Askri [42] a été d'étudier l'influence de la paroi sur les résultats (évolution de la réaction et de la température). Ils ont montré que l'effet de la paroi peut être ajouté par sa résistance et que d'utiliser un matériau plus conducteur n'a pas d'impact significatif sur le temps de chargement. On en déduit que la résistance de la paroi et donc l'épaisseur n'est pas un paramètre déterminant quand évalué en comparaison à la conductivité thermique de la poudre. La seconde partie de son travail a permis de comparer plusieurs configurations d'échangeurs. Les résultats ont été en faveur d'un échangeur concentrique à ailettes transversales d'un diamètre d'autant plus grand que la réaction sera rapide. Entre l'utilisation d'ailettes transversales ou longitudinales aucune différence significative n'est retenue [43]

Larpruenrudee et Al. [44] ont étudié numériquement 4 configurations de réservoirs. Bien que les principales différences relèvent de la répartition du matériau à changement de phase utilisé nous retiendrons ici que 2 échangeurs semi-cylindriques en spirale à tube de retour réduisent le temps de chargement de moitié comparativement à un échangeur hélicoïdal.

3.6 Partie 3 : Simulation CFD

3.6.1 Introduction

La modélisation analytique donne une indication sur l'évolution des paramètres en fonction des conditions initiales imposées et des coefficients de transfert estimés. Pour permettre une appréhension plus précise du problème ie, l'effet de l'espace mort et de l'écoulement du fluide caloporteur sur la réaction et la température surtout, de même que pour effectuer une modélisation 2D on se tourne vers le numérique. Des équations supplémentaires seront résolues pour englober différents cas de figure et permettre une conception plus pratique (pertes de pression dues à l'écoulement et variation de température de l'hydrogène et du fluide) et l'évolution axiale ne sera pas négligée. Ainsi 3 domaines seront pris en compte ; l'équation de conservation de l'énergie y est résolue dans les 3. En plus, les équations de masse et de Darcy sont ajoutées dans la détermination des paramètres du milieu poreux. Et le comportement d'équilibre et dynamique de la réaction est couplé par une sub-routine écrite en langage C. Enfin le but de ce travail est de pouvoir valider les résultats de l'expérience et s'offrir un autre moyen d'analyse des performances du réservoir. Les hypothèses établies dans notre cas sont :

- L'hydrogène dans le milieu poreux a un écoulement laminaire et une vitesse constante
- Le domaine de la coque du réservoir n'est pas considéré mais il est représenté par les résistances thermique de contact et de conduction ajoutées.
- Le transfert par rayonnement est négligé aussi dans cette modélisation.

3.6.2 Modèle

Domaine I : Alliage métallique L'équation de conservation de la masse et de Darcy s'écrit :

$$\epsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + u_r \frac{\partial \rho_g}{\partial r} + u_z \frac{\partial \rho_g}{\partial z} = \rho_{ss}(1 - \epsilon) \omega t_{max} \frac{dX}{dt}$$

$$\frac{\partial P_g}{\partial r} = \frac{-\mu}{k} u_r \quad ; \quad \frac{\partial P_g}{\partial z} = \frac{-\mu}{k} u_z \quad \text{et} \quad P_g = \rho_g RT$$

Définir le domaine comme un milieu poreux, où l'écoulement du fluide parfait est laminaire permet de considérer ces équations avec comme paramètres non nuls à entrer :

1. les constantes résistance visqueuse $C_1 = \frac{-\mu}{k}$ et porosité ϵ similaires dans les 2 directions
2. le terme source $S_m = \rho_{ss}(1 - \epsilon) \omega t_{max} \frac{dX}{dt}$

Voir l'interface (3.10)

FIGURE 3.10 – Interface milieu poreux - Définition de C_1 et ϵ -

L'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\rho c_{pe} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_{pe} \left(u_r \frac{\partial T}{\partial r} + u_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k_e \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \rho_{ss}(1 - \epsilon) \omega t_{max} \frac{dX}{dt} \frac{\Delta H}{M_{H2}}$$

L'initialisation de la température et de la pression :

$$P_g(r, z, 0) = P_i \quad T(r, z, 0) = T_i$$

Sub-routine (User defined function) Elle est composée de 5 étapes, les 4 dernières étapes constituent des scripts qui sont introduits dans Fluent soit comme une fonction d'initialisation (à $t = 0$), une fonction de calcul à chaque pas de temps ou encore un terme source relié à un domaine :

- Définir les constantes
- Initialiser la valeur de x
- Calculer dans chaque cellule la pression d'équilibre et la vitesse de réaction $\frac{dX}{dt}$ selon la température et la pression.
- Faire varier la valeur de $\frac{dX}{dt}$
- Calculer les termes sources S_m et S_{th}

Domaine II et III : Fluide caloporteur / Volume mort Les 2 domaines sont définis comme fluide et les mêmes équations y sont résolues :

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v} \phi) = \text{div}(\Gamma \text{grad}\phi) + S_\phi$$

Avec :

	ϕ	Γ	S_ϕ
Continuité	1	0	0
Quantité de Mvt	\vec{V}	μ	$-\vec{\nabla} p + \rho \vec{g}$
Energie	$C_p T$	k/C_p	Φ

3.6.3 Méthode CFD

Tout d'abord, jointe est l'interface du solveur : basé sur la pression, transitoire et axisymétrique. La méthode

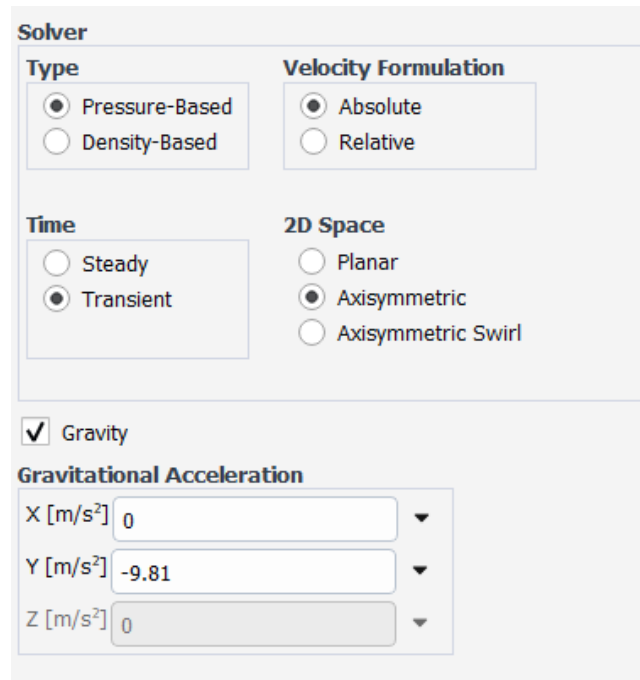


FIGURE 3.11 – Interface du solveur

dite découplée de résolution des équations de quantité de mouvement et de continuité par Fluent repose

sur un schéma implicite basé sur les volumes finis où un algorithme de couplage pression-vitesse est ajouté pour induire d'un côté une sous-relaxation des équations par l'utilisation du solveur basé sur la pression "pressure-based solver" et l'utilisation d'un algorithme d'essai-erreur où, pour le dire en quelques mots la pression qui satisfait à l'équation de quantité de mouvement est corrigée pour induire un champ de vitesse qui satisfait à son tour à l'équation de continuité.

Il existe plusieurs algorithmes, dans un cas instationnaire il est recommandé [45] d'utiliser l'algorithme PISO avec une discrétisation temporelle non pas de premier ordre mais de second ordre.

Cet algorithme se base sur SIMPLE mais effectue des corrections supplémentaires, pour accélérer les calculs ie, donner une meilleure estimation de la vitesse.

Ensuite le schéma suivant est adopté :

$$\frac{3\varphi^{n+1} - 4\varphi^n + \varphi^{n-1}}{2\Delta t} = F(\varphi),$$

Enfin il est recommandé aussi de changer les facteurs de sous-relaxation comme tel : Les facteurs de

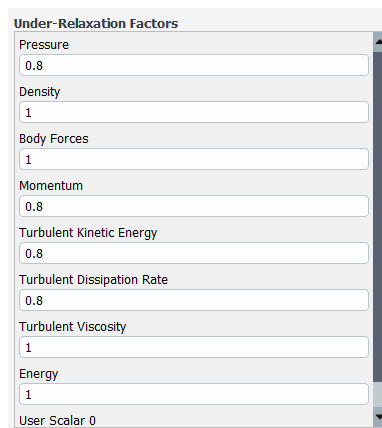


FIGURE 3.12 – Facteurs de sous-relaxation

pression et de moment sont choisis supérieurs que ceux par défaut pour assurer une convergence plus rapide.

En résumé la démarche suivie est regroupée dans les étapes suivantes :

3.6.4 Calculs préliminaires

Géométrie et Maillage :

Le réservoir axisymétrique est simulé en 2D sur Gambit puis importé avec le maillage en format **.neu.msh**. Le maillage est réalisé avec 35750 mailles rectangulaires (maillage structuré) et une couche limite à la paroi adjacente à l'écoulement du fluide de refroidissement

3.6.5 Validation

Les résultats sont validés contre ceux de Muthukumar [46]. On a représenté, en absorption, l'alliage qui occupe un espace annulaire entre celui traversé par l'hydrogène séparé par un filtre poral et celui du fluide frigoprotecteur (eau).

C'est une géométrie axisymétrique de longueur 450mm et de rayons interne 6mm, externe 13.5mm et extérieure de l'enveloppe de refroidissement 17.5mm. Les paramètres de simulation sont présentés dans le

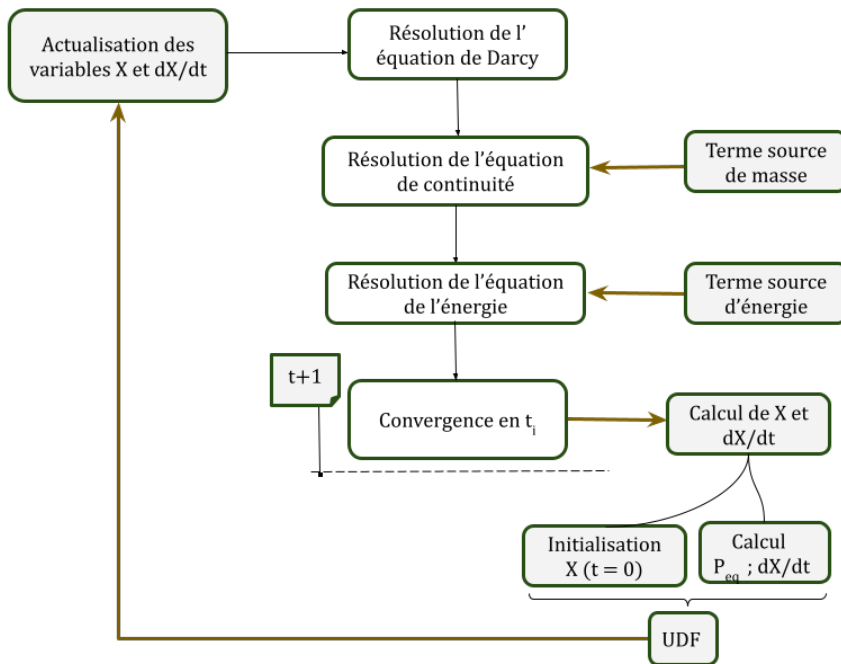


FIGURE 3.13 – Algorithme de l’approche numérique par Fluent

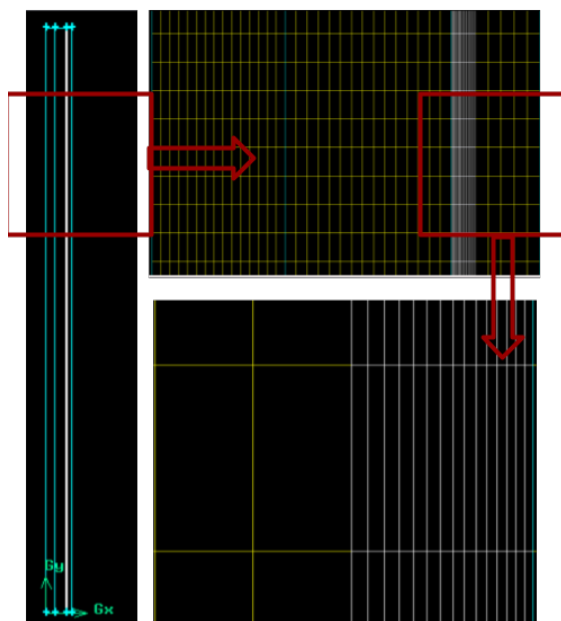


FIGURE 3.14 – Géométrie et maillage



FIGURE 3.15 – Types de conditions aux limites introduits sur Gambit

tableau suivant : ils regroupent les données introduites dans l’UDF et les paramètres de l’alliage défini dans la section matériau.

Les conditions aux limites sont :

TABLE 3.5 – Propriétés du matériau de validation numérique

Propriétés du $MmNi_{4.6}Al_{0.4}$	Ajouté à l'UDF
Masse volumique (kg/m ³)	8400
Enthalpie/Entropie de formation (J/mol(/.K))	$\Delta h = -28000$ et $\Delta s = 107.2$
Constantes de la réaction	$C_a = 75$ $E_a = 21170$ $R_u = 8.314$
Facteur de pente	0.36
Porosité	0.5
Capacité maximale (wt%)	1.4
Capacité initiale (wt%)	0.04
	Ajouté à la section Matériau
Conductivité (W/mK)	1.6
Chaleur spécifique (J/kgK)	419

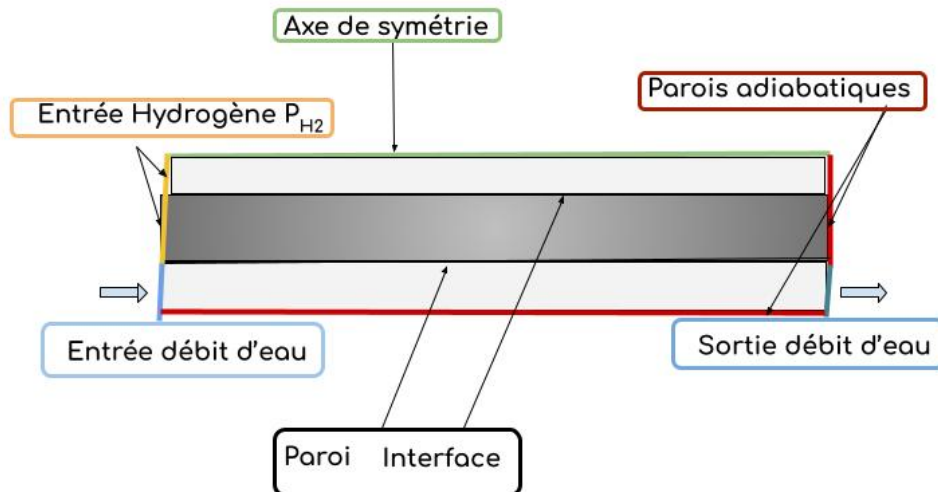


FIGURE 3.16 – Conditions aux limites

A vrai dire, une étude complète nécessite l'évaluation des indépendances spatiale et temporelle. Mais nous nous contenterons, par manque de temps de valider l'allure de la température et par présenter les courbes d'évolution de la pression et de la fraction réagie.

Remarque : Comme ce modèle est mal validé nous présenterons ici quelques résultats obtenus. De même les contours de température dans les premières minutes de l'absorption $t \approx 600s$

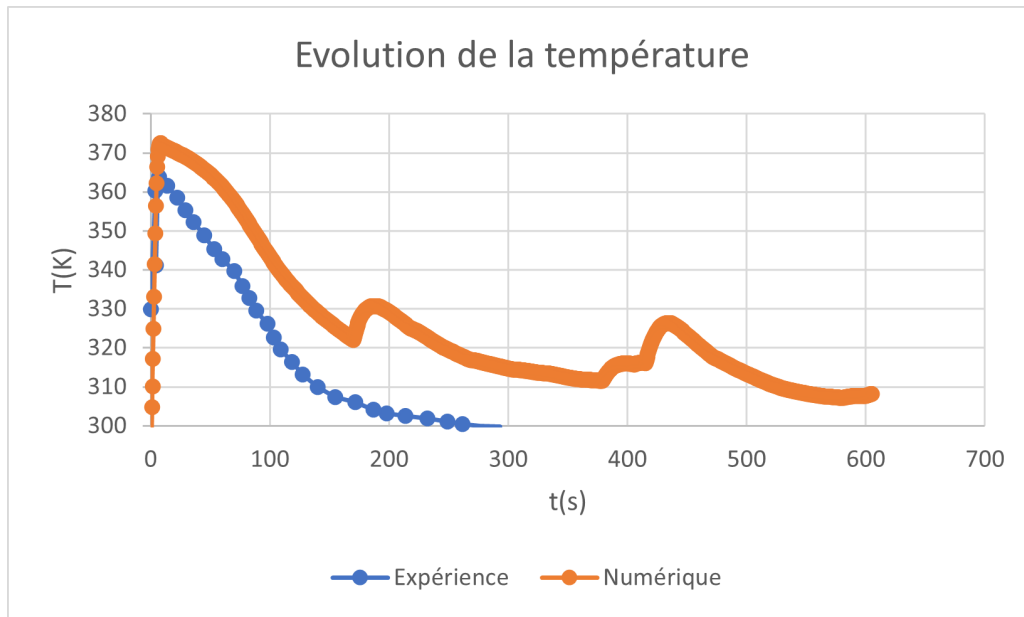
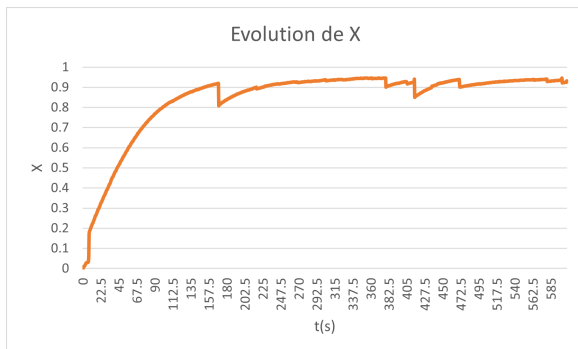
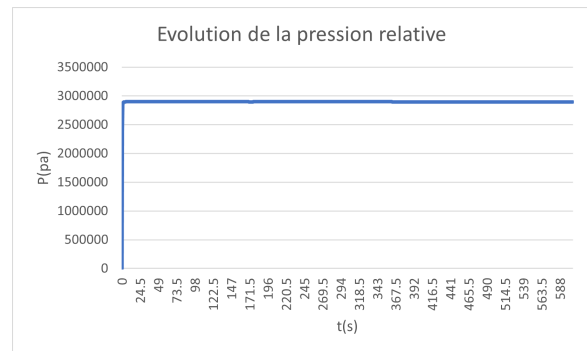


FIGURE 3.17 – Validation du modèle numérique



(a) Fraction réagie | taux d'hydruration X en fonction du temps



(b) Pression d'hydrogène P en fonction du temps

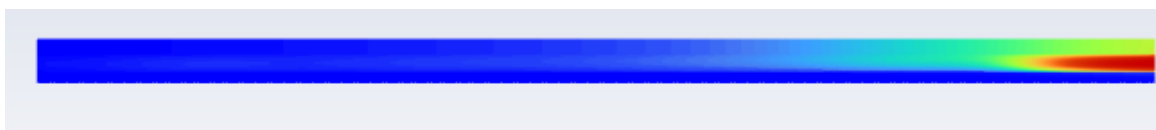


FIGURE 3.19 – Contours de température à $t = 605$ s

Chapitre 4

Résultats et Discussion

4.1 Discussion

L'évolution Arrêtons nous un peu sur l'évolution temporelle de la masse d'hydrogène absorbée qui est par la même celle de wt%. On peut d'ores et déjà distinguer 3 phases :

D'abord une augmentation rapide de la masse d'hydrure en début d'absorption où le terme le plus influant $g(X)$ est grand. S'en suivra une augmentation lente très dépendante de la température car l'écart entre les pressions d'hydrogène et d'équilibre devient plus petit et enfin quand tout l'hydrogène a presque réagi ($1-X$) est à son minimum et la masse absorbée est maximale et constante.

En parallèle la température suit 3 phases elle aussi : d'abord elle augmente de façon très importante dans les premières secondes qui suivent la réaction. Lorsqu'elle atteint son maximum (température d'équilibre), le taux de réaction est plus faible et la baisse de température est conditionnée par le flux de chaleur qui est évacué à partir du réservoir : la chaleur est créée et évacuée simultanément. Enfin en fin de réaction l'équilibre thermique est atteint et la température est égale à la température de refroidissement.

Les modèles Si on compare les courbes de température moyenne des modèles et de l'expérience on remarque que :

- Le modèle 1D permet une meilleure prédiction de la température avec une erreur maximale 1.32% contre 2.8% pour le modèle 0D : ce qui prouve que dans notre cas la température n'est pas uniforme.
- L'erreur la plus grande apparaît en fin de réaction c'est à dire que les modèles ont tendance à tendre vers T_{f0} plus rapidement que l'expérience.

Les courbes de capacité massique wt(%), quant à elles, montrent que :

- Le modèle 0D approche mieux les résultats avec une erreur maximale de 3.9% contre 11.8% pour le modèle 1D. La raison peut se trouver dans le schéma de discrétisation. La fonction "ode45" utilise un schéma de Runge-Kutta d'ordre 4 ou 5 où l'erreur est de l'ordre de Δt^4 or le schéma qu'on a utilisé pour la discrétisation du modèle 1D est celui d'Euler de l'ordre de Δt
- La validation n'est pas exacte ce qui peut être dû aux coefficients de l'équation de Van't Hoff.

Quant au modèle 2D l'allure des courbes est satisfaisante. Or lors de la validation de la température on remarque que :

- La courbe obtenue n'est pas lisse : ce qui peut être dû au pas de temps (0.5s) trop élevé (une valeur typique est de 0.05 ou 0.1 s) et par la même au pas d'espace.
- L'erreur est importante ; elle peut aller jusqu'à $20^\circ C \rightarrow 6.6\%$). La raison peut se trouver dans le calcul de X dans l'UDF par un schéma d'Euler.

4.2 Étude d'influence

Pour déterminer les paramètres décisifs qui conditionnent la capacité de stockage du réservoir, l'évolution et la maximale en absorption de wt% prenons un cas de référence. Soit un réservoir de 1kg de LaNi₅. L'expansion volumique étant de 22% un volume mort égal à ses 2/3 est laissé ce qui fait que $m = 0.85$.

La porosité initiale est prise à 0.55 pour réduire le phénomène de décrépitation. Les conditions initiales de masse d'hydrogène et de température sont elles à 0.4g et $25^\circ C$.

Nous avons vu que la vitesse de réaction dépend grandement de la différence entre la pression d'entrée et la pression d'équilibre.

Cet écart sera conditionné par des paramètres d'entrée notamment la pression, la température de refroidissement et le coefficient de film (débit de refroidissement) tant aussi et surtout par le dimensionnement du réservoir ie, longueur thermique, et de l'échangeur.

La figure ci-contre montre l'évolution de la fraction absorbée et de la température. Les courbes sont comparées 2 par 2 et les meilleures performances sont retenues. Ainsi on a $P = 10 - 5bar$, $T_{fin} = 298 - 273K$ et $h = 5000 - 8000W/m^2.K$.

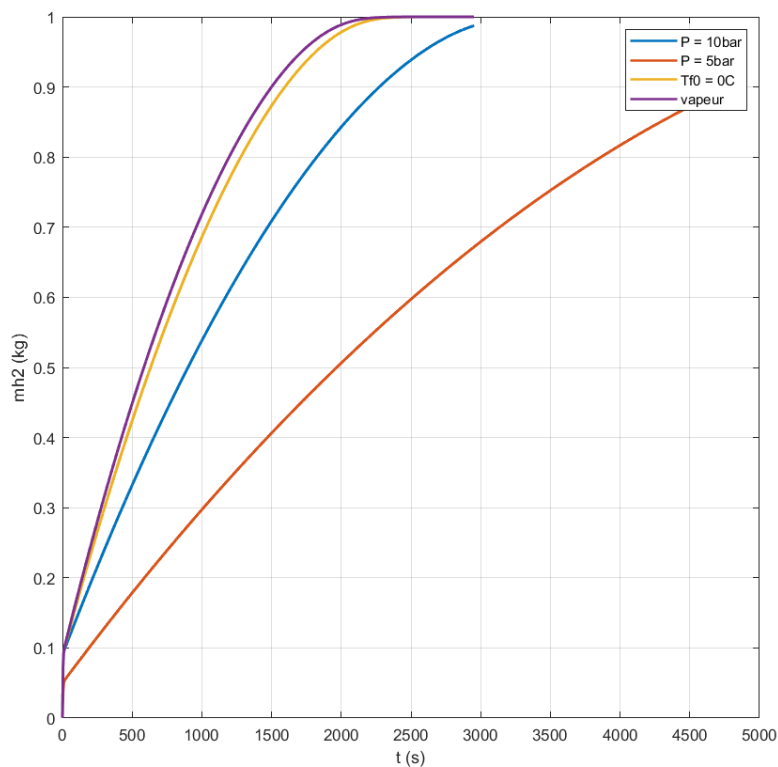


FIGURE 4.1 – Étude d'influence - évolution de la fraction réagie -

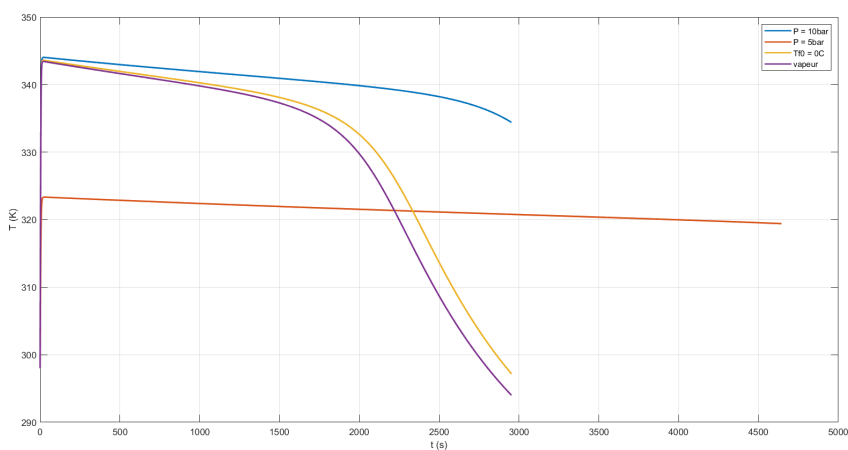


FIGURE 4.2 – Étude d'influence - évolution de la température -

On déduit que la pression d'hydrogène a la plus grande influence (Courbes rouge et bleue) → nous retiendrons $P_{H_2} = 10bar$. L'effet de la température de refroidissement est aussi non négligeable. Enfin

l'utilisation de la vapeur d'eau avec un coefficient $h = 8000W/m^2K$ ne provoque pas un changement important si comparée à celle de l'eau liquide avec un coefficient de $h = 5000W/m^2K$ à $T_{fin} = 0^\circ C$

Aussi plusieurs longueurs thermiques sont considérées $l_{th} = 10 - 30 - 50 - 70mm$. Les évolutions sont présentées dans la figure ci-après :

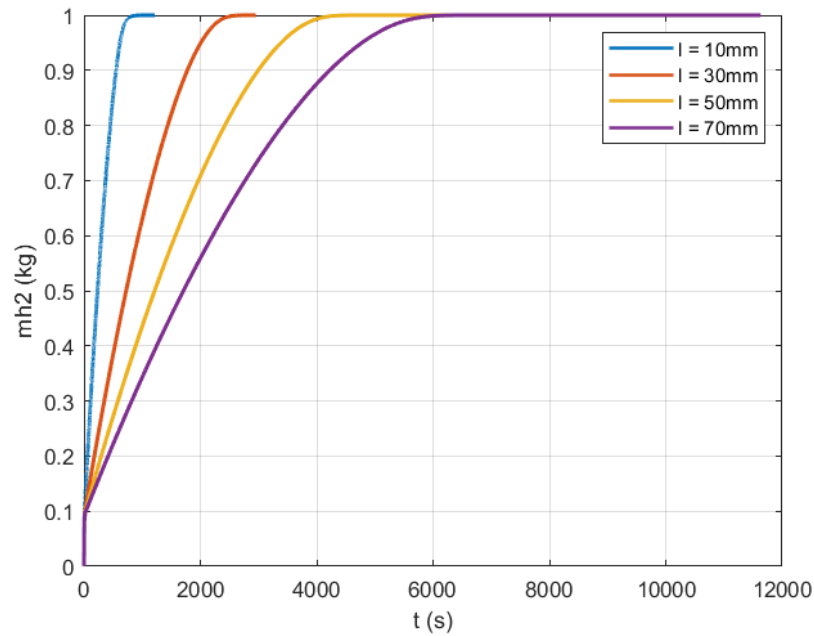


FIGURE 4.3 – Optimisation de la longueur - évolution de la fraction réagie -

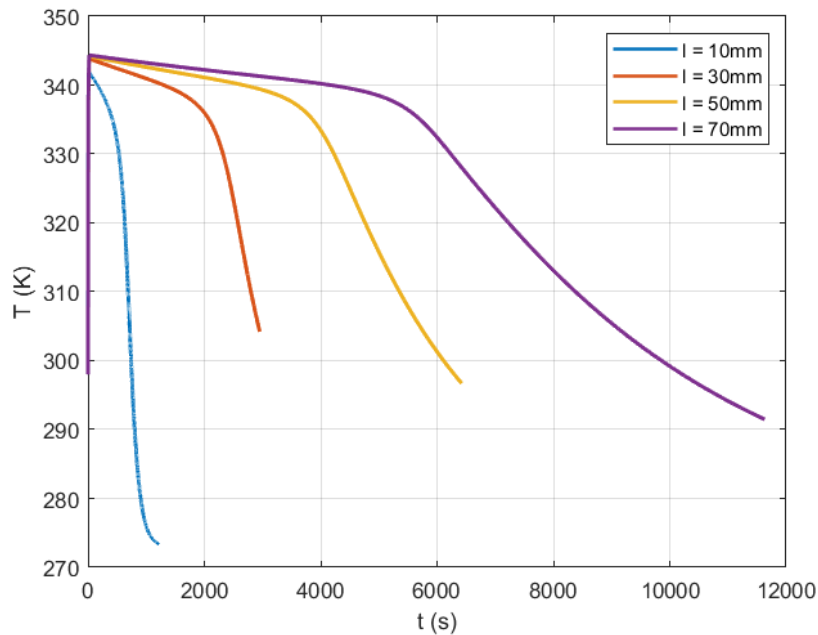


FIGURE 4.4 – Optimisation de la longueur - évolution de la température -

97% de l'hydrogène réagit en respectivement environ 663 - 2195 - 3631 - 5186 s pour les longueurs citées plus haut.

4.3 Application

L'électrolyseur alcalin LBEX-5K débite un maximum de 1000 normo-litres par heure à 8bar pendant 10h. 1kg tenant un volume de 11.126 Nm^3 10000Nl équivaut à 898g d'hydrogène. La pile PEM H1000 d'un 1KW utilise quant à elle 13L/min ou 0.936g/min à 0.55 bar et à un rendement de 40% on confirme le débit massique par la formule :

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{W_{el}}{\eta} \frac{1}{PCS} = 17 \text{ mg/s} = 1.05 \text{ g/min}$$

Et ce pendant les 14h d'absence de soleil soit au total 840g ou 11666Nl.

Enfin rappelons que la porosité et l'espace vide sont choisis en considération de la tenue mécanique selon la décrépitation et l'expansion respectivement ainsi on obtient :

TABLE 4.1 – Masse et volume requis pour chaque matériau

Matériau	ZrMn ₂	Mg ₂ Ni	Hydralloy C5	LaNi ₅	TiFe _{0.9} Mn _{0.1}
wtmax	0.009	0.033	0.013	0.012	0.015
Masse volumique (kg/m³)	7400	3200	5800	8200	7800
Volume MH (m³)(10⁻³)	13.483	8.504	11.91	9.126	7.675
Porosité	0.5	0.55	0.5	0.55	0.5
Expansion (%)	19.35	25.93	25	22.48	18
Volume total (m³)(10⁻³)	15.48	10.281	14.292	10.735	8.722
Masse maximale (kg)	99.77	27.21	69.07	74.83	59.86

Masse H₂ 898 g

Les installations présentes dans la littérature montrent qu'en absorption le mode de chargement préconisé est celui en pression constante et en désorption le mode de vidange préconisé est celui en débit constant. L'électrolyseur vient alimenter directement le réservoir, on n'interpose pas de compresseur ce qui fait que l'absorption va se faire à $P_{abs} = 8\text{bar}$.

La pression initiale de désorption est prise égale à $P_{des} = 0.55\text{bar}$ et le débit d'alimentation 13L/min.

4.3.1 Choix du matériau

Si on se place dans l'hypothèse qu'aucun apport extérieur de chaleur n'est disponible et comme la pile fonctionne à une température d'environ 65 °C un couplage thermique avec le réservoir en désorption ne peut se faire que si on a à maximum cette température une adaptation directe en pression; autrement dit que si la pression d'équilibre à $T < 65 \text{ °C}$ est entre la pression d'hydrogène fournie par l'électrolyseur (8bar) et la pression de la pile (0.55bar).

Les 2 matériaux présélectionnés qui répondent bien à ces critères sont le $LaNi_5$ et le $TiFe_{0.85}Mn_{0.15}$. On rappelle que d'autres matériaux peuvent être mieux adaptés dans d'autres conditions d'utilisation. Comme le $TiFe_{0.85}Mn_{0.15}$ offre une capacité de stockage plus grande notre choix se portera sur ce matériau. Or comme dans la littérature les données concernant ce matériau n'existent pas on a dû utiliser celles relatives au $TiFe_{0.9}Mn_{0.1}$.

4.3.2 Choix de la configuration

On simule l'absorption à $P = 8\text{bar}$ et $T_{f0} = 5^\circ\text{C}$. Une quantité de 60 kg de la poudre de $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ est déposée dans un cylindre en alliage d'aluminium 2014 T6. L'entrée d'hydrogène est axiale et une distance de 1mm de chaque côté est laissée entre la paroi du réservoir et le filtre poral qui contiendra la poudre. Un volume mort correspondant aux 2/3 de l'expansion volumique de la poudre de 18% est laissé. Comme aucun phénomène de décrépitation n'a été reporté pour ce matériau donc $\epsilon = 0.5$.

La conductivité thermique effective sans amélioration est de $k_{eff} = 0.8357\text{W/m.K}$. La longueur thermique qui est dans notre cas le rayon interne (entre le centre du réservoir et la paroi de l'échangeur) est prise 50mm. Cette valeur est considérée comme un compromis entre la conduction et la diffusion du gaz. A cette valeur la réaction dure $20328\text{s} \approx 5.64\text{h}$ selon une réaction par front d'hydruration et l'assertion de pression constante est valable. En effet on a que :

$$\Delta p = \frac{Q\mu_{H_2}l_g}{K_{MH}A_c}$$

Les 2 paramètres l_g et A_c peuvent être reliés par le biais du rapport de forme défini comme $AR = \frac{D}{H}$
Sachant donc que :

$$V_{MH} = l_g \cdot A_c = H \frac{\pi D^2}{4} = \frac{\pi D^3}{4 \cdot AR}$$

On écrira que :

$$\Delta p_{max} = \frac{Q_{max}\mu_{H_2}}{K_{MH}} \times \frac{(4V_{MH} \cdot AR)^{2/3}}{V_{MH} \cdot AR^2}$$

Connaissant la taille de grain de la poudre vierge qui est approximativement de $d_p = 50\mu\text{m}$, et en utilisant l'équation de kozeny-carman on obtient que :

$$\Delta p_{max} = 14263\text{pa}$$

Ce qui donne :

$$\frac{\Delta p_{max}}{\Delta P} = 0.14 \ll 1$$

Remarque :

On a que : $\Delta P = P_{H_2} - P_{eq}$. Dans de bonnes conditions d'échange de chaleur, cette différence reste inférieure à 1bar. Toutefois, il se peut, par exemple dans le cas du convection naturelle, que $\Delta P \approx 0.2\text{bar}$ auquel cas une autre démarche est requise.

L'eau est choisie comme fluide de refroidissement pour son caractère "propre" et sa chaleur spécifique importante.

Le débit d'eau, quant à lui, est maximisé : il est calculé dans les conditions extrêmes et idéales que nous allons décrire tout de suite.

D'abord on minimise la différence de température entre l'entrée et la sortie $\Delta T = \Delta T_{min} = 1\text{K}$ On a que :

$$\dot{m}_f > \frac{\Delta H}{M_{H_2} C_{p_f}} \frac{\dot{m}_{H_2}}{1(K)}$$

Ensuite on suppose un débit constant calculé à partir du temps théorique de la réaction.

Ainsi on a :

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{0.898}{\tau}$$

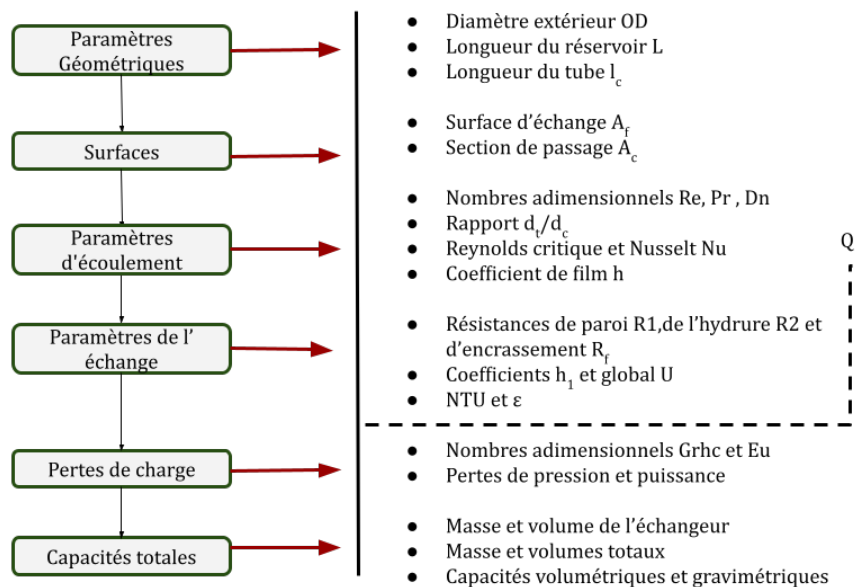


FIGURE 4.5 – Dimensionnement d'un échangeur serpentin

Qui permettra de calculer le débit que nous allons utiliser. Toutefois, cette valeur doit être en accord avec les exigences de dimensionnement d'un échangeur $m_f = \rho_f A_c v$ au même titre que le respect de l'échange thermique à travers A_s .

4.3.3 Choix de l'échangeur

On choisit un échangeur serpentin pour son caractère compact et sa grande surface d'échange. Les paramètres à fixer se résumeront à 2 : le nombre d'hélice N et le diamètre du tube d_t .

D'abord d_t doit d'un coté être normalisé d'un autre permettre de respecter les limites de vitesse. Les serpentins en acier inoxydable ont des diamètres intérieurs qui varient de 1/8" à 1/2" par pas de 1/8". On prend $d_t = 1/4" = 6.3mm$ pour permettre une vitesse de $0.92m/s$ assez proche de la tranche $1 < v < 2.5$. L'épaisseur du tube est aussi normalisée à 0.035". [47]

Le nombre d'hélice est l'autre variable et est liée au pas d'hélice (comme la longueur est fixe). Il affecte directement la surface d'échange A_f et ainsi à priori le nombre NTU. Or la résistance de conduction qui est indépendante de A_f limite sa valeur. Il affecte aussi la longueur du tube l_c et inversement sa résistance de conduction. Le calcul de la valeur de la résistance pour différents nombre d'hélices nous fait choisir $N = 10$.

$$N = 10 \rightarrow p = 34mm \rightarrow l_c = 3.3929m \rightarrow R_{tube} = 0.82712 \cdot 10^{-3} K/W$$

Le schéma ci-dessous résume la démarche suivie :

Les pertes de charge et la capacité gravimétrique sont laissées comme des critères de performance sachant d'une part que $\Delta p_{max} = 1 - 15psi$ généralement $10psi = 70kPa$ d'autre part rappelant que la bouteille B50 de 200 bar a une capacité de $G_m = 1.24\% = 0.0124kgd'H_2/kg$ et permet de stocker 720 g d'H₂.

Remarque : Cet échangeur n'est pas dimensionné selon son efficacité : l'eau reste à température constante. En revanche, le besoin en chaleur Q est satisfait selon le débit maximal d'absorption $\dot{m}_{H_2}^{max} = 4.4176 \cdot 10^{-5} kg/s = 2.65g/min$.

Ainsi l'efficacité est calculée à titre indicatif mais l'échange représenté par le produit $(UA_f)_{obligatoire}$ est lui pris en compte

On a que :

$$\frac{1}{(UA_f)_{disponible}} = \frac{1}{h \cdot A_f} + R_1 + R_2 = \frac{1}{h \cdot A_f} + \frac{\ln(OD/d_t)}{2\pi k_t \cdot l_c} + \frac{\ln(R_e/R)}{2\pi k_{eff} \cdot L}$$

Les résistances sont respectivement de l'ordre de $(\times 10^{-3} K/W) \rightarrow 2.705 \quad - \quad 1.034 \quad - \quad 52.711$.

L'évaluation de la valeur des résistances impose le changement de la conductivité thermique effective de la poudre : au minimum on doit avoir $k_{eff} = 7.2 W/m.K$ ie, l'ajout d'additifs en cuivre ou aluminium.

Remarque : Cette valeur est ajustée théoriquement sans prendre en compte la quantité et la qualité inconnues des additifs qui vont permettre de l'atteindre.

4.3.4 Résultats

Les données de la simulation en absorption sont résumées dans ce tableau :

TABLE 4.2 – Propriétés et paramètres de la simulation

Matériau	TiFe _{0.9} Mn _{0.1}	Pa (bar)	8	C_{pH} (J/kg.K)	14890
V_g (m ³)	0.0044	P0 (bar)	1	C_{ps} (J/kg.K)	468
L(m)	0.34	Tin(° C)	25	R_u (J/mol.K)	8.314
h_{conv} (W/m ² .K)	5017.4	Tf(° C)	5	α	0.0193
k_s (W/m.K)	7.2	ΔH_a (J/mol)	-21630	wt_{max}	1.6
k_m (W/m.K)	14	ΔS_a (J/mol.K)	-88.29	M_{H_2} (g/mol)	0.002016
U(W/m ² .K)	267.79	E_a (J/mol)	19430	M_{MH} (g/mol)	0.1044
ms (kg)	60	C_a (/s)	42.43	Δt (s)	0.05

Une bonne partie de l'hydrogène sera absorbée après $15000s \approx 4.16h$ et la température moyenne est bien contrôlée ce qui fait que sa valeur retourne à la température initiale environ pendant la première heure de réaction.

Mis à part ces résultats on obtient :

La perte de charge : $\Delta p = 9172.6pa \ll 70kpa$

L'efficacité de l'échangeur : $\epsilon = 3.69\%$

La capacité gravimétrique : $G_m = 1.39\% > 1.24\%$

Même si la désorption nécessite aussi une validation avec une expérience de la littérature on se propose maintenant d'adapter le modèle à la vidange. En désorption ces données seront à modifier :

- La pression est fixée à $P_{des} = 0.055bar$. Ce n'est pas la pression d'entrée de la pile à combustible (0.55bar) et une étude avec cette pression est grandement conseillée.

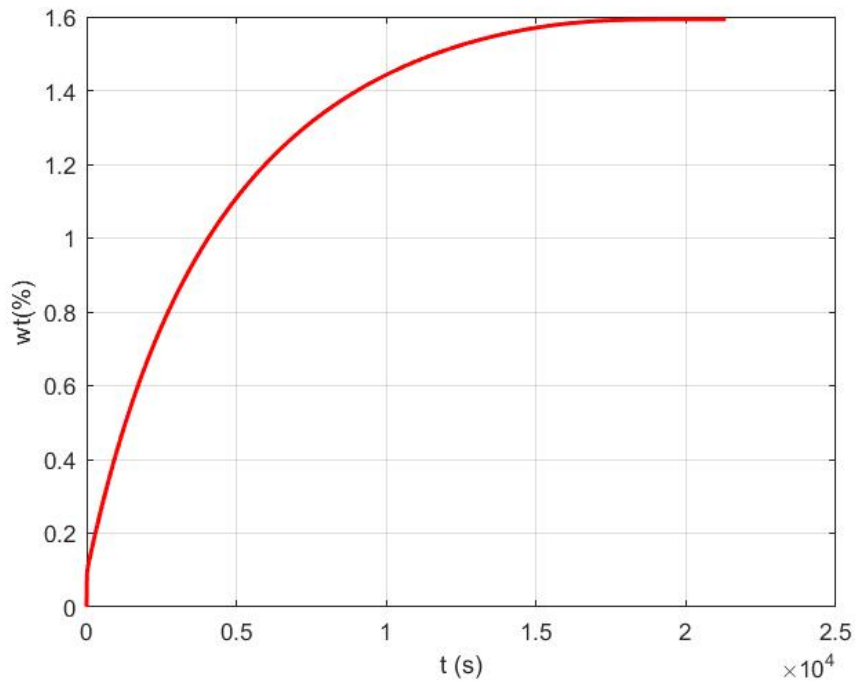


FIGURE 4.6 – Evolution temporelle de la capacité massique

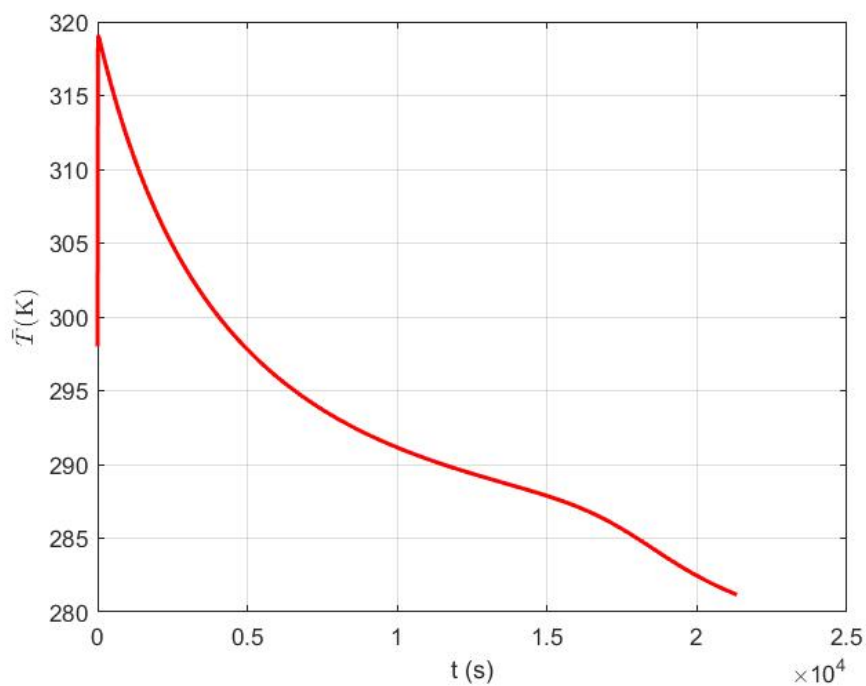


FIGURE 4.7 – Evolution temporelle de la température moyenne

- La température de chauffage est à $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ selon un possible couplage thermique
- La masse initiale est à 1.6 wt%
- Quelques constantes sont modifiées : enthalpie - entropie - l'énergie d'activation - la constante de la réaction
- Les propriétés de l'eau sont aussi modifiées
- Le débit maximal est légèrement modifié

Remarque : La désorption est préférable à débit constant mais elle sera ici à pression constante. Les résultats obtenus montrent que le déchargement peut se faire en moins de 5000s si la pression est maintenue aussi basse que 0.055bar.

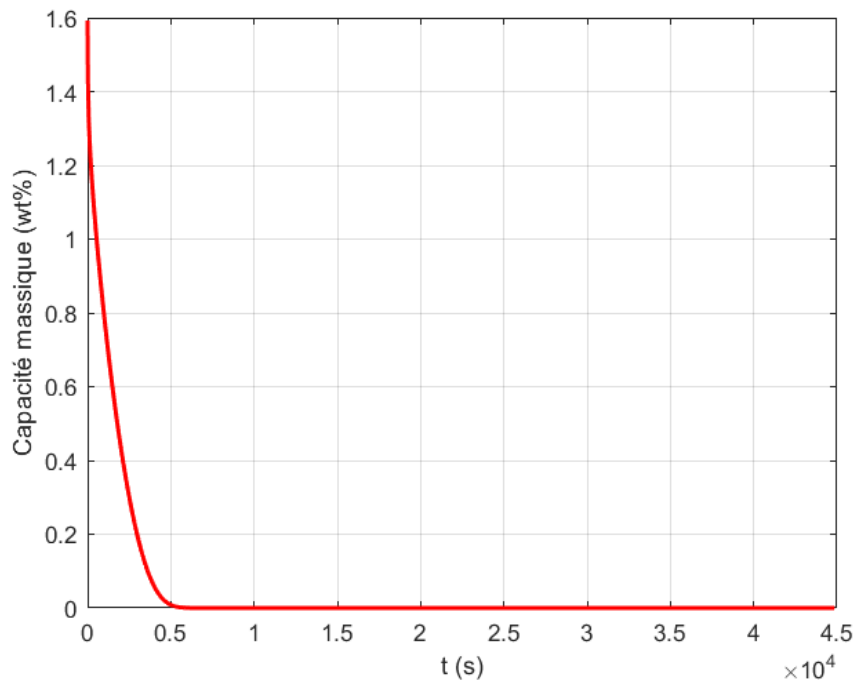


FIGURE 4.8 – Évolution de wt en fonction du temps

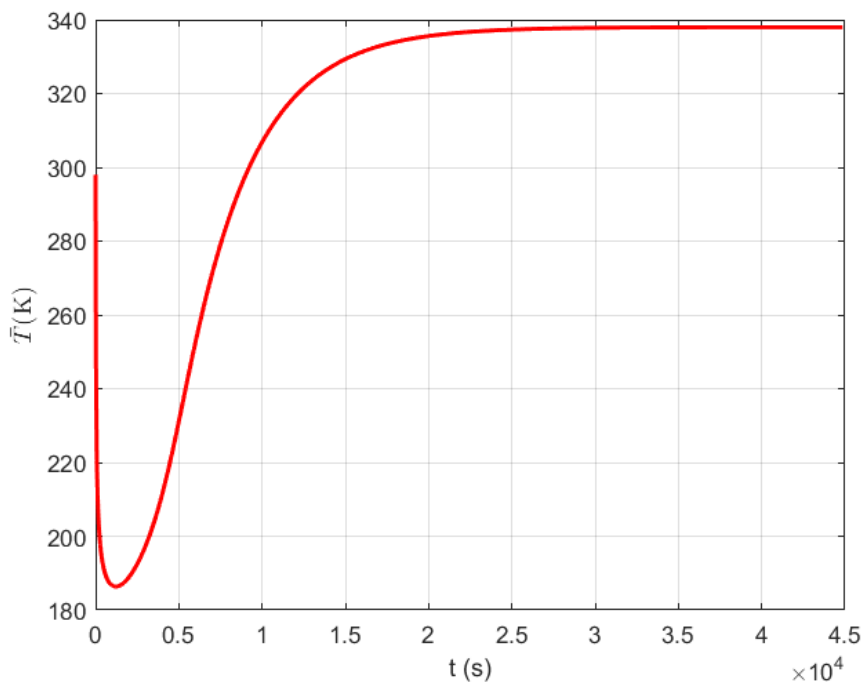


FIGURE 4.9 – Évolution de T en fonction du temps

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a permis d'ouvrir la voie aux étudiants à venir pour le prototypage d'un réservoir à hydrure : une solution de stockage de l'hydrogène qui pourrait bien outrepasser ses concurrents.

D'abord de comprendre les enjeux du procédé d'absorption est essentiel au dimensionnement et se veut être l'étape clé pour l'adapter à l'application souhaitée. Ensuite les considérations géométriques en relation avec la tenue mécanique du réservoir et sa conductivité sont aussi un paramètre à prendre en compte d'autant que les phénomènes en relation sont incertains. Enfin l'outil de modélisation tant analytique que numérique est une prédiction rapide et efficace du comportement réel du réservoir et économise énormément de temps aux choix à faire.

Nous souhaitons que ce travail pourra offrir assez de connaissance pour appréhender les problèmes pratiques relatifs au dimensionnement. Des travaux futurs peuvent être réalisés dans une dynamique de dimensionnement d'un échangeur de chaleur ou d'un système plus large qui permettra une gestion plus efficace et plus autonome (cogénération) de la chaleur requise ou à évacuer.

Plusieurs paramètres fixés peuvent être contestés et revus par différentes filières d'ingénierie : le génie industriel, le génie des matériaux ou le génie des procédés pour réévaluer respectivement les choix de l'application, du matériau et des équations gouvernantes. Dans la perspective des travaux à venir les travaux suivants sont recommandés :

1. Construction d'un critère de validité de l'hypothèse de température uniforme autrement dit pour différencier les cas de calcul OD et de calcul 1D
2. Étude CFD de comparaison entre différentes configurations d'échangeurs de chaleur
3. Étude paramétrique et de sensibilité des paramètres géométriques de la meilleure configuration (rapport de forme - paramètres de l'échangeur) sur CFD
4. Comparaison des performances d'un échangeur tube et calandre avec hydrure dans la partie tube ou dans la partie calandre respectivement dénommés : "tube bundle" et "embedded cooling tubes".
5. Dimensionnement d'un système de pompe à chaleur (càd échangeur évaporateur ou condenseur) et choix du compresseur adapté à ce système.
6. Conception et réalisation et essai du prototype le plus performant et le mieux adapté.

Bibliographie

- [1] Gary Sandrock. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, 1999.
- [2] Yuda. Dundar Tekkaya, Ezgi Yürüm. Mesoporous mcm-41 material for hydrogen storage : A short review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016.
- [3] Couverture © Giz and Algérie-Alexander Kirch. Commandé et publié par : Deutsche gesellschaft für internationale zusammenarbeit (giz) gmbh sièges sociaux : Bonn et eschborn, allemagne crédit photo.
- [4] Subrat Sahoo and Pascal Timmann. Energy storage technologies for modern power systems : A detailed analysis of functionalities, potentials, and impacts. *IEEE Access*, 11 :49689–49729, 2023.
- [5] factsheet-history 10-04-2024.
- [6] Jose Bellosta von Colbe and al. Application of hydrides in hydrogen storage and compression : Achievements, outlook and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 :7780–7808, 3 2019.
- [7] Azadeh Maroufmashat and Michael Fowler. Transition of future energy system infrastructure ; through power-to-gas pathways, 8 2017.
- [8] Gupta and Ram B. Hydrogen fuel production, transport, and storage.
- [9] Sebastian Verhelst, Joachim Demuynck, Roger Sierens, Riccardo Scarcelli, Nicholas S. Matthias, and Thomas Wallner. Update on the progress of hydrogen-fueled internal combustion engines. *Renewable Hydrogen Technologies : Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, pages 381–400, 1 2013.
- [10] Koua Alain Jesus Koua, Liang Tong, Tianqi Yang, and Jinsheng Xiao. High purity hydrogen production by metal hydride system : A parametric study based on the lumped parameter model. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 36 :127–135, 2 2021.
- [11] Michael Hirscher. *Handbook of Hydrogen Storage : New Materials for Future Energy Storage*.
- [12] H barthélémy. Hydrogen storage- industrial prospectives. Air Liquide, 75 Quai d'Orsay, Paris, 75007, France,.
- [13] Robert Bowman. Goals and achievements of the us national program on hydrogen storage applied rd.
- [14] Prabhukhot Prachi R., Wagh Mahesh M., and Gangal Aneesh C. A review on solid state hydrogen storage material. *Advances in Energy and Power*, 4 :11–22, 6 2016.

- [15] Khadraoui Ahlam. Étude ab initio du stockage d'hydrogène dans l'intermétallique tife. thèse de doctorat : Nanomatériaux et applications., Université Badji Mokhtar-2018–93 pages.
- [16] Gary Sandrock and John Sedriks. state-of-the-art review of hydrogen storage in reversible metal hydrides for military fuel cell applications , 1997.
- [17] Chris Drawer, Jelto Lange, and Martin Kaltschmitt. Metal hydrides for hydrogen storage – identification and evaluation of stationary and transportation applications, 1 2024.
- [18] Andrea Mazzucco. Tank designs for combined high-pressure gas and solid-state hydrogen storage, 2016.
- [19] F. Qin, L. H. Guo, J. P. Chen, and Z. J. Chen. Pulverization, expansion of $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ during hydrogen absorption–desorption cycles and their influences in thin-wall reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 :709–717, 1 2008.
- [20] J. D. Hancock and J. H. Sharp. Method of comparing solid-state kinetic data and its application to the decomposition of kaolinite, brucite, and BaCO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 55 :74–77, 1972.
- [21] Brendan D. MacDonald and Andrew M. Rowe. A thermally coupled metal hydride hydrogen storage and fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 161 :346–355, 10 2006.
- [22] T. Nakagawa, A. Inomata, H. Aoki, and T. Miura. Numerical analysis of heat and mass transfer characteristics in the metal hydride bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 :339–350, 4 2000.
- [23] Faouzi Askri, Abdelmajid Jemni, and Sassi Ben Nasrallah. Study of two-dimensional and dynamic heat and mass transfer in a metal-hydrogen reactor, 2003.
- [24] E. Hahne and J. Kallweit. Thermal conductivity of metal hydride materials for storage of hydrogen : Experimental investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 :107–114, 2 1998.
- [25] K. Nasako, Y. Ito, N. Hiro, and M. Osumi. Stress on a reaction vessel by the swelling of a hydrogen absorbing alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 264 :271–276, 1 1998.
- [26] S. T. McKillip, C. E. Bannister, and E. A. Clark. Stress analysis of hydride bed vessels used for tritium storage. *Fusion Technology*, 21 :1011–1016, 1992.
- [27] B. Y. Ao, S. X. Chen, and G. Q. Jiang. A study on wall stresses induced by LaNi_5 alloy hydrogen absorption–desorption cycles. *Journal of Alloys and Compounds*, 390 :122–126, 3 2005.
- [28] Z. Abdin, C. J. Webb, and E. Mac A. Gray. One-dimensional metal-hydride tank model and simulation in matlab–simulink. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 :5048–5067, 3 2018.
- [29] T. L. Bergman. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley Sons.
- [30] Houjian Zhao, Xiaowei Li, Yingjie Wu, and Xinxin Wu. Friction factor and nusselt number correlations for forced convection in helical tubes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 155, 7 2020.
- [31] Shaukat Ali. Pressure drop correlations for row through regular helical coil tubes, 2001.
- [32] Dmitry V. Blinov, Vasily I. Borzenko, Dmitry O. Dunikov, and Ivan A. Romanov. Experimental investigations and a simple balance model of a metal hydride reactor, 11 2014.

- [33] Jinsheng Xiao, Liang Tong, Tianqi Yang, Pierre Bénard, and Richard Chahine. Lumped parameter simulation of hydrogen storage and purification systems using metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 :3698–3707, 2 2017.
- [34] Alexander Wimmer, Marc Linder, and Inga Bürger. Lumped model for a quasi-continuously operating open metal hydride heat pump system.
- [35] Chun-Sheng Wang and Joshua Brinkerhoff. Low-cost lumped parameter modelling of hydrogen storage in solid-state materials.
- [36] Tim M. Brown, Jacob Brouwer, G. Scott Samuelsen, Franklin H. Holcomb, and Joel King. Accurate simplified dynamic model of a metal hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 :5596–5605, 10 2008.
- [37] Maxime Botzung, Serge Chaudourne, Olivier Gilla, Christian Perret, Michel Latroche, Annick Percheron-Guegan, Philippe Marty, al Sim, and Olivier Gillia. ulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, page 33, 2008.
- [38] Anurag Singh, M. P. Maiya, and S. Srinivasa Murthy. Experiments on solid state hydrogen storage device with a finned tube heat exchanger. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 :15226–15235, 6 2017.
- [39] Anurag Singh, M. P. Maiya, and S. Srinivasa Murthy. Experiments on solid state hydrogen storage device with a finned tube heat exchanger. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 :15226–15235, 6 2017.
- [40] A. Chaise, P. Marty, P. de Rango, and D. Fruchart. A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during hydrogen absorption in a hydride reactor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 :4564–4572, 9 2009.
- [41] Faouzi Askri, Abdelmajid Jemni, and Sassi Ben Nasrallah. Prediction of transient heat and mass transfer in a closed metal-hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 :195–208, 2 2004.
- [42] F. Askri, M. Ben Salah, A. Jemni, and S. Ben Nasrallah. Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 :897–905, 1 2009.
- [43] Stephen L. Garrison, Bruce J. Hardy, Mikhail B. Gorbounov, David A. Tamburello, Claudio Corgnale, Bart A. Vanhassel, Daniel A. Mosher, and Donald L. Anton. Optimization of internal heat exchangers for hydrogen storage tanks utilizing metal hydrides. In *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 37, pages 2850–2861, 2 2012.
- [44] Puchanee Larpruenrudee, Nick S. Bennett, Robert Fitch, Emilie Sauret, Yuan Tong Gu, and Mohammad S. Islam. Investigation of metal hydride hydrogen storage performance using phase change materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 60 :996–1019, 3 2024.
- [45] Ansys fluent 12.0 user's guide - 26.3.1 choosing the pressure-velocity coupling method 20-08-2024.
- [46] P. Muthukumar, M. Prakash Maiya, and S. Srinivasa Murthy. Experiments on a metal hydride-based hydrogen storage device. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 :1569–1581, 12 2005.
- [47] Xi'an Linkun Steel Pipe Co. Ltd. Les avantages de l'acier inoxydable serpentins | LINKUN ACIER, 1 2019.

ANNEXES

Annexe 01 : Propriétés des éléments utilisés dans l'étude

Masse volumique (kg.m^{-3})	986.14
Viscosité dynamique ($\text{Pa.s}10^{-3}$)	0.512
Chaleur spécifique ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	4.182
Conductivité thermique (W/mK)	0.611
Nombre de Prandtl	3.5

TABLE 4.3 – Propriétés de l'eau à $T_m = 327.26K$

Masse volumique (kg.m^{-3})	997.05
Viscosité dynamique ($\text{Pa.s}10^{-3}$)	0.89
Chaleur spécifique ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	4.182
Conductivité thermique (W/mK)	0.607
Nombre de Prandtl	6.13

TABLE 4.4 – Propriétés de l'eau à $T_f = 298K$

Aciers et fontes:

Nuances normalisées	Module d'élasticité E	Coefficient de Poisson	Masse volumique	Résistance à la rupture à la traction Rr	Limite élastique à la traction Re
	(Mpa)	(sans Dim)	(Kg/m ³)	(MPa)	(MPa)
<i>Aciers d'usage général - structures minces (tôles et profilés)</i>					
S 235	205000	0.3	7800	340	235
S335	205000	0.3	7800	490	355
<i>Aciers de construction mécanique</i>					
E295	205000	0.3	7800	470	295
S355	205000	0.3	7800	490	355
<i>Aciers faiblement alliés (aucun élément d'addition ne dépasse 5% en masse)</i>					
34 Cr Mo 4	205000	0.3	7800	700 à 1100	450 à 750
36 Ni Cr Mo 16	205000	0.3	7800	1000 à 1750	800 à 1250
<i>Aciers fortement alliés (acier inoxydable)</i>					
X 2 Cr Ni 19-11	205000	0.3	7800	440 à 640	185
<i>Fonte à graphite sphéroïdal</i>					
FGS 400-15	165000	0.3	7200	400	250

Métaux non ferreux:

Nuances normalisées	Module d'élasticité E	Coefficient de Poisson	Masse volumique	Résistance à la rupture à la traction Rr	Limite élastique à la traction Re
	(Mpa)	(sans Dim)	(Kg/m ³)	(MPa)	(MPa)
<i>Alliages d'aluminium</i>					
EN AW - 2017	70000	0.3	2800	470	295
A - S13	70000	0.3	2800	250	100
A - G 6	70000	0.3	2800	180	100
<i>Alliages de cuivre</i>					
	125000	0.3	8800	470	295
<i>Alliages de titane</i>					
T - A 6 V	105000	0.3	4400	1250	1110
<i>Alliages de magnésium</i>					
G - A 9 Z	44000	0.3	1800	170	90

FIGURE 4.10 – Propriétés mécaniques de certains matériaux

Annexe 02 : Code Matlab

Fichier des constantes pour les modèles OD-1D (Singh) "constantesv.m"

Valeurs initiales

```
% constantesv.m
% contient toutes les propriétés. du LaNi5 pour valider l'
  expérience de
% Singh2017

%Classification des données d'entrée
%Classe A : Valeurs initiales
P0 = 15 ; %pression
T0 = 298 ; %température
Tf0 = 298 ; %température du fluide de refroidissement
m0 = 0.0004 ; %masse initiale d'hydrogene présumée
```

Propriétés

```
%Classe B : propriétés de l'alliage
delH = -30478 ; %enthalpie de formation
delS = -108 ; %entropie de formation
Ca = 59.187 ; %constante de la réaction
Ea = 21170 ; %énergie d'activation
Ru = 8.314 ; %constante universelle
g = 0.13 ; %facteur de pente
phi = 0.137 ; %facteur d'hystérésis
Pref = 1 ; % pression de référence

MMH = 0.43237; %masse molaire d'hydrure
cMH = 419; %chaleur spécifique
kMH = 2.4 ; %conductivité thermique
rhoMH = 8200 ; %densité de l'alliage pur
wtmax = 1.4 ; %masse d'H maximale
wt0 = .04 ; %masse d'H initiale

%Classe C : propriétés de l'hydrogène
MH2 = 2.0159e-3 ; %masse molaire
cpH2 = 14890 ; %chaleur spécifique
rhoH2 = 1.201 ; %masse volumique
kH2 = 0.1815 ; %conductivité

%Classe D : propriétés des additifs (cuivre)
mCu = 164e-3 ;
cpcu = 385 ;
kcu = 400 ;
```

Paramètres d'entrée

```
%Classe E : paramètres d'entrée
m_out = 0 ; %expérience en absorption
T_inf = 298 ; %température de l'hydrogène entrant
mf = 0.03 ; %débit de l'eau
cpf = 4182 ; %chaleur spécifique à Tm K
rhof = 997.05 ;

%Classe F : configuration du réservoir
Af = 0.01386 ; %surface d'échange
epsilon = 0.5; %porosité
mss = 1; %masse d'alliage au départ
VMH = epsilon*mss/rhoMH ; %volume de l'alliage
Vt = 4.28e-4 ; %volume total
l = 36e-3 ; %rayon du réservoir
```

Calculs préliminaires


```

%Calcul du volume du gaz (dans ce cas m n'est pas donné)
Vg = Vt - VMH ;

%Calcul du coefficient de conversion a
x = 6 ; %nombre d'atomes H / M
a = (MH2/MMH)*(x/2) ;

%Calcul de la conductivité effective
ke = epsilon*kH2+(1-epsilon)*kMH ;
keff = 5.5 ; % de la littérature

%Estimation du temps total
Teq = delH/(Ru*(log(P0/Pref) + delS/Ru)) ; %température d'équilibre
Tp = Tf0 ; %température de paroi estimée
A = keff*(Teq-Tp)*MH2/((1-epsilon)*wtmax/100*rhoMH*(-delH)) ;
t = l^2/(4*A) ; %temps de réaction
tmax = t + 500 ; %temps maximal

%Calcul de l'efficacité de l'échangeur
h = 7384; %coefficient de film
R1 = log (4.2/3.2)/(2*pi*14*346.3*10^-3) ; % résistance de paroi
R2 = log(2.25)/(2*pi*keff*146*10^-3) ; % résistance de l'hydrure
U = (1/(h*Af) + R2 + R1 )^(-1)/Af ; %coefficient global d'echange
NTU = (U*Af)/(mf*cpf) ;
eff = 1 - exp(-NTU) ;

ind = 0 ;
%indice qui sert à savoir quelles sont les données disponibles
%pour calculer la pression d'équilibre

```

Code OD : Dépendance vis à vis du temps seulement

Fonction contenant les variables et leurs dérivées "odefun.m"

```

function dresdt = odefun(t, res)
constantesv ;
dresdt = zeros(2,1) ;

%Calcul de la pression d'équilibre
if ind == 0
Peqa = Pref * exp (delH/(Ru*res(2))-delS/Ru+g*(res(1)/1.014-0.5))
;
else
%si on a les coefficients du polynome

```

```

pcicoeff = fliplr([1.086 291.262 -2471.83 13076.3 -42253.8 85214.4
-107983 83863.7 -36592 6887.85]);
%de askri2003
Tref = 298 ; % température de référence
f = polyval (pcicoeff, a*res(1)) ;
Peqa = Pref * f * exp (delH/Ru*(1/res(2)-1/Tref)) ;
end
Peqd = Peqa/exp(phi) ;

P = P0 ;
Tfin = Tf0 ;%température d'entrée
Tfout = res(2)-exp(-NTU)*(res(2)-Tfin) ; %température de sortie
Tm = (Tfout+Tfin)/2 ; %température moyenne

%Calcul de la masse d'hydrogène
mH2 = (P*Vg*MH2*10^5)/(Ru*res(2)) ;
%Calcul du taux de variation de la masse d'hydrure selon la valeur
des Peq
if (P>Peqa)
dresdt(1) = Ca * exp(-Ea/(Ru*res(2))) * log(P/Peqa)*(1-res(1)) ;
elseif (P<Peqd)
dresdt(1) = Ca * exp(-Ea/(Ru*res(2))) * ((P-Peqd)/Peqd)*(res(1)) ;
else
dresdt(1) = 0 ;
end

%indice et initialisation de convergence du débit
k = 0 ;
m_in = a*dresdt(1) ;
m_in2 = 0 ;
while k == 0
dresdt(2) = (1/(mss*cMH+mcu*cpcu+mH2*cpH2))*(m_out*cpH2*(T_inf -
res(2))-m_in*cpH2*(T_inf - res(2))+eff*mf*cpf*(Tm-res(2))-(delH/
MH2)*a*dresdt(1));
m_in2 = ((P*Vg*MH2)/(Ru*(-res(2)^2)))*dresdt(2) + a*dresdt(1) ;
if abs(m_in - m_in2)< abs(0.001*m_in2)
k = 1 ;
end
m_in = m_in2 ;
end

%calcul du taux de variation de la température dT/dt
dresdt(2) = (1/(mss*cMH+mcu*cpcu+mH2*cpH2))*(m_out*cpH2*(T_inf -
res(2))-m_in*cpH2*(T_inf - res(2))+eff*mf*cpf*(Tm-res(2))-(delH/
MH2)*a*dresdt(1));
end

```

Script de résolution -validation - comparaison code.m”

```
%code de validation du modèle 0D
constantesv ;
condint = [m0 ; T0];
[t,res] = ode45('odefun',[.01 tmax],condint);
figure(1);
plot (t,res(:,2),'-r');
grid on ;
xlabel('temps (s)');
ylabel('temperature (K)');
hold on
T2 = readtable("Default Dataset (3).xlsx");
X = table2array(T2(:,1)) ;
Y = table2array(T2(:,2)) ;
plot(X,Y,'ob','linewidth',1.5)
hold off

mtot = mss + mss*(wtmax-wt0)/100;
wt = res(:,1)/mtot*a*100 ;
plot (t,wt,'-r','linewidth',1.5);
grid on
hold on
T = readtable("Default Dataset (1).xlsx");
X = table2array(T(:,1)) ;
Y = table2array(T(:,2)) ;
plot(X,Y,'--b','linewidth',1.5)
hold off

figure(2)
plot (t,res(:,2))
grid on ;
xlabel('temps (s)');
ylabel('temperature (K)');
hold on
T2 = readtable("Default Dataset (3).xlsx");
X = table2array(T2(:,1)) ;
Y = table2array(T2(:,2)) ;
plot(X,Y,'--b','linewidth',1.5)
hold off
```

Code 1D : Dépendance vis à vis du temps et de l'espace fonction "disc.m”

Définition du nombre de fourier

```

function res = disc()
constantesv ;
%Pas de temps
delt = 0.05;
Pt = round(tmax/delt) + 1 ;
%Pas d'espace selon la valeur de alpha
rhoss = mss/(Vt-Vg) ;
keff = 5.5 ;
lth = 19e-3 ;
al = keff/(rhoss*cMH+rhoH2*cpH2+rhocu*cpcu) ;
delx = (al*delt/0.35)^(0.5); %précision varie 0.25-0.5 ici 0.35
M = round(lth/delx) ;
%vecteur de temps et de rayon
r = linspace (1e-10,lth,M);
t2 = linspace (0,tmax,Pt);

%Calcul du nombre de fourier
fo = al*delt/(delx^2);

```

Initialisation des matrices

```

%Initialisation de la matrice température
Tnv = zeros(1,M);
T = zeros(Pt,M);
T(1,:) = T0;
P = P0 ;
m = zeros (Pt,M) ;
moy=zeros (Pt,1);
dmdt = zeros (1,M) ;
m(1,:) = m0 ;
moy(1)=T0 ;

```

Discrétisation

```

for p = 2 : Pt
%Calcul de la pression d'équilibre
Peqa = Pref * exp (delH./(Ru*T(p-1,:))-delS/Ru+g*(m(p-1,:)/1.014-0.5)) ;
Peqd = Peqa/exp(phi) ;
%Calcul de l'augmentation de masse
if (P>mean(Peqa))
dmdt(1,:) = Ca * exp(-Ea./(Ru*T(p-1,:))) .* log(P./Peqa) .* (1.014-
m(p-1,:)) ;
k = 1 ;
elseif (P<mean(Peqd))
dmdt(1,:) = Ca * exp(-Ea./(Ru*T(p-1,:))).*((P-Peqd)./Peqd).*(m(p
-1,:)) ;

```

```

k = -1 ;
else
dmdt(1,:) = 0 ;
end
m(p,:) = m(p-1,:) + mean(dmdt)*(delt) ;
Tfin = Tf0;
Tfout = moy(p-1)-exp(-NTU)*(moy(p-1)-Tfin) ;
Tm= (Tfout+Tfin)/2 ;
%Condition aux limites de Neumann
q1 = 0 ; %condition de symmétrie
Tnv(1) = fo*((1-delx/(2*r(1)))*(-2*q1*delx/keff)-2*T(p-1,1)+2*T(p-1,2)) + T(p-1,1) - k*(delt/(cMH))*(delH/MH2)*(a*dmdt(1,1)) ;
for i = 2:M-1
Tnv(i) = fo*((1+delx/(2*r(i)))*T(p-1,i+1)-2*T(p-1,i)+(1-delx/(2*r(i)))*T(p-1,i-1)) + T(p-1,i) - k*(delt/(cMH))*(delH/MH2)*(a*dmdt(1,i)) ;
end
q2 = h*(Tm-T(p-1,M)) ; %flux de convection
Tnv(M) = fo*((1+delx/(2*r(M)))*(2)*(q2*delx/keff)-2*T(p-1,M)+2*T(p-1,M-1)) + T(p-1,M) - k*(delt/(cMH))*(delH/MH2)*(a*dmdt(1,M)) ;
T(p,:) = Tnv(1,:) ;
%Calcul de la moyenne càd de la température homogène a chaque pas de temps
moy(p)= mean(Tnv) ;
end

```

Validation

```

figure(1)
plot (t2,moy, '-r', 'linewidth', 1.5)
grid on ;
xlabel('temps (s)');
ylabel('temperature (K)');
hold on
T2 = readtable("Default Dataset (3).xlsx");
X = table2array(T2(:,1)) ;
Y = table2array(T2(:,2)) ;
plot(X,Y, '--b', 'linewidth', 1.5)
hold off

figure(2)
mtot = mss + mss*(wtmax-wt0)/100 ;
wt = mean(m,2)/mtot*a*100 ;
plot (t2,wt, '-r', 'linewidth', 1.5);
hold on

```

```

grid on ;
hold on
T = readtable("Default Dataset (1).xlsx");
X = table2array(T(:,1)) ;
Y = table2array(T(:,2)) ;
plot(X,Y, '--b', 'linewidth',1.5)
hold off

```

Code 2D : UDF

Initialisation

```

DEFINE_INIT(init_funct,d)
{
Thread *t ;
cell_t c ;
#if !RP_HOST
thread_loop_c(t,d)
{
begin_c_loop_all(c,t)
{
C_UDSI(c,t,0)= 0;
}
end_c_loop_all(c,t)
}
#endif
}

```

Calcul de X et dX/dt

```

DEFINE_EXECUTE_AT_END(execute_at_end)
{
#if !RP_HOST
cell_t c ;
Domain *d ;
real physical_dt = RP_Get_Real("physical-time-step");
cell_t c0 , c1 ;
Thread *t0 , *thread , *t1;
real r1 , r2 , r3 , r4 ;
real xrate ,peq, x ;
face_t f ;
real A[ND_ND] ;
d = Get_Domain (1) ;
thread = Lookup_Thread (d,3) ;

```

```

begin_c_loop (c,thread)
{
physical_dt = RP_Get_Real("physical-time-step");
/*+g*(C_UDSI(c,thread,0)-0.5)*
peq = pow(10,5)*(double)exp((double)delha/(8.314*C_T(c,thread))-
delsa/8.314 ) ;
xrate = c_a*(double)exp((double)-e_a/(8.314*C_T(c,thread)))*(double
)log((double)C_P(c,thread)/(peq))*(1-C_UDSI(c,thread,0)) ;
if(xrate>0)
{
C_UDMI(c,thread,0) = xrate ;
C_UDSI(c,thread,0) = C_UDSI_M1(c,thread,0) + C_UDMI(c,thread,0)*
physical_dt;
C_UDMI(c,thread,3) = C_UDSI(c,thread,0) *(wtmax-wt0) + wt0 ;
}
}
end_c_loop(c,thread)
#endif
}

```

Calcul des sources de masse et d'énergie

```

DEFINE_UDS_UNSTEADY(my_uds_unsteady , c , t , i , apu , su)
{
#if !RP_HOST
real physical_dt, vol, rho, phi_old;
physical_dt = RP_Get_Real("physical-time-step");
vol = C_VOLUME(c,t);

rho = C_R_M1(c,t);
*apu = -rho*vol / physical_dt;/*implicit part*/
phi_old = C_STORAGE_R(c,t,SV_UDSI_M1(i));
*su = rho*vol*phi_old/physical_dt;/*explicit part*/

#endif
}

DEFINE_SOURCE (mass_source , c , t , dS , eqn )
{
#if !RP_HOST
real physical_dt , vol , s , phi_old ;
physical_dt = RP_Get_Real("physical-time-step");
s = -C_UDMI(c,t,0)*rho_m*(1-epsilon)*wtmax ;
C_UDMI(c,t,1) = s ;

```

```

    dS [eqn] = 0 ;
    return s ;
#endif
}

DEFINE_SOURCE (energy_source , c , t , dS , eqn )
{
    #if !RP_HOST
    real physical_dt , vol , s ,phi_old ;
    physical_dt = RP_Get_Real("physical-time-step");
    s = C_UDMI(c,t,1)*delha/mw_h2 ;
    C_UDMI(c,t,2) = s ;
    dS [eqn] = 0 ;
    return s ;
#endif
}

```

Code Serpentin

```

%Calcul du débit maximal
mh2max = 0.898/t ;
cpf = 4206 ; %chaleur spécifique à 5K
mf = mh2max*(-delH/MH2)*(1/(cpf*1)) ; %débit de l'eau
mh2maxt = [mh2max/8 : mh2max/4 : mh2max*2] ;
mft = mh2maxt*(-delH/MH2)*(1/(cpf*1)) ; %débit de l'eau
figure(1)
plot (mh2maxt*10^6 , mft,'linewidth',1.5)
grid on
ylabel('m_{eau} (kg/s)')
xlabel('m_{H2}(mg/s)')

%Calcul de la chaleur
Q = mh2max*(-delH/MH2) ;
UAf = Q / abs(Tf0-Teq) ;

%Paramètres géométriques (2)
N = 10 ; %Variable 1
dt = (1/4)*25*10^-3 ; %Variable 2
e = 0.035*25*10^-3 ;
kt = 14 ; %acier inoxydable
OD = dt + 2*e ;
r = OD + lth + 2*esp ;
L = VMH/(pi*r^2) ;
dc = OD + 2*lth ;
p = L/N ; %pas d'hélice
lc = pi*dc*N ;

%Calcul des surfaces

```



```

Af = ( pi * dt ) * (pi*dc*N) ; %surface d'echange
Ac = pi*dt^2 ; %section transversale

%Perte de pression dans le lit
AR = 2*r/L;
kmh = (1/5)*(epsilon^3/(1-epsilon)^2)*(1/(6/(50*10^-6))^2); %
    perméabilité
dpmax = (mh2max/rhoH2)*(muH2/kmh)*((4*VMH.*AR/pi).^2/3)/(VMH*AR
    .^2) ;

%Paramètres de l'écoulement
v = mf/(rhof*Ac) ;
pr = cpf*muf/kf ;
re = rhof*v*dt/muf ;
lambda = dt/dc ;
dn = re * sqrt(lambda) ;
if (lambda <0.124)&&(lambda>0.001)
rec = 2300*(1+51640*lambda^1.575)^0.2 ;
end
if (re <rec)&&(lambda<0.08)&&(dn <2000)&&(pr>0.7)
Nu = 0.152*dn^0.431*pr^1.03*lambda^-0.277 ;
h = Nu*(kf/dt) ;
end

%Paramètres de l'échange
R1= log (OD/dt)/(2*pi*kt*lc) ; % résistance de paroi
R2 = log(2.25)/(2*pi*7.2*L) ; % résistance de l'hydrure
Uob = UAf/Af ;
U = (1/(h*Af) + R1 + R2 + 0.00035)^(-1)/Af ; %coefficient global d'
    echange
if U >= Uob
h = (1/(h*Af) + R1)^(-1)/Af ; %coefficient d'echange de disc
NTU = (U*Af)/(mf*cpf) ;
eff = 1 - exp(-NTU) ;
end

%Pertes de charge
Grhc = (dt^0.85*(lc/N*pi)^0.15)/lc ;
if re < 500
Eu = 21.88*re^(-0.9)/Grhc ;
elseif re >10000
Eu = 0.09*re^(-1/5)/Grhc ;
elseif re >= 6300
Eu = 0.56*re^(-2/5)/Grhc ;
else
Eu = 5.25*re^(-2/3)/Grhc ;
end
deltap = 2*rhof*Eu*v^2 ;

```

```

%Capacités
rhot = 7980 ;
Vech = pi*(dt-(dt-2*e))^2*(pi*dc*N);
mech = rhot*(pi*(dt-(dt-2*e))^2*(pi*dc*N)) ;
Mtot = 549.01*Vt +mss +mech ;
Gm = 0.898/Mtot ;

```

Code désorption

```

% constantesv.m
% contient toutes les propriétés. du LaNi5 pour valider l'
  expérience de
% Singh2017

%Classification des données d'entrée
%Classe A : Valeurs initiales
P0 = 0.055 ; %pression
T0 = 298 ; %température
Tf0 = 338 ; %température du fluide de refroidissement
m0 = 1.016 ; %masse initiale d'hydrogene

%Classe B : propriétés de l'alliage
Pref = 1 ; %pression de référence
delH = 30530 ; %enthalpie de formation
delS = 110.01 ; %entropie de formation
Ca = 22.77; %constante de la réaction
Ea = 18700 ; %énergie d'activation
Ru = 8.314 ; %constante universelle
phi = 0 ;
g = 0.92 ;

MMH = 0.1044; %masse molaire d'hydrure
cMH = 468; %chaleur spécifique
kMH = 1.49; %conductivité thermique
rhoMH = 7800 ; %densité de l'alliage pur
wtmax = 1.6 ; %masse d'H maximale
wt0 = 0.04; %masse d'H initiale
x = 1 ;

%Classe C : propriétés de l'hydrogène
MH2 = 2.0159e-3 ; %masse molaire
cpH2 = 14890 ; %chaleur spécifique
rhoH2 = 0.0899 ; %masse volumique
kH2 = 0.1815 ; %conductivité
muH2 = 8.9321*10^-6 ; %viscosité

epsilon = 0.5; %porosité

```

```
mss = 60; %masse d'alliage au départ
m = (100-2/3*18)/100 ;

%Données à calculer
keff = epsilon*kH2 + (1-epsilon)*kMH ;
a = (MH2/MMH)*(x/2) ;
Vt = (mss/rhoMH)/m ; %volume total
Vg = epsilon*m*Vt+(1-m)*Vt ;
VMH = Vt - Vg ;
```