

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX  
OFFERT EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PAR  
MAHA BHOURI

OPTIMISATION DES TRANSFERTS DE CHALEUR DANS UN SYSTÈME DE  
STOCKAGE D'HYDROGÈNE À BASE D'ALANATE DE SODIUM

Avril 2012

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.



**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

INRS Énergie, Matériaux et Télécommunications

**OPTIMISATION DES TRANSFERTS DE CHALEUR DANS UN SYSTÈME DE STOCKAGE D'HYDROGÈNE À BASE D'ALANATE DE SODIUM**

Par

Maha Bhouri

Thèse présentée pour l'obtention du  
Grade de Philosophiae doctor (Ph.D.) en  
Sciences de l'Énergie et des Matériaux

**Jury d'évaluation**

Président du jury	Professeur Pierre Bénard Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières
Directeur de recherche	Professeur Jacques Goyette Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières
Examinateur interne 1	Professeur Jacques Huot Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières
Examinateur externe 1	Professeur Philippe Marty Équipe énergétique du Laboratoire des Écoulements Géophysiques et Industriels, Université de Grenoble
Examinateur externe 2	Professeur Luc Fréchette Département de Génie Mécanique, Université de Sherbrooke

Thèse soutenue le 24 avril 2012



"أملِي أَكْبَرُ مِنْ جُهْدِي، وَجُهْدِي أَكْبَرُ مِنْ  
مُوهَبَتِي، وَمُوهَبَتِي سَجِينَةٌ طَبِيعِي... وَلَكُنِّي  
أَفَوَمُ..."

توفيق الحكيم

*"My hope is greater than my effort, my effort  
greater than my talent, and my talent the  
prisoner of my character... But, I resist"*

*Tawfik Al-Hakim*

## Résumé

Le déploiement des applications de transport basées sur l'hydrogène comme source d'énergie est assujetti à l'identification d'une méthode efficace pour son stockage. En ce qui concerne la voie de stockage solide, les principaux inconvénients sont les faibles propriétés thermiques de l'hydrure, le long temps de chargement du réservoir et sa faible capacité gravimétrique.

Dans ce cadre, l'alanate de sodium est choisi comme matériau de référence pour optimiser le fonctionnement d'un système de stockage d'un kilogramme d'hydrogène, en termes d'efficacité thermique et de capacités gravimétrique et volumétrique. Trois configurations ont été considérées en variant la disposition du lit d'hydrure et du fluide de refroidissement ainsi que le choix des échangeurs de chaleur et des structures permettant l'amélioration des propriétés thermiques de ce lit.

Le modèle mathématique décrivant les transferts de chaleur et de masse au sein du lit d'hydrure a été résolu avec le logiciel commercial COMSOL Multiphysics® 3.5a. Les résultats numériques nous ont permis de déterminer l'interaction entre les propriétés géométriques des éléments d'échange de chaleur et le taux de stockage d'hydrogène ainsi que sa dépendance des conditions opérationnelles.

L'efficacité thermique du système de stockage est déterminée en comparant le taux de stockage d'hydrogène calculé à celui issu du modèle de cinétique et validé avec les données expérimentales. Une fois que la quantité d'hydrogène stocké est optimisée, la contribution des éléments d'échange de chaleur au poids et au volume du réservoir et les capacités gravimétrique et volumétrique des configurations correspondantes sont déterminées et discutées en fonction des critères de sélection fixées par le DOE.

## Remerciements

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse, Mr. Jacques Goyette, professeur au département de Physiques à l'Université du Québec à Trois-Rivières et membre de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène, pour son aide, son encouragement, sa patience et la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail de recherche.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à Mr. Bruce Hardy de « Savannah River National Laboratory », avec qui nous avons collaboré pendant la première partie de ce travail. Il a été toujours disponible pour répondre à mes questions par courriels et me faire parvenir les propriétés des matériaux dont j'avais besoin. Apprendre à utiliser COMSOL sous ses conseils a été également une expérience très enrichissante pour moi.*

*Je remercie Mr. Richard Chahine, directeur de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène dont les conseils et l'aide m'ont été d'un grand apport pour le bon déroulement de ce travail de recherche.*

*Je ne manquerai pas de remercier toute l'équipe de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène qui m'a permis de réaliser ce travail dans une bonne ambiance, en particulier, Mme. Lucie Bellemare, Mme. Lyubov Lafi et Mr. Ahmed Houri pour leur soutien et leur encouragement. Je remercie également Mr. Daniel Cossement et Mr. Jacques Huot avec qui j'ai eu l'occasion de discuter et qui ont été toujours prêts à partager leurs savoirs et leurs expériences avec moi.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de soutenance, en commençant par Mr. Pierre Bénard, professeur au département de Physiques à l'Université du Québec à Trois-Rivières et membre de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène, qui a accepté de présider ce jury.*

*Je remercie Mr. Philippe Marty, professeur à l'Université de Grenoble et responsable de l'équipe énergétique du Laboratoire des Écoulements Géophysiques et Industriels, Mr. Luc Fréchette, professeur au département de Génie Mécanique à l'Université de Sherbrooke, et encore une fois Mr. Jacques Huot, professeur au département de Physiques à l'Université du Québec à Trois-Rivières et membre de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène, pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail.*

*Un grand merci à Mr. Xiao Jinsheng, professeur à l'École d'Ingénierie Automobile de l'Université Technologique de Wuhan en Chine et invité à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène pour les discussions constructives que nous avons eues ensemble et les conseils qui m'ont permis d'améliorer la qualité de mon travail.*

*Pour son encouragement et son indéfectible soutien, je remercie chaudement mon collègue à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène et mon ami, Daoud Fofana.*

*Je n'oublie pas mes amis avec qui j'ai suivi ma formation d'ingénieur à l'École d'Ingénieurs de Monastir, Amina Radhouane, Hamed Trabelsi, Abderraouf Methlouthi et Zied Cheheb, que malgré les distances, ils ont gardé le contact et échangé avec moi leurs expériences de travail de recherche.*

*Je pense également à mes amis que j'ai eu la chance de connaître à Trois-Rivières et avec qui nous avons partagé d'agréables moments, Fatime Issaka, Nadia Mourji, Amine Ouertani, Hnia Yâakoubi, Rim Bouzaoueche et Saber Hamdani ainsi que mes amis boursiers de l'ACDI, Hicham Chaouki et Fadi Yassa, pour leurs conseils et leurs encouragements, ainsi qu' Amira Kotb et Youness Tantani pour les agréables moments que nous avons passé ensemble.*

*Un grand merci pour toute l'équipe de l'ACDI et du PCBF qui m'ont fait confiance en m'attribuant cette bourse d'étude doctorale et m'ont offert la chance de vivre une merveilleuse expérience au Canada. Je remercie infiniment Mme. Jeanne Gallagher pour son assistance morale et sa disponibilité à répondre à toutes mes questions avec tant d'amour et de gentillesse.*

*Je remercie bien évidemment mes parents, mes grands parents, ma tante Sonia et son époux Zied. Leurs présences et leurs encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais.*

*Un grand merci à mes frères M'hamed et Mahdi, tous mes oncles et tantes, en particulier Henda et Noura, cousins et cousines et spécialement pour Lynda; d'être toujours prêts de moi et de me donner jour après jour autant d'amour et de joie.*

# Table de matières

<b>1. Introduction.....</b>	<b>1</b>
1.1    Contexte général .....	2
1.2    Les différentes techniques de stockage.....	4
1.2.1    Stockage gazeux.....	4
1.2.2    Stockage liquide .....	4
1.2.3    Stockage solide .....	4
1.3    Les hydrures métalliques: du matériau au système de stockage.....	6
1.4    Description du projet de recherche .....	7
Références du chapitre 1 .....	9
<b>2. Revue de littérature .....</b>	<b>10</b>
2.1    Hydrures métalliques à basses température et pression de fonctionnement .....	11
2.2    Hydrures métalliques à hautes température et pression de fonctionnement.....	20
2.3    Hydrures métalliques à moyenne température de fonctionnement .....	21
2.4    Conclusion.....	24
Références du chapitre 2 .....	26
<b>3. L'alanate de sodium : propriétés d'ingénierie et principe de sorption d'hydrogène .....</b>	<b>32</b>
3.1    Introduction.....	33
3.2    Propriétés d'ingénierie .....	34
3.2.1    Les effets thermiques .....	34
3.2.2    Changement de volume au cours de la sorption d'hydrogène .....	35
3.2.3    Densification de la poudre .....	35
3.2.4    Conductivité thermique.....	36
3.2.5    Perméabilité .....	37
3.2.6    Risques liés à l'utilisation du matériau .....	38
3.3    Modèle mathématique.....	39
3.3.1    Cinétiques de réactions .....	39
3.3.2    Équations de transfert .....	42
3.3.2.1    Équation de masse d'hydrogène .....	43
3.3.2.2    Équation de quantité de mouvement.....	44
3.3.2.3    Équation d'énergie du lit d'hydrure .....	44
3.4    Conclusion .....	44
Références du chapitre 3 .....	46
<b>4. Choix des configurations à étudier et validation du modèle de cinétique .....</b>	<b>49</b>
4.1    Introduction.....	50
4.2    Validation du modèle de cinétique.....	54
Références du chapitre 4 .....	58

<b>5. Résultats et discussions.....</b>	<b>59</b>
5.1 Étude de la première configuration.....	60
5.1.1 Introduction.....	60
5.1.2 Formulation du modèle.....	61
5.1.2.1 Modèle géométrique .....	61
5.1.2.2 Conditions initiales .....	63
5.1.2.3 Conditions aux limites .....	64
5.1.3 Résultats et discussion .....	66
5.1.3.1 Effet de l'épaisseur des ailettes.....	67
5.1.3.1.1 Processus de chargement .....	67
5.1.3.1.2 Processus de décharge.....	76
5.1.3.2 Effet du nombre des tubes d'échange de chaleur.....	85
5.1.3.2.1 Processus de chargement .....	86
5.1.3.2.2 Processus de décharge.....	92
5.1.3.3 Effet de la conductivité thermique du lit d'hydrure.....	98
5.1.4 Conclusion .....	101
5.2 Étude de la deuxième configuration .....	102
5.2.1 Introduction.....	102
5.2.2 Formulation du modèle .....	103
5.2.2.1 Modèle géométrique .....	103
5.2.2.2 Conditions initiales .....	105
5.2.2.3 Conditions aux limites .....	106
5.2.3 Résultats et discussion .....	107
5.2.3.1 Effet de la longueur de la cellule hexagonale .....	107
5.2.3.1.1 Première conception : configuration avec paroi externe isolée.....	107
5.2.3.1.2 Deuxième conception : configuration avec refroidissement externe .....	112
5.2.3.2 Optimisation de l'efficacité thermique du milieu de stockage .....	117
5.2.3.2.1 Effet du diamètre et du nombre des tubes de refroidissement circulaires, cas où la longueur de la cellule $l_1 = 2.54$ cm.....	117
5.2.3.2.2 Effet du nombre des tubes hexagonaux, cas où la longueur de cellule $l_3 = 0.952$ cm.....	118
5.2.3.2.3 Comparaison des taux de chargement d'hydrogène.....	119
5.2.3.3 Étude paramétrique .....	121
5.2.3.3.1 Effet de la température du refroidissement .....	121
5.2.3.3.2 Effet du coefficient de transfert convectif au niveau de la gaine refroidissante .....	121
5.2.3.3.3 Effet de la résistance de contact.....	122
5.2.3.3.4 Effet de l'épaisseur de la cellule hexagonale «t».....	123
5.2.4 Conclusion .....	124
5.3 Étude de la troisième configuration .....	126
5.3.1 Introduction.....	126
5.3.2 Formulation du modèle .....	127
5.3.2.1 Modèle géométrique .....	127
5.3.2.2 Conditions initiales .....	130
5.3.2.3 Conditions aux limites .....	130
5.3.3 Analyse du réseau de transfert de chaleur.....	133
5.3.4 Résultats et discussion .....	137
5.3.4.1 Effet de la température du fluide de refroidissement.....	138

5.3.4.2	Effet de la vitesse du fluide de refroidissement .....	139
5.3.4.3	Comparaison des deux configurations : sans et avec ailettes.....	140
5.3.4.4	Effet des propriétés géométriques des ailettes .....	142
5.3.4.4.1	Effet du nombre des ailettes.....	142
5.3.4.4.2	Effet de l'épaisseur des ailettes .....	143
5.3.4.4.3	Effet du jeu entre la pointe d'une ailette et la paroi du tube à hydrure ..	144
5.3.4.5	Effet de la pression de chargement .....	148
5.3.5	Conclusion .....	150
5.4	Évaluation des capacités gravimétriques et volumétriques.....	151
5.4.1	Introduction.....	151
5.4.2	Première configuration : tubes d'échange de chaleur avec/sans ailettes radiales.....	151
5.4.3	Deuxième configuration : Structure métallique en nid d'abeille sans/avec tubes d'échange de chaleur .....	155
5.4.4	Troisième configuration : réservoir multitubulaire avec ailettes longitudinales.....	159
5.4.5	Discussion .....	162
5.4.6	Conclusion .....	165
	Référence du chapitre 5 .....	167
	<b>6. Conclusion générale .....</b>	<b>170</b>
	<b>Annexe A. Formulation du modèle mathématique.....</b>	<b>175</b>
A.1	Développement du modèle de cinétique.....	176
A.2	Calcul de la fraction massique $w_f$ .....	182
A.3	Formulation de l'équation d'énergie.....	185
	<b>Annexe B. Différence entre la vitesse moyenne interstitielle et la vitesse moyenne superficielle.....</b>	<b>189</b>
	<b>Annexe C. Développement de l'expression de la résistance thermique du lit d'hydrure en présence des ailettes.....</b>	<b>191</b>
	<b>Annexe D. Utilisation de COMSOL Multiphysics® pour la résolution du modèle mathématique.....</b>	<b>195</b>
D.1	Choix des équations.....	197
D.2	Maillage du domaine.....	197
D.3	Choix du solveur.....	200

# Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1.</b> Nouveaux objectifs pour le système de stockage à bord de véhicules légers [1].....	3
<b>Tableau 3.1.</b> Constantes pour les pressions d'équilibre et les taux de réactions. ....	41
<b>Tableau 3.2.</b> Valeurs de $wf_{iso}^{sat}(T)$ .....	41
<b>Tableau 4.1.</b> Solutions pour les différentes composantes constituant le système de stockage [1].....	50
<b>Tableau 4.2.</b> Propriétés du matériau de stockage.....	52
<b>Tableau 4.3.</b> Propriétés du fluide d'échange de chaleur .....	53
<b>Tableau 5.1.1.</b> Caractéristiques géométriques du système de stockage et propriétés des matériaux constituant ses différents éléments.....	62
<b>Tableau 5.3.1.</b> Propriétés géométriques et physiques utilisées dans la modélisation des éléments constituants les tubes à ailettes par module. ....	129
<b>Tableau 5.3.2.</b> Vitesses du fluide de refroidissement et coefficient d'échange de chaleur correspondants .....	139
<b>Tableau 5.4.1.</b> Masse et volume des différents éléments constituant le système de stockage pour différentes épaisseurs des ailettes.....	152
<b>Tableau 5.4.2.</b> Masse et volume des différents éléments constituant le système de stockage pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur, $t_{fin} = 0.0313$ cm. ....	153
<b>Tableau 5.4.3.</b> Paramètres géométriques des cas simulés.....	155
<b>Tableau 5.4.4.</b> Masse et volume des différents éléments constituant le système de stockage pour différentes longueurs de la cellule hexagonale, $l$ .....	156
<b>Tableau 5.4.5.</b> Masse et volume des différents éléments constituant le système de stockage pour différents nombres et diamètres des tubes d'échange de chaleur circulaires, cas où $l = 2.54$ cm. ....	156
<b>Tableau 5.4.6.</b> Masse et volume des différents éléments constituant le système de stockage pour différents nombres des tubes d'échange de chaleur hexagonaux, cas où $l = 0.952$ cm.....	157
<b>Tableau 5.4.7.</b> Masse et volume des différents éléments constituant le module tubulaire pour différents nombres et épaisseurs des ailettes. ....	160
<b>Tableau 5.4.8.</b> Masse et volume des différents éléments constituant le module tubulaire pour différents jeux entre les pointes des ailettes et les parois internes des tubes à hydrure, cas où $n_{fin} = 6$ et $\delta_{fin} = 0.1$ cm .....	161

# Liste des figures

<b>Figure 4.1.</b> Comparaison des taux de stockage d'hydrogène du NaAlH <sub>4</sub> catalysé avec 4%mol de TiCl <sub>3</sub> (matériau M <sub>1</sub> ) (a) mesurés expérimentalement [5] et (b) calculés à partir de la résolution numérique du modèle de cinétique pour une pression de chargement de 68 bar et sous différentes températures.....	54
<b>Figure 4.2.</b> Évolution de la fraction massique en fonction de la température de cinétique à t = 720 s. Résultats obtenus à partir du modèle de cinétique.....	55
<b>Figure 4.3.</b> Comparaison des taux de stockage d'hydrogène du NaAlH <sub>4</sub> catalysé avec 2% TiCl <sub>3</sub> x1/3AlCl <sub>3</sub> +0.5% FeCl <sub>3</sub> (matériau M <sub>2</sub> ) (a) mesurés expérimentalement et (b) calculés à partir de la résolution numérique du modèle de cinétique pour une pression de chargement de 105 bar et sous différentes températures.....	56
<b>Figure 5.1.1.</b> (a) Configuration du système de stockage incluant le réservoir cylindrique, les ailettes radiales et les tubes de refroidissement et d'injection d'hydrogène [1], (b) coupe transversale du système de stockage modélisé par Hardy et Anton [2, 3] .....	60
<b>Figure 5.1.2.</b> Coupe transversale du système de stockage avec le maximum de nombre de tubes d'échange de chaleur.....	61
<b>Figure 5.1.3.</b> Géométrie utilisée dans la résolution du modèle tridimensionnel.....	62
<b>Figure 5.1.4.</b> Evolution temporelle des concentrations de NaAlH <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> AlH <sub>6</sub> and NaH durant un processus complet de chargement et le début du processus de déchargement obtenue à partir du modèle de cinétique (Conditions initiales pour le chargement: concentration de NaH 13,333mol/m <sup>3</sup> , 100 °C à 0.5 MPa. Conditions de déchargement 120 °C à 0.1 MPa).....	64
<b>Figure 5.1.5.</b> Distribution de la température au mi-plan du lit d'hydrure à t = 120 s pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm.....	67
<b>Figure 5.1.6.</b> Distribution des concentrations de NaAlH <sub>4</sub> et Na <sub>3</sub> AlH <sub>6</sub> au mi-plan du lit d'hydrure à t = 120 s pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm.....	68
<b>Figure 5.1.7.</b> Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de l'épaisseur des ailettes.....	69
<b>Figure 5.1.8.</b> Distribution de la concentration de NaAlH <sub>4</sub> pour différentes températures du fluide de refroidissement: (a) 100 °C; (b) 105 °C; (c) 107 °C et (d) 110 °C aux instants sélectionnés et pour $t_{fin} = 0.031$ cm.....	70
<b>Figure 5.1.9.</b> Distribution de la concentration de Na <sub>3</sub> AlH <sub>6</sub> pour différentes températures du fluide de refroidissement: (a) 100 °C; (b) 105 °C; (c) 107 °C et (d) 110 °C aux instants sélectionnés et pour $t_{fin} = 0.031$ cm.....	71
<b>Figure 5.1.10.</b> Effet de la température du fluide de refroidissement sur la température moyenne du lit d'hydrure et la fraction massique de l'hydrogène stocké pour $t_{fin} = 0.031$ cm.....	72
<b>Figure 5.1.11.</b> Distribution de la concentration de NaAlH <sub>4</sub> pour différentes températures du fluide de refroidissement: (a) 100 °C; (b) 105 °C; (c) 107 °C et (d) 110 °C aux instants sélectionnés et pour $t_{fin} = 0.317$ cm.....	74

<b>Figure 5.1.12.</b> Distribution de la concentration de $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ pour différentes températures du fluide de refroidissement: (a) 100 °C; (b) 105 °C; (c) 107 °C et (d) 110 °C aux instants sélectionnés et pour $t_{fin} = 0.317$ cm.....	75
<b>Figure 5.1.13.</b> Effet de la température du fluide de refroidissement sur la température moyenne du lit d'hydrure et la fraction massique de l'hydrogène stocké pour $t_{fin} = 0.317$ cm.....	76
<b>Figure 5.1.14.</b> Distribution de la température au mi-plan du lit d'hydrure pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm aux instants sélectionnés.....	77
<b>Figure 5.1.15.</b> Distribution du rapport entre la pression du lit d'hydrure et la pression d'équilibre $P_{eq1}$ pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm aux instants sélectionnés. ....	79
<b>Figure 5.1.16.</b> Distribution du rapport entre la pression du lit d'hydrure et la pression d'équilibre $P_{eq2}$ pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm aux instants sélectionnés. ....	80
<b>Figure 5.1.17.</b> Distribution de la concentration de $\text{NaAlH}_4$ au mi-plan du lit d'hydrure pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm aux instants sélectionnés. ....	81
<b>Figure 5.1.18.</b> Distribution de la concentration de $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ au mi-plan du lit d'hydrure pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm aux instants sélectionnés. ....	82
<b>Figure 5.1.19.</b> Distribution de la concentration de $\text{NaH}$ au mi-plan du lit d'hydrure pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm aux instants sélectionnés. ....	83
<b>Figure 5.1.20.</b> Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène contenu dans le lit d'hydrure pour différentes valeurs de l'épaisseur des ailettes. ....	84
<b>Figure 5.1.21.</b> Géométries des différentes configurations utilisées dans les simulations bi et tridimensionnelles avec différents nombres de tubes d'échange de chaleur et d'injection d'hydrogène pour le même diamètre du lit d'hydrure ((a) - (d): cas bidimensionnels, (e) et (f): cas tridimensionnels). ....	85
<b>Figure 5.1.22.</b> Distribution de la température au mi-plan du lit d'hydrure pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (b) – (d)) aux instants sélectionnés. ....	86
<b>Figure 5.1.23.</b> Distribution de la concentration de $\text{NaAlH}_4$ au mi-plan du lit d'hydrure pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (b) – (d)) aux instants sélectionnés. ....	87
<b>Figure 5.1.24.</b> Distribution de la concentration de $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ au mi-plan du lit d'hydrure pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (b) – (d)) aux instants sélectionnés. ....	88
<b>Figure 5.1.25.</b> Distribution du rapport entre la pression du lit d'hydrure et les pressions d'équilibre des réactions 1 et 2 pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (b) – (d)) à $t = 720$ s. ....	89
<b>Figure 5.1.26.</b> Comparaison de la distribution de température au mi-plan du lit d'hydrure obtenue à partir des modèles bi et tri dimensionnels à $t = 120$ s, (Cas (b) et (f)). ....	90

<b>Figure 5.1.27.</b> Comparaison de la distribution des concentrations de $\text{NaAlH}_4$ et $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ au mi-plan du lit d'hydrure obtenue à partir des modèles bi et tri dimensionnels à $t = 120$ s, (Cas (b) et (f)).....	90
<b>Figure 5.1.28.</b> Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur.....	91
<b>Figure 5.1.29.</b> Distribution de la température au mi-plan du lit d'hydrure pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (a) – (d)) aux instants sélectionnés .....	93
<b>Figure 5.1.30.</b> Distribution des rapports entre la pression du lit d'hydrure et des pressions d'équilibre des réactions 1 et 2 à $t = 40$ s pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (a) – (d)).....	94
<b>Figure 5.1.31.</b> Évolution des rapports entre la pression du lit d'hydrure et des pressions d'équilibre des réactions 1 et 2 à $t = 720$ s pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (a) - (d)).....	95
<b>Figure 5.1.32.</b> Distribution de la concentration des espèces à $t = 720$ s pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (a) - (d)).....	96
<b>Figure 5.1.33.</b> Comparaison de la distribution de la température au mi-plan du lit d'hydrure obtenue à partir des modèles bi et tridimensionnels à $t = 720$ , (Cas (b) et (f)).....	97
<b>Figure 5.1.34.</b> Comparaison de la distribution des concentrations de $\text{NaAlH}_4$ , $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ et $\text{NaH}$ au mi-plan du lit d'hydrure obtenue à partir des modèles bi et tridimensionnels à $t = 720$ s, (Cas (b) et (f)).....	97
<b>Figure 5.1.35.</b> Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène contenu dans le lit d'hydrure pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur.....	98
<b>Figure 5.1.36.</b> Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la conductivité thermique du lit d'hydrure : Cas (a) (sans ailettes) et Cas (e) (avec ailettes).....	99
<b>Figure 5.1.37.</b> Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la conductivité thermique du lit d'hydrure : Cas (a) (sans ailettes) et Cas (e) (avec ailettes).....	100
<b>Figure 5.2.1.</b> Un exemple d'une structure métallique en nid d'abeilles. La taille des cellules: 0.952 cm (3/8").....	102
<b>Figure 5.2.2.</b> Schémas (a) du système de stockage d'hydrogène, et (b) de la structure métallique en nid d'abeille.....	103
<b>Figure 5.2.3.</b> Géométries des différentes configurations utilisées au cours des simulations bidimensionnelles avec différentes longueurs des cellules ((a) - (b): $l_1 = 2.54$ cm (avec et sans refroidissement externe), (c): $l_2 = 1.27$ cm et (d): $l_3 = 0.952$ cm).....	104
<b>Figure 5.2.4.</b> Géométries des différentes configurations utilisées au cours des simulations bidimensionnelles avec différents diamètres des tubes de refroidissement: (g) et (k) $D_1 = 0.635$ cm; (h) $D_2 = 0.952$ cm; (i) $D_3 = 1.27$ cm; (j) $D_4 = 2.54$ cm, cas avec refroidissement externe et $l_1 = 2.54$ cm; (m) un tube hexagonal, (n) 7 tubes hexagonaux et (o) 13 tubes hexagonaux, cas avec refroidissement externe et $l_3 = 0.952$ cm. ....	105
<b>Figure 5.2.5.</b> Distribution des températures du lit d'hydrure et de la structure métallique en nid d'abeille pour différentes longueurs de la cellule hexagonale: (a) $l_1 = 2.54$ cm; (b) $l_2 = 1.27$ cm; (c) $l_3 = 0.952$ cm aux intervalles de temps sélectionnés. ....	108

<b>Figure 5.2.6.</b> Distribution de la concentration de $\text{NaAlH}_4$ pour différentes longueurs de cellule: (a) $l_1 = 2.54$ cm; (b) $l_2 = 1.27$ cm; (c) $l_3 = 0.952$ cm aux intervalles de temps sélectionnés.....	109
<b>Figure 5.2.7.</b> Distribution de la concentration de $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ pour différentes longueurs de cellule: (a) $l_1 = 2.54$ cm; (b) $l_2 = 1.27$ cm; (c) $l_3 = 0.952$ cm aux intervalles de temps sélectionnés.....	110
<b>Figure 5.2.8.</b> Évolution temporelle de la température moyenne du lit d'hydrure (a) et de la pression du lit d'hydrure et des pressions d'équilibre (b) pour différentes longueurs de la cellule hexagonale.....	111
<b>Figure 5.2.9.</b> Distribution des températures du lit d'hydrure et de la structure métallique en nid d'abeille pour différentes longueurs de la cellule hexagonale: (a) $l_1 = 2.54$ cm; (b) $l_2 = 1.27$ cm; (c) $l_3 = 0.952$ cm aux intervalles de temps sélectionnés, cas avec refroidissement externe.....	112
<b>Figure 5.2.10.</b> Distribution de la concentration de $\text{NaAlH}_4$ pour différentes longueurs de cellule: (a) $l_1 = 2.54$ cm; (b) $l_2 = 1.27$ cm; (c) $l_3 = 0.952$ cm aux intervalles de temps sélectionnés, cas avec refroidissement externe.....	113
<b>Figure 5.2.11.</b> Distribution de la concentration de $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ pour différentes longueurs de cellule: (a) $l_1 = 2.54$ cm; (b) $l_2 = 1.27$ cm; (c) $l_3 = 0.952$ cm aux intervalles de temps sélectionnés, cas avec refroidissement externe.....	114
<b>Figure 5.2.12.</b> Évolution temporelle de la température moyenne du lit d'hydrure (a) et de la pression du lit d'hydrure et des pressions d'équilibre (b) pour différentes longueurs de la cellule hexagonale, cas avec refroidissement externe.....	116
<b>Figure 5.2.13.</b> Comparaison de l'évolution temporelle des fractions massiques d'hydrogène stocké pour différentes longueurs de la cellule hexagonale, sans (cas 1) et avec (cas 2) avec refroidissement externe .....	117
<b>Figure 5.2.14.</b> Distribution des températures du lit d'hydrure et de la structure métallique en nid d'abeille pour différents diamètres des tubes d'échange de chaleur: (g) et (k) $D_1 = 0.635$ cm, (h) $D_2 = 0.952$ mm, (i) $D_3 = 1.27$ cm et (j) $D_4 = 2.54$ cm à 720 s, cas avec refroidissement externe et $l_1 = 2.54$ cm .....	118
<b>Figure 5.2.15.</b> Distribution des températures du lit d'hydrure et de la structure métallique en nid d'abeille pour différents nombres et distributions des tubes de refroidissement à section hexagonale à 720 s, cas avec refroidissement externe et $l_3 = 0.952$ cm.....	119
<b>Figure 5.2.16.</b> Comparaison de l'évolution temporelle des fractions massiques d'hydrogène stocké (a) pour différents diamètres des tubes d'échange de chaleur à section circulaire (Cas (g) – (k)), (b) pour différents nombres et distributions des tubes de refroidissement à section hexagonale (Cas (m) – (o)).....	120
<b>Figure 5.2.17.</b> Comparaison des fractions massiques d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la température de refroidissement, la cellule hexagonale a une longueur $l_3 = 0.952$ cm et le milieu de stockage est équipé avec 7 tubes hexagonaux (Cas (n), figure 5.2.4). .....	121
<b>Figure 5.2.18.</b> Comparaison des fractions massiques d'hydrogène stocké pour différentes valeurs du coefficient de transfert convectif $h$ , la cellule hexagonale a une longueur $l_3 = 0.952$ cm et le milieu de stockage est équipé avec 7 tubes hexagonaux (Cas (n), figure 5.2.4). .....	122

<b>Figure 5.2.19.</b> Comparaison des fractions massiques d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la résistance de contact $R_c$ , la cellule hexagonale a une longueur $l_3 = 0.952$ cm et le milieu de stockage est équipé avec 7 tubes hexagonaux (Cas (n), figure 5.2.4).....	123
<b>Figure 5.2.20.</b> Comparaison des fractions massiques d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de l'épaisseur de la cellule hexagonale, la cellule a une longueur $l_3 = 0.952$ cm et le milieu de stockage est équipé avec 7 tubes hexagonaux (Cas (n), figure 5.2.4).....	124
<b>Figure 5.3.1.</b> Configuration d'un module du réservoir multitubulaire: (1) fluide de refroidissement, (2) lit d'hydrure, (3) tube d'injection d'hydrogène, (4) élément tubulaire, (5) ailette longitudinale. ....	128
<b>Figure 5.3.2.</b> (a) Domaine géométrique modélisé, (b) Domaine de calcul maillé. Pour le modèle bidimensionnel, la géométrie est la forme plane de cette coupe.....	129
Figure 5.3.3. Section transversale d'un tube à hydrure et schéma du réseau des résistances thermiques qui lui correspond: (a) Cas sans ailettes et (b) Cas avec ailettes.....	134
<b>Figure 5.3.4.</b> Résultats de l'analyse des réseaux des résistances thermiques pour (a) différentes valeurs de la vitesse du fluide de refroidissement et (b) différents nombres des ailettes. ....	136
<b>Figure 5.3.5.</b> Comparaison entre (a) la distribution de la température à $t = 720$ s et (b) les évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké issues des modèles bi et tridimensionnel.....	138
<b>Figure 5.3.6.</b> Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la température du fluide de refroidissement, $T_{cool}$ . ....	139
<b>Figure 5.3.7.</b> Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la vitesse du fluide de refroidissement, $V_{cool}$ .....	140
<b>Figure 5.3.8.</b> Distribution de la température du lit d'hydrure à $t = 720$ s pour deux configurations (a) sans et (b) avec ailettes.....	141
<b>Figure 5.3.9.</b> Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour les deux configurations sans et avec ailettes.....	141
<b>Figure 5.3.10.</b> Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différents nombres des ailettes. ....	142
<b>Figure 5.3.11.</b> Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes épaisseurs des ailettes. ....	144
<b>Figure 5.3.12.</b> Distribution de la température du lit d'hydrure à $t = 720$ s pour différents jeux entre les pointes des ailettes et la surface des tubes à hydrure $\zeta_{fin}$ (a) condition de frontière adiabatique et (b) en considérant un échange de chaleur convectif au niveau de la paroi des tubes d'injection d'hydrogène. ....	145
Figure 5.3.13. Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs du jeu $\zeta_{fin}$ (a) sans et (b) avec considération de l'échange convectif au niveau de la paroi des tubes d'injection d'hydrogène (b) $V_{inj} = 2.5$ m/s et (c) $V_{inj} = 12.5$ m/s. ....	146

<b>Figure 5.3.14.</b> Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la pression de chargement (a) $n_{fin} = 6$ et (b) $n_{fin} = 12$ . Les courbes avec symboles sont issus du modèle 2D et celles en couleur du modèle de cinétique.....	149
<b>Figure 5.4.1.</b> Schéma du système de stockage correspondant à la première configuration [25].....	152
<b>Figure 5.4.2.</b> Comparaison des capacités gravimétrique et volumétrique du système de stockage pour différentes épaisseurs des ailettes.....	154
<b>Figure 5.4.3.</b> Comparaison des capacités gravimétrique et volumétrique du système de stockage pour différents nombres des tubes d'échange de chaleur.....	154
<b>Figure 5.4.4.</b> Comparaison des capacités gravimétrique et volumétrique du système de stockage pour les différents cas présentés dans le tableau 5.4.3.....	158
<b>Figure 5.4.5.</b> Comparaison des capacités gravimétrique et volumétrique d'un module tubulaire du système de stockage pour les différents cas présentés dans les tableaux 5.4.8 - 9 .....	162
<b>Figure 5.4.6.</b> Pourcentage massique des différents éléments constituant le système de stockage d'un kilogramme d'hydrogène pour les trois configurations étudiées.....	164

# Nomenclature

$A_{H_2}$	surface d'un tube d'injection de $H_2$ , $m^2$
$A_{\text{tubes}}$	surface d'un tube de refroidissement, $m^2$
$C$	concentration de $H_2$ dans le lit d'hydrure, mole $H_2/m^3$ de l'espace inter-particulaire
$C_{\text{eqv}}$	concentration équivalente de $NaAlH_4$ [mole/ $m^3$ ] en se basant sur les concentrations initiales de toutes les espèces métalliques $= C_{10} + 3C_{20} + C_{30}$
$C_{\text{nd}}$	concentration adimensionnelle de $H_2 = C/C_{\text{ref}}$
$C_{\text{NaH}}$	concentration de $NaH$ , mole $NaH/m^3$
$C_{\text{NaAlH}_4}$	concentration de $NaAlH_4$ , mole $NaAlH_4/m^3$
$C_{\text{pbet}}$	chaleur spécifique du lit d'hydrure, $J/(kg \text{ } ^\circ C)$
$C_{\text{pcool}}$	chaleur spécifique du fluide de refroidissement, $J/(kg \text{ } ^\circ C)$
$C_{\text{pH}_2}$	chaleur spécifique de $H_2$ , $J/(kg \text{ } ^\circ C)$
$C_{\text{p metal}}$	chaleur spécifique du métal, $J/(kg \text{ } ^\circ C)$
$C_{\text{ref}}$	concentration de référence de $H_2$ dans le lit d'hydrure, mole/ $m^3$
$C_1$	concentration de $NaAlH_4$ , mole/ $m^3$
$C_2$	concentration de $Na_3AlH_6$ , mole/ $m^3$
$C_{2\text{sat}}$	concentration de saturation de $Na_3AlH_6$ , mole/ $m^3$
$C_3$	concentration de $NaH$ , mole/ $m^3$
$C_{3\text{sat}}$	concentration de saturation de $NaH$ , mole/ $m^3$
$C_{10}$	concentration initiale de $NaAlH_4$ , mole/ $m^3$
$C_{20}$	concentration initiale de $Na_3AlH_6$ , mole/ $m^3$
$C_{30}$	concentration initiale de $NaH$ , mole/ $m^3$
$D_h$	diamètre hydraulique, m
$D_{H2}, D_{\text{inj}}$	diamètre des tubes d'injection d'hydrogène, m
$D_{H.T.In}$	diamètre interne du tube à hydrure, m
$D_{H.T.Out}$	diamètre externe du tube à hydrure, m
$D_p$	diamètre moyen des particules du lit d'hydrure, m
$D_{\text{shell}}$	diamètre de la coque cylindrique, m
$D, D_{\text{tube}}$	diamètre interne des tubes de refroidissement, m
$f_{\text{cir}}$	coefficent de frottement du tube circulaire
$\vec{g}$	vecteur d'accélération gravitationnelle, $m/s^2$
$G_{\text{cap}}$	capacité gravimétrique du système de stockage, kg $H_2/kg$ total
$h_{H_2}$	coefficent d'échange convectif au niveau du tube d'injection de $H_2$ , $W/(m^2 \cdot ^\circ C)$
$h_{\text{cool}}$	coefficent d'échange convectif au niveau du tube de refroidissement, $W/(m^2 \cdot ^\circ C)$

$h$	enthalpie spécifique, J/kg
$k_{bed}$	conductivité thermique du lit d'hydrure, W/(m.°C)
$k_{cool}$	conductivité thermique du fluide de refroidissement, W/(m.°C)
$k_{H_2}$	conductivité thermique de $H_2$ , W/(m °C)
$k_{metal}$ , $k_{SS}$ , $k_{fin}$	conductivité thermique du métal, W/(m °C)
$\iota$	énergie interne spécifique, J/kg
$l$	longueur de la cellule hexagonale, m
$L$ , $L_{tot}$	longueur du lit d'hydrure, m
$L_{fin}$	longueur de l'ailette longitudinale, m
$m$	masse, kg
$m_{H_2}$	masse de $H_2$ à stocker dans le lit d'hydrure, kg
$m_{liner}$	masse occupée par le revêtement en aluminium, kg
$m_{tank}$	masse occupée par le matériau composite du réservoir, kg
$m_{system}$	masse totale du système de stockage, kg
$M_i$	masse molaire de l'espèce $i$ par mole, kg/mole
$M_{H_2}$	masse molaire de $H_2$ , kg/mole
$M_{NaAlH_4}$	masse molaire de $NaAlH_4$ , kg/mole
$M_{Na_3AlH_6}$	masse molaire de $Na_3AlH_6$ , kg/mole
$n_{fin}$	nombre des ailettes
$n_{H_2 \text{ tubes}}$	nombre total des tubes d'injection de $H_2$
$n_{cool \text{ tubes}}$	nombre total des tubes de refroidissement
$n_{NaH}$	nombre de moles de $NaH$
$n_{NaAlH_4}$	nombre de moles de $NaAlH_4$
$n_{Na_3AlH_6}$	nombre de moles de $Na_3AlH_6$
$\rightarrow$	vecteur normal à la surface
$n$	vecteur normal à la surface
$Nu$	nombre de Nusselt
$Nu_{cir}$	nombre de Nusselt du tube circulaire
$P$	pression, Pa
$P_0$	pression initiale, Pa
$P_f$	pression finale dans le lit d'hydrure, Pa
$P_{nj}$	pression de $H_2$ dans les tubes d'injection de $H_2$ , Pa
$P_{rec}$	pression de $H_2$ dans les tubes de récupération de $H_2$ , Pa
$P_{ref}$	pression de référence, Pa
$P_{eq1}(T)$	pression d'équilibre à la température, $T$ , à partir de $NaAlH_4$ , Pa
$P_{eq2}(T)$	pression d'équilibre à la température, $T$ , à partir de $Na_3AlH_6$ , Pa
$Pr$	nombre de Prandtl
$P_{ref}$	pression de référence, Pa
$R$	constante des gaz parfaits, J/(mol °C)
$R_{bed}$	résistance thermique du lit d'hydrure, (°C/m)
$R_c$	résistance de contact, (m <sup>2</sup> .°C)/W

$R_{cool}$	résistance thermique du fluide de refroidissement, ( $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ )
Re	nombre de Reynolds
$R_{ss}$	résistance thermique de la paroi du tube à hydrure en acier inoxydable, ( $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ )
$r_{1F}$	coefficient du taux de réaction d'hydrururation (formation) de la réaction 1, mole/( $\text{m}^3 \text{s}$ )
$r_{1D}$	coefficient du taux de réaction de décharge (dissociation) de la réaction 1, mole/( $\text{m}^3 \text{s}$ )
$r_{2F}$	coefficient du taux de réaction d'hydrururation (formation) de la réaction 2, mole/( $\text{m}^3 \text{s}$ )
$r_{2D}$	coefficient du taux de réaction de décharge (dissociation) de la réaction 2, mole/( $\text{m}^3 \text{s}$ )
S	distance entre deux tubes à hydrure, m
$S_{\text{H}_2}$	taux de génération de $\text{H}_2$ par unité de volume du lit d'hydrure à partir de toutes les réactions chimiques, mole $\text{H}_2$ /( $\text{m}^3 \text{s}$ )
$S_T$	changement d'enthalpie dû aux réactions chimiques, $\text{W}/\text{m}^3$
t	temps, s
$t_{\text{loading}}$	temps de chargement, s
$t$	épaisseur de la cellule hexagonale, m
$t_{fin}$	épaisseur des ailettes, m
T	température, $^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{bed}}$	température du lit d'hydrure, $^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{cool}}$	température du fluide de refroidissement, $^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{Kin}}$	température de cinétique, $^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{nd}}$	$T/T_{\text{ref}} = $ température adimensionnelle
$T_{\text{H}_2}$	température de $\text{H}_2$ dans les tubes d'injection, $^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{ref}}$	température de référence, $^{\circ}\text{C}$
$T_{ss,i}$	température interne de la paroi du tube à hydrure, $^{\circ}\text{C}$
$T_{ss,o}$	température externe de la paroi du tube à hydrure, $^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{wall}}$	température de la paroi du tube d'injection de $\text{H}_2$ , $^{\circ}\text{C}$
$\vec{v}$	vitesse moyenne interstitielle de $\text{H}_2$ , m/s
$V_{\text{cap}}$	capacité volumétrique du système, kg $\text{H}_2$ /L Total
$V_{\text{cool}}$	vitesse axiale moyenne du fluide de refroidissement, m/s
$V_{\text{inj}}$	vitesse d'injection de $\text{H}_2$ , m/s
$V_{\text{gap}}$	volume occupé par le vide, $\text{m}^3$
$V_{\text{liner}}$	volume occupé par le revêtement en aluminium, $\text{m}^3$
$V_{\text{tank}}$	volume occupé par le matériau composite du réservoir, $\text{m}^3$
$V_{\text{system}}$	volume total du système de stockage, $\text{m}^3$
$w_f$	fraction massique de $\text{H}_2$ contenu dans le lit d'hydrure, kg $\text{H}_2$ /kg total
$w_f^{\text{sat}}$	fraction massique de l'hydrogène stocké à la saturation à une température T
$w_f^{\text{iso}}$	

## Lettres grecques

$\delta_{fin}$	épaisseur des ailettes, m
$\varepsilon$	porosité du lit d'hydrure
$\zeta_{fin}$	Jeu entre la pointe de l'aillette et la paroi interne du tube à hydrure, m
$\mu$	viscosité dynamique de $H_2$ , Pa s
$\mu_{cool}$	viscosité dynamique du fluide de refroidissement, Pa s
$\mu_{H_2}$	viscosité dynamique de $H_2$ , Pa s
$\theta_{fin}$	angle entre deux ailettes consécutives, rd
$\rho$	densité massique, $kg/m^3$
$\rho_i$	densité massique de l'espèce i, $kg/m^3$
$\rho_{bed}$	densité massique du lit d'hydrure; $kg/m^3 = (1 - \varepsilon) \rho_{bed-particule}$ = masse du solide/volume total
$\rho_{bed} C_{p,bed}$	$\rho_{\text{Réactifs solides}} C_{p, \text{Réactifs solides}} + \rho_{\text{Produits solides}} C_{\text{Produits solides}}$
$\rho_{cool}$	densité du fluide de refroidissement, $kg/m^3$
$\rho_{H_2}$	densité de l'hydrogène, $kg/m^3$
$\rho_{metal}$	density of the metal, $kg/m^3$
$\underline{\underline{\tau}}$	tenseur de contrainte, $N/m^2$
$\Delta H_i, \Delta H_{R,i}$	enthalpie de réaction de l'espèce i, $J/(mole de i)$
$\Delta H_{R,tot}$	chaleur de réaction totale par mole de $H_2$ consommé
$\Delta S_i$	variation d'entropie de la réaction i, $J/(mole ^\circ C)$

## Symboles et opérateurs

M.H.C.S	structure métallique en nid d'abeille
$\left. \frac{v_{H_2}}{v_{NaH}} \right _{Rxn2}$	rapport des coefficients sociométriques de $H_2$ et $NaH$ dans la réaction 2 = 0.5
$\left. \frac{v_{H_2}}{v_{NaAlH_4}} \right _{Rxn1}$	rapport des coefficients sociométriques de $H_2$ et $NaAlH_4$ dans la réaction 1 = 1
$( )_{H_2}$	pour le gaz $H_2$
$( )_R$	Pour les réactifs en phase solide

- ( )<sub>p</sub> Pour les produits en phase solide
- ( )<sub>l</sub> Pour les composants inertes (ne réagissant pas)



---

# *1. Introduction*

---

## 1.1 Contexte général

Face à la croissance du marché automobile notamment dans les pays en pleine émergence et sa dépendance quasi-totale des énergies fossiles en voie d'épuisement, l'industrie automobile est confrontée au défi de développer des alternatives propres et abordables aux véhicules à essence afin de répondre aux enjeux énergétiques et environnementaux. C'est ainsi que la piste des véhicules à hydrogène est désormais largement explorée.

L'hydrogène est considéré comme le carburant prometteur de l'avenir. Il est l'élément le plus abondant dans l'univers ayant la plus haute densité énergétique par unité de masse comparé aux autres combustibles. Cependant, la voiture à hydrogène doit surmonter deux obstacles technologiques pouvant inhiber son entrée dans le marché : le stockage de l'hydrogène et sa conversion en énergie. La conversion de l'hydrogène en énergie peut être assurée par l'intermédiaire du moteur à combustion interne ou de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons dont les études montrent une progression rassurante vers une proche exploitation commerciale. C'est plutôt le stockage de l'hydrogène qui pose un défi. En effet, étant sous forme gazeuse et sous conditions ambiantes, l'hydrogène a une faible densité limitant la possibilité de son stockage à bord en quantité permettant une autonomie comparable à celle du véhicule à essence.

Partant de l'idée que le véhicule à hydrogène doit être en mesure d'égaler la performance de la voiture à essence en terme d'autonomie, coût et sécurité, le département d'énergie aux États-Unis (DOE) en collaboration avec ses partenaires de l'industrie automobile a mis en place une série d'objectifs pour encadrer les efforts de recherche et de développement dans le domaine de stockage d'hydrogène [1]. Ces objectifs sont révisés tous les cinq ans afin d'évaluer les améliorations technologiques et garantir un alignement continu avec les exigences du marché. Le tableau 1.1 présente l'ensemble des objectifs pour les années 2010 et 2015 avant et après révisions. Il est à noter que ces objectifs doivent être atteints simultanément pour une autonomie supérieure à 300 miles (500 km).

Les constructeurs automobiles sont en compétition pour la commercialisation de cette voiture à hydrogène dont le système de stockage doit répondre aux objectifs fixés par le DOE. Dans une étude effectuée par Bakker [2], l'auteur s'est basé sur le nombre de

prototypes de véhicules à hydrogène développés par douze constructeurs automobiles et les techniques de stockage qu'ils ont brevetées entre les années 1990 et 2009 pour identifier vers quelle technologie convergent leurs efforts d'innovation. L'étude a montré que l'industrie privilège la technologie de stockage sous pression. Cependant, un ensemble diversifié d'options de stockage tels que le stockage sous formes liquide et solide, est toujours en cours d'étude, indiquant ainsi que l'industrie est toujours en quête d'une méthode prometteuse de stockage d'hydrogène et qu'elle laisse la voie ouverte pour le passage à toute autre technologie pouvant répondre aux exigences du marché.

Paramètre de stockage	Unité	2010		2015		Ultime
		Ancien	Nouveau	Ancien	Nouveau	
Capacité gravimétrique du système	(pds%)	6	4.5	9	5.5	7.5
	(kWh/kg)	2	1.5	3	1.8	2.5
Capacité volumétrique du système	(kg H <sub>2</sub> /L system)	0.045	0.028	0.081	0.040	0.070
	(kWh/L)	1.5	0.9	2.7	1.3	2.3
Temps de remplissage de système (5 kg H <sub>2</sub> )	min	3	4.2	2.5	3.3	2.5
Taux de chargement/déchargement	(kg H <sub>2</sub> /min)	1.67	1.2	2	1.5	2
Coût du système de stockage	(\$/kg H <sub>2</sub> )	133	—	67	—	—
	(\$/kWh)	4	—	2	—	

**Tableau 1.1.** Nouveaux objectifs pour le système de stockage à bord de véhicules légers [1].

Tout en restant dans le secteur de l'automobile, une autre voie permettant l'introduction de la technologie hydrogène dans le marché à court terme, est les véhicules spéciaux tels que les chariots élévateurs, les locomotives minières et les équipements de soutien d'aéroport. En effet, pour ce type de véhicules, les critères de sélection de l'option de stockage sont moins exigeants en termes de poids et de volume, offrant ainsi la possibilité d'intégrer des techniques de stockage comme les matériaux absorbants d'hydrogène qui ne sont pas adéquates pour les véhicules légers. A titre d'exemple, le poids excessif du système de stockage et de conversion de l'hydrogène en énergie, posant un problème pour un véhicule léger, est bénéfique dans le cas d'un chariot élévateur. En effet, pour ce type de véhicule, une masse minimale de 200 kg est nécessaire pour agir comme un contrepoids au cours du levage [3].

A ce stade, il est important d'introduire une présentation plus détaillée des différentes techniques de stockage d'hydrogène avec les avantages et les inconvénients qu'elles offrent. Ceci fera l'objet du paragraphe suivant.

## 1.2 Les différentes techniques de stockage

### 1.2.1 Stockage gazeux

Le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse est la méthode la plus commune. Pour augmenter sa densité d'énergie volumétrique, le gaz d'hydrogène est comprimé sous haute pression allant jusqu'à 700 bar. Ceci impose d'une part, une perte d'énergie de 20% lors de la compression et de sévères exigences en terme de sécurité, et d'autre part, des pénalités en terme de coût liées à la quantité et le prix du matériau composite à utiliser pour le renforcement de la structure du réservoir de stockage. Par conséquent, les recherches se concentrent sur le développement de matériaux composites moins chers sans compromettre les capacités volumétrique et gravimétrique du réservoir. Deux approches sont suivies pour améliorer les performances de cette technique: l'adaptation de la forme du réservoir généralement cylindrique afin d'exploiter au maximum l'espace restreint dans le véhicule, et la compression de l'hydrogène à 77 K, température de l'azote liquide, permettant ainsi de stocker plus de gaz dans le même volume [4]. Ceci nous ramène à la deuxième technique de stockage cryogénique sous forme liquide.

### 1.2.2 Stockage liquide

L'hydrogène est transformé de son état gazeux à l'état liquide en le refroidissant à une température de 20 K sous pression atmosphérique. Bien que la capacité volumétrique de l'hydrogène à cet état soit supérieure à celle à l'état gazeux ( $70 \text{ kg/m}^3$  comparée à  $39 \text{ kg/m}^3$  pour le stockage à 700 bar), stocker l'hydrogène à cette basse température résulte en des pertes thermiques inévitables et une évaporation journalière de l'hydrogène stocké, ramenée à 1% par jour pour un système super-isolé. L'inconvénient majeur du stockage liquide est l'énergie requise pour la liquéfaction d'hydrogène, représentant 30% de son pouvoir calorifique inférieur, ce qui pénalise gravement le rendement global de ce mode de stockage.

### 1.2.3 Stockage solide

Les premières études sur les métaux comme matériaux de stockage d'hydrogène remontent aux années soixante (1960). Les premiers matériaux qui ont suscité l'intérêt

des chercheurs et de constructeurs automobiles sont les composés intermétalliques ( $\text{LaNi}_5$ , ...) et les alliages (Ti-V-Cr,...). Cet intérêt est dû à leur aptitude d'absorber réversiblement l'hydrogène sous des conditions s'approchant de celles de l'ambiant (température et pression). Toutefois, ces matériaux ont un poids élevé ce qui résulte en des systèmes de stockage assez lourds pour leur intégration à bord de véhicule et souffrent d'une faible capacité gravimétrique, variant entre 1.4 H-pds% et 3 H-pds%. Par la suite, les études se sont orientées vers les hydrures métalliques et les alliages à base d'éléments légers. Les hydrures à base de magnésium ont suscité alors un grand intérêt en raison de leur haute capacité gravimétrique allant jusqu'à 7.6 pds%. Cependant, leur température d'absorption supérieure à 200 °C est à l'encontre de leur usage dans les applications de transport. En 1997, Bogdanovic et Schwickardi ont découvert l'aptitude de l'alanate de sodium, une fois dopé avec des composés à base de titane, à absorber réversiblement l'hydrogène sous des conditions modérées de température et de pression, résultant en une capacité gravimétrique théorique de 5.5 H-pds%. [5]. Cette découverte a donné un nouvel espoir à la communauté des hydrures métalliques et les efforts de recherche et de développement continuent sur les alanates, les borohydrures, les amides et les imides. En parallèle aux matériaux absorbants d'hydrogène, plusieurs études se concentrent sur l'adsorption de l'hydrogène par des matériaux à base de carbone. Dans ce cas, le stockage se fait à température cryogénique.

Pour récapituler, jusqu'à maintenant, aucune des techniques présentées ne satisfait les objectifs fixés par le DOE (Voir tableau 1.1). Cependant, alors que le stockage sous formes gazeuse et liquide a atteint un stade avancé de développement, le stockage solide se présente toujours comme une voie prometteuse. En effet, le dynamisme dans les études de matériaux et le nouvel apport des résultats obtenus jusqu'aujourd'hui prouvent qu'il reste beaucoup à découvrir dans ce domaine et promet un grand potentiel d'amélioration pour cette technique. D'autre part, cette méthode offre des avantages en termes de densité d'énergie volumétrique et de sécurité lors du stockage de grandes quantités d'hydrogène par comparaison aux stockages gazeux et liquide.

### 1.3 Les hydrures métalliques: du matériau au système de stockage

La caractérisation des hydrures métalliques se fait à petite échelle, en général sous forme de poudre de l'ordre de quelques milligrammes. Elle se focalise principalement sur la détermination de la capacité d'absorption d'hydrogène par le matériau, sa thermodynamique et sa cinétique. Ces propriétés sont interdépendantes et influencent les paramètres de stockage présentés dans le tableau 1.1.

Les propriétés thermodynamiques déterminent la relation d'équilibre entre la pression et la température lors de la sorption d'hydrogène et dictent par conséquent les conditions opérationnelles à imposer au matériau au cours du processus de chargement/déchargement, alors que la cinétique décrit la vitesse à laquelle il peut être chargé ou déchargé. Idéalement, le matériau de stockage doit absorber d'une façon réversible l'hydrogène à des températures près de celle de l'ambiant et une pression modérée dans un intervalle de temps de 3 min pour le libérer par la suite à un taux assurant l'alimentation d'une pile à combustible.

Comme mentionné au début, la détermination de ces propriétés se fait à l'échelle de laboratoire. Dans ce cas, l'échantillon est maintenu sous conditions isotherme et isobare. Pour un stockage réel, à bord de véhicules par exemple, la quantité de la poudre passe de l'ordre de quelques grammes à des dizaines, voir des centaines de kilogrammes. Le processus de chargement en hydrogène étant exothermique, la gestion de chaleur devient un problème majeur au sein de ce type de système de stockage. En effet, en absence d'échange de chaleur, la température du lit d'hydrure croît drastiquement résultant en une augmentation de la pression d'équilibre et un ralentissement de la cinétique de réaction. Si cette dernière dépasse la pression de chargement, la réaction s'arrête ou même s'inverse dépendamment du type d'hydrure considéré. À ceci se rajoutent les faibles propriétés thermiques des hydrures métalliques. Par conséquent, il est nécessaire d'équiper le système de stockage avec des échangeurs de chaleur pour améliorer le taux de chargement d'hydrogène. Ici, encore une fois, un problème surgit : l'équipement du système de stockage avec ces échangeurs de chaleur ne doit pas être au détriment de ses capacités gravimétrique et volumétrique. Les valeurs de ces capacités telles que présentées dans le tableau 1.1 sont pour le système de stockage au complet et non pas seulement pour le matériau absorbant. Par conséquent, la réussite des applications basées

sur le stockage d'hydrogène dans les hydrures métalliques est étroitement liée à une conception optimisée de leur système de stockage. Un tel système doit avoir le maximum de surface d'échange de chaleur avec le moins de volume et de poids.

#### 1.4 Description du projet de recherche

L'objectif de cette étude doctorale est l'optimisation des transferts de chaleur dans un système de stockage d'hydrogène à base d'alanate de sodium, choisi comme matériau de référence. Trois configurations sont étudiées avec différents types d'échangeurs de chaleur afin d'analyser l'effet de leurs propriétés géométriques sur le processus de sorption d'hydrogène et de déterminer les capacités gravimétrique et volumétrique résultantes de chaque configuration. Les transferts de chaleur et de masse au sein du lit d'hydrure sont décrits avec un modèle mathématique basé sur des équations aux dérivées partielles. Il est résolu numériquement avec le logiciel de calcul commercial, basé sur la méthode des éléments finis, COMSOL Multiphysics® 3.5a [6].

Le deuxième chapitre présente une revue de la littérature sur les travaux numériques et expérimentaux étudiant les transferts de chaleur et de masse dans des réservoirs à hydrures métalliques.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des propriétés thermodynamiques et thermiques de l'alanate de sodium, ainsi que le modèle mathématique incluant la cinétique de réaction et les équations de masse, de quantité de mouvement et d'énergie, permettant la description du processus de sorption d'hydrogène.

Le quatrième chapitre présente les différents choix possibles pour les échangeurs de chaleur à intégrer au sein du lit d'hydrure. En se basant sur ces données, trois configurations différentes du système de stockage sont sélectionnées et décrites. Une description détaillée de la procédure de résolution et de la validation de nos résultats est donnée.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats de simulations des différentes configurations étudiées et les calculs de leurs capacités gravimétrique et volumétrique. Contrairement à la majorité des études dans ce domaine où le but est de maximiser la quantité d'hydrogène stocké pour l'intervalle de temps le plus court, toutes nos simulations vont être faites pour un intervalle de temps de 12 min et l'efficacité thermique de la configuration considérée sera déterminée en comparant le taux de

stockage d'hydrogène obtenu par simulation à celui obtenu à partir de l'étude de la cinétique de réaction. En effet, étant donné que la cinétique se fait sous conditions isobare et isotherme, le taux d'hydrogène chargé qui en résulte représente le maximum à stocker sans que les échanges de chaleur et de masse n'aient d'influence sur le processus de chargement.

- Dans la première section du chapitre 5, une configuration similaire à celle étudiée par Mosher [7] et modélisée par Hardy et Anton est reconsidérée [8, 9]. Il s'agit d'un réservoir de stockage d'hydrogène chargé en alanate de sodium et équipé avec des ailettes radiales et des tubes de refroidissement et où l'hydrogène diffuse à travers des tubes d'injection poreux. Notre étude consiste à déterminer la sensibilité du taux de sorption d'hydrogène aux différents paramètres géométriques des éléments d'échange de chaleur. Il est à noter aussi, que c'est la seule section du cinquième chapitre où le comportement du système de stockage lors de la décharge d'hydrogène sera étudié, étant donné que l'objectif principal de l'étude est l'optimisation du taux de chargement en hydrogène.
- Dans la deuxième section, une nouvelle conception du système de stockage est modélisée en utilisant une structure métallique en nid d'abeille comme échangeur de chaleur. La possibilité d'améliorer l'efficacité thermique de cette configuration par l'ajout de tubes de refroidissement est aussi évaluée.
- Dans la troisième section, et contrairement aux deux configurations présentées ci-dessus, la disposition de l'hydrure métallique et du fluide de refroidissement est inversée : c'est l'hydrure qui occupe les tubes ayant évidemment un diamètre supérieur à celui d'un tube d'échange de chaleur, alors que le fluide de refroidissement circule entre l'espace qui les sépare de la paroi interne du réservoir cylindrique. Ces tubes à hydrure sont équipés par des ailettes longitudinales pour renforcer le transfert de chaleur avec le fluide de refroidissement.

Finalement, la dernière section présente une comparaison des capacités gravimétriques et volumétriques des trois systèmes de stockage étudiés avec les inconvénients et les avantages liés à chaque configuration.

## Références de l'introduction

1. US Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and The FreedomCAR and Fuel Partnership. 2009. «Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles». Disponible de: [https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets\\_onboard\\_hydro\\_storage\\_explanation.pdf](https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf).
2. Bakker, S. 2010. «Hydrogen patent portfolios in the automotive industry - The search for promising storage methods». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, pp. 6784-6793.
3. McWhorter, S., Read, C., Ordaz, G. et Stetson, N. 2011. «Materials-based hydrogen storage: Attributes for near-term, early market PEM fuel cells». Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 15, pp. 29-38.
4. Satyapal, S., Petrovic, J., Read, C., Thomas, G. et Ordaz, G. 2007. «The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements». Catalysis Today, vol. 120, pp. 246-256.
5. Bogdanovic, B. et Schwickardi, M. 1997. «Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials». Journal of Alloys and Compounds, vol. 253-254, pp. 1-9.
6. COMSOL Multiphysics. Version 3.5a. COMSOL AB. Copyright 1998-2008.
7. Mosher, D.A., Arsenault, S., Tang, X. et Anton, D. L. 2007. «Design, fabrication and testing of NaAlH<sub>4</sub> based hydrogen storage systems». Journal of Alloys and Compounds, vol. 446-447, pp. 707-712.
8. Hardy, B. J. et Anton, D. L. 2009. «Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part I: Scoping models». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 2269-2277.
9. Hardy, B. J. et Anton, D. L. 2009. «Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part II: Detailed models». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 2992-3004.



---

## *2. Revue de littérature*

---

Ce chapitre présente une revue de la littérature sur les travaux de recherche étudiants les transferts de chaleur et de masse dans des systèmes de stockage d'hydrogène à base des hydrures métalliques. Le processus de sorption d'hydrogène est évalué pour plusieurs matériaux ayant des propriétés thermodynamiques et cinétiques différentes. Cependant, ils ont tous deux problèmes majeurs autour desquels se concentrent les efforts de recherche pour l'optimisation du taux de sorption d'hydrogène, à savoir la gestion du flux de chaleur dégagée ou fournie lors du chargement ou du déchargement d'hydrogène, et l'amélioration de la faible conductivité thermique du lit d'hydrure variant entre 0.1 et 1 W/(m.<sup>o</sup>C). Dans ce qui suit, les travaux de recherche seront classés par le type du matériau étudié, à savoir les hydrures métalliques à basses température et pression de fonctionnement, les hydrures métalliques à hautes température et pression de fonctionnement, pour finir avec les hydrures métalliques à moyenne température. Ce dernier type de matériaux s'avère fort intéressant puisque leur capacité de stockage est près de la valeur fixée par le DOE. Par la suite, nous étendons notre revue à la description des phénomènes de transfert de chaleur et de masse au sein du lit d'hydrure, à l'évaluation des capacités gravimétrique et volumétrique du système global.

## 2.1 Hydrures métalliques à basses température et pression de fonctionnement

Les premiers travaux portant sur les transferts de chaleur et de masse dans un système de stockage à hydrure métallique se sont concentrés sur la description des différents phénomènes physiques ayant lieu au cours de la sorption d'hydrogène. Comme mentionné au chapitre 1, les premières études dans ce domaine se sont focalisées sur les matériaux de types AB<sub>5</sub> et AB<sub>2</sub> en raison de leur pouvoir de stocker l'hydrogène sous des conditions s'approchant de l'ambiant.

Jemni et Ben Nasrallah [1, 2] ont développé un modèle mathématique bidimensionnel décrivant le processus de sorption de l'hydrogène dans un réservoir contenant du LaNi<sub>5</sub>. L'hydrogène et la poudre d'hydrure ont été traités comme deux milieux distincts afin de vérifier la validité de l'hypothèse d'équilibre thermique local (ETL) et l'effet négligeable du terme convectif dans l'équation de chaleur. La sensibilité du taux de sorption d'hydrogène aux paramètres de fonctionnement tels que la pression de chargement et la

température d'entrée du gaz ainsi que les dimensions du réservoir a été également déterminée. Au cours d'une étude postérieure [3], un banc d'essai a été mis en œuvre et des mesures des caractéristiques du système de stockage similaire à celui simulé dans [1, 2] ont été déterminées, permettant la validation des résultats issus de leur étude numérique. Nakagawa et al. [4] ont étudié numériquement le comportement d'un réservoir de stockage similaire à celui considéré dans les travaux de Jemni et Ben Nasrallah. Dans leur cas, les propriétés thermophysiques dépendent de la fraction d'hydrogène ayant réagi. Le modèle a permis de décrire le comportement du lit d'hydrure au cours de l'absorption d'hydrogène. D'autre part, les hypothèses de l'ETL et de l'effet négligeable du terme de convection dans l'équation d'énergie ont été revérifiées. Leurs résultats ont montré que la validité de l'ETL dépend du coefficient de transfert de chaleur convectif utilisé entre les phases gazeuse et solide alors que le taux d'absorption d'hydrogène est plus important en tenant compte du terme convectif dans l'équation d'énergie puisque l'écoulement de l'hydrogène favorise l'évacuation de la chaleur de réaction.

Isselhorst [5] a étudié numériquement et expérimentalement le comportement de deux systèmes de stockage lors de la sorption d'hydrogène chargés en hydrures métalliques de type  $AB_5$  ( $LmNi_{4.85}Sn_{0.15}$  et  $LmNi_{4.49}Co_{0.1}Al_{0.21}Mn_{0.21}$ ) et refroidis au niveau de leurs surfaces latérales. L'hydrogène est injecté radialement à travers un filtre poreux. Une configuration similaire a été adopté par Gopal et Murthy [6] pour décrire le comportement du lit d'hydrure  $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$  lors du chargement et du déchargement de l'hydrogène. Les résultats de l'étude numérique ont été comparés à ceux obtenus expérimentalement et un bon accord a été obtenu.

En se basant sur la validité de l'hypothèse d'ETL, Mat et Kaplan [7] ont validé leurs résultats numériques pour un système chargé en  $LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$  avec des résultats expérimentaux issus de la littérature. Le même modèle mathématique a été résolu en trois dimensions dans le cas du  $LaNi_5$  [8] permettant de déterminer les profils de la température, de la vitesse du gaz d'hydrogène et du taux d'absorption d'hydrogène au cours du processus de stockage. L'effet d'alimenter le lit d'hydrure en hydrogène radialement par simple ou double entrée a été investigué numériquement [9]. Les résultats

ont montré qu'une double alimentation résulte en un meilleur taux de stockage d'hydrogène.

Askri, Jemni et Ben Nasrallah [10] ont repris le modèle mathématique développé en [3] avec l'ajout du terme de rayonnement dans l'équation d'énergie . L'objectif était de déterminer l'effet du transfert de chaleur radiatif sur la quantité d'hydrogène stocké pour deux systèmes chargés en  $\text{LaNi}_5$  et  $\text{MgH}_2$ . Les résultats du modèle bidimensionnel ont montré que le processus de sorption n'est pas sensible au rayonnement dans le cas du  $\text{LaNi}_5$  contrairement à l'hydrure de magnésium  $\text{MgH}_2$  où il a été prouvé que ce mode de transfert affecte le chargement et le déchargement d'hydrogène. En effet, le rayonnement favorise l'échange de chaleur au sein du lit d'hydrure résultant en de meilleurs taux de sorption. L'influence des paramètres radiatifs tels que les coefficients d'absorption et de diffusion et l'émissivité de la paroi du réacteur sur la masse d'hydrogène stocké et libéré a été également investiguée.

Lors du chargement et du déchargement de l'hydrogène, le lit d'hydrure manifeste une expansion et une contraction de son volume. Pour une application réelle, un espace libre entre la poudre d'hydrure et la partie supérieure du réservoir doit être considéré pour tenir compte de ce phénomène. Askri, Jemni et Ben Nasrallah [11, 12] ont étudié numériquement le comportement d'un réservoir de stockage cylindrique chargé en  $\text{LaNi}_5$  en présence de ce volume d'expansion. Dans ce cas, l'équation de quantité de mouvement a été résolue au lieu de l'équation de Darcy utilisée dans la majorité des études citées auparavant. Les profils de température, de concentration d'hydrogène et de vitesse ont été déterminés. Une étude de sensibilité de la masse d'hydrogène absorbé aux différents paramètres géométriques et opérationnels a été élaborée. Les résultats de simulation ont montré que le taux de sorption d'hydrogène est amélioré avec l'augmentation des rapports entre les hauteurs du volume d'expansion et du lit d'hydrure et entre l'hauteur du lit d'hydrure et son rayon. Une étude similaire à celle d'Askri a été effectuée par Wang et al. [13] pour un réservoir en position verticale, dans ce cas le problème est traité en deux dimensions, et pour un réservoir horizontal où les phénomènes physiques ayant lieu au sein du lit d'hydrure ont été décrits avec un modèle mathématique tridimensionnel.

Une fois que le comportement dynamique du système de stockage est bien compris, les études se sont orientées vers l'optimisation du taux de sorption d'hydrogène. En se basant sur un modèle mathématique bidimensionnel, Ha et al. [14] ont montré que l'absorption de l'hydrogène par le  $\text{LaNi}_5$  est régie par le transfert de chaleur du milieu réactionnel vers le fluide de refroidissement entourant le système de stockage. Un meilleur transfert de chaleur peut être obtenu en augmentant la conductivité thermique du lit d'hydrure, en réduisant son épaisseur et en l'équipant avec des ailettes circulaires. Muthukumar, Maiya, et Murthy [15] ont étudié expérimentalement deux systèmes de stockage d'hydrogène chargés en  $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$  et  $\text{MmNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$  et équipés avec huit ailettes longitudinales en cuivre. L'évaluation de l'effet des paramètres opérationnels sur la quantité d'hydrogène absorbé a montré qu'elle croît avec l'augmentation de la pression de chargement et qu'elle est plus sensible à la température du fluide de refroidissement quand le stockage se fait à basse pression.

Demircan et al. [16] ont étudié numériquement et expérimentalement les phénomènes physiques ayant lieu dans un système de stockage chargé en  $\text{LaNi}_5$  pour deux configurations : un cylindre refroidi au niveau de sa surface latérale et sa base, et deux tubes concentriques où la poudre d'hydrure est introduite dans l'espace qui les sépare. Dans ce cas, en plus du refroidissement sur la surface latérale, il y a échange de chaleur au niveau de l'espace creux du tube intérieur. Une étude similaire a été présentée par Ataer et Bilgili [17], au cours de laquelle les auteurs ont montré que la configuration des deux tubes concentriques résulte en un meilleur taux d'absorption d'hydrogène par comparaison au cas où la poudre est introduite dans un cylindre plein. Leurs résultats ont été réitérés par les études effectuées par MacDonald et Rowe [18]. Dans ce cas, les auteurs se sont intéressés à la désorption de l'hydrogène à partir d'un réservoir cylindrique de  $\text{LaNi}_5$ , avec et sans ailettes circulaires externes. L'objectif principal était de s'assurer que la pression dans le réservoir de stockage restera supérieure à une valeur limite pour l'alimentation d'une pile à combustible au cours de son cycle de fonctionnement. Ceci a été prouvé dans le cas du réservoir avec ailettes externes. En plus, la détermination du profil de concentration de l'hydrure a montré qu'une quantité très faible d'hydrogène a été libérée de la partie centrale du réservoir alors que le réservoir est déchargé à 78% de sa capacité, d'où leur suggestion d'utiliser un réservoir annulaire.

Ceci a emmené les auteurs dans une étude postérieure à comparer le processus de désorption d'hydrogène à partir d'un hydrure de type AB<sub>2</sub> (Ti<sub>0.98</sub>Zr<sub>0.02</sub>V<sub>0.43</sub>Fe<sub>0.09</sub>Cr<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.5</sub>) pour les trois configurations citées ci-dessus [19]. La configuration du réservoir annulaire a été identifiée comme étant la meilleure pour assurer l'alimentation de la pile à combustible avec le débit désiré sans avoir une contrainte sur la pression d'alimentation et en améliorant le volume, la masse et le coût du système par rapport à celui avec ailettes. En se basant sur une configuration similaire au réservoir annulaire, Kikkinides, Georgiadis et Stubos [20] ont investigué numériquement le comportement d'un système de stockage chargé en LaNi<sub>5</sub>. Il s'agit d'un réservoir équipé de deux tubes de refroidissement : un tube concentrique situé au centre et un tube annulaire plus décalé. Une telle configuration résulte en une amélioration du taux de stockage d'hydrogène de 60% par rapport à un simple réservoir cylindrique. Les caractéristiques géométriques et les conditions de chargement du réservoir résultant en un taux de chargement optimal ont été également déterminées. Muthukumar, Madhavakrishna et Dewan [21] ont utilisé le logiciel commercial Fluent pour étudier le processus d'absorption d'hydrogène dans un réservoir annulaire chargé en MmNi<sub>4.6</sub>Al<sub>0.4</sub>. Ceci a permis de déterminer la sensibilité du taux de stockage d'hydrogène à la pression de chargement, la température de refroidissement, le coefficient d'échange de chaleur convectif et l'épaisseur du lit d'hydrure.

Mitsutake et al. [22] ont investigué expérimentalement et numériquement la possibilité d'équiper un système de stockage d'hydrogène chargé en LmNi<sub>4.9</sub>Mn<sub>0.1</sub> avec des ailettes longitudinales et radiales. Dans les deux cas, les dispositions des ailettes et l'effet de leurs caractéristiques géométriques sur le processus de chargement d'hydrogène ainsi que sur la masse et le volume du réservoir ont été déterminés. Askri et al. [23] ont comparé le taux d'absorption d'hydrogène résultant de quatre configurations différentes où les ailettes sont incorporées pour une meilleure efficacité thermique du réservoir. Leur étude a montré que la masse thermique de la paroi du réservoir n'affecte pas le taux d'absorption d'hydrogène. D'autre part, l'évacuation de chaleur de réaction à l'aide d'un tube de refroidissement central lié à des ailettes radiales internes est la plus efficace, résultant en une amélioration de 80% du temps de réaction. Le même groupe de recherche [24] a repris la configuration présentée dans [15] en développant un code de

calcul tridimensionnel permettant de déterminer l'effet des propriétés des ailettes longitudinales tels que leur épaisseur et leur longueur ainsi que le matériau qui les constitue sur le taux d'absorption d'hydrogène. Kaplan [25] a investigué expérimentalement l'interaction entre la configuration du système de stockage et la pression de chargement appliquée. Dans ce cas, le refroidissement du lit d'hydrure se fait par mode externe. Les résultats ont prouvé que l'échange de chaleur est plus efficace dans le cas de circulation d'eau sur la surface latérale du cylindre plus tôt que d'avoir des ailettes externes conduisant la chaleur vers le milieu ambiant.

Chung et Ho [26] ont repris le travail présenté dans [11, 12] où le volume d'expansion est modélisé. Un modèle mathématique détaillé a été développé et résolu avec COMSOL Multiphysics®. Les profils de température, de vitesse, de concentration d'hydrogène et de pression ont été déterminés au cours du processus de sorption. Ceci a permis l'identification de deux zones de circulation dans la région du volume d'expansion qui sont responsables de la réduction du taux de réaction en augmentant la résistance thermique au transfert de chaleur. D'autre part, l'hypothèse de négliger le terme de convection a été reconsidérée et les résultats de simulation ont montré qu'elle n'est pas valide si le modèle tient compte des échanges de chaleur et de masse au niveau du volume d'expansion. Le modèle est utilisé dans une étude postérieure [27] dans le cas d'un système de stockage chargé en  $Mg_2Ni$  pour déterminer le comportement dynamique de trois configurations différentes au cours de la désorption d'hydrogène. La première configuration est similaire à celle considérée dans l'étude [26]. Le second système de stockage est équipé par un tube de refroidissement central. Il en est de même pour la dernière configuration avec l'ajout des ailettes radiales internes. La quantité de poudre est la même pour les trois cas étudiés et le volume d'expansion est réduit pour tenir compte du volume occupé par les éléments d'échange de chaleur. Les résultats de simulation ont montré que le temps nécessaire pour la désorption d'hydrogène est nettement réduit dans le cas de la troisième configuration et que le taux de réaction peut être amélioré en augmentant la vitesse du fluide de refroidissement et le volume des ailettes.

Laurencelle et Goyette [28] ont développé un modèle mathématique monodimensionnel pour un réservoir cylindrique chargé en  $LaNi_5$  et équipé de mousse d'aluminium afin d'améliorer la faible conductivité thermique du lit d'hydrure. Les

résultats de simulation validés avec l’expérience ont montré qu’une telle configuration permet de concevoir un réservoir ayant un diamètre sept fois plus grand que celui sans mousse pour effectuer le stockage d’hydrogène au même intervalle de temps. Mellouli et al. [29] ont étudié numériquement une configuration similaire à celle de Laurencelle avec l’ajout d’un tube de refroidissement central dans le réservoir de stockage. Ceci a permis d’aboutir à une amélioration de 75% du temps de stockage par rapport au cas avec refroidissement externe seulement et ceci pour charger le réservoir à 90% de sa capacité maximale. L’effet des caractéristiques de la mousse, tel que le matériau qui la constitue, sa densité et la taille des pores, sur le taux de stockage d’hydrogène a été aussi déterminé.

Mohan, Maiya et Murthy [30] ont modélisé les transferts de chaleur et de masse dans un réservoir de  $\text{LaNi}_5$  équipé avec des filtres d’injection d’hydrogène et des tubes de refroidissement. Leur modèle mathématique a été résolu avec le logiciel commercial COMSOL Multiphysics®, ce qui a permis de prouver que le taux d’hydruration est essentiellement sensible à l’épaisseur du lit d’hydrure. Sa dépendance aux autres paramètres géométriques tels que le diamètre des tubes de refroidissement et leur nombre ainsi que leur impact sur la masse et le volume du système de stockage ont été aussi discutés. En utilisant le même logiciel de calcul, Freni, Cipiti et Cacciola [31] ont développé un modèle tridimensionnel permettant l’optimisation de taux de stockage d’un kilogramme d’hydrogène dans un lit d’hydrure  $\text{LaNi}_5$ . La configuration proposée est un réservoir cylindrique équipé de treize tubes de refroidissement et entouré par un revêtement refroidisseur. Les capacités massique et volumétrique du réservoir ont été déterminées et une étude paramétrique a montré la sensibilité du taux de stockage d’hydrogène à la conductivité du lit d’hydrure et sa perméabilité à l’hydrogène. Dans l’étude de Mohan [30], l’hydrogène est injecté à travers des filtres poreux alors que dans l’étude de Freni [31], l’hydrogène diffuse axialement à partir de la partie supérieure du réservoir. Linder, Mertz et Laurien [32] ont conçu et testé un réservoir de stockage d’hydrogène chargé en  $\text{LmNi}_{4.91}\text{Sn}_{0.15}$ . Il s’agit d’un réservoir à faisceau de tubes capillaires où l’hydrogène diffuse à travers la surface latérale du réservoir et l’échange de chaleur se fait à travers 372 tubes de refroidissement. Les évolutions temporelles de température, de pression et de taux de sorption d’hydrogène ont été mesurées sous différentes conditions de température et de débit du fluide d’échange de chaleur.

Veerraju et Gopal [33] ont développé un modèle mathématique bidimensionnel pour décrire le processus de sorption d'hydrogène dans le cas d'un système de stockage chargé en  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ . Leur étude a permis de comparer les performances de deux configurations où la poudre d'hydrure est répartie dans un réseau de tubes cylindriques ou elliptiques. Par la suite, le travail a été étendu au cas où le faisceau de tubes est connecté à des plaques d'ailettes [34]. Dans les deux études, les résultats numériques ont montré que l'usage de tubes elliptiques résulte en un réservoir de stockage plus compact et nécessite moins de travail de ventilation pour assurer un bon échange de chaleur. Les caractéristiques géométriques optimales de ces tubes elliptiques ont été aussi déterminées en tenant compte de leur interaction avec le taux de sorption d'hydrogène et la masse du système de stockage. Mohan, Maiya et Murthy [35] ont investigué le processus d'absorption d'hydrogène dans le cas d'une configuration similaire à celle présentée dans [34] mais leur étude s'est limitée aux cas où la poudre est répartie dans des tubes cylindriques. Les efforts de simulation se sont plus tôt concentrés sur l'optimisation du taux d'absorption d'hydrogène en fonction du nombre de rangées de tubes, l'espacement entre eux, l'épaisseur du lit d'hydrure ainsi que l'effet de la vitesse d'écoulement et sa température. Une attention spéciale a été portée à la masse du système de stockage résultante de la variation des caractéristiques géométriques du lit d'hydrure. Dans une étude effectuée par Krokos et al. [36], une masse de poudre de  $\text{LaNi}_5$  permettant une autonomie de 25 km, a été aussi répartie sur plusieurs tubes cylindriques. Il s'agit d'un réservoir multitubulaire où le refroidissement du milieu réactionnel se fait par écoulement d'un fluide sur la surface latérale des tubes à hydrure. Un modèle mathématique tridimensionnel a été développé pour optimiser le temps de stockage d'hydrogène en fonction de la vitesse du fluide de refroidissement, le nombre de tubes d'hydrure et leur disposition.

Mellouli et al. [37] ont conçu un réservoir de stockage d'hydrogène équipé d'un tube de refroidissement hélicoïdal. Leur étude expérimentale a montré qu'une telle configuration résulte en une réduction du temps de stockage nécessaire pour achever 80% de la capacité maximale du matériau, d'un facteur de cinq par comparaison à un simple réservoir cylindrique. Les taux de sorption d'hydrogène ont été mesurés sous différentes conditions de température et de pression de fonctionnement. Par la suite, les résultats

expérimentaux ont été utilisés pour valider ceux issus de l'étude numérique [38]. Ceci a permis de décrire les transferts de chaleur et de masse dans ces deux configurations en considérant aussi le refroidissement externe par circulation d'air ou d'eau et la détermination de la position optimale du tube hélicoïdal. Ultérieurement, Dhaou et al. [39] ont repris les expériences sur ce système de stockage en insérant des ailettes circulaires annulaires entre les tours successifs du tube hélicoïdal. Les processus de chargement et de déchargement d'hydrogène ont été caractérisés et l'effet de la température du fluide d'échange de chaleur, la pression de chargement et le volume de référence sur la quantité d'hydrogène stocké a été déterminé. Ceci a permis à Mellouli et al. [40] d'étendre leur étude numérique pour comparer différentes configurations à simple et double tubes hélicoïdaux avec et sans ailettes circulaires annulaires. Les résultats ont montré que dans le cas où le réservoir de stockage est équipé avec des ailettes insérées entre les tours des deux tubes hélicoïdaux, il y a une amélioration de 70% du temps de stockage par rapport à la configuration étudiée en [38]. L'effet des caractéristiques géométriques des ailettes et leur disposition sur le taux de sorption d'hydrogène a été également investigué.

Gambini, Manno et Vellini [41] se sont basés sur la configuration conçue dans [15] pour modéliser le processus de sorption d'hydrogène et valider les résultats obtenus dans le cas où le chargement et le déchargement du gaz se font à pressions constantes. Par la suite, le modèle a été utilisé pour prédire le comportement du lit d'hydrure lors d'une désorption à débit d'hydrogène constant pour une possible utilisation en couplage avec une pile à combustible. Au cours de leurs études expérimentale et numérique, Botzung et al. [42] ont étudié le comportement d'un matériau de type AB<sub>5</sub> (La<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.05</sub>Nd<sub>0.04</sub>Pr<sub>0.01</sub>Ni<sub>4.63</sub>Sn<sub>0.32</sub>) dans le cadre d'un projet de couplage d'une pile à combustible avec un réservoir à hydrure métallique. Il s'agit d'une configuration rectangulaire où l'espace est réparti en cubes à l'aide de plaques d'aillettes. Chaque cube est équipé de mousse d'aluminium et chargé en poudre d'hydrure. Les temps d'absorption et de désorption d'hydrogène ont été comparés sous deux conditions différentes : pression constante ou débit constant, et les résultats obtenus ont montré que dans ce dernier cas, les temps de sorption sont beaucoup plus longs. Toujours dans le but de simuler un système de stockage d'hydrogène couplé à une pile à combustible, Brown

et al. [43] ont développé un modèle mathématique décrivant le processus de stockage d'hydrogène dans un réservoir commercial chargé avec un hydrure métallique de type AB<sub>2</sub> (TiMn<sub>1.5</sub>). Le modèle mathématique a été résolu avec MATLAB & Simulink, ce qui a permis aux auteurs de valider leurs résultats avec l'expérimental et d'apporter les simplifications nécessaires pour reproduire le comportement réel du système de stockage en réduisant le temps et la mémoire requise pour le calcul.

## 2.2 Hydrures métalliques à hautes température et pression de fonctionnement

Chaise et al. [44, 45] ont étudié un système de stockage d'hydrogène à base d'hydrure de magnésium. La cinétique du matériau de stockage a été déterminée et le problème de sa faible conductivité thermique a été redressé par l'ajout du graphite naturel expansé (GNE) avec la poudre libre et leur compression en pastilles, permettant entre autre l'amélioration de la densité volumétrique du matériau. La quantité optimale de GNE, la pression de compression et l'épaisseur optimale des pastilles ont été déterminées de sorte à améliorer la conductivité thermique du matériau sans pour autant restreindre le flux d'hydrogène à cause d'une diminution de la perméabilité du matériau. Ceci à permis de déterminer le comportement du lit d'hydrure lors de l'absorption et la désorption d'hydrogène et de comparer plusieurs configurations avec poudre libre, des pastilles, en ajoutant un tube de refroidissement central et des ailettes radiales ou en les omettant et en augmentant la fraction massique de GNE dans le matériau. Les résultats ont montré qu'un taux de stockage d'hydrogène optimal peut être obtenu en utilisant 20%pds de GNE lors de la préparation des pastilles sans nécessité d'utiliser des ailettes en cuivre ce qui réduit la masse du réservoir et évite l'interaction entre le magnésium et le cuivre.

Pourpoint et al. [46] ont investigué expérimentalement et numériquement le comportement d'un réservoir chargé en  $Ti_{1.1}MnCr$  et équipé d'un tube de refroidissement central en contact avec des ailettes radiales internes. L'hydrogène est injecté à travers la surface latérale du tube à hydrure. Ce matériau absorbe l'hydrogène à température ambiante sous des pressions allant jusqu'à 300 bar et il a une capacité massique de stockage de 1.8%. Au cours de cette étude, une cinétique similaire à celle de  $LaNi_5$  a été utilisée et la fonction de pression a été déterminée en ajustant les résultats numériques avec ceux issus de l'expérimental. En raison de la haute pression de chargement, le

travail de compression contribue significativement à l'augmentation de la température du lit d'hydrure, ce qui a ramené les auteurs à évaluer l'impact du débit du fluide de refroidissement afin de maintenir les conditions thermiques optimales pour le déroulement du processus d'absorption. Visaria et al. [47] ont montré à l'aide de la résolution numérique d'un modèle mathématique monodimensionnel, que l'épaisseur du lit d'hydrure  $Ti_{1.1}MnCr$  doit être inférieure à 10 mm pour satisfaire un temps de stockage maximal de 5 min. Par la suite, ils ont développé un nombre sans dimension défini comme la fraction du taux de chaleur dégagée lors de l'absorption d'hydrogène par rapport à celle évacuée par conduction. En variant les paramètres constituant ce nombre sans dimension, ils ont prouvé que l'intervalle de temps fixé pourachever 90% de la capacité maximale de stockage d'hydrogène est sensible à la conductivité thermique de la poudre, suivi par la température du fluide de refroidissement et la résistance de contact entre les grains de poudre et la paroi du contenant. En se basant sur les résultats du modèle mathématique monodimensionnel, les mêmes auteurs [48] ont présenté une étude méthodologique pour identifier la conception optimale de l'échangeur de chaleur permettant le stockage d'hydrogène durant l'intervalle de temps fixé dans [47] et avec le minimum de volume occupé par les ailettes. Par la suite, le logiciel Fluent a été utilisé pour prédire les répartitions temporelles de la température du lit d'hydrure, de la chaleur de réaction et de la fraction d'hydrogène absorbé. Les résultats du modèle numérique bidimensionnel ont été validés par les résultats expérimentaux présentés dans [49]. Les essais d'absorption ont montré qu'un taux de pressurisation rapide et une basse température du fluide de refroidissement résultent en une utilisation efficace du lit d'hydrure, et un temps de stockage de moins de 5 min a pu être obtenu. D'autre part, la comparaison des temps de stockage issus de l'étude numérique pour différentes conditions de pressurisation et de température de refroidissement et ceux obtenus à partir du nombre sans dimension présenté dans [47] a montré une bonne concordance entre les deux, ce qui a prouvé que l'usage de ce nombre sans dimension est un bon outil pour la conception du système de stockage et l'estimation du temps de son remplissage.

### 2.3 Hydrures métalliques à moyenne température de fonctionnement

Dans la majorité des études citées auparavant, l'objectif principal consistait à maximiser la quantité d'hydrogène stocké en l'intervalle de temps le plus court, pour des

réservoirs de stockage contenant une petite quantité de poudre d'hydrure ne dépassant pas les quelques dizaines de grammes. Ceci a été réalisé par l'équipement de ces réservoirs avec différents types d'échangeurs de chaleur et de structures amélioratrices de conductivité thermique, résultant en une grande diversité de configurations proposées. Cependant, moins nombreuses sont les études qui se sont focalisées sur la détermination de l'impact de ces éléments d'échange de chaleur sur la masse et le volume du réservoir. Selon les critères fixés par le DOE (Voir tableau 1.1, chapitre 1), les capacités gravimétrique et volumétrique du système de stockage et le temps de chargement sont des exigences à respecter simultanément, et l'optimisation du réservoir à hydrure doit se baser sur ces trois éléments clés. Une attention plus particulière a été portée à ces critères d'optimisation lors des études des systèmes de stockage d'hydrogène à alanate de sodium, comme nous nous approchons de plus en plus du matériau qui pourra répondre aux exigences du marché automobile [50].

Ahluwalia [51] a étudié un système de stockage d'hydrogène chargé en  $\text{NaAlH}_4$  et destiné à alimenter une pile à combustible à bord d'un véhicule. Le système est dimensionné pour stocker 5.6 kg d'hydrogène. Il est équipé avec de la mousse d'aluminium pour l'amélioration de la conductivité thermique du lit d'hydrure et des tubes d'échange de chaleur. L'étude consistait à évaluer l'impact des différents facteurs liés aux propriétés du matériau et à la configuration du réservoir sur la fraction d'hydrogène à récupérer pour un fonctionnement à basse température. De ce fait, l'auteur s'est limité à la première réaction de décomposition de  $\text{NaAlH}_4$ , résultant en une capacité maximale de stockage de 3.7 H-pds%. Mosher et al. [52] ont présenté une étude détaillée décrivant les défis à surmonter lors de la conception, la fabrication et l'évaluation du fonctionnement de deux prototypes de réservoirs chargés en  $\text{NaAlH}_4$ . Le premier contient 19 kg de poudre et il est équipé aussi avec de la mousse d'aluminium et des tubes de refroidissement alors que le deuxième prototype contient 3 kg de poudre d'hydrure et l'échange de chaleur est assuré à travers des tubes ailetés. Hardy et Anton [53, 54] ont étudié les transferts de chaleur et de masse pour une configuration similaire au deuxième prototype développé en [52], ce qui a permis de mettre en évidence l'importance de la bonne gestion de la chaleur de réaction dégagée lors du chargement d'hydrogène pour une utilisation efficace du lit d'hydrure.

Mandhapati et Kumar [55] ont développé un modèle mathématique bidimensionnel résolu avec COMSOL Multiphysics® décrivant le processus de sorption d'hydrogène dans un système de stockage chargé en une masse de NaAlH<sub>4</sub> permettant le stockage de 5 kg d'hydrogène. Il est équipé avec 24 tubes de refroidissement interconnectés avec des ailettes longitudinales. Une étude de sensibilité aux différents paramètres opérationnels a été présentée et le processus de déchargement d'hydrogène durant le cycle d'alimentation d'une pile à combustible a été modélisé avec MATLAB & Simulink. La possibilité d'utiliser un tube hélicoïdal comme échangeur de chaleur dans un réservoir à alanate de sodium destiné à stocker 5 kg d'hydrogène a été étudiée numériquement par les mêmes auteurs [56] afin de maximiser la quantité d'hydrogène à stocker sans compromettre la masse et le volume du réservoir.

Lozano et al. [57] ont déterminé expérimentalement l'interaction entre l'épaisseur du lit d'hydrure NaAlH<sub>4</sub> et le déroulement du processus de chargement d'hydrogène, en considérant des petites cellules cylindriques dont le diamètre varie de 2 mm à 15.2 mm. Leurs résultats ont montré que selon la taille de la cellule utilisée, la température mesurée affecte le déroulement des deux réactions d'hydruration de Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> et NaAlH<sub>4</sub>. La conductivité thermique de la poudre sans et avec ajout de carbone a été mesurée montrant que dans le dernier cas, une amélioration de 50% peut être achevée avec une fraction massique de carbone de 5% pds. Dans le cadre du projet STORHY, Na Ranong et al. [58] ont étudié le comportement d'un réservoir chargé avec 8 kg d'alanate. Un modèle mathématique résolu avec COMSOL Multiphysics® a été validé avec des résultats expérimentaux issus d'un prototype de réservoir contenant 30 g de poudre d'hydrure et il a permis de déterminer les conditions de fonctionnement optimales. Par la suite, le modèle mathématique a été utilisé pour l'identification de la configuration optimale en termes de temps de stockage et de masse du réservoir. Une configuration multitubulaire a été sélectionnée et conçue [59]. Le système de stockage a été testé durant plusieurs cycles de fonctionnement et le but d'aboutir à 80% de la capacité de stockage maximale en moins de 10 min a été achevé. Ultérieurement, un nouveau modèle empirique de cinétique a été proposé par les mêmes auteurs [60, 61] où les processus de chargement et de déchargement d'hydrogène sont décrits avec plus de précision que le modèle de cinétique utilisé auparavant dans [58]. En se basant sur ce modèle cinétique, une étude

d'optimisation a été présentée dans [62], dont le but est de déterminer le poids minimal du système de stockage pour une masse d'hydrogène et un temps de stockage fixes. La masse du système de stockage a été déterminée pour différents états de la poudre d'alanate : une poudre libre et une poudre densifiée avec et sans ajout de graphite expansé. Les résultats ont montré que la densification de la poudre est l'élément clé pour l'optimisation de la masse du système de stockage et d'autres solutions pour une amélioration supplémentaire ont été proposées.

Johnson et al. [63] ont développé, conçu et testé un système chargé en  $\text{NaAlH}_4$  permettant le stockage de 3 kg d'hydrogène. L'outil de simulation COMSOL Multiphysics® a été utilisé pour prédire et valider les résultats numériques avec ceux issus de l'expérimental. Une attention spéciale a été portée à l'optimisation de l'écoulement du fluide de refroidissement à travers ce système de stockage modulaire.

## 2.4 Conclusion

En faisant la synthèse des différents travaux de recherche cités dans ce chapitre, nous en tirons deux conclusions importantes, à savoir :

- Les études de transferts de chaleur et de masse dans les réservoirs à hydrures métalliques sont majoritaires dans le cas du chargement d'hydrogène et le processus de déchargement est moins abordé. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'idée principale de l'optimisation du système de stockage est d'aboutir à des performances s'approchant le plus d'un réservoir à essence. De ce fait, le chargement du réservoir en un intervalle de temps entre 3 et 5 min tel que fixé par le DOE, est un objectif primordial. Dans le cas du déchargement, le gaz libéré est destiné à alimenter une pile à combustible dont le fonctionnement va s'étendre sur un intervalle de temps supérieur à celui requis pour le remplissage du réservoir. Par conséquent, décharger le système de stockage de sa contenance en hydrogène en un temps minime est un besoin moins urgent.
- Par comparaison du nombre d'études expérimentales et numériques effectuées pour comprendre et optimiser le fonctionnement des systèmes de stockage d'hydrogène à base d'hydrures métalliques, il est clair que l'abord du problème par voie numérique est beaucoup plus prépondérant. En effet, la fabrication et l'évaluation du

fonctionnement de ces réservoirs de stockage imposent des contraintes du point de vue coût de fabrication, équipements nécessaires pour leurs fonctionnements, temps requis pour la conception et les tests; ainsi que des problèmes de sécurité pour certains types de matériaux. En plus, avec l'expérimentation, l'étude est restreinte à une seule configuration. Les résultats des tests effectués seront assujettis aux dimensions du réservoir conçu et les caractéristiques géométriques de ses éléments d'échange de chaleur. Comme solution, il suffit de concevoir un prototype de réservoir à hydrure métallique avec une simple configuration ou effectuer des mesures de cinétique pour déterminer les taux de sorption maximaux d'hydrogène. Les résultats qui en découlent seront comparés à ceux issus de l'étude numérique appliquée à ce prototype de réservoir pour les valider ou identifier les propriétés du matériau à mesurer pour qu'il y ait un bon accord entre les résultats des deux études. A ce stade, nous pouvons élargir l'étude à des configurations plus complexes. En effet, le développement des logiciels de modélisation de géométries complexes et de résolution des équations couplées de transfert de chaleur et de masse, offre plus de flexibilité pour déterminer les caractéristiques géométriques optimales lors du dimensionnement du réservoir aussi bien que les conditions opérationnelles résultant en un taux de sorption d'hydrogène maximal avec moins de coût et de temps. Une fois que la configuration optimale est identifiée, nous pouvons passer à la réalisation du système de stockage à échelle réelle et dont les caractéristiques répondront aux exigences de l'application à laquelle il est destiné.

Compte tenu de ces deux conclusions, nous évaluerons les performances de stockage d'hydrogène dans trois configurations différentes en utilisant le logiciel de calcul COMSOL Multiphysics® [64] et nous nous intéresserons principalement au processus de chargement d'hydrogène. Cependant, le comportement du lit d'hydrure lors de la désorption sera évalué pour une seule configuration. Une attention spéciale sera portée à l'optimisation des capacités gravimétriques et volumétriques des systèmes de stockage étudiés.

## Références du chapitre 2

1. Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 1995. «Study of two-dimensional heat and mass transfer during desorption in a metal-hydrogen reactor». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 20, pp. 881-891.
2. Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 1995. «Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 20, pp. 43-52.
3. Jemni, A., Ben Nasrallah, S et Lamloumi J. 1999. «Experimental and theoretical study of a metal hydrogen reactor». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 24, pp. 631-644.
4. Nakagawa, T., Inomata, A., Aoki, H. et Miura, T. 2000. «Numerical analysis of heat and mass transfer characteristics in the metal hydride bed». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 25, pp. 339-350.
5. Isselhorst, A. 1995. «Heat and mass transfer in coupled hydride reaction beds». Journal of Alloys and Compounds, vol. 231, pp. 871-879.
6. Gopal, M. R. et Murthy, S.S. 1995. «Studies on heat and mass transfer in metal hydride beds». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 20, pp. 911-917.
7. Mat, M. D. et Kaplan, Y. U. 2001. «Numerical study of hydrogen absorption in an Lm-Ni<sub>5</sub> hydride reactor». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 26, pp. 957-963.
8. Aldas, K., Mat, M.D. et Kaplan, Y.U. 2002. «A three-dimensional mathematical model for absorption in a metal hydride bed». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 27, pp. 1049-1056.
9. Dogan, A., Kaplan, Y.U. et Veziroglu, T. N. 2004. «Numerical investigation of heat and mass transfer in a metal hydride bed». Applied Mathematics and Computation, vol. 150, pp. 169-180.
10. Askri, F., Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 2003. «Study of two-dimensional and dynamic heat and mass transfer in a metal-hydrogen reactor». International Journal of Hydrogen Energy, vol.28, pp. 537 - 557.
11. Askri, F., Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 2004. «Dynamic behavior of metal-hydrogen reactor during hydriding process». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 29, pp. 635-647.
12. Askri, F., Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 2004. «Prediction of transient heat and mass transfer in a closed metal-hydrogen reactor». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 29, pp. 195-208.

13. Wang, Y., Adroher, X.C., Chen, J., Yang, X.G. et Miller, T. 2009. «Three-dimensional modeling of hydrogen sorption in metal hydride hydrogen storage beds». Journal of Power Sources, vol. 194, pp. 997-1006.
14. Ha, M. Y., Kim, I.K, Song, H. D., Sung, S. et HyukLee, D. 2004. «A numerical study of thermo-fluid phenomena in metal hydride beds in the hydriding process». International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 47, pp. 2901-2912.
15. Muthukumar, P., Maiya, M. P. et Murthy, S. S. 2005. «Experiments on a metal hydride-based hydrogen storage device». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 30, pp. 1569-1581.
16. Demircan, A., Demiralp, M., Kaplan, Y., Mat, M. D. et Veziroglu, T.N. 2005. «Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  reactors». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 30, pp. 1437-1446.
17. Bilgili, M. et Ataer, Ö.E. 2005. «Numerical analysis of hydrogen absorption in a P/M metal bed». Powder Technology, vol. 160, pp. 141-148.
18. MacDonald, B. D et Rowe, A.M. 2006. «Impacts of external heat transfer enhancements on metal hydride storage tanks». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 31, pp. 1721 - 1731.
19. MacDonald, B. D et Rowe, A.M. 2006. «A thermally coupled metal hydride hydrogen storage and fuel cell system». Journal of Power Sources, vol. 161, pp. 346-355.
20. Kikkinides, E. S., Georgiadis, M.C. et Stubos, A. K. 2006. «Dynamic modelling and optimization of hydrogen storage in metal hydride beds». Energy, vol. 31, pp. 2428-2446.
21. Muthukumar, P., Madhavakrishna, U. et Dewan, A. 2007. «Parametric studies on a metal hydride based hydrogen storage device». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, pp. 4988-4997.
22. Mitsutake, Y., Monde. M., Shigetaka, K., Tsunokake, S. et Fuura, T. 2008. «Enhancement of heat transfer in hydrogen storage tank with hydrogen absorbing alloy (optimum fin layout) ». Heat Transfer-Asian Research, vol. 37, pp. 165-183.
23. Askri, F., Ben Salah, M., Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 2009. «Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 897-905.
24. Askri, F., Ben Salah, M., Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 2009. «Heat and mass transfer studies on metal-hydrogen reactor filled with  $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ ». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 6705-6711.

25. Kaplan, Y. 2009. «Effect of design parameters on enhancement of hydrogen charging in metal hydride reactors». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 2288-2294.
26. Chung, C.A. et Ho, C.J. 2009. «Thermal-fluid behavior of the hydriding and dehydriding processes in a metal hydride hydrogen storage canister». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 4351-4364.
27. Chung, C.A. et Lin, C.S. 2009. «Prediction of hydrogen desorption performance of Mg<sub>2</sub>Ni hydride reactors». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 9409-9423.
28. Laurencelle, F. et Goyette, J. 2007. «Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, pp. 2957 - 2964.
29. Mellouli, S., Dhaou, H., Askri, F., Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 2009. «Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger». International Journal of Hydrogen Energy, vol.34, pp. 9393-9401.
30. Mohan, G., Maiya, M. P et Murthy, S. S. 2007. «Performance simulation of metal hydride hydrogen storage device with embedded filters and heat exchanger tubes». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, pp. 4978 - 4987.
31. Freni, A., Cipiti, F. et Cacciola, G. 2009. «Finite element-based simulation of a metal hydride-based hydrogen storage tank». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 8574-8582.
32. Linder, M., Mertz, R. et Laurien, E. 2010. «Experimental analysis of fast metal hydride reaction bed dynamics». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, pp. 8755-8761.
33. Veerraju, Ch. et Gopal, M.R. 2009. «Heat and mass transfer studies on elliptical metal hydride tubes and tube banks». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 4340-4350.
34. Veerraju, Ch. et Gopal, M.R. 2010. «Heat and mass transfer studies on plate fin-and-elliptical tube type metal hydride reactors». Applied Thermal Engineering, vol. 30, pp. 673-682.
35. Mohan, G., Maiya, M. P et Murthy, S. S. 2009. «The performance simulation of air-cooled hydrogen storage device with plate fins». International Journal of Low-Carbon Technologies, vol. 5, pp. 25-34.

36. Krokos, C. A., Nikolic, D., Kikkinides, E. S., Georgiadis, M. C. et Stubos, A. K. 2009. «Modeling and optimization of multi-tubular metal hydride beds for efficient hydrogen storage». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 9128-9140.
37. Mellouli, S., Askri, F., Dhaou, H., Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 2007. «A novel design of a heat exchanger for a metal-hydrogen reactor». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3501-3507.
38. Mellouli, S., Askri, F., Dhaou, H., Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 2009. «Numerical study of heat exchanger effects on charge/discharge times of metal-hydrogen storage vessel». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 3005-3017.
39. Dhaou, H., Souahlia, A., Mellouli, S., Askri, F., Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 2010. «Experimental study of a metal hydride vessel based on a finned spiral heat exchanger». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 1674-1680.
40. Mellouli, S., Askri, F., Dhaou, H., Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 2010. «Numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage tanks for fuel cell vehicles». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 1693-1705.
41. Gambini, M., Manno, M. et Vellini, M. 2008. «Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 6178-6187.
42. Botzung, M., Chaudourne, S., Gillia, O., Perreta, Ch., Latroche, M., Percheron-Guegan, A. et Marty, Ph. 2008. «Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 98-104.
43. Brown, T. M., Brouwer, J., Samuels, G. S., Holcomb, F. H. et King, J. 2008. «Accurate simplified dynamic model of a metal hydride tank». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 5596-5605.
44. Chaise, A., de Rango, P., Marty, Ph., Fruchart, D., Miraglia, S., Olivès, R. et Garrier, S. 2009. «Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 8589-8596.
45. Chaise, A., de Rango, P., Marty, Ph., Fruchart, D., Miraglia, S., Olivès, R. et Garrier, S. 2010. «Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 6311-6322.

46. Pourpoint, T. L., Velagapudi, V., Mudawar, I., Zheng, Y. et Fisher, T. S. 2010. «Active cooling of a metal hydride system for hydrogen storage». International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 53, pp. 1326-1332.
47. Visaria, M., Mudawar, I., Pourpoint, T. L., Kumar, S. 2010. «Study of heat transfer and kinetics parameters influencing the design of heat exchangers for hydrogen storage in high-pressure metal hydrides». International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 53, pp. 2229-2239.
48. Visaria, M., Mudawar, I., Pourpoint, T. L., Kumar, S. 2011. «Enhanced heat exchanger design for hydrogen storage using high-pressure metal hydride: Part 1. Design methodology and computational results». International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 54, pp. 413-423.
49. Visaria, M., Mudawar, I., Pourpoint, T. L., Kumar, S. 2011. «Enhanced heat exchanger design for hydrogen storage using high-pressure metal hydride - Part 2. Experimental results». International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 54, pp. 424-432.
50. Jorgensen, S.W. 2011. «Hydrogen storage tanks for vehicles: Recent progress and current status». Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 15, pp. 39-43.
51. Ahluwalia, R.K. 2007. «Sodium alanate hydrogen storage system for automotive fuel cells». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, pp. 1251 - 1261.
52. Mosher, D.A., Arsenault, S., Tang, X. et Anton, D. L. 2007. «Design, fabrication and testing of NaAlH<sub>4</sub> based hydrogen storage systems». Journal of Alloys and Compounds, vol. 446-447, pp. 707-712.
53. Hardy, B. J. et Anton, D. L. 2009. «Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part I: Scoping models». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 2269-2277.
54. Hardy, B. J. et Anton, D. L. 2009. «Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part II: Detailed models». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 2992-3004.
55. Mandhpati, R. et Kumar. S. 2010. «System Simulation Modeling and Heat Transfer in Sodium Alanate Based Hydrogen Storage Systems». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, pp. 1578-1591.
56. Mandhpati, R. et Kumar. S. 2010. «Modeling of a Helical Coil Heat Exchanger for Sodium Alanate Based on-board Hydrogen Storage System». Dans les Actes de la conférence de COMSOL (Boston, 7-9 octobre 2010).

57. Lozano, G. A., Eigen, N., Keller, C., Dornheim, M. et Bormann, R. 2009. «Effects of heat transfer on the sorption kinetics of complex hydride reacting systems». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 1896-1903.
58. Ranong, C. Na., Höhne, M., Franzen, J., Hapke, J., Fieg, G., Dornheim, M., Eigen, N., Bellosta von Colbe, J. M. et Metz, O. 2009. «Concept, Design and Manufacture of a Prototype Hydrogen Storage Tank Based on Sodium Alanate». Chemical Engineering & Technology, vol. 32, pp. 1154–1163.
59. Bellosta von Colbe, J.M., Metz, O., Na Ranong. Ch. et Dornheim, M. 2010. «Experimental Investigation of an 8 kg – Alanate Hydrogen Storage Tank». Dans les Actes de conférence "18th World Hydrogen Energy Conference 2010" (Essen-Germany, 16-21 mai 2010).
60. Lozano, G. A., Ranong, C. Na., Bellosta von Colbe, J. M., Bormann, R., Fieg, G., Hapke, J. et Dornheim, M. 2010. «Empirical kinetic model of sodium alanate reacting system (I). Hydrogen absorption». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, pp. 6763-6772.
61. Lozano, G. A., Ranong, C. Na., Bellosta von Colbe, J. M., Bormann, R., Fieg, G., Hapke, J. et Dornheim, M. 2010. «Empirical kinetic model of sodium alanate reacting system (II). Hydrogen desorption». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, pp. 7539-7546.
62. Lozano, G. A., Ranong, C. Na., Bellosta von Colbe, J. M., Bormann, R., Hapke, J., Fieg, G., Klassen, T. et Dornheim, M. 2011. «Optimization of hydrogen storage tubular tanks based on light weight hydrides». International Journal of Hydrogen Energy, vol 37, pp. 2825-2834.
63. Johnson, T.A., Kanouff, M. P., Dedrick, D. E., Evans, G. H. et Jorgensen, S. W. 2011. «Model-based design of an automotive-scale, metal hydride hydrogen storage system». International Journal of Hydrogen Energy, vol 37, pp. 2835-2849.
64. COMSOL Multiphysics. Version 3.5a. COMSOL AB. Copyright 1998-2008.

---

*3. L'alanate de sodium : propriétés  
d'ingénierie et principe de sorption  
d'hydrogène*

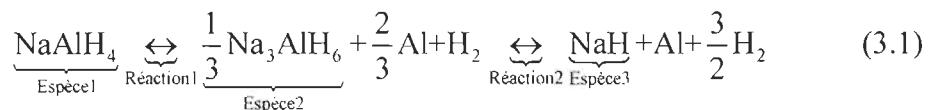
---

### 3.1 Introduction

Le choix de l'alanate de sodium est basé sur le fait que jusqu'aujourd'hui, c'est le matériau le mieux caractérisé et dont les propriétés de stockage s'approchent le plus des critères fixés par le DOE.

En 1997, Bogdanovic et Schwickardi [1] ont découvert l'aptitude de ce matériau de libérer et d'absorber réversiblement l'hydrogène, une fois catalysé avec des composés à base de titane. Cette découverte a marqué le début d'une ère de recherche intensive pour la caractérisation de ce matériau et la détermination de ses propriétés thermodynamiques et thermiques.

L'alanate de sodium se décompose à travers deux réactions, selon l'équation (3.1):



De point de vue stœchiométrique, la première réaction consiste à la libération de 3,7 H-pds% et la deuxième réaction à 1.9 H-%pds, pour une capacité de stockage gravimétrique théorique de 5.6 H-pds%. En pratique, la capacité de stockage gravimétrique et les taux des réactions de chargement et de déchargement d'hydrogène sont fortement dépendants de la méthode de synthèse du matériau et du catalyseur utilisé. Ainsi, les premiers travaux de recherche se sont focalisés sur la détermination de méthodes efficaces de synthèse du matériau, de l'amélioration des catalyseurs utilisés et de la compréhension du processus de chargement et de déchargement d'hydrogène [2-7]. Ceci a permis l'identification de nouvelles générations de matériau avec des capacités de stockage gravimétriques pratiques variant entre 3 et 4.5 H-pds% et des cinétiques de chargement et de déchargement d'hydrogène rapides sous des conditions de températures modérées. En plus, la faisabilité du processus de synthèse du matériau à grande échelle et à coût de production compétitif a été démontrée [8], permettant ainsi son usage pour le stockage de l'hydrogène dans des systèmes à grande échelle. À ce stade, en outre de la connaissance de la capacité de stockage du matériau, il est essentiel de déterminer ses propriétés d'ingénierie ainsi que ses propriétés thermodynamiques et cinétiques, qui sont en lien direct avec le processus de sorption d'hydrogène et les capacités gravimétrique et volumétrique du système de stockage, avant de passer à des applications pratiques.

## 3.2 Propriétés d'ingénierie

### 3.2.1 *Les effets thermiques*

Similairement aux hydrures métalliques conventionnels, les réactions de chargement d'hydrogène, correspondant aux étapes de formation de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ , comme produit intermédiaire et  $\text{NaAlH}_4$  comme produit final, s'accompagnent d'un dégagement de chaleur. Selon les conditions de température et de pression de chargement appliquées, la température du lit d'hydrure peut excéder la température de fusion de la phase tétra ( $\text{NaAlH}_4$ ) qui est égale à 182 °C. Ainsi, au début du processus de chargement d'hydrogène, le tétra-hydrure peut se trouver sous forme liquide pour se consolider par la suite sous l'effet du refroidissement du système de stockage. Ceci a été confirmé par les observations de Sandrock et al. [3, 4]. En effet, un prototype de réservoir de stockage contenant 100 g de poudre d'alanate de sodium a été ouvert après 4 cycles de chargement à 125 °C et 9 MPa, et il a été observé que le lit d'hydrure s'est fritté en une masse rigide et poreuse. Bien que les auteurs aient reporté qu'aucun effet nuisible de cette structure poreuse n'ait été déterminé au cours des cycles suivants, son effet sur le taux de sorption d'hydrogène n'est toujours pas bien élucidé pour un long fonctionnement du réservoir. En effet, la durée de vie d'un système de stockage de 5.6 kg d'hydrogène est estimée être entre 1000 et 1500 cycles pour un temps de remplissage de 4.2 – 2.5 min. Pour se rapprocher du cas de fonctionnement réel, Hassel et al [9] ont entrepris une expérience où le matériau est exposé à une température de 180 °C et une pression inférieure à celle de l'équilibre de décomposition de la phase tétra en phase hexa, de sorte à n'avoir que du  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  pendant 75 heures. Par la suite, l'hydrogène est déchargé pendant chaque 15 heures et les expériences de chargement sont reprises à 120 °C et 100-110 bar. Les courbes de cinétique ont prouvé qu'il y a une réduction importante de la capacité de stockage du matériau avec le nombre de cycles, après son exposition à cette haute température. La raison de cette perte de capacité n'est toujours pas bien élucidée. Deux causes sont envisageables : l'agglomération des particules de poudre après leur frittage sous haute température et la formation d'un intermétallique  $\text{Al}_x\text{Ti}$  responsable de la réduction de l'activité du catalyseur. Face à ce problème, une attention spéciale doit être portée au système d'échange de chaleur pour maintenir le réservoir de stockage à une température inférieure à celle de la fusion de  $\text{NaAlH}_4$ .

### 3.2.2 *Changement de volume au cours de la sorption d'hydrogène*

Le changement de volume lors de la sorption d'hydrogène dû à l'expansion de la poudre d'hydrure peut poser des problèmes lors du fonctionnement du réservoir de stockage tel que la difficulté liée à sa densification et les contraintes appliquées sur les parois du réservoir pouvant résulter en leur déformation. Ces problèmes sont rencontrés dans le cas des hydrures métalliques conventionnels où leur changement de volume est de l'ordre de 25%. De ce fait, il est important de déterminer le comportement de la poudre d'alanate de sodium lors du fonctionnement du système de stockage. Dans le cas du prototype de stockage d'hydrogène testé par Sandrock et al [2], une expansion de volume de 14.6% a été mesurée. Cette variation relativement faible de l'alanate de sodium rend la conception du réservoir de stockage plus facile et permet également une plus forte densification de la poudre d'hydrure par rapport aux hydrures traditionnels.

### 3.2.3 *Densification de la poudre*

La densité de l'alanate de sodium  $\text{NaAlH}_4$ , à l'état solide est de  $1300 \text{ kg/m}^3$ . Selon la méthode de broyage appliquée, sa densité sous forme de poudre varie entre 24.6% et 40% de sa densité à l'état solide [10]. Cette faible densité résulte en un système de stockage assez volumineux et nécessite donc la densification de la poudre sans pour autant endommager la structure de l'échangeur de chaleur incorporé dans le réservoir de stockage. Plusieurs méthodes de densification de la poudre ont été utilisées telles que la vibration bi-axiale [10] et la compression uni-axiale pour un intervalle de pression entre 14 MPa et 281 MPa [9]. Dans le cas des systèmes de stockage étudiés par Mosher et al [10], Ahluwalia [11], Ranong et al [12], Lozano et al [13, 14], Mandhapati et Sudarshan [15, 16] et Johnson et al [17], l'alanate de sodium est utilisé sous forme de poudre libre ou compacté dont la densité varie entre  $600 \text{ kg/m}^3$  et  $1100 \text{ kg/m}^3$ . Ahluwalia [11] a montré qu'il y a amélioration de 40% en volume et 8% en masse pour le système de stockage en augmentant la densité du matériau de  $580 \text{ kg/m}^3$  à  $800 \text{ kg/m}^3$ , et de 10% en volume et 4% en masse en passant de  $800 \text{ kg/m}^3$  à  $970 \text{ kg/m}^3$ . Hassel et al [9] se sont intéressés à l'étude de la sorption d'hydrogène dans des pastilles d'alanate de sodium de 20 mm de diamètre et de 1.3 mm d'épaisseur. En appliquant une pression de 281 MPa, la densité de l'hydrure a été augmentée de  $849 \text{ kg/m}^3$  à  $1470 \text{ kg/m}^3$ , résultant ainsi en une réduction de 42% du volume occupé par la poudre. Il est à noter que la densité obtenue

est supérieure à celle du  $\text{NaAlH}_4$ , en raison de l'existence de la phase hexa et de l'aluminium dans le mélange compacté. Les efforts des auteurs seront portés au renforcement de la structure de ces pastilles en rajoutant des mailles d'aluminium pour réduire leur expansion et augmenter leur résistance pendant plusieurs cycles de chargement et de déchargement.

En plus de l'augmentation de la densité du matériau de stockage, la densification affecte aussi sa conductivité thermique, sa porosité et sa perméabilité à l'écoulement du gaz d'hydrogène.

### 3.2.4 *Conductivité thermique*

L'alanate de sodium a une faible conductivité thermique, variant entre  $0.25 \text{ W}/(\text{m.}^\circ\text{C})$  et  $0.5 \text{ W}/(\text{m.}^\circ\text{C})$  [11, 18]. Elle dépend de la taille des particules, de la pression d'hydrogène et de la composition du milieu de stockage. Dedrick et al [18] ont établi une expression linéaire entre la conductivité thermique des différents éléments intervenant dans le processus de sorption,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  et  $\text{NaH}$ , en fonction de la pression d'hydrogène. Leur résultat a montré que le matériau à l'état déchargé a la plus haute conductivité thermique en raison de la présence de l'aluminium libre. Afin d'améliorer cette conductivité thermique, Lozano et al [13] ont utilisé dans un premier temps, le carbone comme agent de broyage. Leur mesure a prouvé que l'ajout de 5%pds de carbone augmente la conductivité thermique de  $0.5 \text{ W}/(\text{m.}^\circ\text{C})$  à  $0.8 \text{ W}/(\text{m.}^\circ\text{C})$ . De meilleurs résultats ont été obtenus avec la densification de la poudre. En effet, les mêmes auteurs [14] ont reporté une conductivité thermique de  $2 \text{ W}/(\text{m.}^\circ\text{C})$  pour une densité de poudre de  $1100 \text{ kg}/\text{m}^3$ , suggérant ainsi d'éliminer la quantité de carbone rajouté lors du broyage et de déterminer la fraction d'aluminium nécessaire pour obtenir une meilleure conductivité thermique. En se basant sur l'étude présentée par Chaise et al [19], ils ont prévu des valeurs de  $4 \text{ W}/(\text{m.}^\circ\text{C})$  et  $7 \text{ W}/(\text{m.}^\circ\text{C})$  en rajoutant respectivement 4.5%pds et 10%pds de graphite naturel expansé (GNE) à la poudre d'hydrure, comme agent améliorateur de la conduction thermique. Johnson et al [17] se sont basés sur les mêmes techniques pour améliorer les propriétés de transfert de chaleur de l'hydrure compacté. Ils ont proposé une expression de la conductivité thermique en fonction de la teneur en hydrogène et la fraction de GNE, sans inclure la quantité d'aluminium ajouté et la densité de la poudre compacté. Hassel et al [9] ont prouvé que la densification de la poudre de  $849 \text{ kg}/\text{m}^3$  à

1470 kg/m<sup>3</sup> résulte en une conductivité thermique de 1.64 W/(m.°C), soit sept fois meilleure que celle de la poudre libre. Ils ont aussi évalué la possibilité d'ajouter de la poudre d'aluminium et du graphite naturel expansé pour aboutir à de meilleurs résultats. Leur mesure a montré que la conductivité thermique augmente lentement avec la fraction d'aluminium rajouté et que dans ce cas, il est plus efficace d'équiper le système de stockage avec des ailettes en aluminium pour une meilleure gestion du flux de chaleur dégagé lors du chargement d'hydrogène. Par contre, l'utilisation de faibles fractions de GNE résulte en de hautes valeurs de la conductivité thermique. Pour une fraction de 15%pds de GNE, ils ont trouvé que la conductivité thermique dans le sens radial est seulement 13% supérieure à celle dans le sens axial. Dans cette étude, l'anisotropie est beaucoup plus faible que celle reportée par Chaise et al [19] pour l'hydrure de magnésium, où l'ajout de 10%pds de GNE résulte en une conductivité thermique radiale dix fois supérieure à celle axiale. Ceci peut être expliqué par la petite taille des particules du GNE utilisé dans le cas de l'alanate de sodium ( $d = 6.9 \mu\text{m}$ ) alors que dans le cas de l'hydrure de magnésium, il s'agissait de filaments de GNE.

### 3.2.5 *Perméabilité*

La perméabilité du milieu de stockage à l'écoulement d'hydrogène diminue avec la densification de la poudre d'hydrure. Dans l'étude numérique présentée par Lozano et al [14], les auteurs se sont basés sur l'équation de Blake-Kozeny pour déterminer la nouvelle valeur de la perméabilité du matériau compacté en fonction de sa porosité avant et après densification. Ils ont supposé aussi que sa valeur n'est pas sensible à l'ajout du GNE. Leurs résultats de simulation ont montré que les taux de chargement d'hydrogène ne sont pas affectés par la diminution de la perméabilité du matériau densifié et que les gradients de pression développés dans le lit d'hydrure sont très faibles. Hassel et al [9] ont mesuré les taux de stockage d'hydrogène pour de la poudre libre et de la poudre compactée d'épaisseur 0.6 mm sous les mêmes conditions de chargement, et ils ont trouvé que les deux formes du matériau présentent des performances de stockage d'hydrogène comparables, concluant ainsi que les gradients de pression n'ont pas un grand impact sur le taux de chargement d'hydrogène dans le cas d'une pastille d'alanate de sodium de 0.6 mm d'épaisseur.

Chaise et al [19] ont étudié en détail l'effet de la densification de la poudre sur la perméabilité dans le cas de l'hydrure de magnésium, sans et avec l'ajout du GNE. Les mesures faites ont montré qu'il y a réduction de ce paramètre avec la densification et que l'ajout du GNE, même en petite quantité, résulte en une importante diminution de la perméabilité axiale alors que celle dans le sens radial est moins affectée. Par conséquent, ils ont limité l'épaisseur des pastilles à 10 mm afin d'éviter de larges gradients de pression.

Les effets de l'épaisseur des pastilles et l'ajout du GNE sur la perméabilité au gaz d'hydrogène ne sont pas encore bien étudiés dans le cas de l'alanate de sodium. Il est à noter aussi que les différentes structures du GNE utilisé et le sens de l'écoulement d'hydrogène influencent les conclusions tirées de l'effet de la diminution de la perméabilité du matériau sur le processus de sorption d'hydrogène. Contrairement à l'étude du réservoir d'hydrure de magnésium où l'hydrogène diffuse axialement, les systèmes de stockage conçus et modélisés en [9] et [14] sont équipés par des tubes d'injection où l'hydrogène diffuse radialement dans le lit d'hydrure. La seule étude où l'hydrogène est injecté axialement à l'entrée du système de stockage à base d'alanate de sodium a été présentée par Johnson et al [17]. Dans ce cas, les auteurs ont remarqué que l'hydrogène suit un chemin préférentiel adjacent aux parois du réservoir et qui présente moins de résistance à l'écoulement du gaz en raison des valeurs élevées de la porosité et de la perméabilité dans cette zone, comparées au reste du lit d'hydrure. Cet effet est d'autant plus important que le rapport entre la longueur du réservoir et son diamètre augmente. Pour tenir compte de ce phénomène, le milieu de stockage a été subdivisé en deux régions, centrale et adjacente à la paroi ; et la perméabilité a été déterminée à partir du modèle de calcul développé par Young et Todd (Voir référence dans [17]) en mesurant la porosité, la taille des pores et la tortuosité correspondant à chacun des deux milieux.

### 3.2.6 Risques liés à l'utilisation du matériau

L'alanate de sodium est reconnu pour sa grande réactivité avec l'oxygène et l'eau [10, 20]. Par conséquent, il est indispensable d'utiliser une huile non réactive pour l'extraction de la chaleur de réaction afin de minimiser le risque associé à une fuite de la poudre d'hydrure dans les tubes d'échange de chaleur.

### 3.3 Modèle mathématique

Les cinétiques des réactions d'hydruration de NaH et de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ , optimisées lors de l'étude restreinte à une masse de quelques grammes du matériau, seront ralenties dans le cas d'un système de stockage réel en raison du caractère exothermique du processus de chargement d'hydrogène. Par conséquent, une attention spéciale doit être portée au choix de la structure d'échange de chaleur lors de la conception d'un tel système afin de répondre aux caractéristiques opérationnelles optimales du milieu de stockage étudié. La sélection de la structure appropriée doit passer par la modélisation du système de stockage dans le but de déterminer son efficacité en termes de gestion de chaleur et de l'obtention de capacités gravimétrique et volumétrique optimisées de ce dernier, ce qui est assujetti à l'identification de modèle de cinétiques décrivant le processus de sorption d'hydrogène et de sa validation avec les données expérimentales.

#### 3.3.1 Cinétiques de réactions

Plusieurs modèles de cinétiques [12, 21-25] ont été proposés pour décrire l'évolution temporelle des taux de chargement et de déchargement d'hydrogène dans un système de stockage à base d'alanate de sodium. Notre étude est basée sur le modèle développé par "United Technologies Research Center" «UTRC» pour décrire le processus de sorption de deux matériaux. Le premier matériau, noté  $M_1$ , est du  $\text{NaAlH}_4$  catalysé avec 4%mol de  $\text{TiCl}_3$ . Le second matériau, noté  $M_2$ , est du  $\text{NaAlH}_4$  catalysé avec 2%  $\text{TiCl}_3x1/3\text{AlCl}_3+0.5\%$   $\text{FeCl}_3$ . Le chargement d'hydrogène a lieu en deux étapes comme présenté dans l'équation (3.1). Pendant la réaction 2\*, l'hydrure de sodium NaH réagit avec une fraction de l'aluminium introduit et l'hydrogène pour former l'espèce intermédiaire,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ , qui, à son tour réagit avec le restant de l'aluminium et l'hydrogène pour former le produit final  $\text{NaAlH}_4$ , au cours de la réaction 1\*.

Les données d'équilibre indiquent les conditions nécessaires pour la formation ou la décomposition de l'hydrure. Dans le cas de l'hydruration, la pression de chargement d'hydrogène doit être supérieure à la pression d'équilibre alors que dans le cas de la déhydruration, la pression de déchargement doit lui être inférieure.

---

\* Pour les réactions d'hydruration et le modèle de cinétique, nous avons utilisé les notations présentées dans les papiers d'Hardy et Anton.

Les pressions d'équilibre des réactions 1 et 2 sont données par la loi de Van 't Hoff

$$\begin{aligned} P_{eq1}(T) &= 10^5 \exp\left(\frac{\Delta H_{R_1}}{RT} - \frac{\Delta S_{R_1}}{R}\right) \\ P_{eq2}(T) &= 10^5 \exp\left(\frac{\Delta H_{R_2}}{RT} - \frac{\Delta S_{R_2}}{R}\right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Les taux de réactions décrivant les données expérimentales, selon le sens de formation "F" ou de la décomposition "D" des hydrures, sont donnés par les expressions suivantes

$$\begin{aligned} r_{1F} &= C_{eqv} A_{1F} \exp\left[-\frac{E_{1F}}{RT}\right] \left[ \frac{P(C, T) - P_{eq1}(T)}{P_{eq1}(T)} \right] \\ r_{1D} &= -C_{eqv} A_{1D} \exp\left[-\frac{E_{1D}}{RT}\right] \left[ \frac{P_{eq1}(T) - P(C, T)}{P_{eq1}(T)} \right] \\ r_{2F} &= -C_{eqv} A_{2F} \exp\left[-\frac{E_{2F}}{RT}\right] \left[ \frac{P(C, T) - P_{eq2}(T)}{P_{eq2}(T)} \right] \\ r_{2D} &= C_{eqv} A_{2D} \exp\left[-\frac{E_{2D}}{RT}\right] \left[ \frac{P_{eq2}(T) - P(C, T)}{P_{eq2}(T)} \right] \end{aligned} \quad (3.3)$$

où  $C$  est la concentration de l'hydrogène et  $C_{eqv}$  est la concentration équivalente de  $\text{NaAlH}_4$  basée sur la concentration initiale de toutes les espèces métalliques présentes.

Le modèle de cinétique développé par «UTRC» et détaillé dans l'annexe A.1 est basé sur les équations suivantes

$$\frac{dC_1}{dt} = \begin{cases} r_{1F} \left[ \frac{3C_2(t)}{C_{eqv}} - C_{2sat}(T) \right]^{\chi_{1F}} & \text{si } P \geq P_{eq1}(T) \\ r_{1D} \left[ \frac{C_1(t)}{C_{eqv}} \right]^{\chi_{1D}} & \text{si } P < P_{eq1}(T) \text{ et } C_1(t) \geq 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

et

$$\frac{dC_3}{dt} = \begin{cases} r_{2F} \left[ \frac{C_3(t)}{C_{eqv}} - C_{3sat}(T) \right]^{\chi_{2F}} & \text{si } P \geq P_{eq2}(T) \\ r_{2D} \left[ \frac{3C_2(t)}{C_{eqv}} \right]^{\chi_{2D}} & \text{si } P < P_{eq2}(T) \text{ et } C_2(t) \geq 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

À partir de l'équation (3.1), nous avons

$$\frac{dC_2}{dt} = -\frac{1}{3} \left( \frac{dC_1}{dt} + \frac{dC_3}{dt} \right) \quad (3.6)$$

$C_{2\text{sat}}$  et  $C_{3\text{sat}}$  sont les fractions de concentrations de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  et  $\text{NaH}$  à la saturation, estimées par UTRC comme

$$C_{2\text{sat}} = 0 \quad (3.7.1)$$

$$C_{3\text{sat}} = r_{\text{sat}} \left( 1 - \frac{wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}}{0.056} \right) \quad (3.7.2)$$

où

$$r_{\text{sat}} = \max \left[ 1, \left( 1 - \frac{0.0373}{0.056 - wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T)} \right) \right] \quad (3.8)$$

$wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T)$  est la fraction massique de l'hydrogène contenu dans le métal à la saturation pour une température spécifiée.

Les constantes utilisées dans les équations (3.2)–(3.5) et les valeurs de  $wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T)$  permettant la validation du modèle de cinétique avec les données expérimentales sont listées dans les tableaux 3.1 et 3.2, et ceci pour les deux matériaux  $M_1$  et  $M_2$ .

Réaction 1	$A_{1F}$	$A_{1D}$	$\chi_{1F}$	$\chi_{1D}$	$E_{1F}$ (J/mol)	$E_{1D}$ (J/mol)	$\Delta H_{R_1} / R$	$\Delta S_{R_1} / R$
$M_1$ [25]	$1 \times 10^8$	$4 \times 10^{12}$	2.0	2.0	$8 \times 10^4$	$1.1 \times 10^5$	-4475	-14.83
$M_2^*$	$2 \times 10^{12}$	$6 \times 10^9$	3.0	2.0	$1.1 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$	-3030	-11.636

Réaction 2	$A_{2F}$	$A_{2D}$	$\chi_{2F}$	$\chi_{2D}$	$E_{2F}$ (J/mol)	$E_{2D}$ (J/mol)	$\Delta H_{R_2} / R$	$\Delta S_{R_2} / R$
$M_1$ [25]	$1.5 \times 10^5$	$6 \times 10^{12}$	1.0	1.0	$7 \times 10^4$	$1.1 \times 10^5$	-6150	-16.22
$M_2^*$	$2 \times 10^{10}$	$6 \times 10^{12}$	1.0	1.0	$1.1 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$	-6150	-16.22

**Tableau 3.1.** Constantes pour les pressions d'équilibre et les taux de réactions.

$M_1$	T (K)	353.15	359	363.15	373.15	393.15	405	413.15	600
	$wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T)$ [25]	0.021	0.022	0.023	0.029	0.022	0.019	0.018	0.018

$M_2^*$	T (K)	353.15	363.15	373.15	393.15	413.15	433.15	453.15	463.15
	$wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T)$	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.015	0.01

**Tableau 3.2.** Valeurs de  $wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T)$

\* Données obtenues par communication avec Xia Tang, United Technologies Research Center (2009).

La fraction massique d'hydrogène contenu dans l'alanate de sodium est définie comme

$$w_f = \frac{\text{Masse de H}_2 \text{ contenu dans le métal}}{\text{Masse équivalente de NaAlH}_4} = \frac{1.5(C_1 + C_2)}{C_{\text{eqv}}} \frac{M_{H_2}}{M_{\text{NaAlH}_4}} \quad (3.9)$$

Les détails de calcul de cette expression sont présentés dans l'annexe A.2.

### 3.3.2 Équations de transfert

Dans le cas des modèles bi- et tridimensionnels, le modèle de cinétique est couplé à un système d'équations de transfert de chaleur et de masse permettant de décrire les phénomènes physiques se produisant localement dans le lit d'hydrure lors de son chargement ou de son déchargement en hydrogène. Le modèle mathématique décrit

1. l'écoulement du gaz d'hydrogène au sein du lit d'hydrure, qui dépend
  - du gradient de pression ou du gradient de concentration de H<sub>2</sub> dans le lit.
  - de la porosité et du diamètre moyen des particules de l'hydrure.
2. le transfert de chaleur, permettant le contrôle de la température du lit d'hydrure. Il est gouverné par
  - les réactions exothermique et endothermique ayant lieu durant le stockage et la libération de H<sub>2</sub>.
  - la conductivité thermique effective du lit d'hydrure.
  - l'échange de chaleur par convection au sein du lit d'hydrure.
  - la géométrie étudiée et les conditions aux limites.
  - le contact thermique entre les différents constituants du lit d'hydrure.

Il est basé sur les hypothèses suivantes

1. seul l'hydrogène s'écoule dans le système de stockage.
2. l'hydrogène est considéré comme un gaz parfait.
3. les propriétés de l'hydrogène telles que sa conductivité thermique, sa chaleur spécifique et sa viscosité ne varient pas avec la pression au cours du processus de chargement.
4. le matériau de stockage et l'hydrogène dans le réservoir sont en équilibre thermique local.
5. les propriétés thermiques du lit d'hydrure ne varient pas avec la quantité d'hydrogène à stocker.

6. l'expansion et la contraction du volume du lit d'hydrure durant le stockage et la libération de l'hydrogène ne sont pas décrites par ce modèle mathématique.
7. les caractéristiques du lit d'hydrure ne sont pas affectées par le nombre de cycles de chargement et de déchargement.
8. le lit d'hydrure occupe tout l'espace entre les parois du système de stockage et les éléments d'échange de chaleur.
9. la porosité est constante et uniforme partout dans le lit d'hydrure.

### 3.3.2.1 Équation de masse d'hydrogène

L'hydrogène est considéré comme un gaz parfait sous les conditions de température et de pression auxquelles a lieu le processus de sorption. L'équation d'état de la phase gazeuse est décrite alors par la loi de gaz parfait

$$P = C \times R \times T \quad (3.10)$$

Nous définissons la concentration adimensionnelle de l'hydrogène telle que

$$C_{nd} = \frac{C}{C_{ref}} = \frac{P}{P_{ref}} \times \frac{T_{ref}}{T} \quad (3.11)$$

L'équation de conservation de masse d'hydrogène s'écoulant à travers le lit d'hydrure est

$$\frac{\partial C_{nd}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( C_{nd} \vec{v} \right) = \frac{1}{C_{ref}} \left( \frac{S_{H_2}}{\varepsilon} \right) \quad (3.12)$$

$S_{H_2}$  est le terme source du taux d'hydrogène, défini comme

$$S_{H_2} = \frac{v_{H_2}}{v_{NaH}} \left|_{R_2} \right. \frac{\partial C_3}{\partial t} - \frac{v_{H_2}}{v_{NaAlH_4}} \left|_{R_1} \right. \frac{\partial C_1}{\partial t} \quad (3.13)$$

où  $\frac{v_{H_2}}{v_{NaH}} \left|_{R_2} \right.$  et  $\frac{v_{H_2}}{v_{NaAlH_4}} \left|_{R_1} \right.$  sont respectivement les rapports des coefficients stœchiométriques

de  $H_2$  et  $NaH$  dans la réaction 2, et de  $H_2$  et  $NaAlH_4$  dans la réaction 1 de l'équation (3.1).

$$\text{Ainsi, } \frac{v_{H_2}}{v_{NaH}} \left|_{R_2} \right. = \frac{1}{2} \text{ et } \frac{v_{H_2}}{v_{NaAlH_4}} \left|_{R_1} \right. = 1.$$

### 3.3.2.2 Équation de quantité de mouvement

La vitesse d'écoulement de l'hydrogène à travers le lit d'hydrure est obtenue à partir de l'équation de Blake-Kozeny [26]. En modifiant cette équation pour avoir la vitesse interstitielle plutôt que la vitesse superficielle, nous avons

$$\vec{v} = -\frac{D_p^2}{150\mu} \left( \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right)^2 \nabla P \quad (3.14)$$

La différence entre ces deux vitesses est expliquée dans l'annexe C.

### 3.3.2.3 Équation d'énergie du lit d'hydrure

En se basant sur l'hypothèse d'équilibre thermique local entre l'hydrogène contenu dans l'espace vide du lit d'hydrure et le matériau de stockage qui le constitue, il s'en suit que les deux phases gazeuse et solide ont la même température.

Une seule équation d'énergie dont les détails de calcul sont présentés dans l'annexe A.3 est utilisée pour décrire l'échange de chaleur durant le processus de sorption. L'hydrogène s'écoulant à travers le lit d'hydrure transporte l'énergie thermique par convection. Les enthalpies de réaction d'hydruration et de dé-hydruration constituent le terme source de l'équation d'énergie

$$\begin{aligned} \rho_{bed} C_{p,bed} \frac{\partial T_{nd}}{\partial t} + \nabla \cdot (-k_{bed} \nabla T_{nd}) = -\epsilon \rho_{H_2} C_{p,H_2} \left( \frac{\partial T_{nd}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T_{nd} \right) \\ + \frac{1}{T_{ref}} \left( \frac{\partial P}{\partial t} + \epsilon \vec{v} \cdot \nabla P \right) + \frac{1}{T_{ref}} S_T \end{aligned} \quad (3.15)$$

Le terme source  $S_T$  est défini par

$$S_T = -\frac{v_{H_2}}{v_{NaH}} \left|_{R_2} \right. \frac{\partial C_3}{\partial t} \times \Delta H_{R_2} + \frac{v_{H_2}}{v_{NaAlH_4}} \left|_{R_1} \right. \frac{\partial C_1}{\partial t} \times \Delta H_{R_1} \quad (3.16)$$

## 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés d'ingénierie de l'alanate de sodium, le modèle de cinétique et les équations de transfert de chaleur et de masse décrivant le processus de sorption d'hydrogène au sein du lit d'hydrure. Ces éléments tous réunis permettent la modélisation du fonctionnement du réservoir de stockage à échelle réelle. En effet, le modèle mathématique incluant les équations de cinétique et les équations de transfert ne peut être solutionné qu'avec la connaissance des propriétés du matériau et les conditions aux limites à imposer au système de stockage. Ces conditions

varient avec la géométrie du réservoir et les structures d'échange de chaleur utilisées comme nous le discuterons dans le cinquième chapitre à travers l'étude de trois configurations différentes d'un système de stockage à base d'alanate de sodium.

### Références du chapitre 3

1. Bogdanovic, B. et Schwickardi, M. 1997. «Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials». Journal of Alloys and Compounds, vol.253-254, pp. 1-9.
2. Sandrock, G., Gross, K., Thomas, G., Jensen, C., Meeker, D. et Takara, S. 2002. «Engineering considerations in the use of catalyzed sodium alanates for hydrogen storage». Journal of Alloys and Compounds, vol.330-332, pp. 696-701.
3. Sandrock, G., Gross, K. et Thomas, G. 2002. «Effect of Ti-catalyst content on the reversible hydrogen storage properties of the sodium alanates». Journal of Alloys and Compounds, vol.339, pp. 299-308.
4. Gross, K.J., Majzoub, E., Thomas, G.J. et Sandrock, G. 2002. «Hydride development for hydrogen storage». Dans les Actes de U.S. DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-610-32405.
5. Gross, K.J., Thomas, G.J. et Jensen, C.M. 2002. «Catalyzed alanates for hydrogen storage». Journal of Alloys and Compounds, vol.330-332, pp. 683-690.
6. Majzoub, E.H. et Gross. K.J. 2003. «Titanium-halide catalyst-precursors in sodium aluminum hydrides». Journal of Alloys and Compounds, vol. 356-357, pp. 363-367.
7. Gross. K.J., Majzoub, E.H. et Spangler,S.W. 2003. «The effects of titanium precursors on hydriding properties of alanates». Journal of Alloys and Compounds, vol. 356-357, pp. 423-428.
8. Eigen, N., Keller, C., Dornheim, M., Klassen, T. et Bormann, R. 2007. «Industrial production of light metal hydrides for hydrogen storage». Scripta Materialia, vol. 56, pp. 847-851.
9. van Hassel, B.A., Mosher, D., Pasini.J.M., Gorbounov.M, Holowczak, J., Tang, X., Brown, R., Laube, B. et Pryor, L. «Engineering improvement of NaAlH<sub>4</sub> system». International Journal of Hydrogen Energy, vol 37, pp. 2756-2766.
10. Mosher, D.A., Arsenault, S., Tang, X. et Anton, D.L. 2007. «Design, fabrication and testing of NaAlH<sub>4</sub> based hydrogen storage systems». Journal of Alloys and Compounds, vol. 446-447, pp. 707-712.
11. Ahluwalia, R.K. 2007. «Sodium alanate hydrogen storage system for automotive fuel cells». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, pp. 1251 - 1261.
12. Na Ranong, C., Höhne, M., Franzen, J., Hapke, J., Fieg, G., Dornheim, M., Eigen, N., Bellosta von Colbe, J.M., Metz, O. 2009. «Concept, Design and Manufacture

- of a Prototype Hydrogen Storage Tank Based on Sodium Alanate». Chemical Engineering & Technology, vol. 32, pp. 1154–1163.
13. Lozano, G.A., Eigen, N., Keller, C., Dornheim, M. et Bormann, R. 2009. «Effects of heat transfer on the sorption kinetics of complex hydride reacting systems». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 1896-1903.
  14. Lozano, G.A., Na Ranong, C., Bellosta von Colbe, J.M., Bormann, R., Hapke, J., Fieg, G., Klassen, T. et Dornheim, M. «Optimization of hydrogen storage tubular tanks based on light weight hydrides». International Journal of Hydrogen Energy, vol 37, pp. 2825-2834.
  15. Mandhapati, R. et Sudarshan, K. 2010. «System Simulation Modeling and Heat Transfer in Sodium Alanate Based Hydrogen Storage Systems». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, pp. 1578-1591.
  16. Mandhapati, R. et Sudarshan, K. «Optimization of heat exchanger designs in metal hydride based hydrogen storage systems». International Journal of Hydrogen Energy, vol 37, pp. 2767-2778.
  17. Johnson, T.A., Kanouff, M.P., Dedrick, D.E., Evans, G.H. et Jorgensen, S.W. «Model-based design of an automotive-scale, metal hydride hydrogen storage system». International Journal of Hydrogen Energy, vol 37, pp. 2835-2849.
  18. Dedrick, D.E., Kanouff, M.P., Replogle, B.C. et Gross, K.J. 2005. «Thermal properties characterization of sodium alanates». Journal of Alloys and Compounds, vol. 389, pp. 299-305.
  19. Chaise, A., de Rango, P., Marty, Ph., Fruchart, D., Miraglia, S., Olivès, R. et Garrier, S. 2009. «Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 8589-8596.
  20. Lohstroh, W., Fichtner, M. et Breitung, W. 2009. «Complex hydrides as solid storage materials: First safety tests». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 5981-5985.
  21. Lozano, G.A., Na Ranong, C., Bellosta von Colbe, J.M., Bormann, R., Fieg, G., Hapke, J. et Dornheim, M. 2010. «Empirical kinetic model of sodium alanate reacting system (I). Hydrogen absorption». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, pp. 6763-6772.
  22. Luo, W. et Gross, K.J. 2004. «A kinetics model of hydrogen absorption and desorption in Ti-doped NaAlH<sub>4</sub>». Journal of Alloys and Compounds, vol. 385, pp. 224-231.

23. Dedrick, D.E., Kanouff, M.P., Larson, R.S., Johnson, T.A. et Jorgensen, S.W. 2009. «Heat and mass transport in metal hydride based hydrogen storage systems». Dans les Actes de ASME Summer Heat Transfer Conference. (San Francisco, California USA, 19-23 juillet 2009).
24. Lozano, G.A., Na Ranong, C., Bellosta von Colbe, J.M., Bormann, R., Fieg, G., Hapke, J. et Dornheim, M. 2010. «Empirical kinetic model of sodium alanate reacting system (II). Hydrogen desorption». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, pp. 7539-7546.
25. Hardy, B.J. et Anton D.L. 2009. «Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part I: Scoping models». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 2269-2277.
26. Bird R.B., Stewart, W.E et Lightfoot E.N. 1960. Transport phenomena. John Wiley & Sons.



---

*4. Choix des configurations à étudier et validation du modèle de cinétique*

---

## 4.1 Introduction

La conception réussie du système de stockage est un atout pour le déploiement de l'application à laquelle il est destiné. En effet, ce déploiement effectif est déterminé d'une part par son efficacité thermique permettant de maximiser son taux de stockage d'hydrogène dans l'intervalle de temps requis par l'application, et d'autre part, par l'optimisation de ses capacités gravimétrique et volumétrique afin de pouvoir l'intégrer conformément au poids et au volume disponibles pour cette application. C'est pourquoi, en plus de la caractérisation du matériau, il est important de faire le bon choix des différentes composantes constituant le système de stockage lui-même. Ceci inclut la forme du réservoir, le moyen de l'alimenter en hydrogène et les structures d'échange de chaleur et d'amélioration de la conductivité thermique à intégrer dans le lit d'hydrure. Une multitude de choix existe pour chacun de ces éléments comme le présente le tableau 4.1.

Forme du réservoir	Cubique	Cylindrique	Sphérique	Arrangement de plaques
Alimentation en hydrogène	Axiale		Radiale	
Échange de chaleur avec le fluide de refroidissement	Externe		Interne	
	Tube simple	Tube à ailettes externes	Tube hélicoïdal	Faisceau de tubes
Structure d'amélioration de la conductivité thermique	Filaments	Mousse métallique	Ailettes	Pastilles

Tableau 4.1. Solutions pour les différentes composantes constituant le système de stockage [1].

La sélection de chacun de ces éléments dépend du stade de développement du matériau, des technologies de fabrication disponibles et des risques d'échec pouvant être rencontrés pendant les phases de fabrication et de fonctionnement du réservoir. Elle doit aussi tenir compte de l'expérience acquise lors des études faites sur des systèmes de stockage d'autres matériaux, déjà existants et approuvés.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'un des avantages de l'alanate de sodium est les faibles expansion et contraction de volume qu'il manifeste lors de son chargement et déchargement en hydrogène, permettant ainsi sa densification qui résulte en une nette amélioration de sa conductivité thermique. Bien que ces deux aspects ne soient pas traités dans la présente étude, nous avons tenu compte lors de la sélection des structures d'échange de chaleur à incorporer dans le lit d'hydrure du fait qu'elles doivent être commodes à l'état du matériau de stockage que se soit de la poudre libre ou compactée. Ainsi, trois configurations du système de stockage sont considérées. Dans les trois cas, le réservoir a une forme cylindrique pour maximiser sa capacité à échanger la chaleur. La différence réside dans la procédure d'injection d'hydrogène et les structures d'amélioration de la conductivité thermique et d'échange de chaleur, sélectionnées à partir des solutions présentées dans le tableau 4.1. Il est dimensionné pour contenir une masse de poudre d'alanate de sodium permettant le stockage d'un kilogramme d'hydrogène. Cette poudre est légèrement compactée par vibration bi-axiale [2] et ne contient pas des additifs pour améliorer sa conductivité thermique.

La première configuration est similaire à celle étudiée par Mosher [2] et modélisée par Hardy et Anton [3]. Dans ce cas, l'hydrogène est injecté *radialement* par la voie de filtres poreux distribués au sein du lit d'hydrure. Ce dernier est réparti selon de fines couches séparées par *des ailettes radiales* qui sont en parfait contact avec *un faisceau de tubes d'échange de chaleur*.

Pour la deuxième configuration, l'injection d'hydrogène se fait *axialement*. Le matériau de stockage est réparti dans les cellules hexagonales d'une *structure métallique en nid d'abeille* permettant ainsi l'amélioration de sa conductivité thermique. Deux modes d'échange de chaleur sont considérés : l'échange de chaleur *externe* par connexion de la structure métallique en nid d'abeille à une gaine refroidissante et la combinaison de

ce mode avec un échange de chaleur *interne* par circulation d'un fluide de refroidissement dans un faisceau de tubes ayant une section circulaire ou hexagonale.

Pour la dernière configuration, les emplacements du lit d'hydrure et du fluide de refroidissement sont *inversés*. En effet, le matériau de stockage est réparti dans des tubes cylindriques occupés chacun en son milieu par un filtre poreux assurant une injection *radiale* de l'hydrogène et d'où dérivent des *ailettes longitudinales* permettant un meilleur transfert de chaleur vers le fluide de refroidissement. Ce dernier circule dans l'espace qui sépare les tubes à hydrure de la paroi externe du réservoir cylindrique.

Pour les deux premières configurations, le matériau de stockage est du NaAlH<sub>4</sub> catalysé avec 4%mol de TiCl<sub>3</sub> (matériau M<sub>1</sub>). Pour la troisième configuration, un lit d'hydrure constitué du NaAlH<sub>4</sub> catalysé avec 2% TiCl<sub>3</sub>x1/3AlCl<sub>3</sub>+0.5% FeCl<sub>3</sub> est considéré (matériau M<sub>2</sub>). En effet, notre attention porte principalement sur l'optimisation de l'efficacité thermique du système de stockage en incorporant différentes structures d'échange de chaleur et donc le matériau M<sub>1</sub> est utilisé au début comme référence. Cependant, avec les avancées dans les recherches portant sur l'amélioration de la capacité de stockage et de la cinétique du matériau par identification de nouveaux catalyseurs, M<sub>2</sub> est reconnu avoir des propriétés plus intéressantes que M<sub>1</sub>. Par la suite, nous l'avons aussi considéré lors de l'étude de la troisième configuration. Les propriétés du matériau de stockage que nous utiliserons dans nos simulations sont présentées ci-dessous.

Rapport molaire de H <sub>2</sub> stocké dans NaAlH <sub>4</sub>	1.5
Masse d'hydrogène à stocker, $m_{H_2}$	1 kg
Masse équivalente du matériau actif	≈ 18 kg
Densité de la poudre de NaAlH <sub>4</sub>	720 kg/m <sup>3</sup>
Conductivité thermique effective, $k_{bed}$	0.325 W/(m.°C)
Chaleur spécifique, $C_{pbcd}$	820 J/(kg.°C)
Diamètre moyen des particules, $D_p$	3 µm
Porosité, $\epsilon$	0.5

**Tableau 4.2.** Propriétés du matériau de stockage.

L'apport ou l'évacuation de la chaleur de réaction lors du chargement ou du déchargement de l'hydrogène est assuré par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur. Pour des raisons de sécurité (Voir section 3.2.6), de l'huile, Dowtherm T®, est utilisée au lieu de l'eau ou de l'air. Ses propriétés sont présentées dans le tableau 4.3.

Densité, $\rho_{\text{cool}}$	820 kg/m <sup>3</sup>
Chaleur spécifique, $Cp_{\text{cool}}$	2300 J/ (kg °C)
Conductivité thermique, $k_{\text{cool}}$	0.104 W/(m°C)
Viscosité dynamique, $\mu_{\text{cool}}$	0.003 kg/(m.s)

**Tableau 4.3.** Propriétés du fluide d'échange de chaleur

A ce stade, nous avons réuni tous les éléments nécessaires pour entamer la modélisation des transferts de chaleur et de masse au sein du lit d'hydrure, à savoir

- La connaissance des propriétés du matériau de stockage,
- la description du processus de sorption d'hydrogène par un modèle mathématique couplant cinétique et équations de transfert, et
- la sélection des configurations géométriques du réservoir de stockage à étudier.

L'évaluation de l'efficacité thermique de ces trois configurations est basée sur la comparaison des taux d'hydrogène obtenus à partir de la simulation de leurs fonctionnements, à celui calculé à partir du modèle de cinétique et validé avec les mesures expérimentales. Cette comparaison est fondée sur le fait que la mesure de cinétique s'effectue sous des conditions isotherme et isobare. Par conséquent, le taux de sorption d'hydrogène mesuré représente le maximum à atteindre. Par contre, pendant un fonctionnement réel, les transferts de chaleur et de masse pilotent le processus de sorption d'hydrogène et peuvent par conséquent décélérer la cinétique de réaction ce qui se traduit par une diminution de la quantité d'hydrogène stocké.

Dans ce qui suit, nous allons commencer par la validation des résultats issus du modèle de cinétique en les comparant aux données expérimentales, ce qui nous permettra dans le prochain chapitre d'évaluer nos résultats de simulation pour chacune des trois configurations décrites ci-dessus.

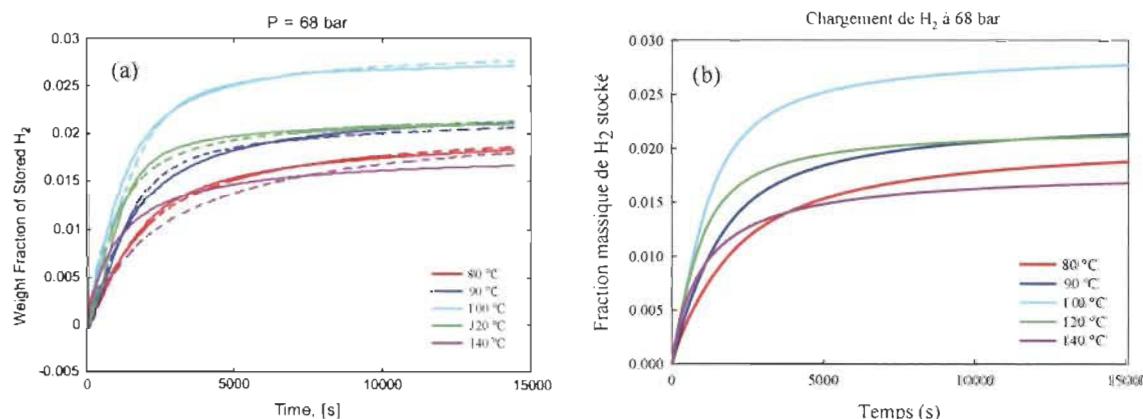
## 4.2 Validation du modèle de cinétique

Le modèle de cinétique présenté dans la section 3.3.1 est résolu numériquement avec COMSOL Multiphysics® 3.5a [4] comme un modèle à 0-dimension et ceci pour les deux matériaux

- M<sub>1</sub> : NaAlH<sub>4</sub> catalysé avec 4%mol de TiCl<sub>3</sub>.
- M<sub>2</sub> : NaAlH<sub>4</sub> catalysé avec 2% TiCl<sub>3</sub> × 1/3 AlCl<sub>3</sub> + 0.5% FeCl<sub>3</sub>.

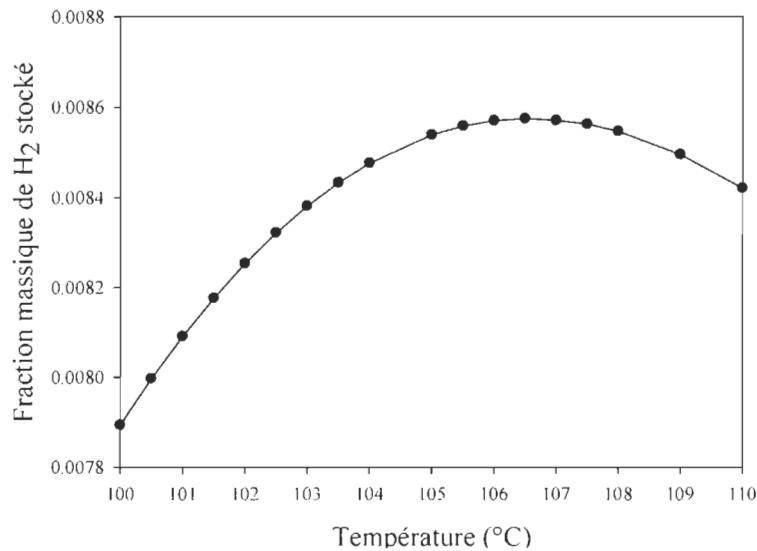
Les équations indépendantes de l'espace (3.4) – (3.6) sont définies dans COMSOL® comme des équations différentielles ordinaires. Les données de températures et de  $wf_{iso}^{sat}(T)$  présentées dans les tableaux 3.1 et 3.2 sont interpolées dans COMSOL® par la méthode cubique splines, avec des valeurs extrapolées fixées aux extrémités.

Afin de valider les résultats de ce modèle numérique adimensionnel, les températures et la pression de chargement de chacun des deux matériaux sont choisies égales à celles utilisées lors des mesures de leurs cinétiques. Nos résultats numériques et les mesures expérimentales sont comparés dans les figures 4.1 et 4.3. Comme nous n'avons pas les données expérimentales, nous nous sommes limités à la comparaison avec des graphes présentés dans des travaux publiés [5]. Pour les deux matériaux, un bon accord est obtenu entre les taux de chargement d'hydrogène mesurés et calculés à partir du modèle de cinétique à 0-dimension.



**Figure 4.1.** Comparaison des taux de stockage d'hydrogène du NaAlH<sub>4</sub> catalysé avec 4%mol de TiCl<sub>3</sub> (matériau M<sub>1</sub>) (a) mesurés expérimentalement (les courbes solides représentent les résultats du modèle résolu par UTRC et les courbes pointillées ceux issus des expériences [5]) et (b) calculés à partir de la résolution numérique du modèle de cinétique pour une pression de chargement de 68 bar et sous différentes températures.

À partir de la figure 4.1, il est clair que le maximum de la fraction massique d'hydrogène stocké dans le matériau  $M_1$  est proche de 0.03 pour une température de 100 °C et une pression de chargement de 68 bar. Au cours de nos simulations, une valeur de 50 bar est choisie comme pression d'injection d'hydrogène pour garder les mêmes conditions opérationnelles choisies par Hardy et Anton [3, 5]. Cependant, à partir de leurs résultats numériques, nous avons remarqué que le taux de chargement d'hydrogène issu du modèle tridimensionnel est légèrement supérieur à celui obtenu du modèle de cinétique. Par la suite, ce modèle de cinétique est résolu pour  $P_{\text{inj}} = 50$  bar en variant la température entre 100 °C et 110 °C. L'évolution de la fraction massique d'hydrogène stocké en fonction de la température, à  $t = 720$  s est représentée dans la figure 4.2.

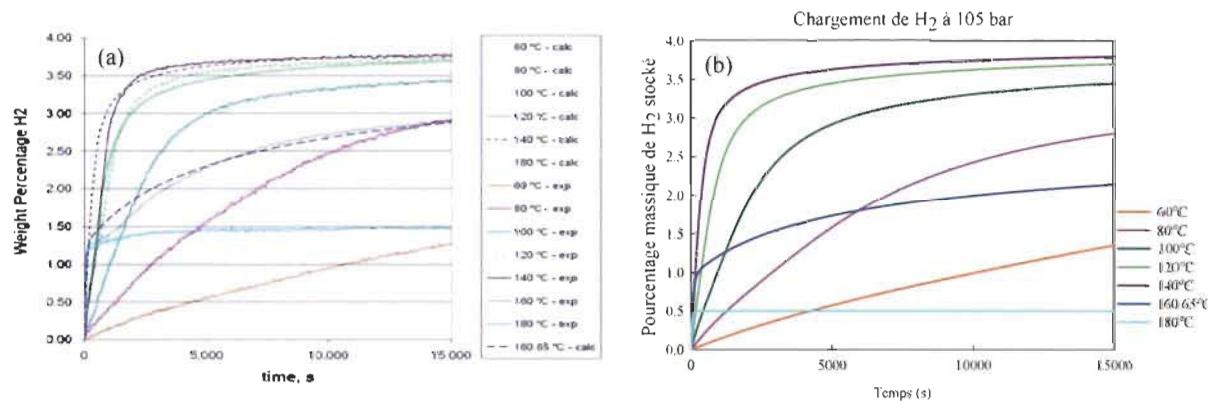


**Figure 4.2.** Évolution de la fraction massique en fonction de la température de cinétique à  $t = 720$  s. Résultats obtenus à partir du modèle de cinétique pour une pression de chargement de 50 bar.

La fraction massique d'hydrogène stocké suit une allure parabolique en fonction de la température de cinétique et le maximum est atteint pour  $T_{\text{kin}} = 106.5$  °C. Par conséquent, le taux de chargement optimal pour le matériau  $M_1$  est obtenu à  $P_{\text{inj}} = 50$  bar et  $T_{\text{kin}} = 106.5$  °C.

Pour le matériau  $M_2$ , il est nécessaire d'augmenter la température à 140 °C pour s'approcher d'une capacité de 0.04 sous une pression de 105 bar et un temps de stockage de 15,000 s comme illustré dans la figure 4.3. Dans les deux cas, la fraction massique est toujours inférieure à 0.056, valeur représentant la limite théorique de la capacité gravimétrique du matériau de stockage. Cette différence est due aux termes empiriques de

saturation  $C_i^{\text{sat}}(T)$  dans les équations (3.4) et (3.5) (voir section 3.3.1). Comme ces termes de saturation sont fonction de la température, la fraction de NaH convertie en NaAlH<sub>4</sub> varie aussi avec la température du système de stockage durant le chargement (Voir équation 3.9). La connaissance de la valeur optimale de la température à partir de ce modèle de cinétique est utile pour déterminer la température du fluide de refroidissement lors du fonctionnement réel du système de stockage.



**Figure 4.3.** Comparaison des taux de stockage d'hydrogène du NaAlH<sub>4</sub> catalysé avec 2% TiCl<sub>3</sub>x1/3AlCl<sub>3</sub>+0.5% FeCl<sub>3</sub> (matériau M<sub>2</sub>) (a) mesurés expérimentalement et (b) calculés à partir de la résolution numérique du modèle de cinétique pour une pression de chargement de 105 bar et sous différentes températures.

Nous avons vu dans l'introduction que l'un des objectifs fixés par le DOE est d'atteindre une capacité gravimétrique du système de stockage de 0.06 kg H<sub>2</sub>/kg total en un temps de remplissage de 3 min. En examinant les valeurs des fractions massiques des matériaux M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> calculées au bout de 3 min, elles sont respectivement égales à 0.0034 et 0.011, soient 5.74% et 18.34% seulement de la valeur maximale fixée par le DOE. Pour un temps de remplissage de 12 min, ces fractions massiques atteignent 0.0102 et 0.028, représentant ainsi 17% et 46.6% de la capacité gravimétrique maximale. À ce stade, il faut noter que la pression de chargement influence la capacité massique d'hydrogène stocké, ce qui explique la grande différence entre les valeurs correspondant aux matériaux M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub>. À partir de ces valeurs, nous pouvons constater que l'alanate de sodium ne répond pas aux exigences du DOE en termes de capacité de stockage et temps de remplissage. Cependant, il est considéré comme un matériau de référence et sa cinétique incluant deux étapes de chargement et de déchargement d'hydrogène représente un défi du point de vue modélisation. Le deuxième point à souligner est que les fractions

massiques issues du modèle de cinétique vont diminuer dans le cas réel où le transfert de chaleur va jouer un rôle prédominant sur la cinétique de réaction ce qui nécessitera l'ajout de structure d'échange de chaleur dans le système de stockage. Par la suite, l'optimisation de l'efficacité thermique du système de stockage est faite sur un intervalle de temps de 12 min afin de pouvoir comparer les taux de stockage d'hydrogène issus du modèle de cinétique et des modèles bi- ou tridimensionnels selon la configuration étudiée.

## Références du chapitre 4

1. Ranong, C. Na., Höhne, M., Franzen, J., Hapke, J., Fieg, G., Dornheim, M., Eigen, N., Bellosta von Colbe, J. M. et Metz, O. 2009. «Concept, Design and Manufacture of a Prototype Hydrogen Storage Tank Based on Sodium Alanate». Chemical Engineering & Technology, vol. 32, pp. 1154–1163.
2. Mosher, D.A., Arsenault, S., Tang, X. et Anton, D. L. 2007. «Design, fabrication and testing of NaAlH<sub>4</sub> based hydrogen storage systems». Journal of Alloys and Compounds, vol. 446-447, pp. 707-712.
3. Hardy, B. J. et Anton, D. L. 2009. «Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part II: Detailed models». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 2992-3004.
4. COMSOL Multiphysics. Version 3.5a. Copyright 1998-2008. COMSOL AB.
5. Hardy, B. J. et Anton, D. L. 2009. «Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part I: Scoping models». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 2269-2277.

---

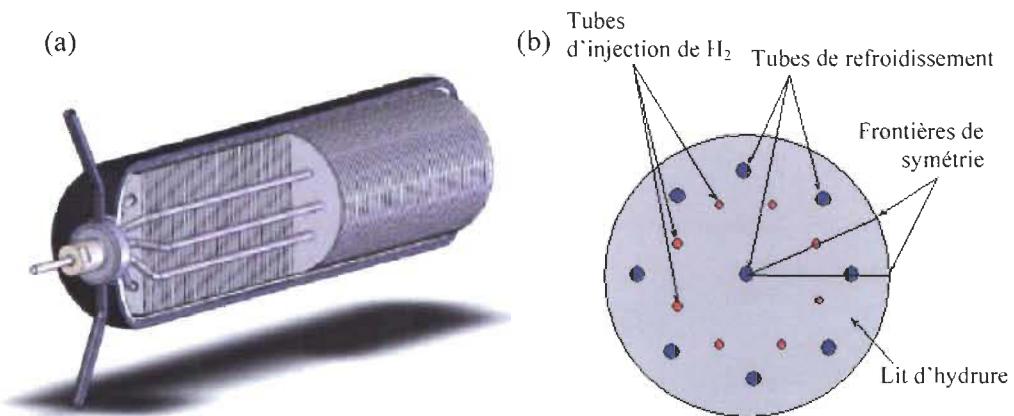
## *5. Résultats et discussions*

---

## 5.1 Étude de la première configuration

### 5.1.1 Introduction

La première configuration du système de stockage est présentée dans la figure 5.1.1.a. Elle est similaire à celle développée au « United Technology Research Center » (UTRC) [1]. Hardy et Anton [2, 3] ont présenté un modèle général incluant le dimensionnement de ce système de stockage et l'identification des paramètres d'évacuation de chaleur ce qui leur a permis de modéliser les phénomènes physiques ayant lieu au sein du lit d'hydrure. Pour cette même configuration, il y a un besoin d'étudier la sensibilité du processus de sorption d'hydrogène aux paramètres géométriques et de prédire le comportement du lit d'hydrure au cours du processus de déchargement d'hydrogène. Ainsi, cette partie de notre étude doctorale est effectuée en collaboration avec le groupe de « Savannah River National Laboratory ». Nous allons évaluer les effets de l'épaisseur des ailettes aussi bien que le nombre des tubes d'échange de chaleur sur le processus de sorption d'hydrogène. Ceci sous entend que nous allons garder les mêmes propriétés des éléments d'échange de chaleur et les mêmes conditions de chargement et de déchargement utilisées par les auteurs. D'autre part, c'est la seule partie de notre étude où le comportement du lit d'hydrure lors du processus de déchargement est modélisé.



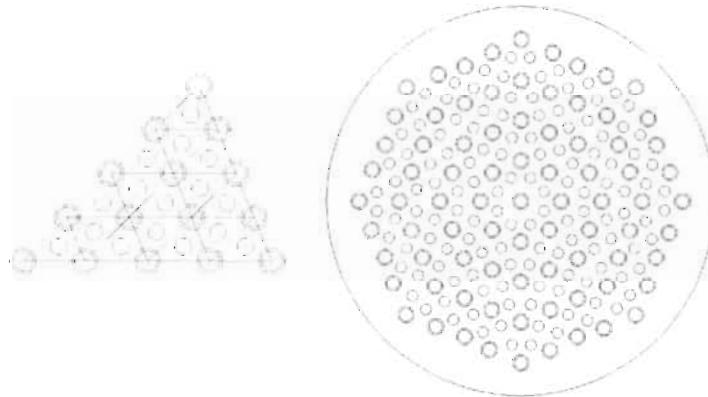
**Figure 5.1.1.** (a) Configuration du système de stockage incluant le réservoir cylindrique, les ailettes radiales et les tubes de refroidissement et d'injection d'hydrogène [1], (b) coupe transversale du système de stockage modélisé par Hardy et Anton [2, 3]

### 5.1.2 Formulation du modèle

#### 5.1.2.1 Modèle géométrique

Pour étudier l'effet de l'épaisseur des ailettes et leur espacement sur le processus de sorption d'hydrogène, la même configuration modélisée par Hardy et Anton est considérée. Dans ce cas, le système de stockage ayant une configuration cylindrique, est équipé avec 9 tubes d'échange de chaleur et 8 tubes d'injection d'hydrogène, répartis dans le lit d'hydrure comme le montre la figure 5.1.1.b. Le lit d'hydrure est constitué du  $\text{NaAlH}_4 + 4\% \text{ mol de TiCl}_3$  (matériau  $M_1$ ). Il est subdivisé par une série d'aillettes radiales perpendiculaires à l'axe du réservoir et pressées aux tubes d'échange de chaleur.

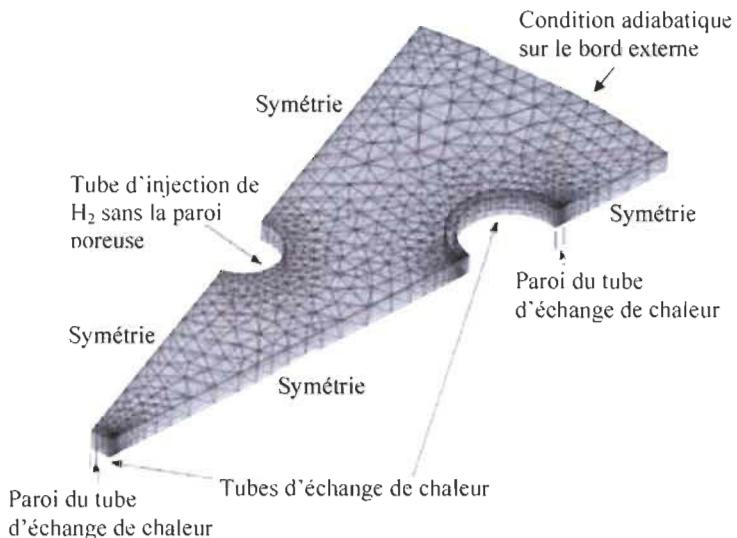
Dans le cas où le nombre des tubes d'échange de chaleur varie, chaque tube d'injection d'hydrogène occupe le centre de gravité du triangle qu'ils forment de sorte qu'un rapport de 2/3 est maintenu entre leurs diamètres. La figure 5.1.2 montre une coupe transversale du système de stockage correspondant à cette configuration avec le maximum de nombre de tubes d'échange de chaleur.



**Figure 5.1.2.** Coupe transversale du système de stockage avec le maximum de nombre de tubes d'échange de chaleur.

Les caractéristiques géométriques du système de stockage correspondant aux différents cas à étudier et les propriétés des matériaux constituant ses éléments sont présentées dans le tableau 5.1.1. Deux modèles bi et tridimensionnels sont appliqués à ce système de stockage. En effet, en absence des ailettes, le modèle mathématique présenté dans la section 3.3 est résolu en deux dimensions, alors que l'étude de l'effet de l'épaisseur des ailettes sur le processus de sorption nécessite de tenir en compte les transferts de chaleur et de masse dans le sens de l'axe du réservoir. Par la suite, le modèle est appliqué à une couche d'hydrure localisée à une distance assez éloignée des deux

parties extrêmes du réservoir, de sorte que les conditions aux limites axiales sont périodiques du mi-plan axial d'une ailette au mi-plan axial de l'aillette adjacente. La géométrie utilisée en 3D est présentée avec son maillage dans la figure 5.1.3.



**Figure 5.1.3.** Géométrie utilisée dans la résolution du modèle tridimensionnel.

Diamètre du lit d'hydrure, sans les parois externes, cm	23.00
Diamètre des tubes d'échange de chaleur, $D_{\text{cool tube}}$ , cm	1.91 – 1.27 – 0.96
Diamètre des tubes d'injection d'hydrogène, $D_{\text{H2 tube}}$ , cm	1.27 – 0.85 – 0.635
Nombre de tubes d'échange de chaleur	9 – 25 – 49 – 81
Nombre de tubes d'injection d'hydrogène	8 – 32 – 72 – 128
Épaisseur des ailettes, cm	0.031 – 0.062 – 0.158 – 0.317
Espacement entre les ailettes, cm	0.63
Épaisseur des tubes d'échange de chaleur, cm	0.12
Densité du matériau des tubes d'échange de chaleur (6061-T83 Al), g/cm <sup>3</sup>	2.70
Densité du matériau des ailettes (6061-T83 Al), g/cm <sup>3</sup>	2.70
Densité du matériau des tubes d'injection d'hydrogène (6061-T83 Al), g/cm <sup>3</sup>	2.70
Porosité des tubes d'injection d'hydrogène	0.7

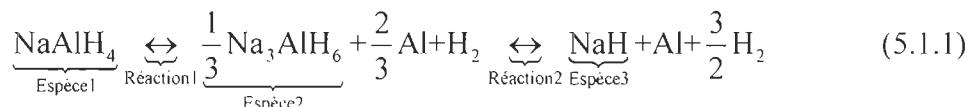
**Tableau 5.1.1.** Caractéristiques géométriques du système de stockage et propriétés des matériaux constituant ses différents éléments.

### 5.1.2.2 Conditions initiales

- Processus de chargement

Initialement, le lit d'hydrure, les ailettes radiales, les tubes d'injection d'hydrogène et les tubes de refroidissement sont supposés à une même température, égale à 100 °C.

En se basant sur la densité de NaAlH<sub>4</sub>, égale à 720 kg/m<sup>3</sup>, sa concentration est égale à 13,333.33 mol/m<sup>3</sup>. Selon l'équation globale de dissociation de l'alanate de sodium



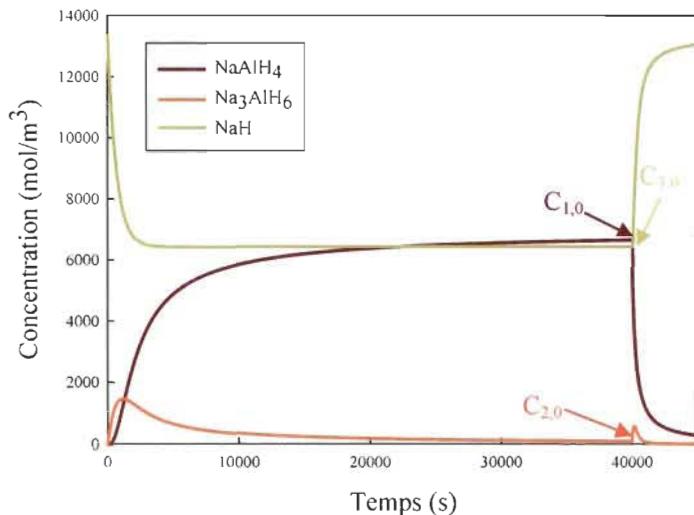
chaque mole de NaAlH<sub>4</sub> est convertie en une mole de NaH. Par la suite, à la fin du processus de déchargement correspondant à l'état initial du lit d'hydrure avant l'injection d'hydrogène, la concentration de NaH est aussi égale à 13,333.33 mol/m<sup>3</sup> alors que les concentrations des autres espèces sont nulles.

Le lit d'hydrure a une pression initiale de 0.1 MPa. Pour déclencher le processus de chargement, la pression d'hydrogène est augmentée exponentiellement dans les tubes d'injection pour atteindre 0.5 MPa au bout de 10 s, selon l'expression suivante

$$P_{\text{inj}} = P_f \times (1 - \exp(-0.456 \times t)) + P_0 \quad (5.1.2)$$

- Processus de déchargement

Dans ce cas, tous les éléments constituants le système de stockage sont initialement à 120 °C. Le lit d'hydrure est constitué des trois espèces NaAlH<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> et NaH. Pour déterminer leurs concentrations, le modèle de cinétique présenté dans la section 3.3.1 est résolu pour un cycle de sorption (chargement/déchargement). L'intervalle de temps est fixé à 40.000 s pour s'assurer que le processus de chargement est achevé. Les températures et les pressions d'hydruration et de déhydruration sont respectivement fixées à « 100 °C et 0.5 MPa » et « 120 °C et 0.1 MPa ». Les valeurs des concentrations calculées à partir de ce modèle de cinétique à la fin du processus de chargement sont utilisées comme valeurs initiales pour résoudre les modèles bi- et tridimensionnels au cours du déchargement d'hydrogène. Ceci est illustré dans la figure 5.1.4. Ainsi, les concentrations initiales de NaAlH<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> et NaH sont respectivement égales à 6650 mol/m<sup>3</sup>, 90 mol/m<sup>3</sup> et 6427.15 mol/m<sup>3</sup>.



**Figure 5.1.4.** Evolution temporelle des concentrations de  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  and  $\text{NaH}$  durant un processus complet de chargement et le début du processus de déchargement obtenue à partir du modèle de cinétique (Conditions initiales pour le chargement: concentration de  $\text{NaH}$   $13,333\text{mol/m}^3$ ,  $100^\circ\text{C}$  à  $0.5\text{ MPa}$ . Conditions de déchargement  $120^\circ\text{C}$  à  $0.1\text{ MPa}$ ).

Comme la libération de l'hydrogène est un processus réversible, la pression du lit d'hydrure initialement égale à  $0.5\text{ MPa}$  décroît exponentiellement jusqu'à  $0.1\text{ MPa}$ , valeur maintenue au niveau des tubes de récupération d'hydrogène et ceci selon l'expression

$$P_{\text{rec}} = (P_f - P_0) \times (1 - \exp(-0.456 \times (t + \text{kickstart}))) + P_0 \quad (5.1.3)$$

« kickstart » est utilisée dans l'expression de  $P_{\text{rec}}$  pour lancer la résolution du modèle numérique. Elle est égale à  $0.001$ .

### 5.1.2.3 Conditions aux limites

Pour résoudre les équations de transfert présentées dans la section 3.3.2, il faut définir les conditions aux limites correspondantes à chacune des quatre frontières illustrées dans la figure 5.1.3: bord externe du lit d'hydrure, frontières de symétrie, parois des tubes d'injection d'hydrogène et parois des tubes d'échange de chaleur.

- Conditions aux limites pour l'équation de masse d'hydrogène

■ Au niveau des parois des tubes d'échange de chaleur, du bord externe du lit d'hydrure et des frontières de symétrie, une condition de frontière de type Neumann est appliquée, traduisant que ces parois sont imperméables à l'écoulement de l'hydrogène

$$\left( \mathbf{C}_{\text{nd}} \vec{v} \right) \cdot \vec{n} = 0 \quad (5.1.4.a)$$

☞ Au niveau des tubes d'injection d'hydrogène, nous avons

$$C_{nd} = \frac{P_{inj} T_{ref}}{P_{ref} T_{wall}} \quad (5.1.4.b)$$

- Conditions aux limites pour l'équation d'énergie du lit d'hydrure
  - ☞ Le bord externe du lit d'hydrure et les frontières de symétrie sont considérés thermiquement isolés

$$\vec{n} \cdot (k_{bed} \nabla T_{nd}) = 0 \quad (5.1.5.a)$$

☞ Au niveau des tubes d'injection d'hydrogène, le gaz est supposé être injecté à température constante et à une vitesse moyenne de 14 m/s. Une condition d'échange de chaleur convectif est alors considérée

$$\vec{n} \cdot \nabla (k_{bed} \nabla T_{nd}) = -h_{H_2} \left( \frac{T_{wall} - T_{H_2}}{T_{ref}} \right) \quad (5.1.5.b)$$

La corrélation de Dittus–Boelter [4] est utilisée pour calculer le coefficient d'échange convectif  $h_{H_2}$  tel que

$$\begin{aligned} Nu &= 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4} \\ 0.7 \leq Pr \leq 160; \quad Re \geq 10,000; \quad \frac{L}{D} \geq 10 \end{aligned} \quad (5.1.6)$$

et

$$h_{H_2} = 0.023 \left( \frac{\rho_{H_2} V_{inj} D_{inj}}{\mu_{H_2}} \right)^{0.8} \left( \frac{\mu_{H_2} C p_{H_2}}{k_{H_2}} \right)^{0.4} \frac{k_{H_2}}{D_{inj}} \quad (5.1.7)$$

Les expressions de  $C p_{H_2}$ ,  $\mu_{H_2}$  et  $k_{H_2}$  sont données par [5]

$$\begin{aligned} C p_{H_2} &= \left( \frac{1}{2.016 \times 10^{-3}} \right) (22.66 + 4.381 \times 10^{-2} \times T - 1.0835 \times 10^{-4} \times T^2 \\ &\quad + 1.1710 \times 10^{-7} \times T^3 - 4.5660 \times 10^{-11} \times T^4) \end{aligned} \quad (5.1.8)$$

$$\begin{aligned} \mu_{H_2} &= 5.1899 \times 10^{-8} \times T - 1.23594 \times 10^{-10} \times T^2 + 2.06597 \times 10^{-13} \times T^3 \\ &\quad - 1.30208 \times 10^{-16} \times T^4 \end{aligned} \quad (5.1.9)$$

$$\begin{aligned} k_{H_2} &= \frac{1}{1000} (0.7042 \times T - 1.470 \times 10^{-4} \times T^2 - 3.652 \times 10^{-7} \times T^3 \\ &\quad - 1.738 \times 10^{-10} \times T^4) \end{aligned} \quad (5.1.10)$$

Elles sont évaluées à la température d'injection d'hydrogène, égale à 100 °C. La valeur de  $h_{H_2}$  correspondante est égale à 2161 W/(m<sup>2</sup>.°C).

- Les transferts de chaleur au niveau des parois des tubes de refroidissement et au niveau des ailettes sont décrits par l'équation d'énergie suivante

$$k_{\text{metal}} \nabla^2 T = \rho_{\text{metal}} C_{p \text{ metal}} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5.1.11)$$

Dans ce cas, nous considérons un contact thermique parfait entre le lit d'hydrure et les parois des tubes de refroidissement d'une part et entre le lit d'hydrure et les ailettes, d'autre part.

Le fluide caloporteur est supposé circuler dans les tubes d'échange de chaleur à température constante, 100 °C et à une vitesse moyenne de 13 m/s. Cette vitesse est calculée en considérant que le flux de chaleur requis pour évacuer la chaleur de réaction est égal à celui échangé par convection, selon l'expression

$$q = \frac{(m_{H_2} / M_{H_2}) \Delta H_{R,\text{tot}}}{n_{\text{tubes}} \times A_{\text{tubes}} \times t_{\text{loading}}} = h_{\text{cool}} \times (T_{\text{wall}} - T_{\text{cool}}) \quad (5.1.12)$$

et ceci en se basant sur les mêmes valeurs utilisées par Hardy et Anton [3] :  $t_{\text{loading}} = 3$  min,  $T_{\text{wall}} = 90$  °C et  $T_{\text{cool}} = 20$  °C. Ainsi, une condition d'échange convectif est imposée au niveau des tubes d'échange de chaleur

$$\vec{n} \cdot (k_{\text{metal}} \nabla T_{\text{metal}}) = -h_{\text{cool}} (T_{\text{wall}} - T_{\text{cool}}) \quad (5.1.13)$$

et  $h_{\text{cool}}$  est aussi calculée en se basant sur la corrélation de Dittus–Boelter

$$h_{\text{cool}} = 0.023 \left( \frac{\rho_{\text{cool}} V_{\text{cool}} D_{\text{tube}}}{\mu_{\text{cool}}} \right)^{0.8} \left( \frac{\mu_{\text{cool}} C_{p \text{ cool}}}{k_{\text{cool}}} \right)^{0.4} \frac{k_{\text{cool}}}{D_{\text{tube}}} \quad (5.1.14)$$

résultant en une valeur de 4921.78 W/(m<sup>2</sup>.°C).

### 5.1.3 Résultats et discussion

Le modèle mathématique est résolu avec COMSOL Multiphysics® dans ses formes bi- et tridimensionnelles, permettant ainsi de déterminer les profils de température, des concentrations des espèces et des pressions d'équilibre des deux réactions (voir équation 5.1.1) et de comprendre l'interaction entre les propriétés géométriques des éléments d'échange de chaleur et les phénomènes physiques ayant lieu au sein du lit d'hydrure. Les taux de stockage d'hydrogène correspondants aux différents cas étudiés sont comparés à

celui issu du modèle de cinétique sous les mêmes conditions de fonctionnement afin d'évaluer l'efficacité thermique du lit d'hydrure.

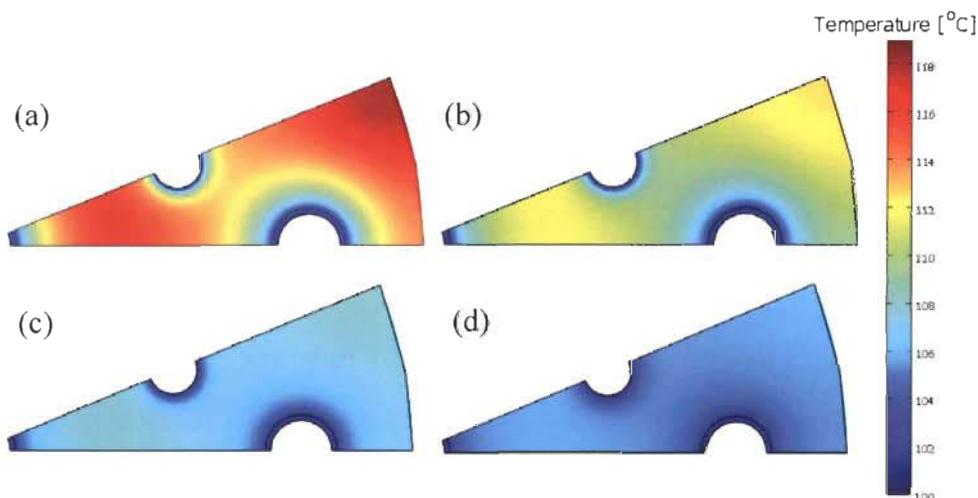
### 5.1.3.1 Effet de l'épaisseur des ailettes

#### 5.1.3.1.1 Processus de chargement

Dans cette partie, l'épaisseur des ailettes varient alors que celle de la poudre introduite entre deux ailettes consécutives demeure la même de sorte que le rapport entre les épaisseurs des ailettes et de la couche d'hydrure prenne les valeurs de 0.05, 0.1, 0.25 et 0.5 (voir tableau 5.1.1).

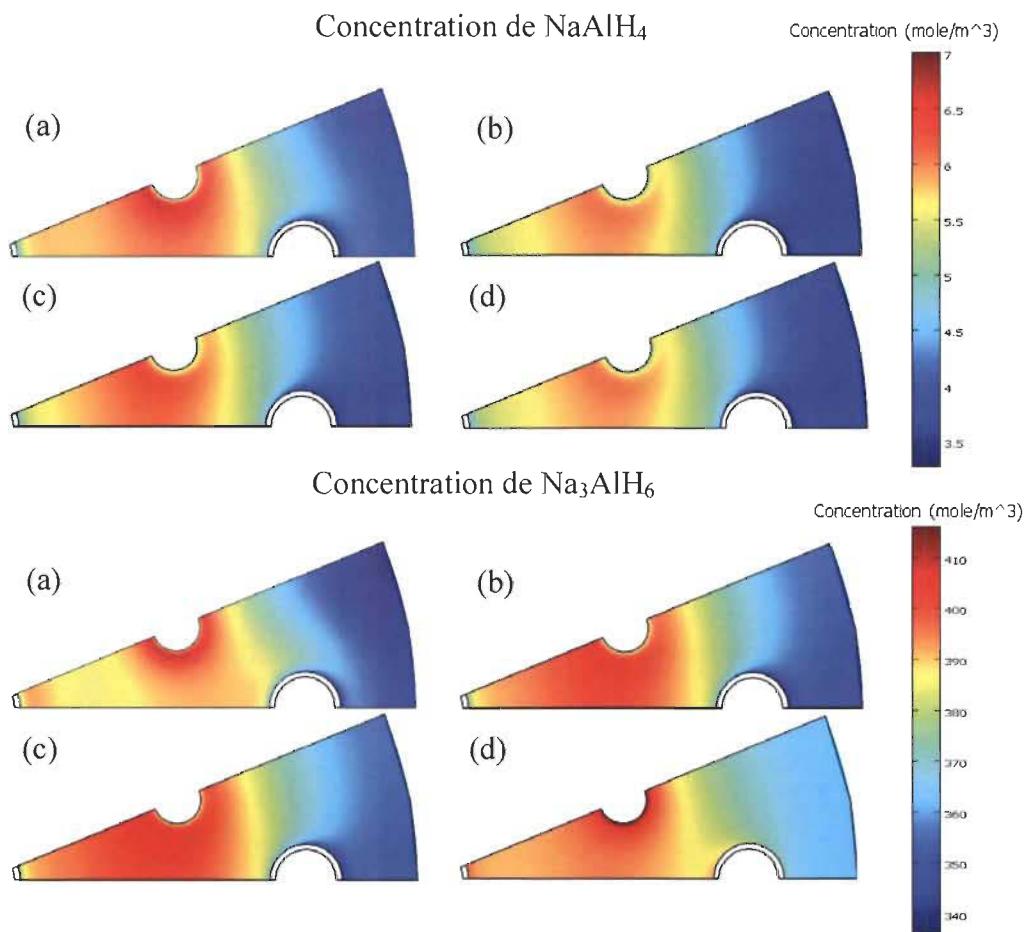
Au début du processus de chargement, la température du lit d'hydrure augmente rapidement et le milieu de stockage nécessite un grand gradient de température pour évacuer la chaleur de réaction en raison de sa faible conductivité thermique. En plus de la présence des tubes de refroidissement, l'évacuation de chaleur est assurée par la présence des ailettes.

La figure 5.1.5 montre une coupe plane du profil de la température à 120 s. Plus l'épaisseur de l'aillette est importante, plus la température au sein du lit d'hydrure est uniforme et a tendance à s'approcher de celle du fluide de refroidissement plus rapidement. Conformément à cette évolution, une formation d'hydrure plus rapide est prévue. Cependant, la figure 5.1.6 montre qu'il n'y a pas d'augmentation des concentrations de  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  avec l'augmentation de l'épaisseur des ailettes.



**Figure 5.1.5.** Distribution de la température au mi-plan du lit d'hydrure à  $t = 120$  s pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm.

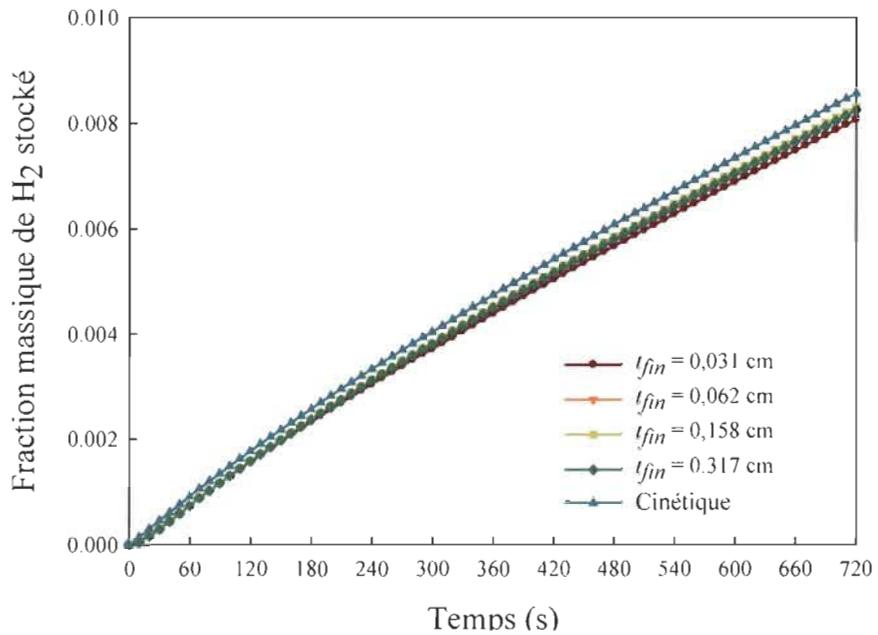
Au contraire, pour un rapport de moitié entre les épaisseurs des ailettes et de la couche d'hydrure (Figure.5.1.6.d), le phénomène inverse a lieu : les concentrations de  $\text{NaAlH}_4$  et de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  sont légèrement inférieures par comparaison aux autres cas alors que la température est la moins élevée (Figure.5.1.5.d). Une des causes possibles est qu'il y a inversion de la réaction 1 alors que la réaction 2 continue à avoir lieu (voir équation 5.1.1), mais cette supposition n'est pas valide puisque la concentration de  $\text{NaAlH}_4$  n'a pas diminué en faveur d'une formation de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ .



**Figure 5.1.6.** Distribution des concentrations de  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  au mi-plan du lit d'hydrure à  $t = 120$  s pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm.

Pour mieux comprendre le comportement du milieu de stockage, les taux de chargement d'hydrogène correspondants à ces quatre cas simulés et celui obtenu à partir du modèle de cinétique sont comparés. Comme illustré dans la figure 5.1.7, l'augmentation de l'épaisseur des ailettes n'a pas un effet significatif sur la quantité d'hydrogène stocké puisque l'évolution temporelle du taux de chargement demeure

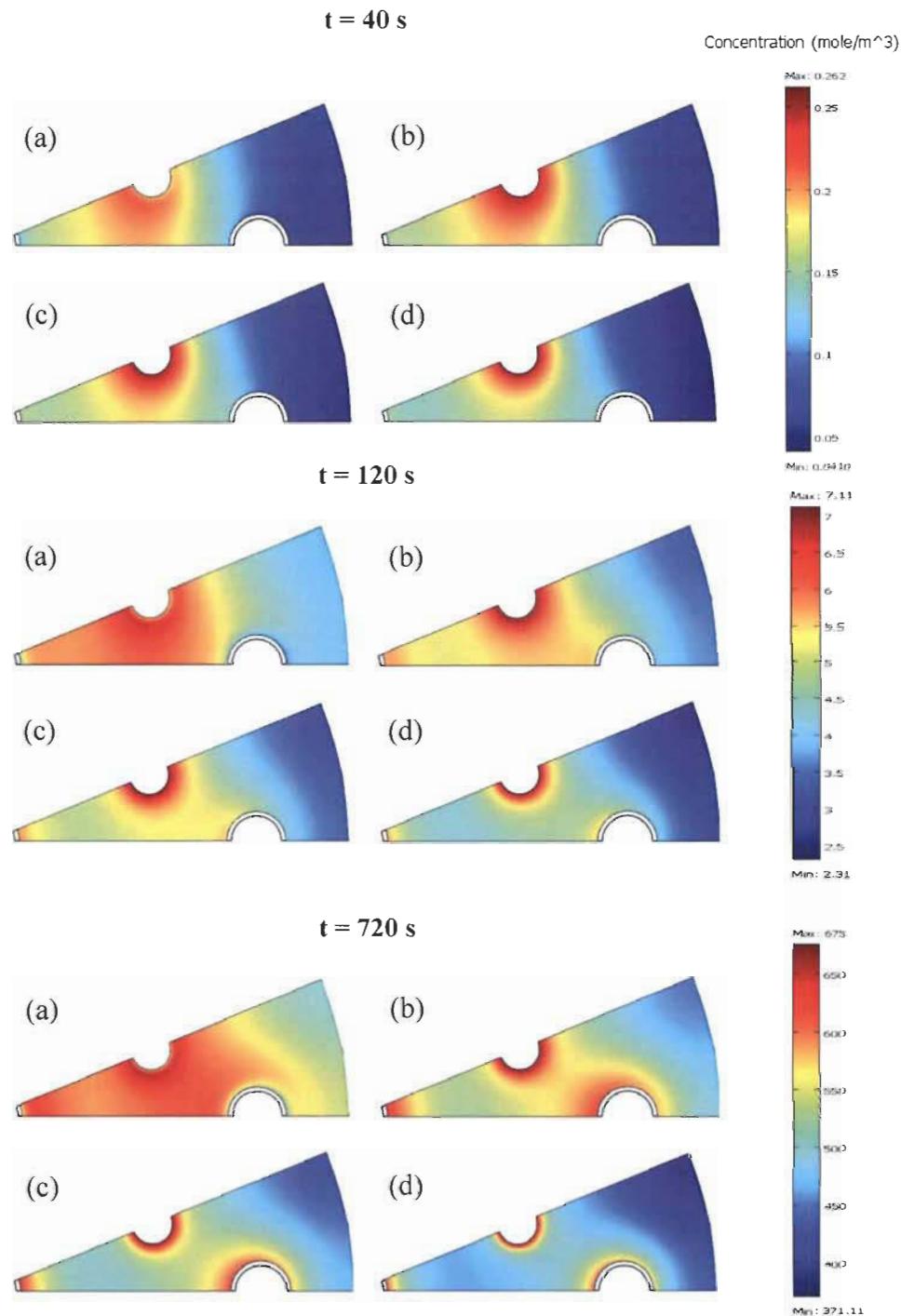
similaire à celle prévue par le modèle adimensionnel. Ceci prouve que le processus de chargement d'hydrogène dans ce système à ailettes est seulement limité par la cinétique de réaction. Ces résultats montrent aussi que l'équipement du système de stockage avec de minces ailettes est adéquat pour une efficace utilisation du lit d'hydrure. L'augmentation de cette épaisseur réduit le problème à un simple phénomène de transfert de chaleur par conduction où les ailettes réagissent comme un puits de chaleur.



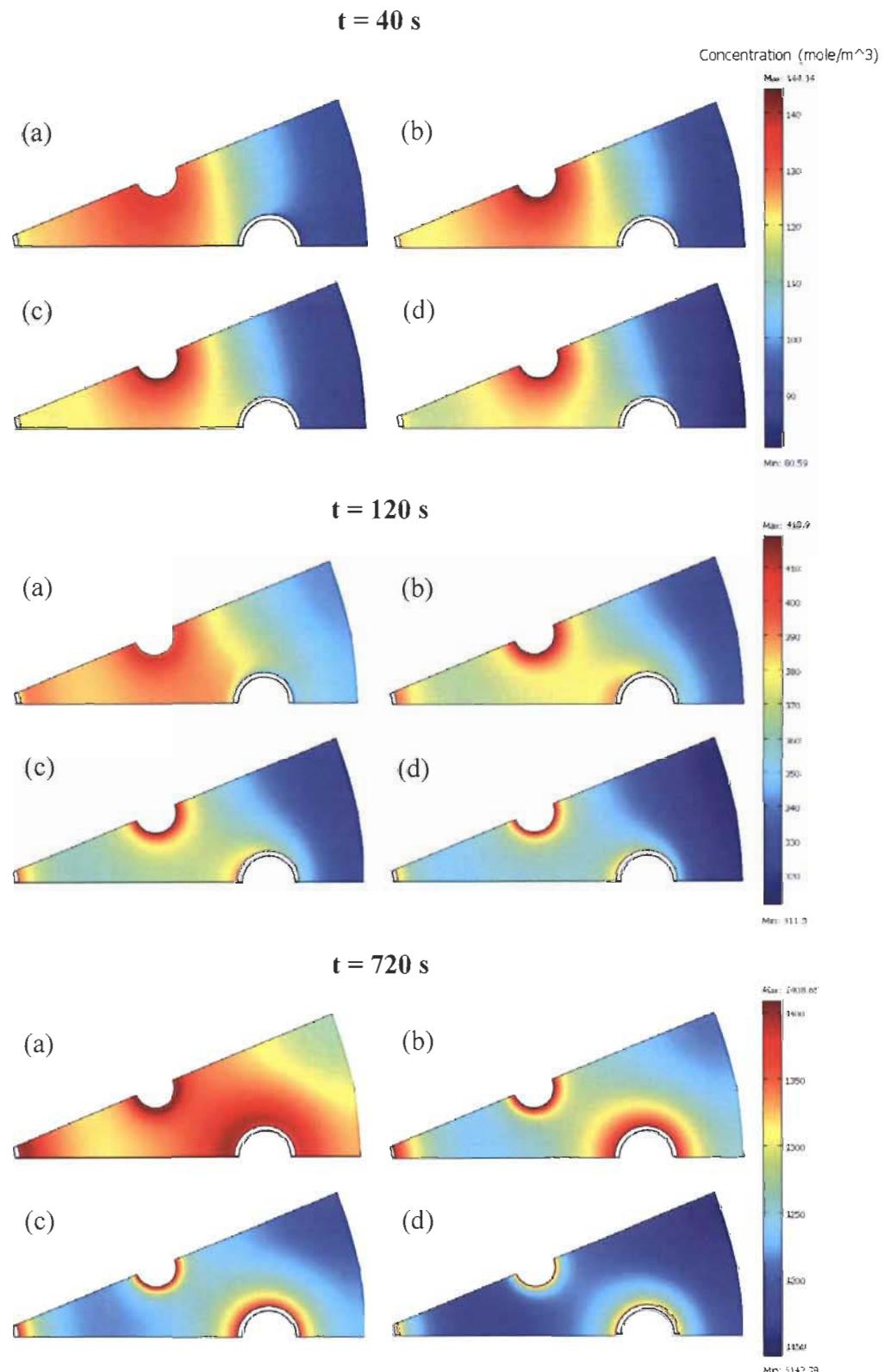
**Figure 5.1.7.** Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de l'épaisseur des ailettes.

À partir des résultats présentés ci-dessus, il est clair que l'augmentation de l'épaisseur des ailettes réduit la température du lit d'hydrure, mais résulte en une diminution des concentrations des espèces formées. Comme la température du fluide de refroidissement est maintenue à 100 °C, la température du milieu de stockage augmente avec la libération de la chaleur par la réaction exothermique mais demeure inférieure à la température optimale à laquelle le stockage d'hydrogène a lieu. Afin de mieux comprendre la dépendance du taux de chargement d'hydrogène sur la température du lit d'hydrure et sur l'épaisseur des ailettes, les profils des concentrations des espèces sont générés pour différentes valeurs de températures du fluide de refroidissement. Nos simulations se sont limitées à  $t_{fin} = 0,031 \text{ cm}$  et  $t_{fin} = 0,317 \text{ cm}$ . Les évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et des taux de chargement d'hydrogène correspondants à chacun de ces deux cas sont également déterminées.

Les figures 5.1.8 et 5.1.9 comparent les profils des concentrations de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  et de  $\text{NaAlH}_4$  pour différentes températures du fluide de refroidissement après 40 s, 120 s et 720 s pour  $t_{fin} = 0.031 \text{ cm}$ .



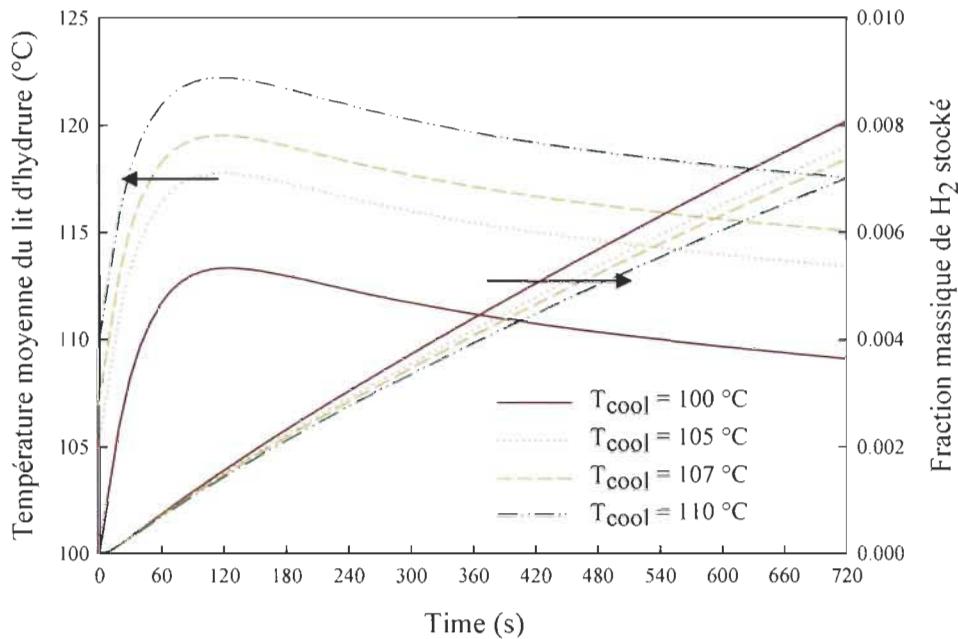
**Figure 5.1.8.** Distribution de la concentration de  $\text{NaAlH}_4$  pour différentes températures du fluide de refroidissement: (a) 100 °C; (b) 105 °C; (c) 107 °C et (d) 110 °C aux instants sélectionnés et pour  $t_{fin} = 0.031 \text{ cm}$ .



**Figure 5.1.9.** Distribution de la concentration de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  pour différentes températures du fluide de refroidissement: (a)  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $107 \text{ }^\circ\text{C}$  et (d)  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  aux instants sélectionnés et pour  $t_{fin} = 0.031 \text{ cm}$ .

À  $t = 40$  s, la formation des hexa et tétra hydrures est légèrement améliorée en augmentant la température du fluide de refroidissement de  $100$  °C à  $105$  °C. Cet effet est moins remarquable après  $120$  s. En effet, la distribution des concentrations des espèces formées est plus uniforme à  $100$  °C. Cependant, il y a beaucoup plus de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  et de  $\text{NaAlH}_4$  formés autour des tubes d'injection d'hydrogène quand la température est égale à  $105$  °C. À  $t = 720$  s, il est clair qu'une augmentation de la température du fluide de refroidissement au-dessus de  $100$  °C résulte en une diminution de la quantité d'hydrure formé. Il est aussi remarquable que l'augmentation de la température de refroidissement au-delà de  $105$  °C ( $107$  °C et  $110$  °C) conduit à de faibles taux de réaction pour tous les intervalles de temps sélectionnés (Figures 5.1.8 et 5.1.9, cas (c) et (d)). Ces résultats prouvent que la température du lit a un majeur impact sur le taux de chargement d'hydrogène.

La figure 5.1.10 montre l'évolution temporelle de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké durant le processus de chargement pour différentes valeurs de la température du fluide de refroidissement.



**Figure 5.1.10.** Effet de la température du fluide de refroidissement sur la température moyenne du lit d'hydrure et la fraction massique de l'hydrogène stocké pour  $t_{fin} = 0.031$  cm.

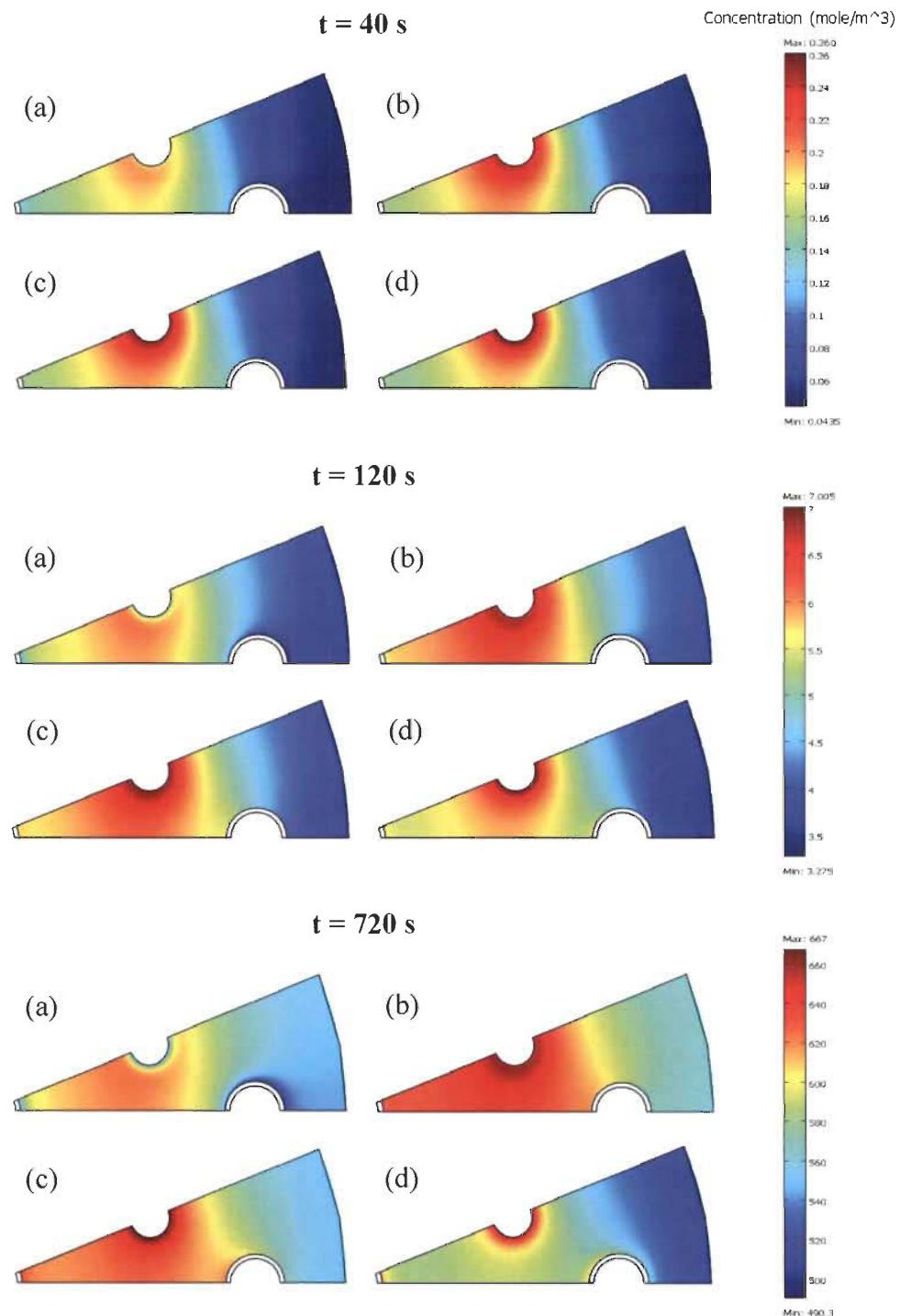
À partir de cette figure, il est clair que la température moyenne du lit d'hydrure augmente avec l'augmentation de celle du fluide de refroidissement, résultant en une

diminution de la fraction massique d'hydrogène stocké. En effet, le dégagement de chaleur lors du chargement d'hydrogène et la haute température du fluide de refroidissement vont résulter en une augmentation de la température du lit d'hydrure ce qui se traduit par une réduction des taux de réactions puisque les ailettes ne sont pas suffisamment épaisses pour compenser cette augmentation de température. Ainsi, il n'est pas recommandé d'opérer à des températures supérieures à 100 °C pour de minces ailettes.

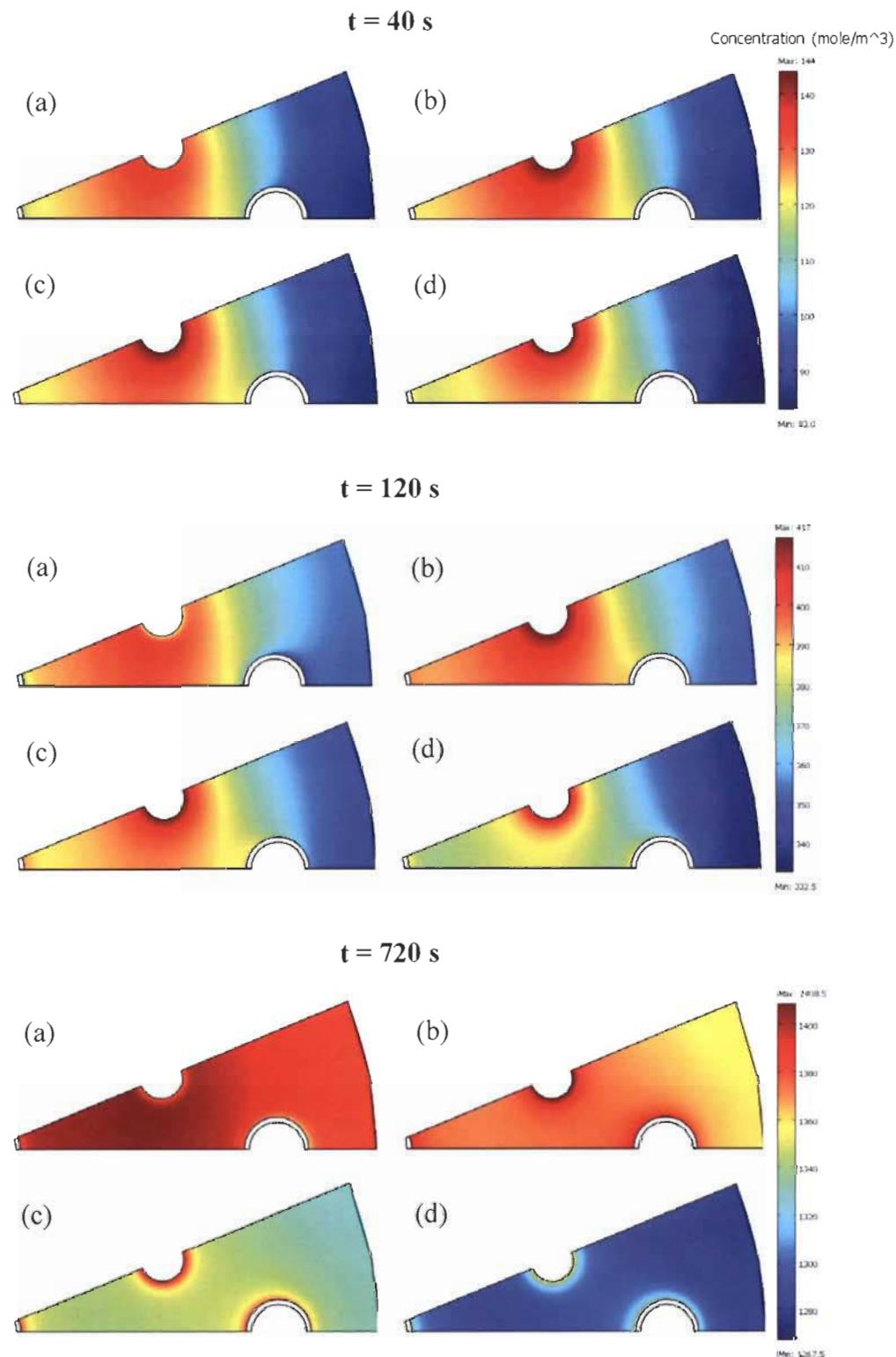
Dans le cas où  $t_{fin} = 0.317$  cm, l'augmentation de la température du fluide de refroidissement a un effet moins néfaste sur la formation des hexa et tétra hydrures comme illustré dans les figures 5.1.11 et 5.1.12. À  $t = 40$  s, les quantités de  $\text{NaAlH}_4$  et de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  formés pour  $T_{cool} = 105$  °C, 107 °C et même 110 °C sont supérieures à celles obtenues à 100 °C. Après 120 s et pour  $T_{cool} = 110$  °C, la distribution des espèces formées est moins uniforme et leurs concentrations sont plus élevées dans la région autour des tubes d'injection d'hydrogène. Le même aspect est reporté à 720 s. Au même instant, une température de refroidissement de 105 °C et de 107 °C résulte en une formation plus importante de  $\text{NaAlH}_4$  alors que la quantité de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  formée diminue. Ceci est dû au fait que les températures optimales de la formation de  $\text{NaAlH}_4$  et de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  ne sont pas les mêmes.

La figure 5.1.13 présente l'évolution temporelle de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour les différentes valeurs de la température du fluide de refroidissement. L'augmentation de l'épaisseur des ailettes réduit considérablement le maximum de la température moyenne. Par exemple, pour  $T_{cool} = 110$  °C, ce maximum diminue de 122.2 °C dans le cas où  $t_{fin} = 0.031$  cm à 115 °C dans le présent cas. En plus, la température moyenne du lit d'hydrure atteint son maximum à 90 s alors que pour les ailettes minces, le maximum est atteint au bout de 120 s, indiquant l'importance du transfert de chaleur axial. Il est aussi à noter que la température optimale conduisant à des taux de chargement d'hydrogène les plus élevés est située entre 105 °C et 107 °C, ce qui est en conformité avec les résultats obtenus à partir du modèle de cinétique. La comparaison de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de  $T_{cool}$  montre qu'elle n'a pas d'influence sur le taux de

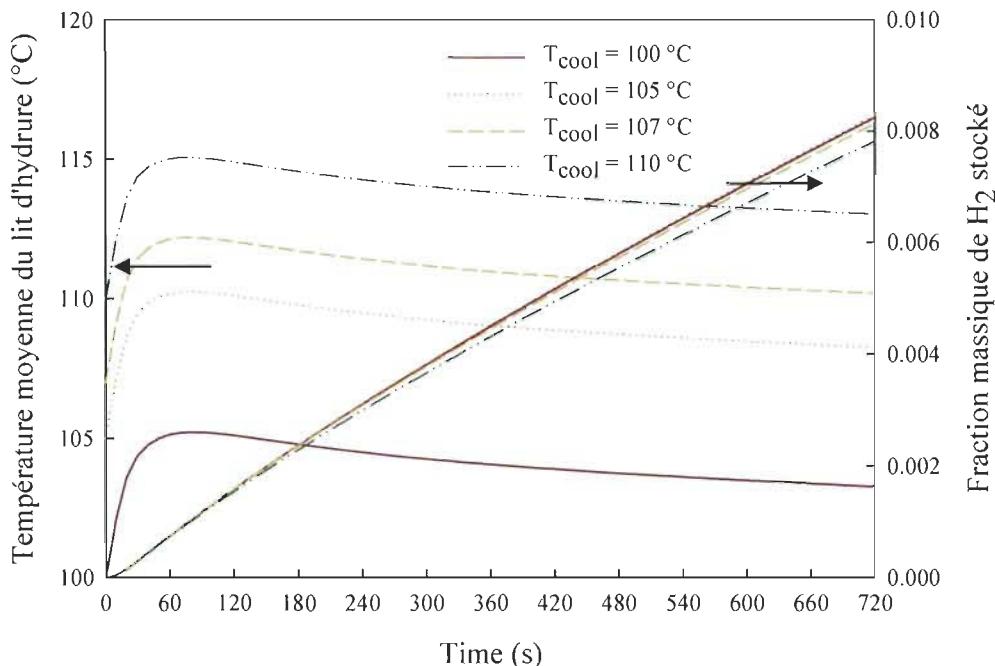
chargement d'hydrogène. C'est à 110 °C qu'il y a réduction de la quantité d'hydrogène stocké mais elle reste négligeable par comparaison au cas des ailettes minces.



**Figure 5.1.11.** Distribution de la concentration de  $\text{NaAlH}_4$  pour différentes températures du fluide de refroidissement: (a) 100 °C; (b) 105 °C; (c) 107 °C et (d) 110 °C aux instants sélectionnés et pour  $t_{fin} = 0.317$  cm.



**Figure 5.1.12.** Distribution de la concentration de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  pour différentes températures du fluide de refroidissement: (a)  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $107 \text{ }^\circ\text{C}$  et (d)  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  aux instants sélectionnés et pour  $t_{\text{fin}} = 0.317 \text{ cm}$ .



**Figure 5.1.13.** Effet de la température du fluide de refroidissement sur la température moyenne du lit d'hydrure et la fraction massique de l'hydrogène stocké pour  $t_{fin} = 0.317$  cm.

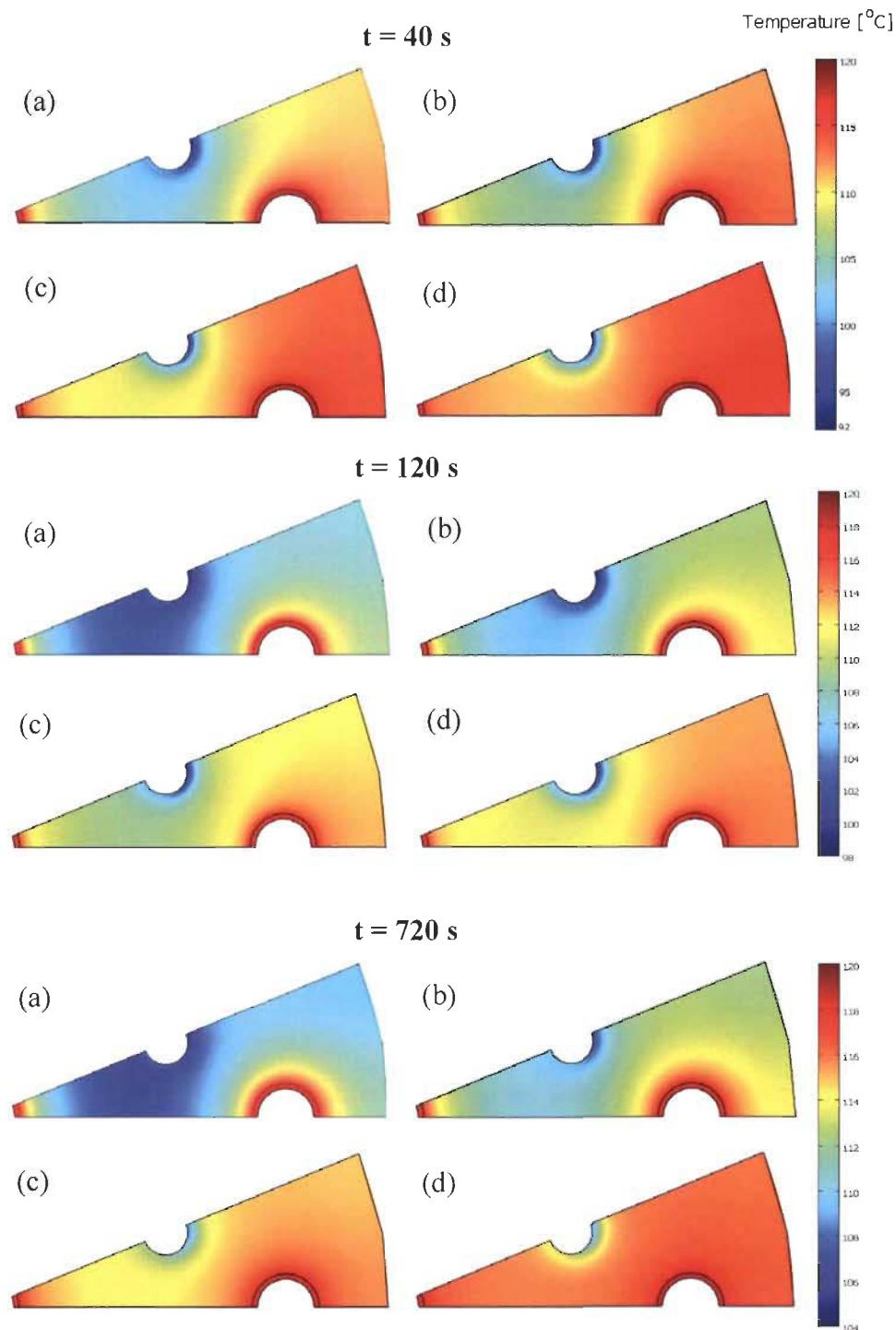
À partir de ces résultats, nous pouvons conclure que l'augmentation de l'épaisseur des ailettes permet d'imposer des températures de refroidissement dépassant les 100 °C. Ceci peut être d'un apport bénéfique si un couplage entre le système de stockage et un autre système opérant à haute température est envisagé. Cependant, les capacités de stockage volumétrique et gravimétrique doivent être considérées selon l'application visée.

#### 5.1.3.1.2 Processus de déchargement

Dans cette partie, le comportement du milieu de stockage au cours de la libération d'hydrogène est étudié en variant l'épaisseur des ailettes comme c'est présenté dans le tableau 5.1.1. Les distributions à mi-plan de la température et des concentrations des différentes espèces présentes dans le lit d'hydrure ainsi que celles des rapports entre la pression du milieu de stockage et les pressions d'équilibre des deux réactions sont déterminées.

La figure 5.1.14 présente les profils de température pour différentes épaisseurs des ailettes à  $t = 40$  s, 120 s et 720 s. Étant donné que le processus de déchargement est endothermique, la température décroît dans tout le lit d'hydrure. Sa valeur est plus

importante autour des tubes d'échange de chaleur à cause de la circulation du fluide chauffant alors que son minimum est noté autour des tubes de récupération d'hydrogène.

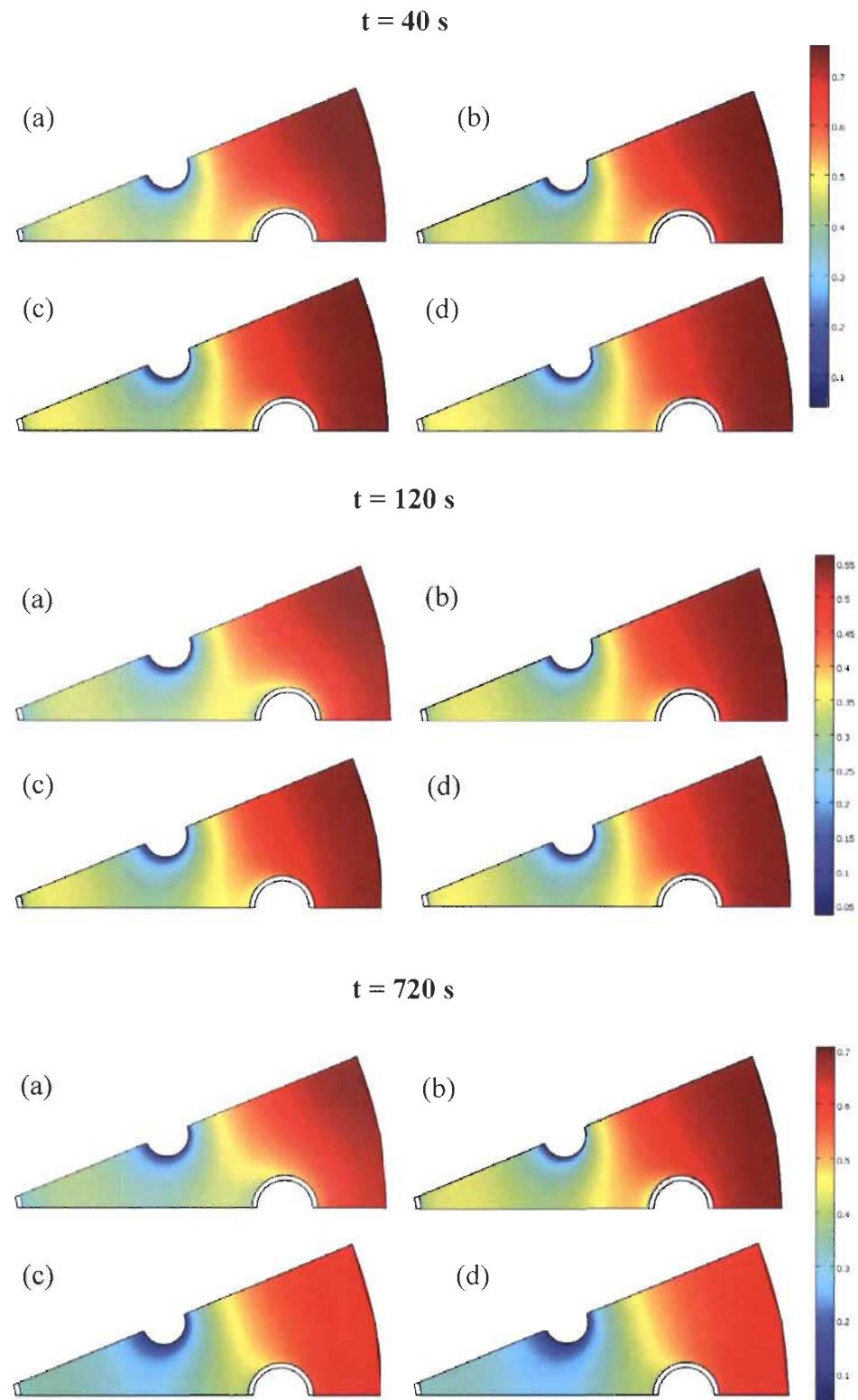


**Figure 5.1.14.** Distribution de la température au mi-plan du lit d'hydrure pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm aux instants sélectionnés.

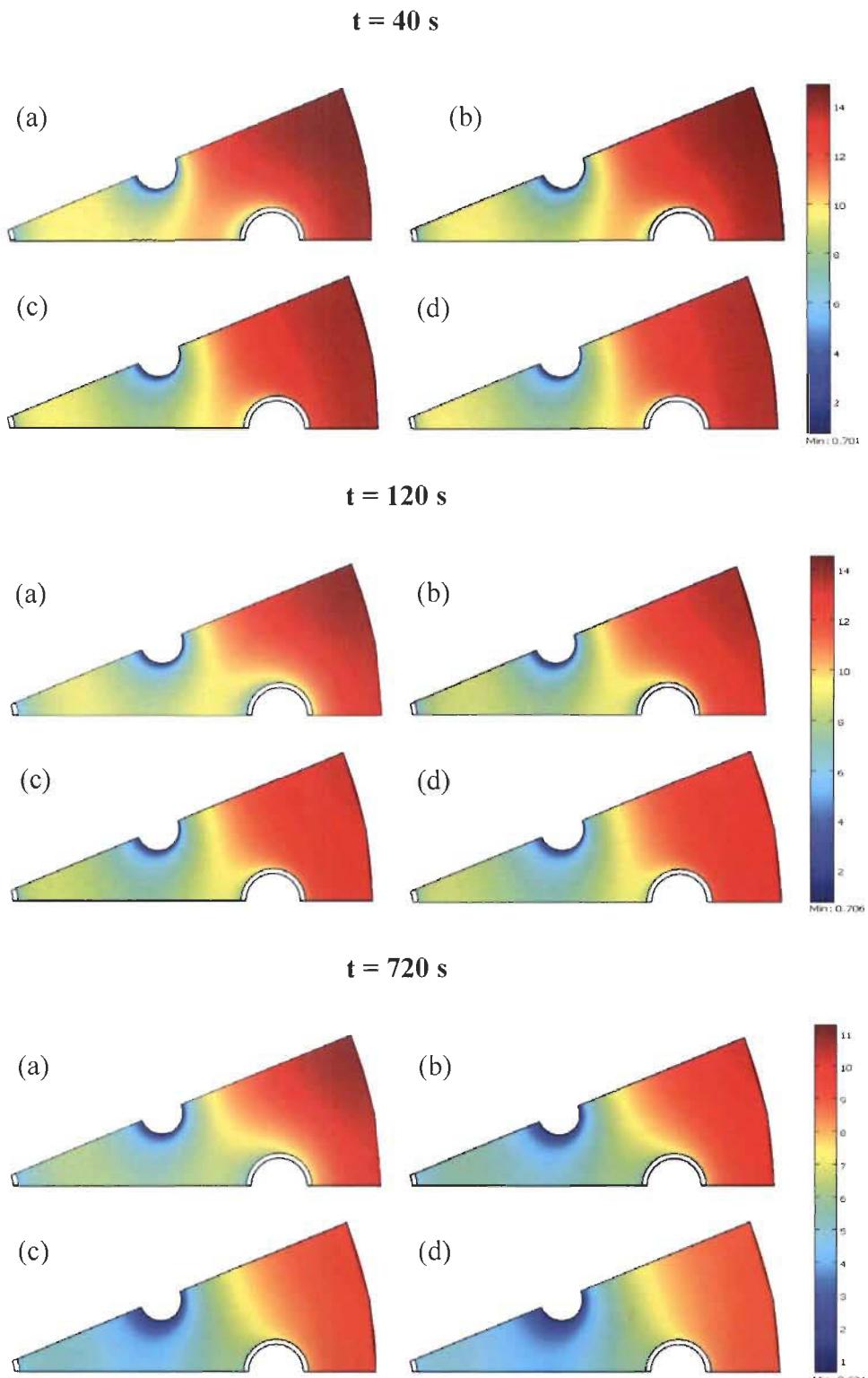
En augmentant l'épaisseur des ailettes, un meilleur transfert de chaleur vers le lit d'hydrure et une distribution plus uniforme de la température sont obtenus. Contrairement au cas du chargement de l'hydrogène, l'augmentation de l'épaisseur des ailettes et donc la température du lit d'hydrure va affecter la cinétique des réactions 1 et 2 (voir équation 5.1.1).

Les figures 5.1.15 et 5.1.16 montrent les distributions spatiales des rapports entre la pression du lit d'hydrure et les pressions d'équilibre des réactions 1 et 2 pour les mêmes intervalles de temps sélectionnés dans le cas des profils de température. Dans tout le lit d'hydrure, la pression du milieu de stockage demeure inférieure à la pression d'équilibre de la réaction 1 impliquant qu'elle se déroule dans le sens de décomposition de  $\text{NaAlH}_4$  alors que la pression d'équilibre de la réaction 2 dépasse celle du lit d'hydrure à l'exception des zones en contact avec les tubes de récupération d'hydrogène. Par conséquent, la libération d'hydrogène a lieu essentiellement par décomposition du  $\text{NaAlH}_4$ .

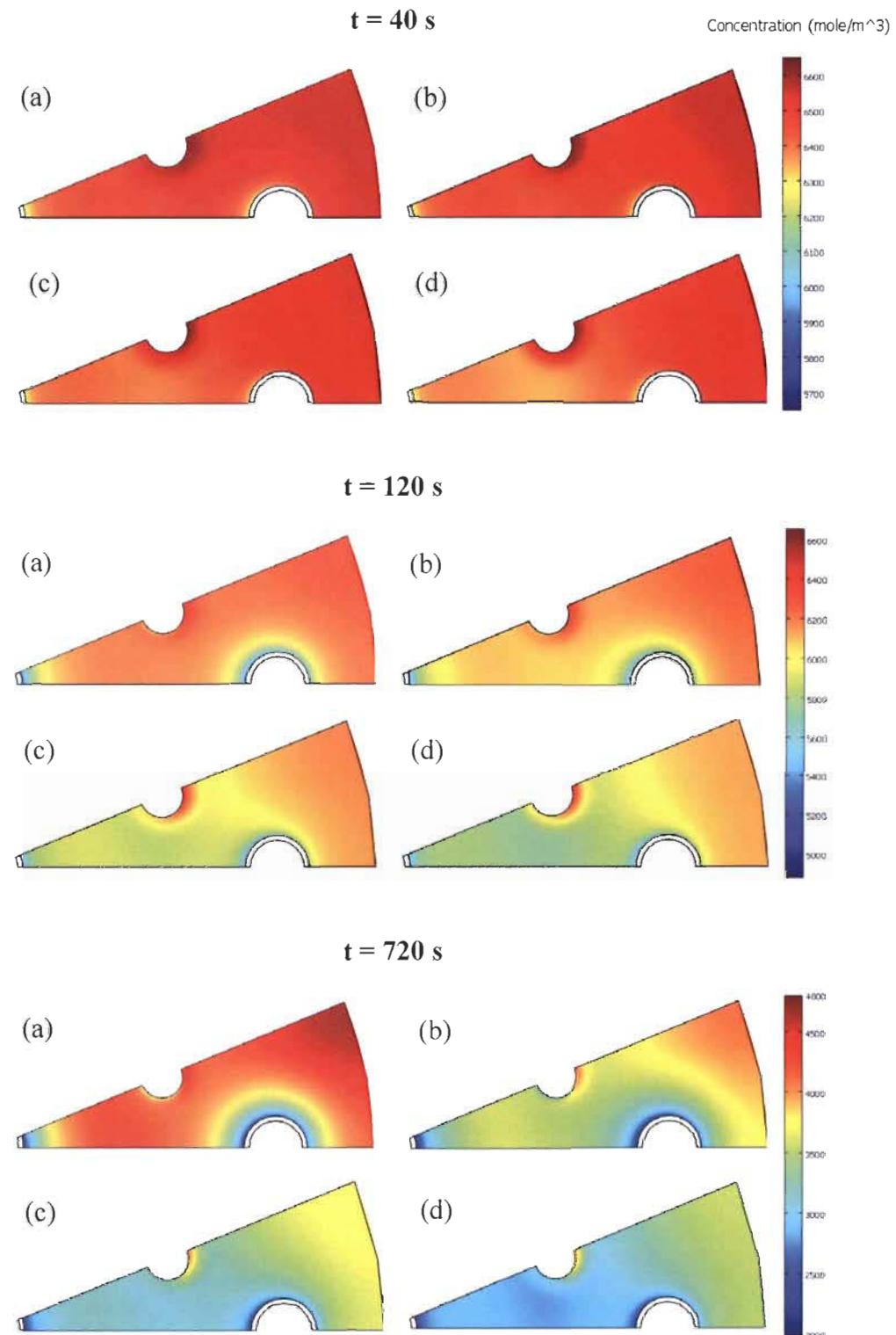
Les figures 5.1.17 et 5.1.18 comparent les concentrations de  $\text{NaAlH}_4$  et de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  à mi-plan du lit d'hydrure pour différentes épaisseurs des ailettes aux instants 40 s, 120 s et 720 s. La distribution des concentrations des hexa et tétra hydrures à 40 s indiquent que seulement une petite quantité de ces deux entités s'est transformée prouvant la lenteur du processus de déchargement d'hydrogène même si l'épaisseur des ailettes est augmentée d'un facteur de 10 (cas (a) et (d)). Au bout de 120 s, la décomposition est plus remarquable. Pour une épaisseur des ailettes de 0.031 cm, la libération d'hydrogène est plus rapide près des tubes de chauffage qui assurent le transfert de la quantité de chaleur requise par la réaction. Une augmentation des épaisseurs des ailettes résulte en une zone de déchargement plus étendue et des concentrations plus uniformes du  $\text{NaAlH}_4$  décomposé et du  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  formé. Le même aspect est observé à 720 s où le processus de déchargement continue à avoir lieu



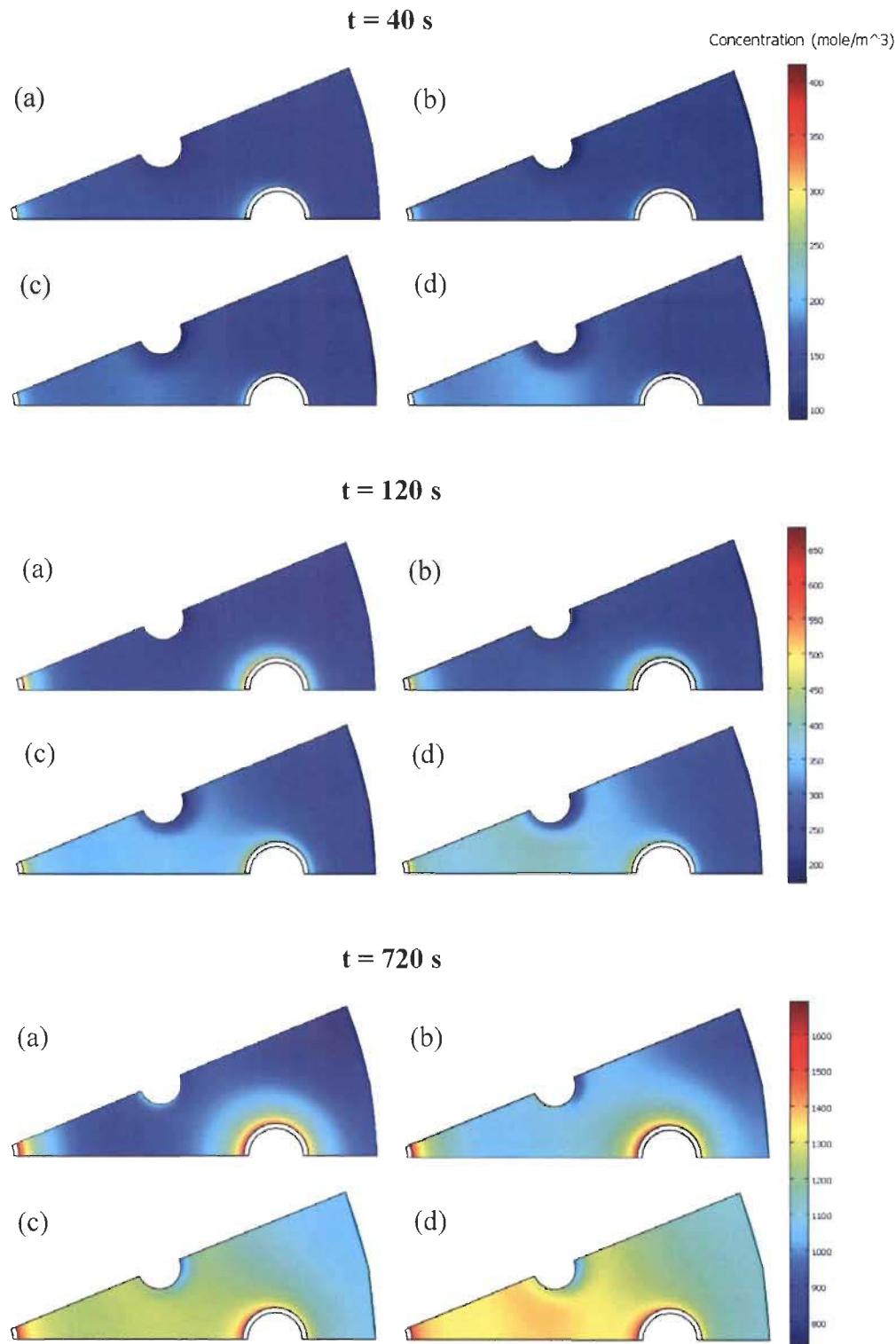
**Figure 5.1.15.** Distribution du rapport entre la pression du lit d'hydrure et la pression d'équilibre  $P_{\text{eq}}$  pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm aux instants sélectionnés.



**Figure 5.1.16.** Distribution du rapport entre la pression du lit d'hydrure et la pression d'équilibre  $P_{eq2}$  pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm aux instants sélectionnés.

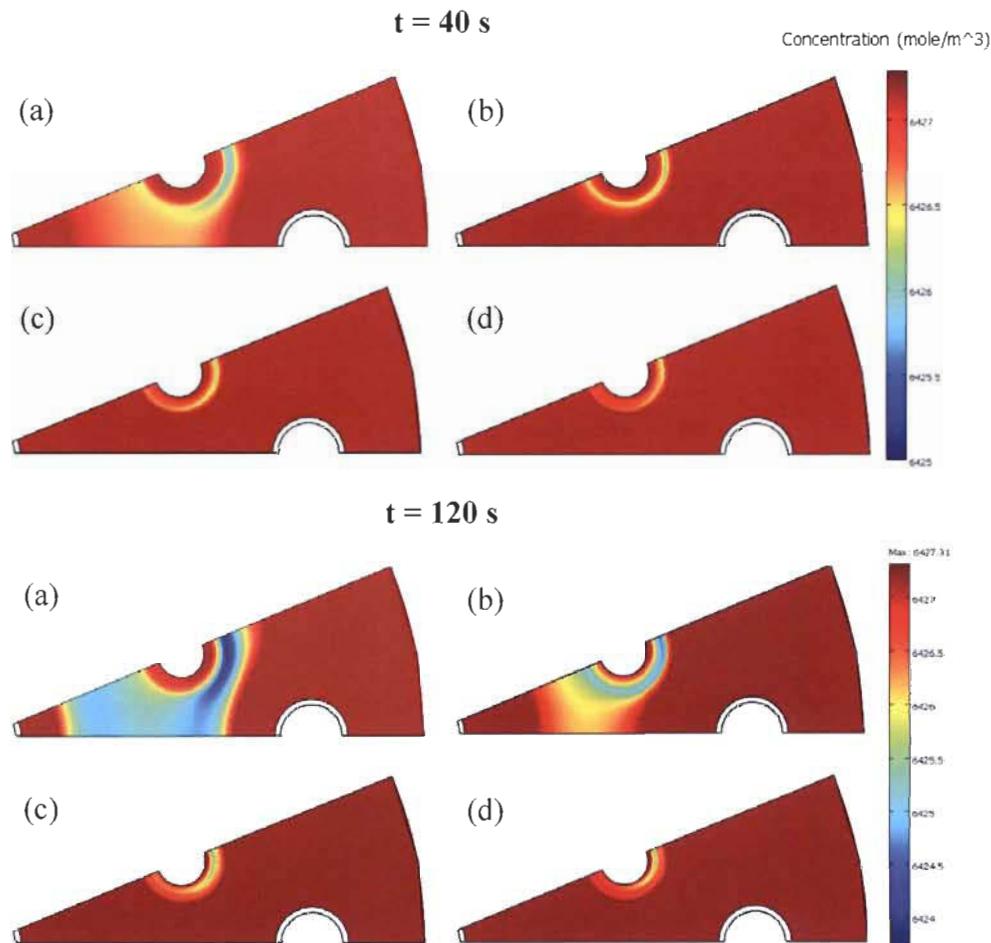


**Figure 5.1.17.** Distribution de la concentration de  $\text{NaAlH}_4$  au mi-plan du lit d'hydrure pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm aux instants sélectionnés.



**Figure 5.1.18.** Distribution de la concentration de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  au mi-plan du lit d'hydrure pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm aux instants sélectionnés.

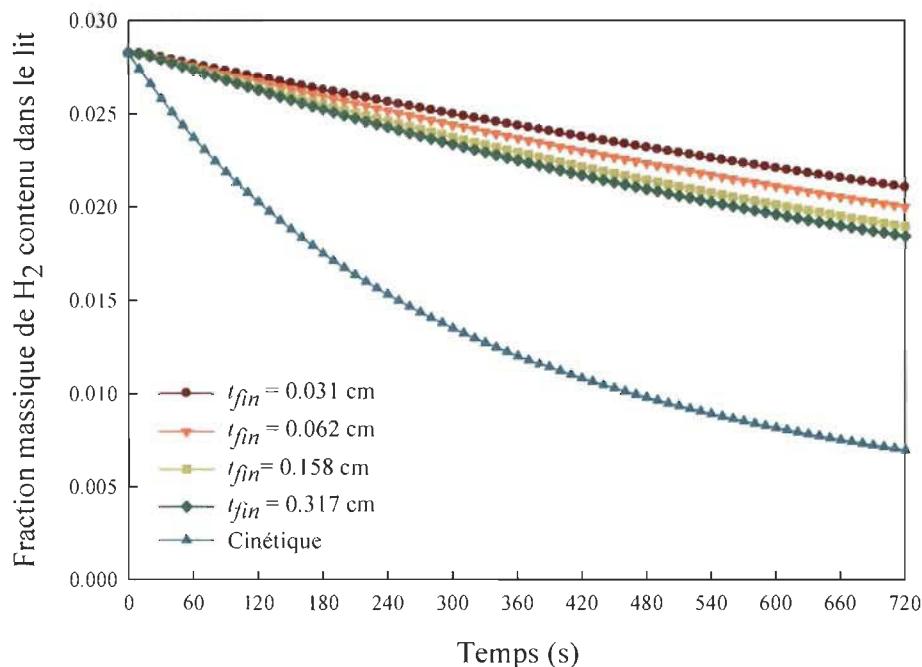
À partir des figures 5.1.15 et 5.1.16, nous avons remarqué aussi que les rapports minimaux entre la pression du lit d'hydrure et les pressions d'équilibre des réactions 1 et 2 sont obtenus autour du tube de récupération d'hydrogène où la pression est maintenue à 0.1 MPa durant le processus de décharge. Il était prévu que la formation de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  et de  $\text{NaH}$  sera plus rapide, puisque les taux de réaction devraient augmenter en raison de l'augmentation des forces motrices  $(1 - P/P_{\text{eq}1})$  et  $(1 - P/P_{\text{eq}2})$  (voir l'équation (3.3) pour les taux de réaction des différentes espèces), mais ce n'est pas le cas. En effet, dans cette région, deux phénomènes opposés coexistent : au niveau de la frontière du tube de récupération d'hydrogène, il y a une grande force motrice alors que dans toute la région environnante, il y a toujours conversion de  $\text{NaH}$  en  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ . Comme résultat, un faible taux de décharge est obtenu autour de ces filtres à hydrogène.



**Figure 5.1.19.** Distribution de la concentration de  $\text{NaH}$  au mi-plan du lit d'hydrure pour différentes épaisseurs des ailettes: (a) 0.031 cm; (b) 0.062 cm; (c) 0.158 cm; (d) 0.317 cm aux instants sélectionnés.

La figure 5.1.19 illustre la distribution de la concentration de NaH après 40 s et 120 s. Il est observé qu'il y a une faible décomposition de NaH dans la région proche du tube de récupération d'hydrogène pour des épaisseurs minces. Cette décomposition est beaucoup moins importante avec l'augmentation de l'épaisseur des ailettes.

Les taux de déchargement d'hydrogène issus du modèle de cinétique ainsi que des quatre cas simulés où  $t_{fin}$  varie de 0.031 cm, 0.062 cm, 0.158 cm et 0.317 cm, sont comparés. Les résultats sont présentés dans la figure 5.1.20. Une augmentation de l'épaisseur des ailettes réduit le temps de déchargement et améliore la quantité d'hydrogène récupéré. Cependant, nous remarquons aussi qu'il y a une grande différence entre les taux de déchargement prévus par les simulations et celui obtenu à partir du modèle adimensionnel pour une température et une pression de déchargement de 120 °C et de 0.1 MPa. La dépendance des taux de déchargement sur la position au sein du lit d'hydrure et sur le temps, et donc sur les distributions de température et de pression, affecte la cinétique de la réaction et principalement la conversion de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  en NaH.

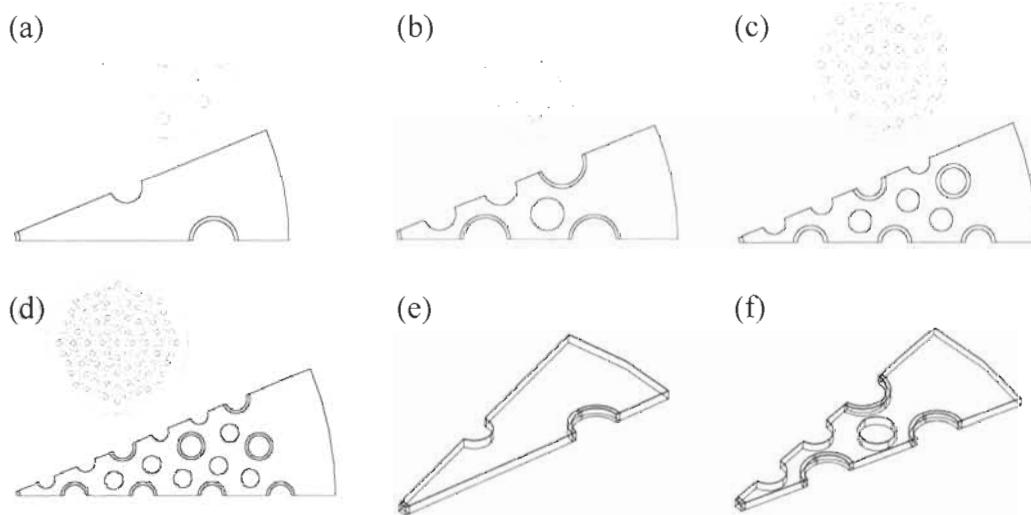


**Figure 5.1.20.** Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène contenu dans le lit d'hydrure pour différentes valeurs de l'épaisseur des ailettes.

### 5.1.3.2 Effet du nombre de tubes d'échange de chaleur

Malgré que l'équipement du système de stockage d'hydrogène avec des ailettes radiales résolve le problème de la faible conductivité thermique du lit d'hydrure et résulte en un taux de chargement d'hydrogène similaire à celui obtenu par le modèle de cinétique, il est intéressant d'évaluer l'alternative d'équiper ce système de stockage par un plus grand nombre de tubes d'échange de chaleur en éliminant les ailettes dans le but d'obtenir des performances de stockage similaires.

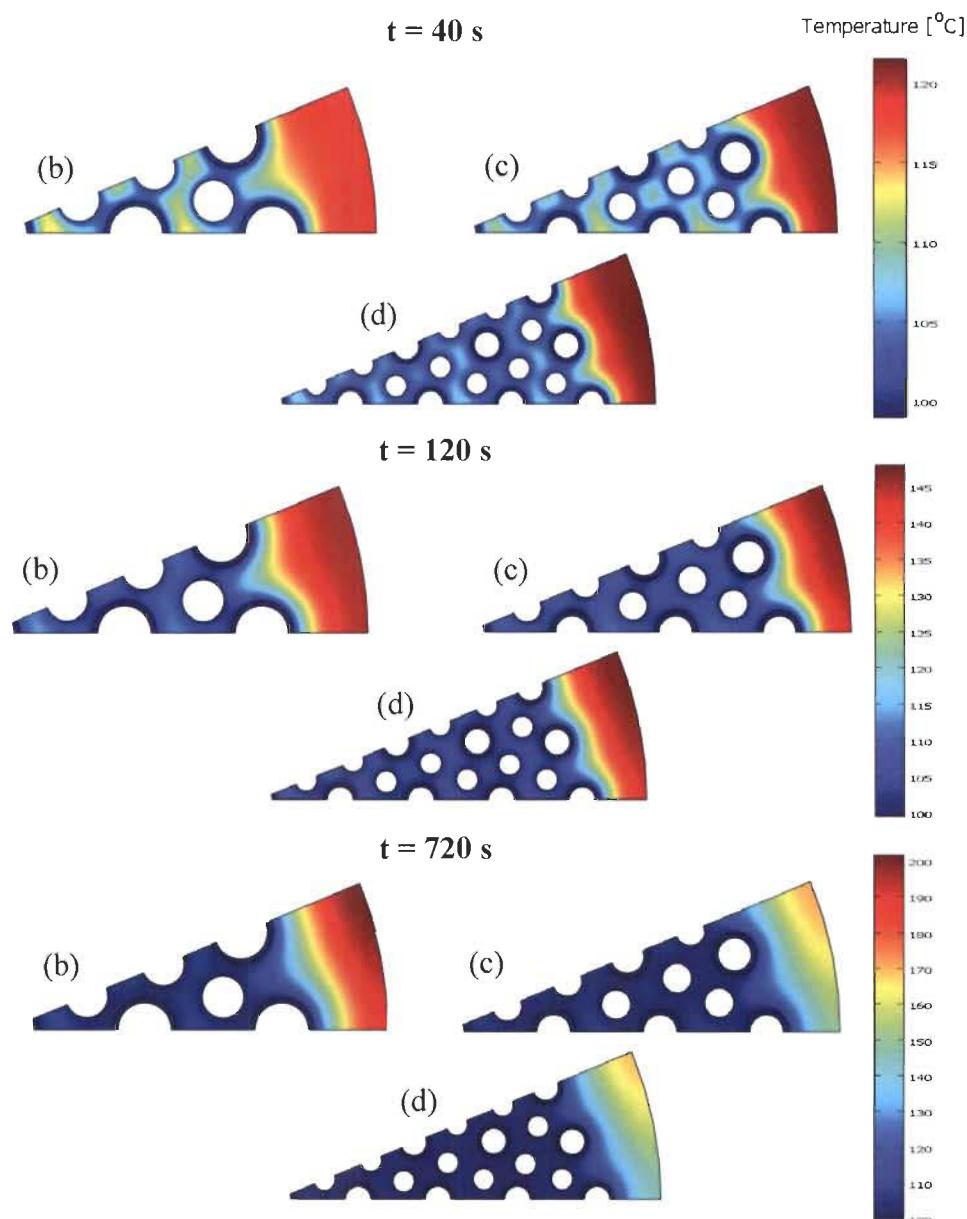
Dans cette section, les simulations sont effectuées pour différentes configurations du système de stockage où le nombre de tubes d'échange de chaleur est varié de 9 jusqu'à 81, tel que présenté dans le tableau 5.1.1. L'épaisseur du lit d'hydrure, définit comme la distance séparant le milieu de stockage de la surface d'échange de chaleur, est un paramètre géométrique important influant la performance de stockage d'hydrogène. Dans la figure présentée ci-dessous et pour le même diamètre du lit d'hydrure, l'augmentation de nombre des tubes d'échange de chaleur et de tubes d'injection d'hydrogène résulte en une diminution de ce paramètre. Le diamètre des tubes d'échange de chaleur diminue tout en maintenant un rapport fixe de 3/2 entre ce diamètre et celui des tubes à hydrogène pour tous les cas simulés.



**Figure 5.1.21.** Géométries des différentes configurations utilisées dans les simulations bi et tridimensionnelles avec différents nombres de tubes d'échange de chaleur et d'injection d'hydrogène pour le même diamètre du lit d'hydrure ((a) - (d): cas bidimensionnels, (e) et (f): cas tridimensionnels).

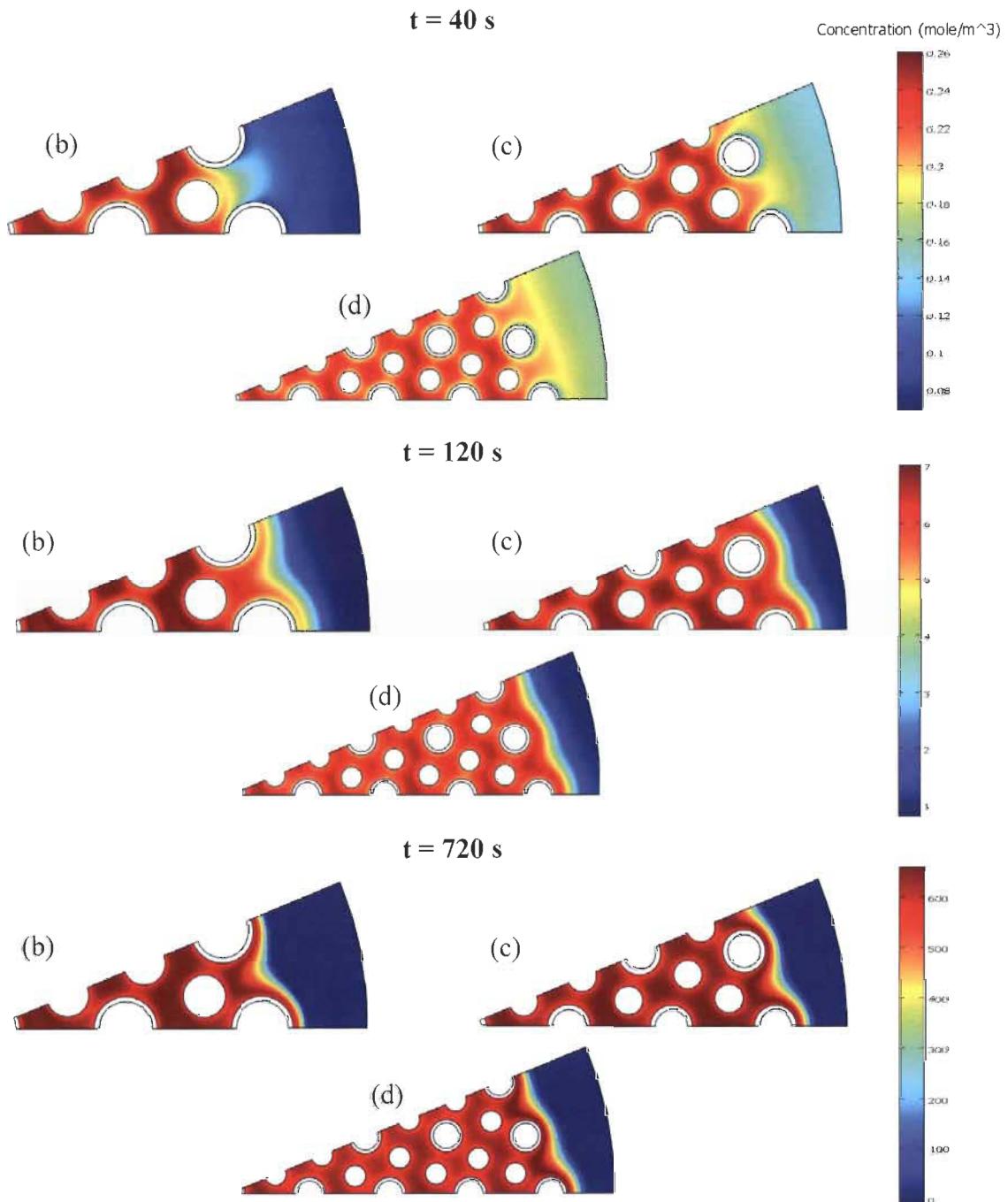
### 5.1.3.2.1 Processus de chargement

Le processus de chargement d'hydrogène s'accompagne d'un dégagement de chaleur qui est conduit du lit d'hydrure vers les tubes de refroidissement. En augmentant le nombre de ces tubes, l'épaisseur du lit d'hydrure diminue et donc la distance de transport de chaleur par conduction, ce qui va accélérer l'évacuation de cette chaleur et résulte en une baisse de la température dans une large région du milieu de stockage comme illustré dans la figure 5.1.22.

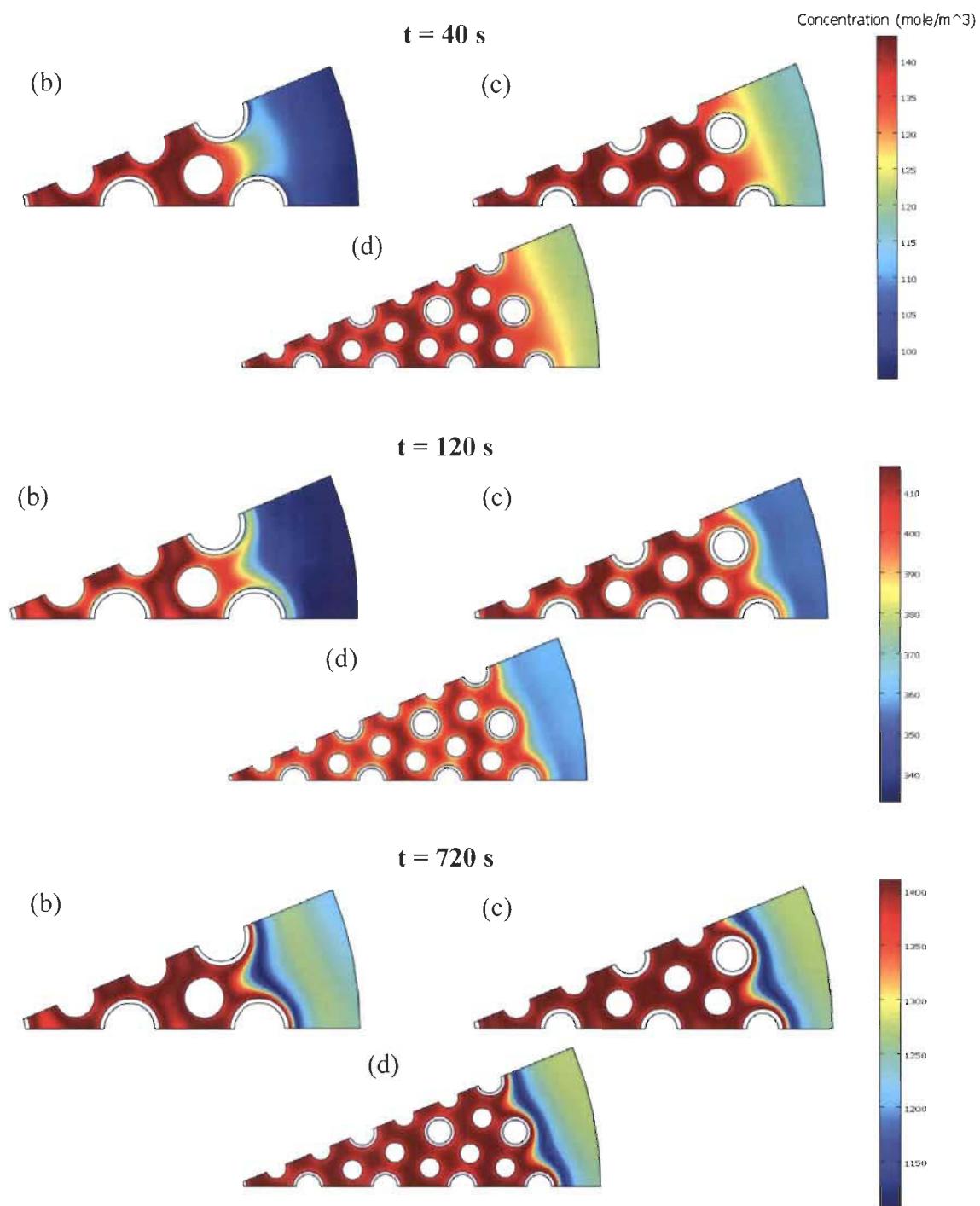


**Figure 5.1.22.** Distribution de la température au mi-plan du lit d'hydrure pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (b) – (d)) aux instants sélectionnés.

Comme conséquence de la distribution de la température du lit d'hydrure, la formation des hexa et tétra hydrures est plus rapide dans les zones les plus refroidies alors que la zone de périphérie se sature bien plus tard comme le montre les figures 5.1.23 et 5.1.24.



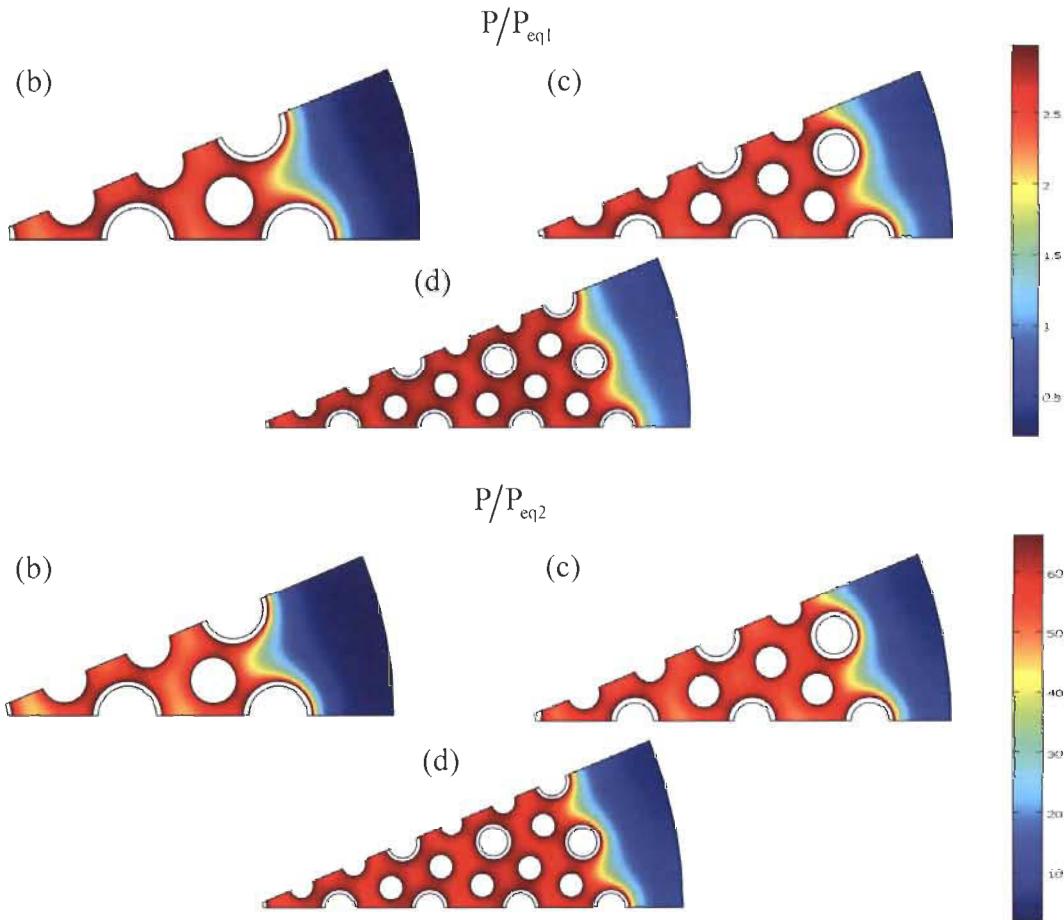
**Figure 5.1.23.** Distribution de la concentration de  $\text{NaAlH}_4$  au mi-plan du lit d'hydrure pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (b) – (d)) aux instants sélectionnés.



**Figure 5.1.24.** Distribution de la concentration de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  au mi-plan du lit d’hydrure pour différents nombres de tubes d’échange de chaleur (Cas (b) – (d)) aux instants sélectionnés.

À partir de la distribution des espèces formées à  $t = 720$  s, nous remarquons que la concentration de  $\text{NaAlH}_4$  diminue en faveur d’une formation de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  dans les zones

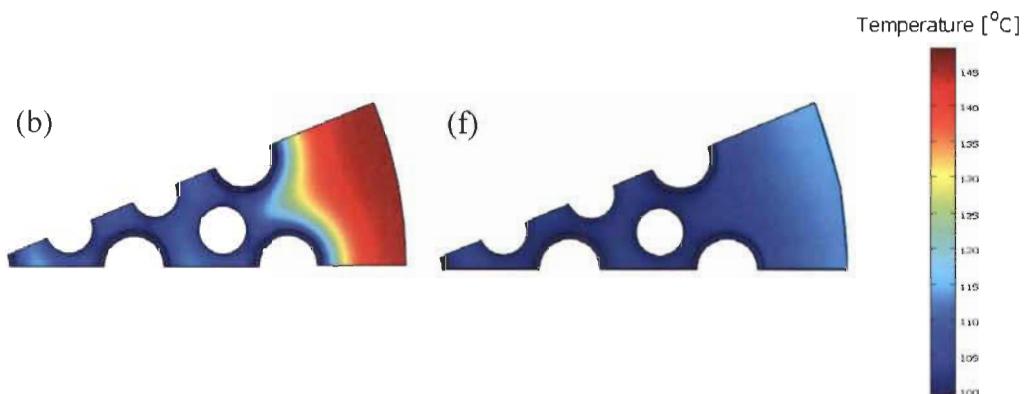
localisées entre la partie interne et la périphérie du lit d'hydrure. Les profils des rapports de la pression du lit d'hydrure et des pressions d'équilibre à cet instant (figure 5.1.25) indiquent que la réaction 2 continue à avoir lieu dans le sens de chargement d'hydrogène alors que la réaction 1 est inversée et il y a consommation du  $\text{NaAlH}_4$  indépendamment du nombre de tubes de refroidissement insérés dans le lit d'hydrure.



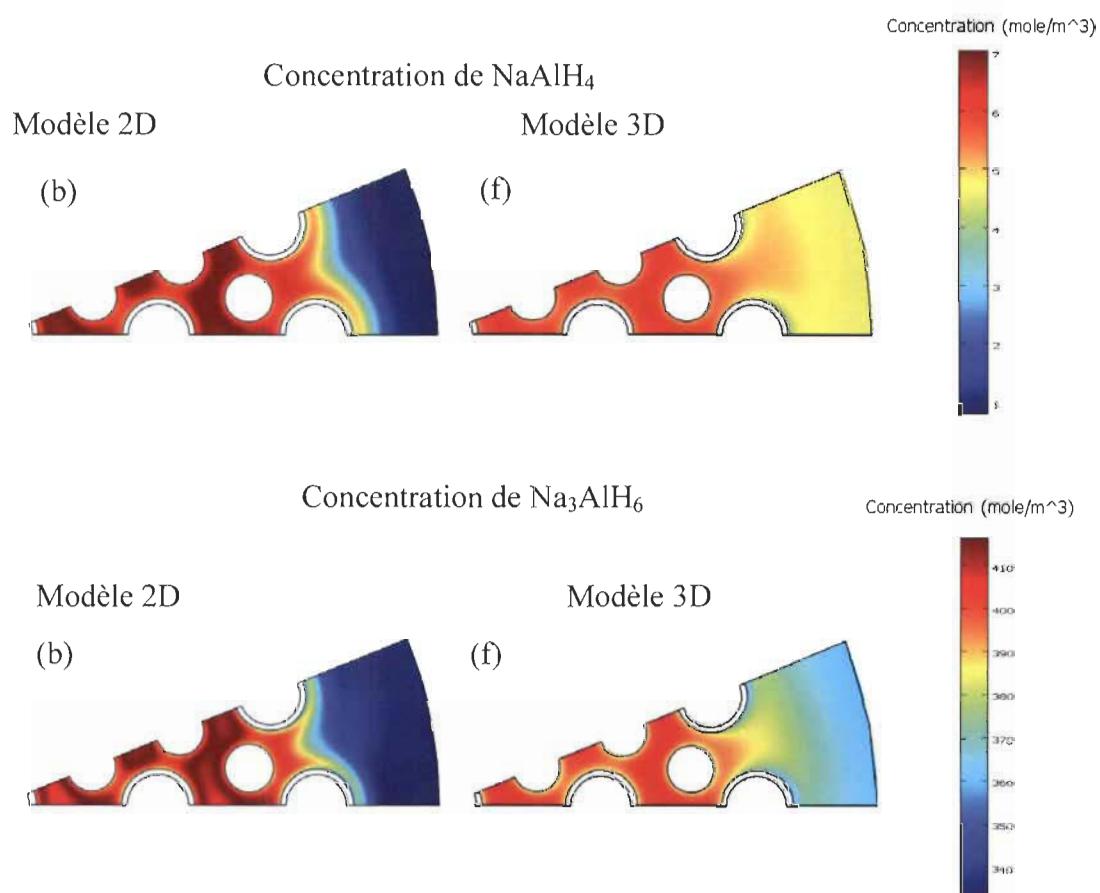
**Figure 5.1.25.** Distribution du rapport entre la pression du lit d'hydrure et les pressions d'équilibre des réactions 1 et 2 pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (b) – (d)) à  $t = 720$  s.

Les figures 5.1.26 et 5.1.27 comparent les distributions de la température et des concentrations de  $\text{NaAlH}_4$  et de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  à partir des modèles bi et tri dimensionnels où le milieu de stockage est équipé avec 9 et 25 tubes d'échange de chaleur (figure 5.1.21, cas (b) et (f)). De meilleurs taux de réaction sont obtenus avec un système de stockage équipé avec des ailettes d'épaisseur 0.031 cm, en particulier dans les zones proches de la périphérie du lit d'hydrure. En effet, l'intégration des ailettes résulte en un meilleur

échange de chaleur dans cette partie du lit d'hydrure et la température dépassant 140 °C dans le cas sans ailettes (Figure 5.1.26.b) est réduite maintenant à 115 °C, ainsi la réaction 1 se déroule dans le sens de formation de  $\text{NaAlH}_4$ .

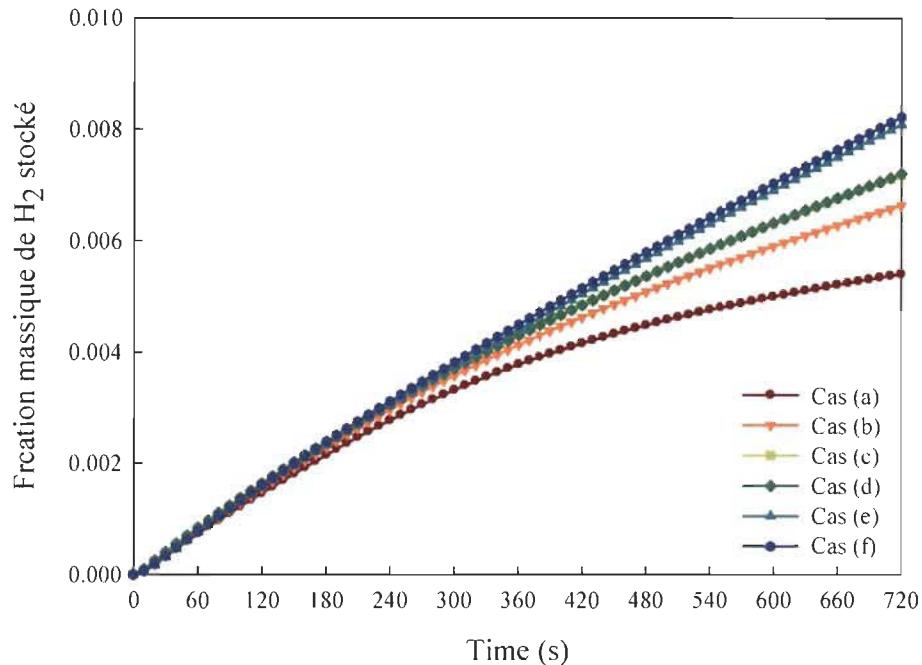


**Figure 5.1.26.** Comparaison de la distribution de température au mi-plan du lit d'hydrure obtenue à partir des modèles bi et tri dimensionnels à  $t = 120$  s, (Cas (b) et (f)).



**Figure 5.1.27.** Comparaison de la distribution des concentrations de  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  au mi-plan du lit d'hydrure obtenue à partir des modèles bi et tri dimensionnels à  $t = 120$  s, (Cas (b) et (f)).

Dans le but d'examiner l'effet de l'augmentation de nombre de tubes d'échange de chaleur d'une manière plus systématique, l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké est déterminée pour les six cas présentés dans la figure 5.1.21. Les résultats sont illustrés dans la figure 5.1.28.



**Figure 5.1.28.** Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur.

À partir de cette figure, nous pouvons conclure que :

- Pour le modèle bidimensionnel, l'augmentation de nombre de tubes d'échange de chaleur résulte en une meilleure utilisation du lit d'hydrure et des taux de chargement d'hydrogène plus élevés (comparer les cas (a) - (d) dans la figure 5.1.28)
- En comparant les cas (c) et (d) dans la figure 5.1.28, correspondant à une augmentation du nombre de tubes d'échange de chaleur de 49 à 81, nous pouvons remarquer qu'il n'y a plus d'amélioration du taux d'hydrogène stocké. Ce résultat prouve l'existence d'un nombre de tubes d'échange de chaleur optimal au-dessus duquel le système sera plus volumineux et plus pesant sans aucun gain en performance de stockage d'hydrogène.
- Bien que l'augmentation du nombre de tubes de refroidissement conduise à un taux de chargement d'hydrogène plus rapide, l'évolution temporelle de la fraction

massique d'hydrogène stocké dans le lit d'hydrure correspondant au modèle bidimensionnel est toujours inférieure à celle obtenue à partir le modèle en 3 dimensions. Cela peut être dû à la réduction de la vitesse de réaction dans le sens direct de la première réaction d'autant plus que la pression d'hydrogène se rapproche de la pression d'équilibre de la réaction 1,  $P_{eq1}$  ou bien l'inversion de cette réaction: quand le processus de chargement évolue suffisamment dans le temps, la pression du lit d'hydrure décroît au dessous de la pression d'équilibre de la réaction 1 et le  $\text{NaAlH}_4$  commence à être consommé alors que la réaction 2 continue à avoir lieu dans le sens direct.

- La comparaison des fractions massiques d'hydrogène stocké issues du modèle tridimensionnel pour les cas (e) et (f) montre qu'il n'y a pas une amélioration significative du taux de chargement. Pour le système équipé avec les ailettes radiales, la variation du nombre de tubes refroidisseurs n'a pas un effet pour une meilleure utilisation du lit d'hydrure.

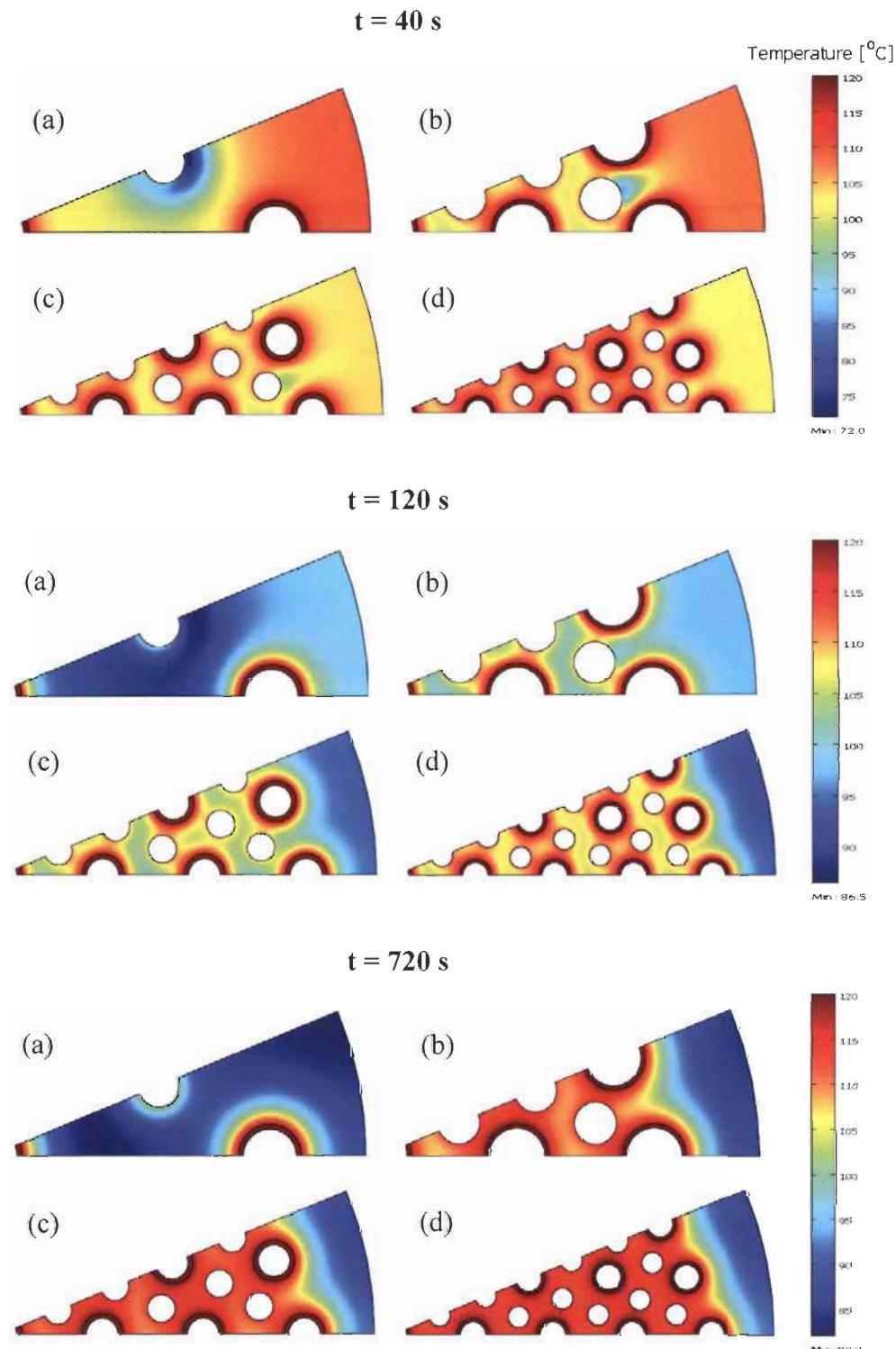
#### 5.1.3.2.2 *Processus de déchargement*

Dans le cas du processus de déchargement, le comportement du lit d'hydrure où différents nombres de tubes de chauffage et de récupération d'hydrogène sont intégrés est évalué.

La figure 5.1.29 montre la variation de la température aux instants 40 s, 120 s et 720 s, quand l'hydrogène est libéré. Au bout de 40 s (cas (a)), la température diminue légèrement et atteint son minimum dans la zone arrière du tube de récupération d'hydrogène où le gradient de pression est le plus important. Cela a été remarqué dans le cas du système à ailettes avec le même nombre de tubes (Figure 5.1.14). Pour les systèmes sans ailettes, en augmentant le nombre de tubes de chauffage et de récupération d'hydrogène, cet effet est réduit comme nous pouvons le voir dans les cas (b) - (d) au même instant.

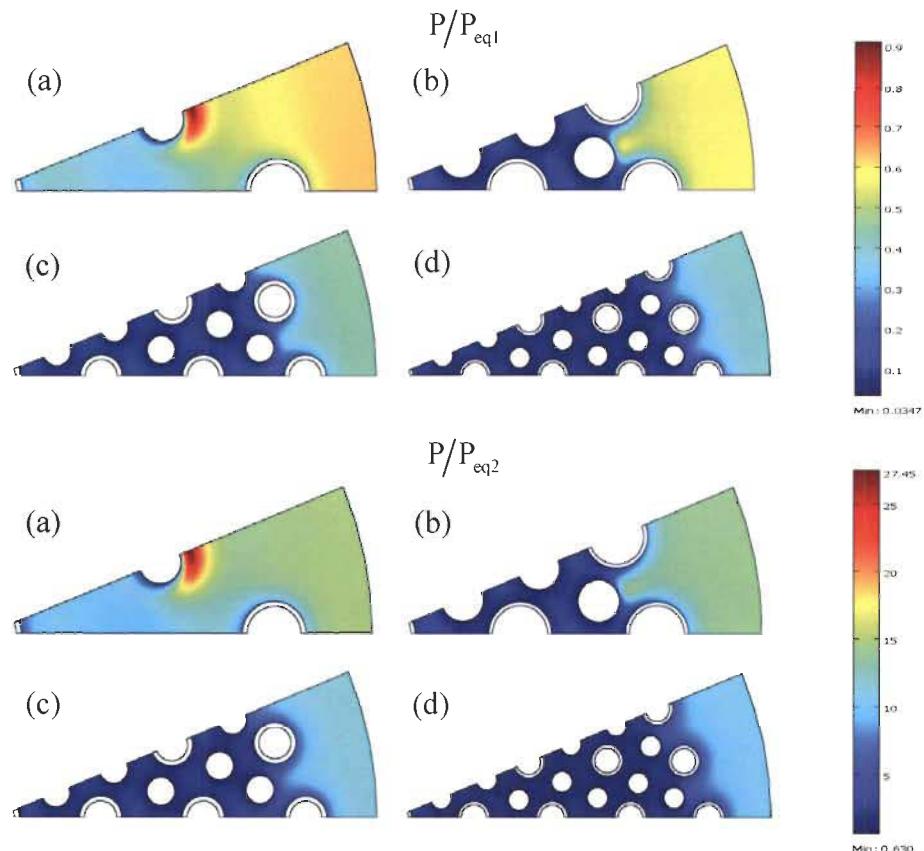
À  $t = 120$  s et  $t = 720$  s, la température d'une grande partie du lit d'hydrure décroît en dessous de la température du fluide caloporteur, 120 °C. En augmentant le nombre de tubes de chauffage, la température du lit d'hydrure demeure près de celle du fluide chauffant à l'exception de la périphérie du système de stockage. Comme résultat, le

transfert de chaleur à travers le lit d'hydrure est amélioré et la chaleur réussit à atteindre la zone de réaction plus rapidement.

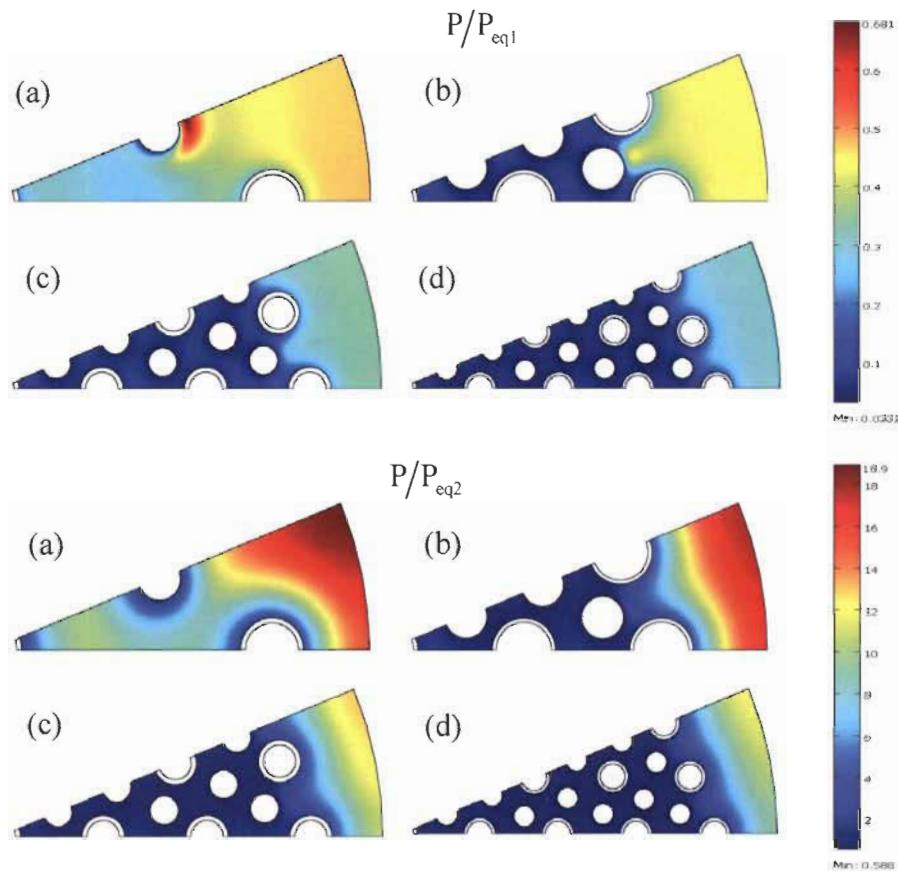


**Figure 5.1.29.** Distribution de la température au mi-plan du lit d'hydrure pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (a) – (d)) aux instants sélectionnés.

Un autre avantage d'augmenter le nombre de tubes de chauffage et par la suite celui des tubes de récupération d'hydrogène est le fait que ceci résulte en un élargissement des régions où un important gradient de pression existe entre les circonférences des tubes à hydrogène maintenus à 0.1 MPa et le reste du lit d'hydrure. Quand le gaz d'hydrogène est récupéré, la pression du lit d'hydrure chute initiant le processus de décharge dans les zones du lit contenant encore de l'hydrogène. Le processus de décharge endothermique ne se déclenchera que si la pression du lit d'hydrure est inférieure à la pression d'équilibre des réactions 1 et 2 résultant en la dissociation des espèces  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  pour obtenir le produit final,  $\text{NaH}$ . Il est observé à partir des figures 5.1.30 et 5.1.31 que la pression du lit d'hydrure est toujours inférieure à la pression d'équilibre de la réaction 1. Par contre, pour tous les intervalles de temps sélectionnés, la pression d'équilibre de la réaction 2 dépasse dans certaines zones la pression du lit d'hydrure indiquant que  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  est aussi formé à partir de la consommation de  $\text{NaH}$ . La région où il y a décomposition de l'hexa hydrure est située autour des tubes de récupération d'hydrogène.



**Figure 5.1.30.** Distribution des rapports entre la pression du lit d'hydrure et des pressions d'équilibre des réactions 1 et 2 à  $t = 40$  s pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (a) – (d)).



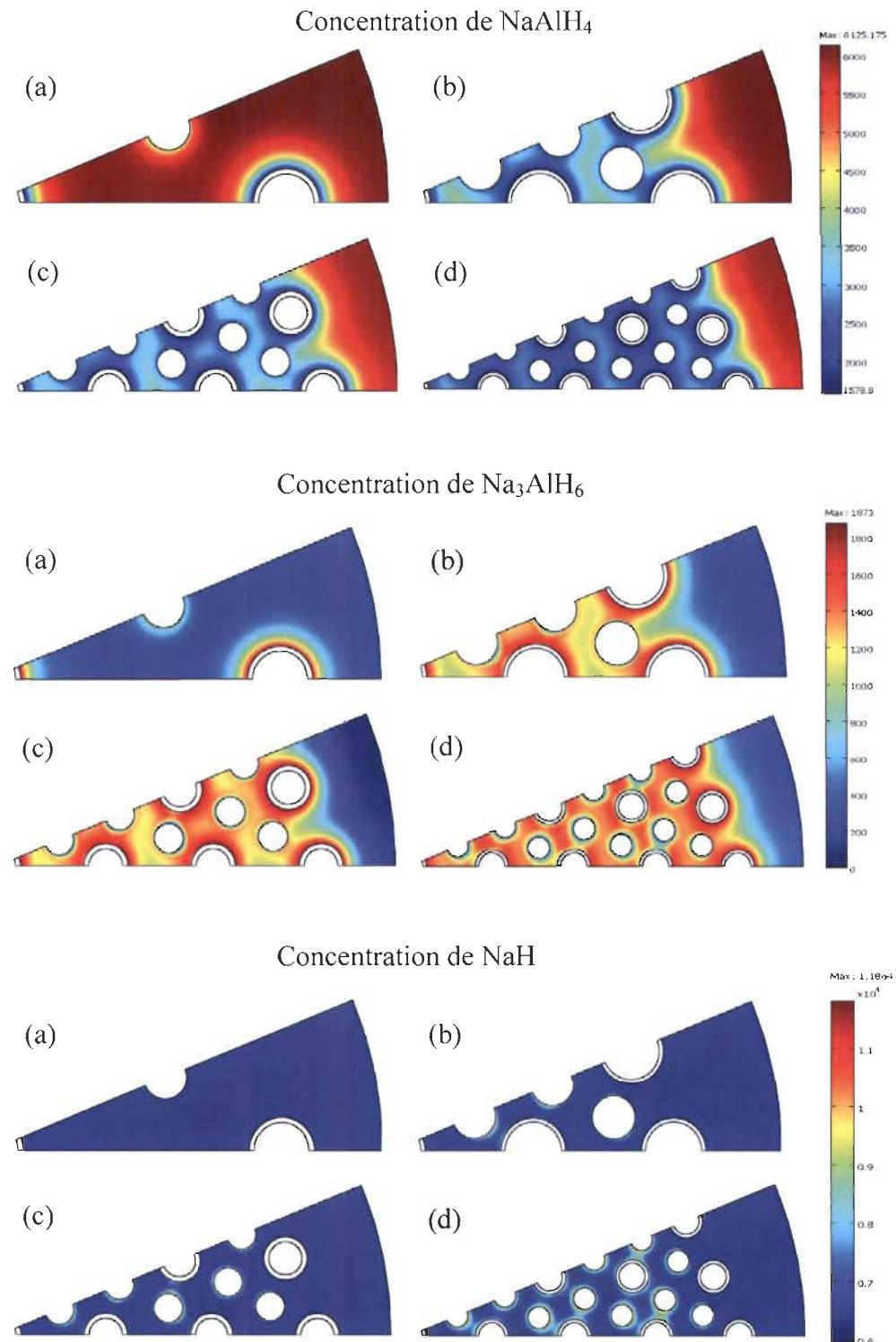
**Figure 5.1.31.** Évolution des rapports entre la pression du lit d'hydrure et des pressions d'équilibre des réactions 1 et 2 à  $t = 720$  s pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (a) - (d)).

Selon ces profils de température et des rapports de pressions, la libération d'hydrogène a lieu dans les régions où le transfert de chaleur et la force motrice ( $1 - P/P_{eq}$ ) permettent de promouvoir la dissociation du tétra et de l'hexa hydrures, résultant ainsi en des taux de réactions assez importants comparés aux autres zones du lit d'hydrure.

La figure 5.1.32 présente l'évolution des concentrations des espèces  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  et  $\text{NaH}$  au mi-plan du lit d'hydrure à  $t = 720$  s.

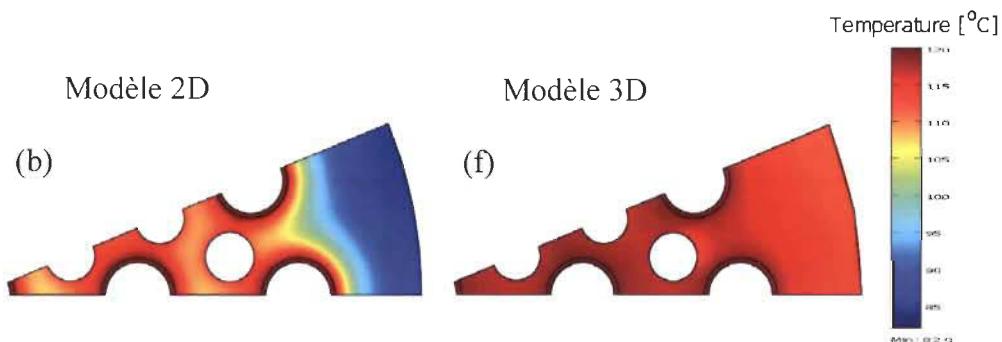
La dissociation de  $\text{NaAlH}_4$  se déroule principalement dans les régions près des tubes de chauffage et s'étend dans le reste du lit d'hydrure quand le nombre de ces tubes est augmenté, ce qui résulte en une augmentation de la concentration de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  dans les mêmes régions.

Conformément aux profils des pressions présentés dans les figures 5.1.30 et 5.1.31, la quantité de  $\text{NaH}$  formé est plus importante dans les zones près des tubes de récupération d'hydrogène.

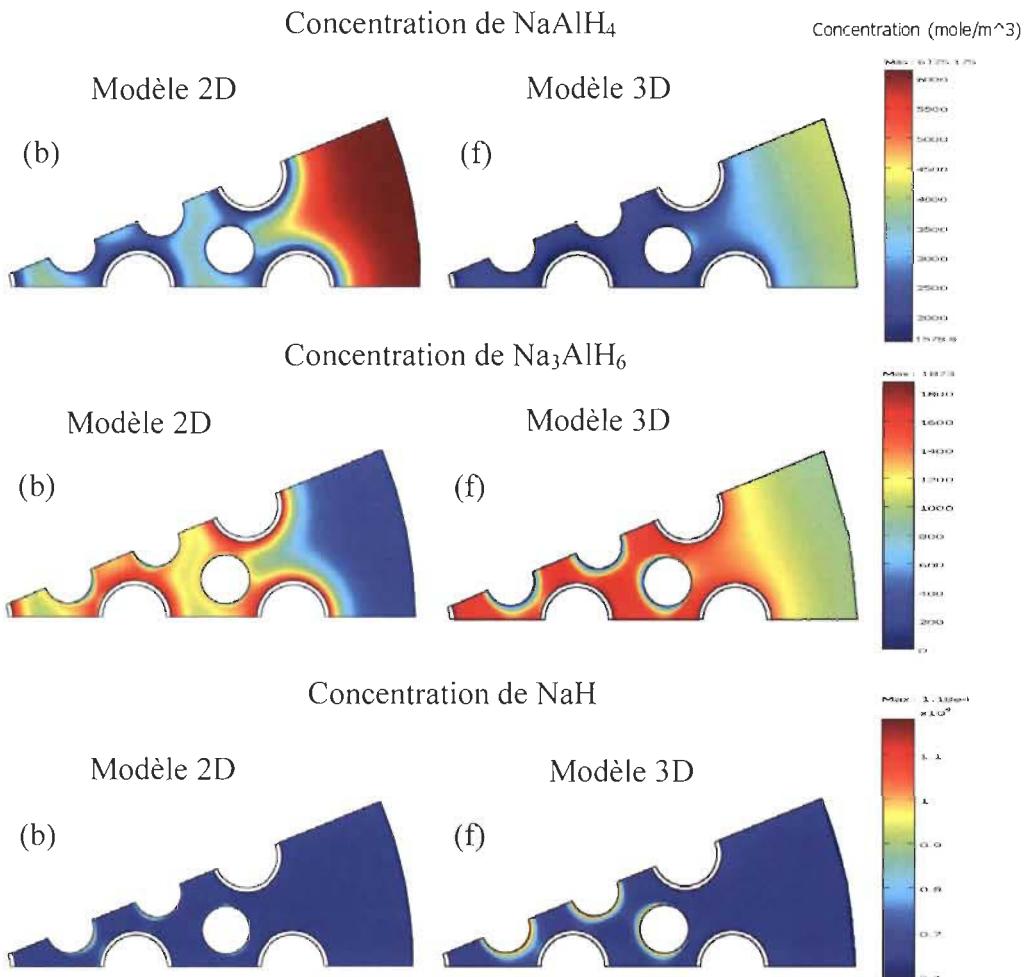


**Figure 5.1.32.** Distribution de la concentration des espèces à  $t = 720$  s pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur (Cas (a) - (d)).

De même, les distributions de la température et des concentrations de  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  et  $\text{NaH}$  sont déterminées pour les cas (b) et (f) à  $t = 720$  s comme illustré dans les figures ci-dessous.

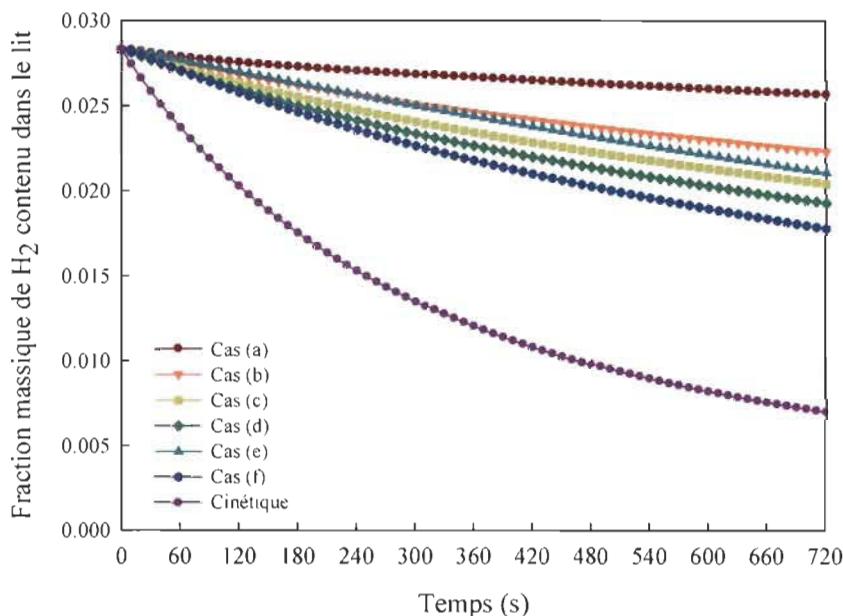


**Figure 5.1.33.** Comparaison de la distribution de la température au mi-plan du lit d'hydrure obtenue à partir des modèles bi et tridimensionnels à  $t = 720$  s, (Cas (b) et (f)).



**Figure 5.1.34.** Comparaison de la distribution des concentrations de  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  et  $\text{NaH}$  au mi-plan du lit d'hydrure obtenue à partir des modèles bi et tridimensionnels à  $t = 720$  s, (Cas (b) et (f)).

Comme dans le cas du chargement d'hydrogène, des distributions de température et de concentrations des tétra et hexa hydrures plus uniformes sont obtenus, ce qui entraîne une formation plus importante de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ , principalement dans la région proche de la périphérie du lit d'hydrure résultant en une utilisation plus efficace du lit d'hydrure. En effet, le taux de décharge le plus élevé est obtenu pour le cas (f) où le système à ailettes est équipé avec 25 tubes d'échange de chaleur comme le montre la figure 5.1.35.



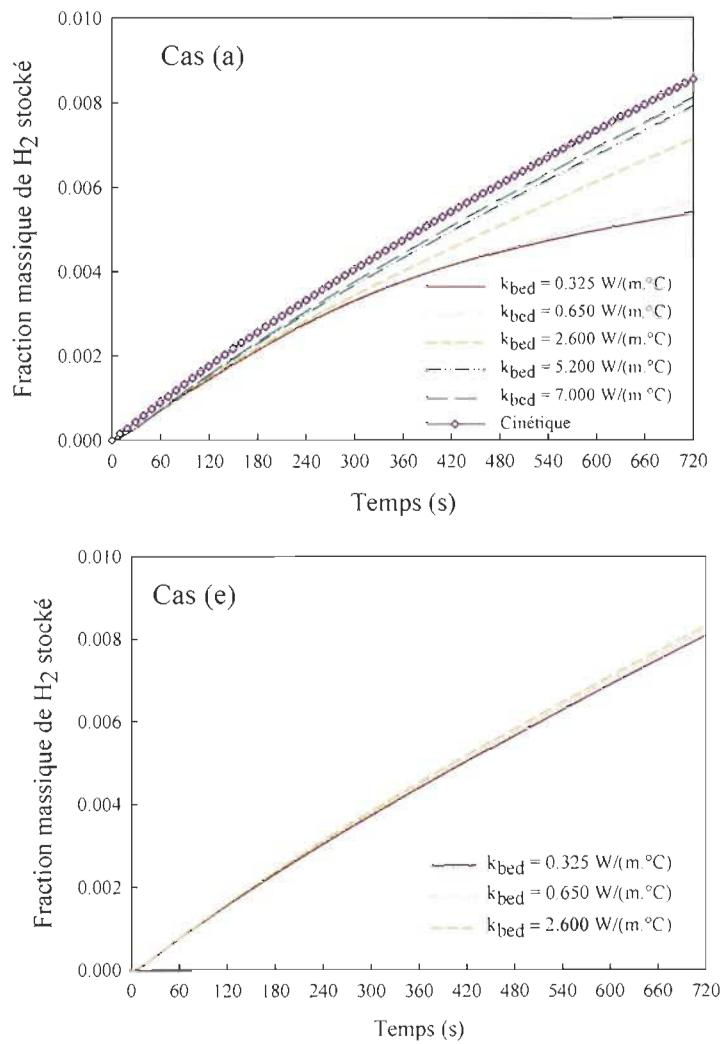
**Figure 5.1.35.** Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène contenu dans le lit d'hydrure pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur.

Bien que le cas (f) corresponde au temps de décharge le plus rapide, la fraction massique d'hydrogène qui n'est pas encore libéré représente le tiers de celle obtenue à partir du modèle de cinétique, égale à 0.007 kg H<sub>2</sub>/kg total au bout de 720 s. Cela signifie que même pour un système à ailettes, la désorption est toujours limitée par la cinétique de la réaction 2, comme le prouve la distribution de NaH dans la figure 5.1.34 : la concentration de cette espèce est presque invariable avec l'augmentation du nombre de tubes et l'équipement du lit d'hydrure avec les ailettes.

### 5.1.3.3 *Effet de la conductivité thermique du lit d'hydrure*

La figure 5.1.36 montre l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de conductivité thermique du lit d'hydrure correspondant aux configurations géométriques des cas (a) et (e) (voir figure 5.1.21). Comme c'était prévu, pour le modèle tridimensionnel, la présence des ailettes compense l'effet négatif

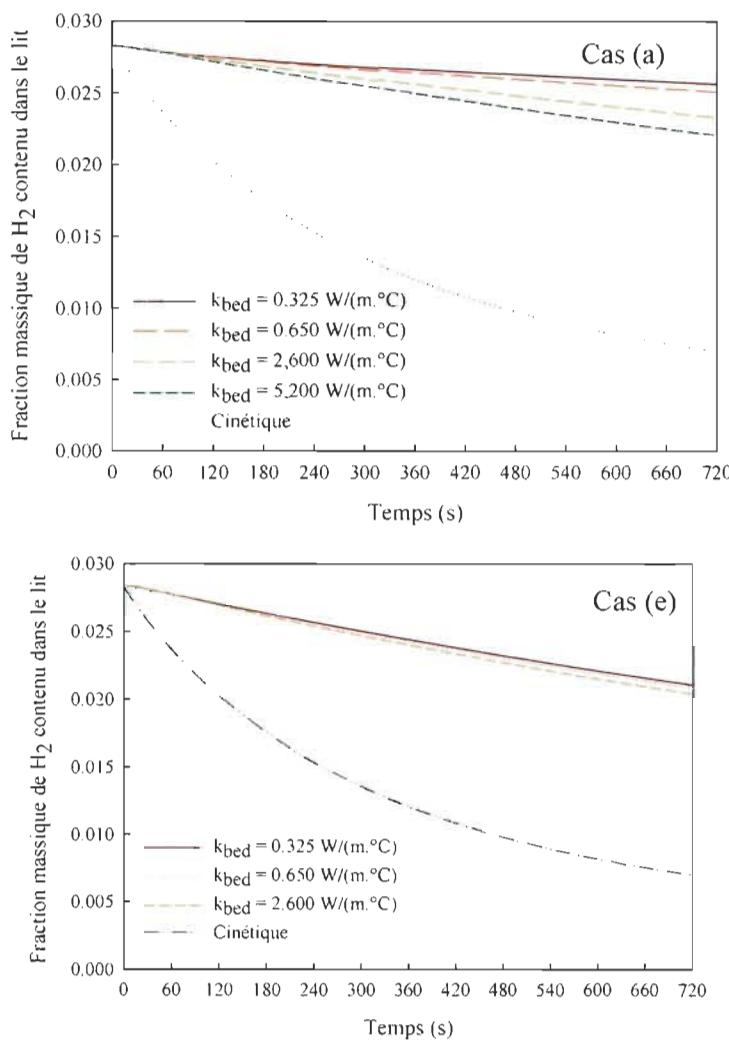
de la faible conductivité thermique du lit d'hydrure sur le processus de transfert de chaleur et le taux de stockage d'hydrogène n'est pas sensible à l'augmentation de ce paramètre. Pour le modèle bidimensionnel, l'augmentation de la conductivité à une valeur de  $5.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{°C})$  résulte en un taux nettement amélioré de l'hydrogène chargé, mais légèrement inférieur à celui obtenu par le modèle de cinétique. Un meilleur résultat peut être obtenu si la conductivité thermique est augmenté à  $7 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{°C})$  par densification de la poudre et ajout du GNE comme nous avons vu dans le troisième chapitre (Voir section 3.2.4).



**Figure 5.1.36.** Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la conductivité thermique du lit d'hydrure : Cas (a) (sans ailettes) et Cas (e) (avec ailettes).

Dans le cas du processus de déchargement et pour un système à ailettes, le taux d'hydrogène libéré n'est pas amélioré, même si la conductivité thermique est augmentée

par un facteur de 8 comme le montre la figure 5.1.37. Par contre, l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène contenu dans le lit d'hydrure obtenue à partir du modèle bidimensionnel (Figure 5.1.37, cas (a)) montre que la quantité d'hydrogène libéré après 720 s pour  $k_{bed} = 5.2 \text{ W}/(\text{m.}^{\circ}\text{C})$  est de 0.022 kg H<sub>2</sub>/kg total, tandis que sa valeur est de 0.0256 kg H<sub>2</sub>/kg total pour  $k_{bed} = 0.325 \text{ W}/(\text{m.}^{\circ}\text{C})$ , soit une amélioration de 13.7% par comparaison des deux cas. Néanmoins, la quantité d'hydrogène que nous pouvons récupérer demeure beaucoup plus inférieure que celle obtenue à partir du modèle de cinétique au même intervalle de temps, réaffirmant de nouveau que la procédure de décharge est essentiellement limitée par la lenteur de la cinétique de décomposition de Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> en premier lieu et par le faible transfert de chaleur en second lieu.



**Figure 5.1.37.** Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la conductivité thermique du lit d'hydrure : Cas (a) (sans ailettes) et Cas (e) (avec ailettes).

#### 5.1.4 Conclusion

En se basant sur les modèles bi et tridimensionnels développés par Hardy et Anton [2, 3], la simulation du fonctionnement d'un système de stockage d'hydrogène à alanate de sodium est effectuée pour différents paramètres géométriques.

Dans le cas d'un système à ailettes radiales et pour la même épaisseur de la couche d'hydrure, l'augmentation de leur épaisseur n'a pas d'effet remarquable sur la fraction massique d'hydrogène stocké. Cependant, dans le cas de décharge, un taux de libération d'hydrogène plus important est obtenu dû au fait que l'augmentation de l'épaisseur des ailettes conduit à une répartition plus uniforme de la température du lit d'hydrure et donc de meilleurs taux des réactions de décompositions des hexa et tétra hydrures.

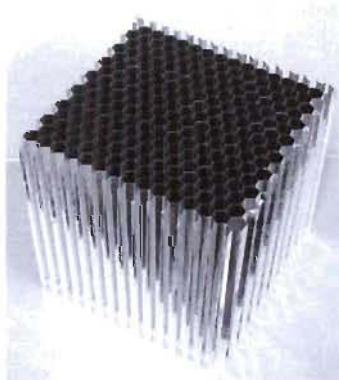
En absence des ailettes, un nombre optimal de tubes d'échange de chaleur permettant d'améliorer la performance du système de stockage est déterminé. Néanmoins, l'utilisation du lit d'hydrure dans ce cas est toujours moins efficace par rapport au cas du système de stockage à ailettes où le fluide d'échange de chaleur circule à travers neuf tubes. En effet, l'absence de transfert de chaleur axial couplé à la faible conductivité thermique du matériau de stockage réduit l'efficacité thermique du système de stockage. Pour ce même nombre de tubes d'échange de chaleur, il est possible d'éliminer les ailettes radiales à condition d'augmenter la conductivité thermique à 7 W/(m.°C). Ceci n'est pas le cas pour le processus de décharge où l'augmentation de la conductivité thermique améliore le taux de récupération d'hydrogène, mais il est toujours très inférieur à celui obtenu à partir du modèle de cinétique à cause de la faible dissociation de l'hexa hydrure en NaH.

## 5.2 Étude de la deuxième configuration

### 5.2.1 Introduction

Les matériaux cellulaires sont utilisés dans plusieurs applications en raison de leurs faibles masses et de leurs propriétés exceptionnelles à transférer la chaleur. Parmi ces applications, nous citons les systèmes de stockage d'hydrogène. En effet, l'idée d'intégrer la mousse d'aluminium au sein du lit d'hydrure afin d'améliorer sa faible conductivité thermique a été investiguée numériquement par Laurencelle et al [6] et Mellouli et al [7]. Leurs résultats ont prouvé qu'une telle structure contribue à augmenter l'efficacité thermique du réservoir une fois connectée à une source d'échange de chaleur. Un prototype équipé aussi par de la mousse d'aluminium a été développé par « United Technology Research Center » (UTRC). Le test de fonctionnement de ce système de stockage a révélé quelques inconvénients liés à l'utilisation de cette technique. Mosher et al [1] ont rapporté que seulement un tiers de la mousse participe à un transport de chaleur de longue distance à travers la cellule d'aluminium jusqu'aux tubes d'échange de chaleur. En plus, le coût élevé, la haute résistance de contact et la difficulté de la densification de la poudre dans une telle structure sont des inconvénients supplémentaires à tenir en compte lors de son usage.

En plus de la mousse métallique à topologie aléatoire, une seconde classe de matériaux cellulaires est développée. Dans ce cas, les cellules sont structurées en nid d'abeilles. Les progrès récents dans le traitement à faible coût de ce matériau cellulaire ont permis sa fabrication avec des tailles de cellules différentes [8, 9]. Un exemple d'une structure métallique en nid d'abeilles avec des cellules hexagonales est présenté dans la figure 5.2.1.



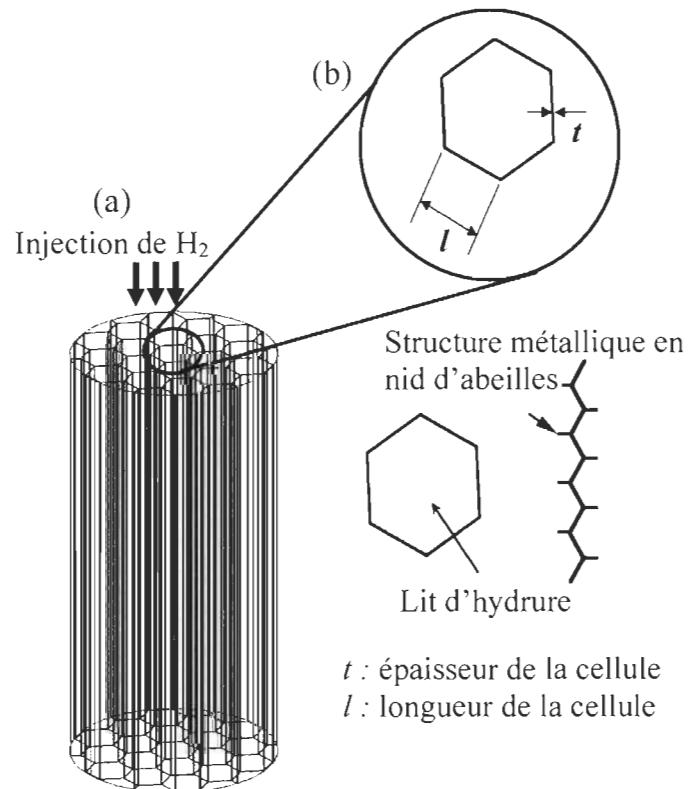
**Figure 5.2.1.** Un exemple d'une structure métallique en nid d'abeilles. La taille des cellules: 0.952 cm (3/8").

Cette structure a été déjà utilisée dans le soutien de charges structurelles, la gestion thermique et l'isolation acoustique [10, 11]. Les propriétés qu'elle présente semblent très attrayantes pour son intégration comme élément d'amélioration de la conductivité thermique du lit d'hydrure. Par conséquent, l'objectif de cette étude est d'investiguer un nouveau concept de refroidissement du lit d'hydrure basé sur cette structure métallique en nid d'abeilles. Nous cherchons tout d'abord à décrire les phénomènes physiques ayant lieu au sein du lit pour différentes tailles des cellules, sans et avec une source de refroidissement externe. Par la suite, l'efficacité thermique du système de stockage est optimisée par l'intégration de tubes de refroidissement avec différentes formes et différents diamètre et nombre. La sensibilité du taux de stockage d'hydrogène à différents paramètres géométriques et de fonctionnement est aussi discutée.

### 5.2.2 Formulation du modèle

#### 5.2.2.1 Modèle géométrique

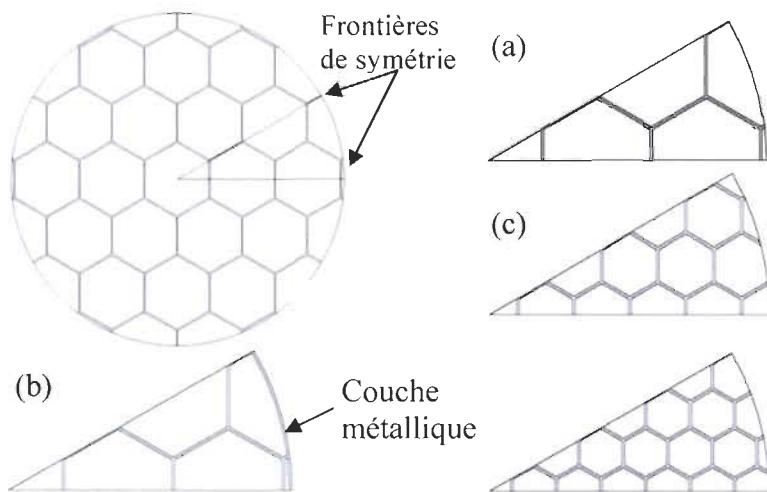
La configuration géométrique du système de stockage est présentée dans la figure 5.2.2.



**Figure 5.2.2.** Schémas (a) du système de stockage d'hydrogène, et (b) de la structure métallique en nid d'abeilles.

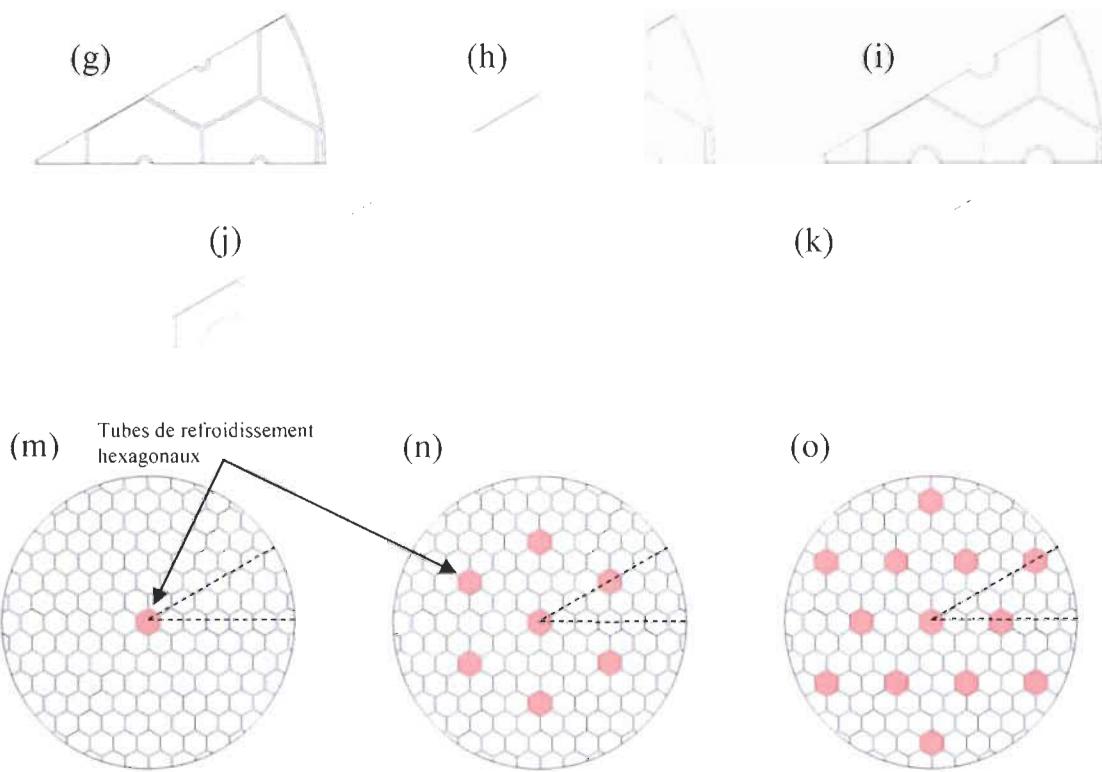
Il s'agit d'un réservoir cylindrique chargé en  $\text{NaAlH}_4 + 4\% \text{mol de TiCl}_3$  (matériau  $M_1$ ) et équipé avec une structure d'aluminium en nid d'abeilles. Chaque cellule hexagonale où la poudre d'hydrure est introduite, est caractérisée par sa longueur «  $l$  » et son épaisseur «  $t$  », comme illustré dans la figure 5.2.2. Le diamètre du lit d'hydrure est fixé à 23 cm alors que le nombre de cellules hexagonales ainsi que la longueur du système de stockage varient dépendamment des paramètres «  $l$  » et «  $t$  », de sorte que la quantité d'alanate de sodium est toujours la même pour tous les cas étudiés.

Plusieurs configurations du système de stockage sont modélisées. En premier lieu, nous cherchons à évaluer l'effet de la réduction de la taille de la cellule quand la paroi externe du lit d'hydrure est supposée isolée. Trois longueurs de la cellule hexagonale sont considérées  $l_1 = 2.54 \text{ cm (1")}$ ,  $l_2 = 1.27 \text{ cm (1/2")}$  et  $l_3 = 0.952 \text{ cm (3/8")}$  pour une épaisseur «  $t$  » de 0.1 cm, comme le montre la figure 5.2.3. (a) - (c). La seconde configuration est identique à la première avec l'ajout d'une couche d'aluminium de 0.1 cm d'épaisseur autour de la paroi externe du lit d'hydrure afin d'assurer un meilleur échange de chaleur externe (voir figure 5.2.3. (d)).



**Figure 5.2.3.** Géométries des différentes configurations utilisées au cours des simulations bidimensionnelles avec différentes longueurs des cellules ((a) - (b):  $l_1 = 2.54 \text{ cm}$  (avec et sans refroidissement externe), (c):  $l_2 = 1.27 \text{ cm}$  et (d):  $l_3 = 0.952 \text{ cm}$ ).

Par la suite, deux longueurs de la cellule hexagonale sont sélectionnées. La première correspond à  $l_1 = 2.54$  cm, puisque la taille de l'hexagone est assez large pour pouvoir introduire des tubes de refroidissement circulaires avec différents diamètres. La seconde longueur correspond à  $l_3 = 0.952$  cm et les tubes de refroidissement ont une forme hexagonale, comme le montre la figure 5.2.4. (m) - (o). Un modèle bidimensionnel est appliqué à ces configurations et le domaine modélisé représente 1/12 de la coupe transversale du réservoir en tenant compte des plans de symétrie tel qu'illustré dans les figures 5.2.3 et 5.2.4.



**Figure 5.2.4.** Géométries des différentes configurations utilisées au cours des simulations bidimensionnelles avec différents diamètres des tubes de refroidissement: (g) et (k)  $D_1 = 0.635$  cm; (h)  $D_2 = 0.952$  cm; (i)  $D_3 = 1.27$  cm; (j)  $D_4 = 2.54$  cm, cas avec refroidissement externe et  $l_1 = 2.54$  cm; (m) un tube hexagonal, (n) 7 tubes hexagonaux et (o) 13 tubes hexagonaux, cas avec refroidissement externe et  $l_3 = 0.952$  cm.

### 5.2.2.2 Conditions initiales

Initialement, le lit d'hydrure et la structure métallique en nid d'abeilles sont à la même température, égale à 100 °C.

Le lit d'hydrure est constitué du NaH avec une concentration initiale de 13,333.33 mol/m<sup>3</sup> et une pression initiale de 0.1 MPa. Pour cette configuration, l'hydrogène est injecté axialement à l'entrée du système de stockage et une pression de 0.5 MPa s'établit dans le lit d'hydrure au bout de 10 s en suivant un profil exponentiel

$$P_{\text{inj}} = P_f \times (1 - \exp(-0.456 \times t)) + P_0 \quad (5.2.1)$$

### 5.2.2.3 Conditions aux limites

- Conditions aux limites pour l'équation de masse d'hydrogène

☞ Comme le domaine modélisé est une coupe transversale du réservoir, nous supposons qu'au niveau des sous domaines contenant la poudre d'hydrure, la pression est égale à celle d'injection d'hydrogène, ainsi nous avons

$$C_{\text{nd}} = \frac{P_{\text{inj}} T_{\text{ref}}}{P_{\text{ref}} T} \quad (5.2.2)$$

☞ Au niveau des surfaces de symétrie, une condition de type Neumann est appliquée

$$\left( C_{\text{nd}} \vec{v} \right) \cdot \vec{n} = 0 \quad (5.2.3)$$

- Conditions aux limites pour l'équation d'énergie du lit d'hydrure

☞ Dans le cas où nous nous limitons à équiper le lit d'hydrure avec la structure en nid d'abeilles pour évaluer sa contribution au transfert de chaleur, nous supposons que le bord externe de ce lit est thermiquement isolé. À cette frontière et aux frontières de symétrie, nous avons

$$\vec{n} \cdot (k_{\text{bed}} \nabla T_{\text{nd}}) = 0 \quad (5.2.4)$$

- Le transfert de chaleur au niveau de la structure métallique en nid d'abeilles est décrit par l'équation d'énergie

$$k_{\text{metal}} \nabla^2 T = \rho_{\text{metal}} C_{p \text{ metal}} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5.2.5)$$

Cette structure est en aluminium 6063 T83. Dans le cas où elle est connectée à une couche métallique, une température constante égale à celle du fluide de refroidissement est maintenue au niveau de son bord externe

$$T = T_{\text{cool}} \quad (5.2.6)$$

Dans un premier temps, une condition de continuité est appliquée au niveau de l'interface structure métallique/ lit d'hydrure. Par la suite, l'effet de la résistance thermique de contact «  $R_c$  » entre ces deux milieux, sur le processus de chargement d'hydrogène est évalué. Dans COMSOL Multiphysics®, cette résistance est modélisée en appliquant une condition de frontière d'une fine couche thermique résistive

$$-\vec{n} \cdot (-k_{\text{bed}} \nabla T_{\text{bed}}) = \frac{k_{\text{res}}}{d_{\text{res}}} (T_{\text{metal}} - T_{\text{bed}}) \quad (5.2.7)$$

où  $k_{\text{res}}$  et  $d_{\text{res}}$  sont respectivement la conductivité thermique et l'épaisseur de cette couche thermique. Dans notre modèle, nous supposons que  $k_{\text{res}} = h_c \times 1.0 = 1/R_c \times 1.0$  et  $d_{\text{res}} = 1.0$  m.

Pour les configurations du réservoir présentées dans la figure 5.2.4, nous supposons que l'échange de chaleur est assuré par convection avec le fluide de refroidissement s'écoulant en régime turbulent. Le fluide de transfert de chaleur a une vitesse de 6 m/s et il est maintenu à une température  $T_{\text{cool}} = 100$  °C. Le coefficient de transfert de chaleur convectif est calculé à partir de la corrélation de Dittus-Boelter [4]

$$h_{\text{cool}} = 0.023 \left( \frac{\rho_{\text{cool}} V_{\text{cool}} D_h}{\mu_{\text{cool}}} \right)^{0.8} \left( \frac{\mu_{\text{cool}} C_p_{\text{cool}}}{k_{\text{cool}}} \right)^{0.4} \frac{k_{\text{cool}}}{D_h} \quad (5.2.8)$$

où  $D_h$  est le diamètre hydraulique dans le cas d'un tube à section hexagonale.

### 5.2.3 Résultats et discussion

#### 5.2.3.1 Effet de la longueur de la cellule hexagonale

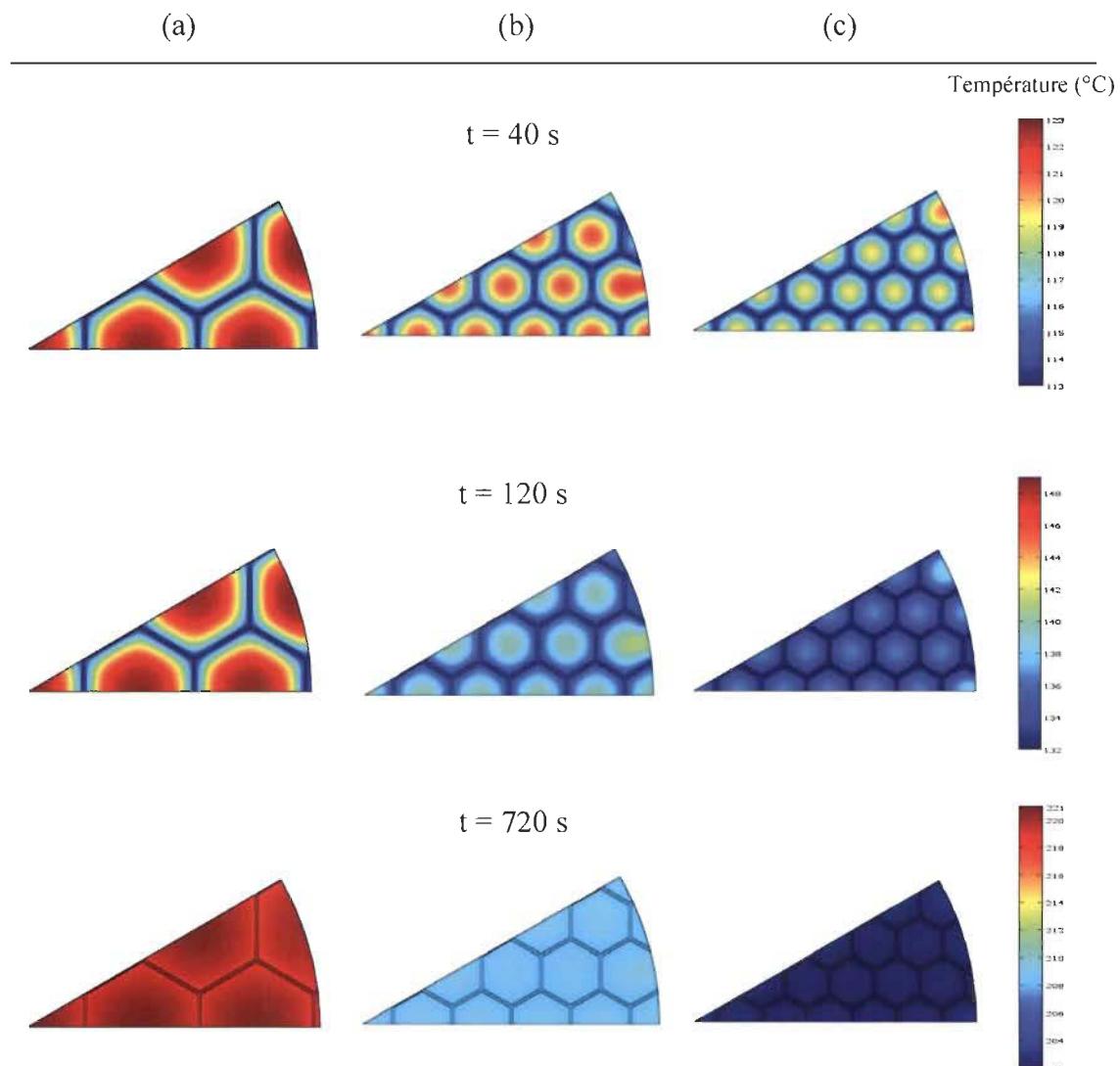
##### 5.2.3.1.1 Première conception : configuration avec paroi externe isolée

La figure 5.2.5. (a) – (c) illustre la distribution spatiale de la température aux instants  $t = 40$  s, 120 s et 720 s pour les trois longueurs de la cellule hexagonale. Il est à noter que malgré qu'une même échelle de couleur soit utilisée pour différents instants, les minimums et maximums atteints varient d'un instant à un autre. Le même cas s'applique pour les distributions de concentrations.

En raison du caractère exothermique du processus de chargement d'hydrogène, la température du lit d'hydrure, initialement à 100 °C, augmente. Dans tous ces cas, il n'y a pas échange de chaleur avec le milieu externe. De ce fait, la capacité massique de la structure métallique en nid d'abeilles agit comme un puits thermique pour absorber la chaleur de réaction. Ceci explique le fait que la température atteint son maximum au

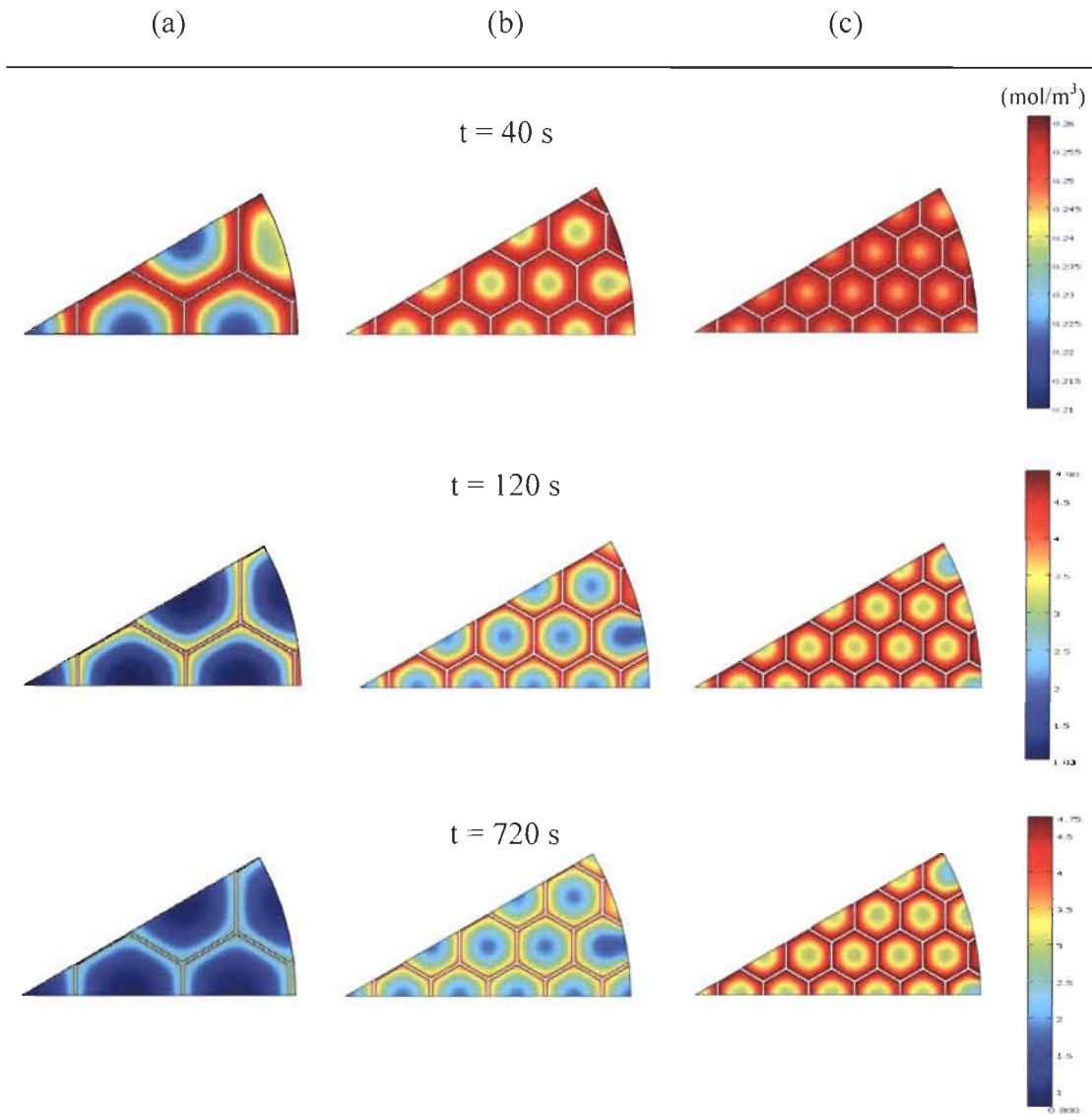
centre de chaque hexagone alors que les côtés sont moins chauds. À  $t = 40$  s et  $120$  s, nous pouvons distinguer la différence entre les températures du lit d'hydrure et de la structure métallique. À  $t = 720$  s, les deux milieux ont la même température et la structure métallique ne contribue plus à l'absorption de la chaleur de réaction.

La température du lit d'hydrure décroît avec la réduction de la longueur de la cellule hexagonale. Ceci est dû à la diminution de la quantité de poudre introduite dans chaque cellule résultant en une diminution du flux de chaleur dégagée. D'autre part, il y a plus de masse thermique de la structure métallique pour absorber la chaleur de réaction et contribuer à la diminution de la température du lit.



**Figure 5.2.5.** Distribution des températures du lit d'hydrure et de la structure métallique en nid d'abeilles pour différentes longueurs de la cellule hexagonale: (a)  $l_1 = 2.54$  cm; (b)  $l_2 = 1.27$  cm; (c)  $l_3 = 0.952$  cm aux intervalles de temps sélectionnés.

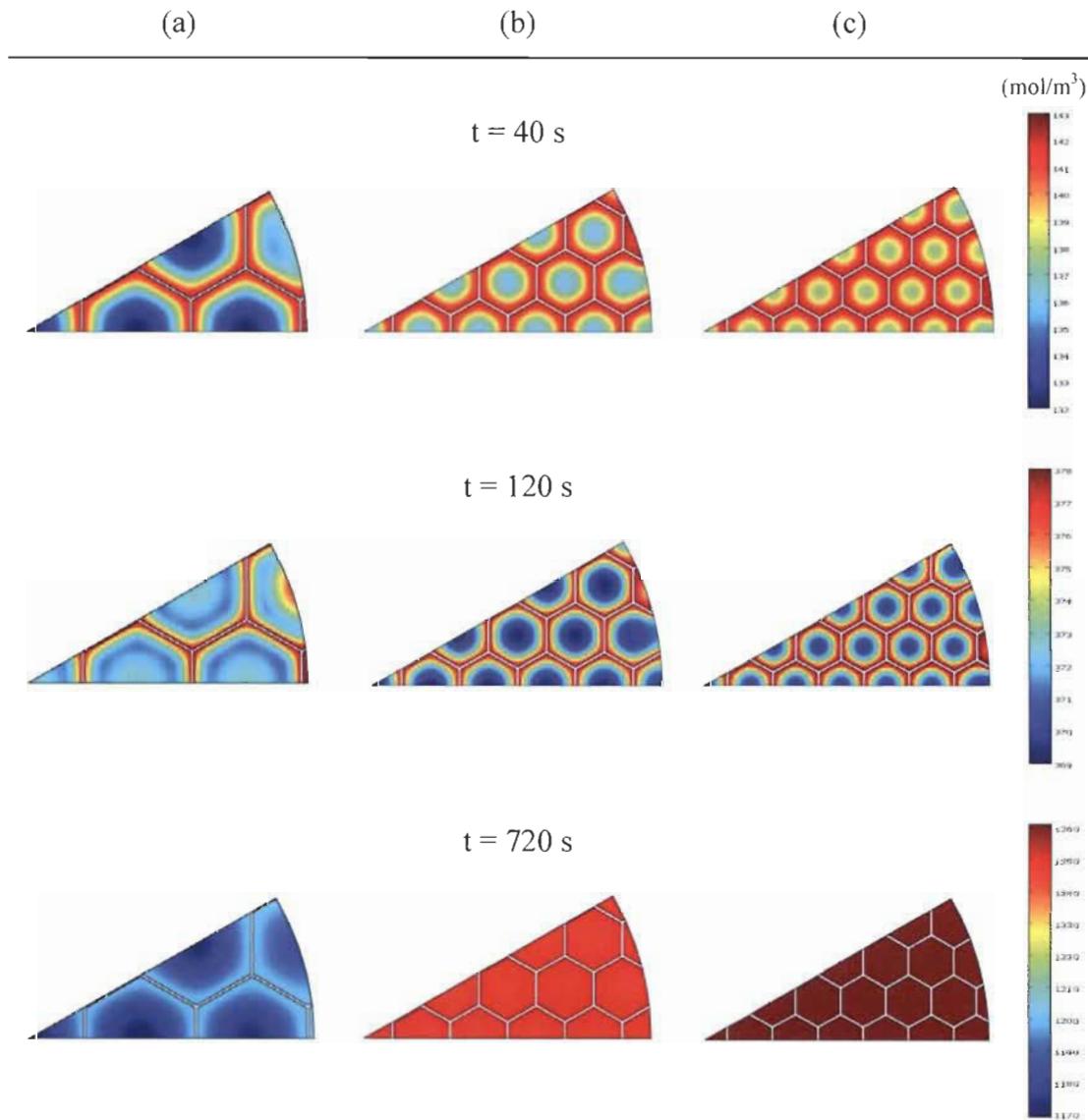
Les figures 5.2.6. (a) – (c) et 5.2.7. (a) – (c) comparent les profils de concentrations des espèces formés  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  pour les trois longueurs de la structure métallique et aux mêmes intervalles de temps,  $t = 40$  s, 120 s et 720 s.



**Figure 5.2.6.** Distribution de la concentration de  $\text{NaAlH}_4$  pour différentes longueurs de cellule: (a)  $l_1 = 2.54$  cm; (b)  $l_2 = 1.27$  cm; (c)  $l_3 = 0.952$  cm aux intervalles de temps sélectionnés.

Pour les deux espèces, les taux des réactions sont plus rapides à proximité des côtés des hexagones, alors qu'à leurs centres, les concentrations de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  and  $\text{NaAlH}_4$  sont plus faibles. En effet, comme il est illustré dans la figure 5.2.5, la chaleur de réaction piégée au milieu de chaque cellule hexagonale est responsable de la décélération de la cinétique de réaction. Quand la longueur de la cellule est réduite, la distribution des concentrations

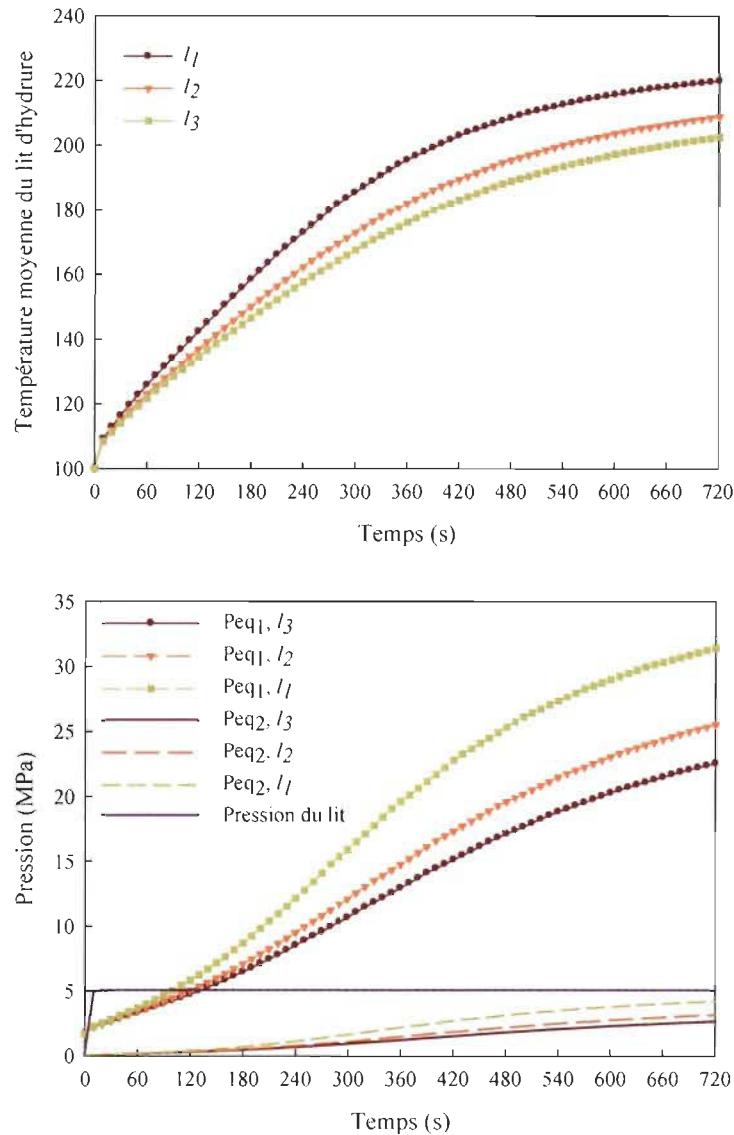
des espèces est plus uniforme. Pour les intervalles de temps sélectionnés, la concentration de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  semble augmenter continuellement alors que celle du  $\text{NaAlH}_4$  décroît légèrement à 720 s. Pour cela, il est plus convenable de tracer l'évolution temporelle des paramètres pilotant le processus de chargement d'hydrogène afin de mieux comprendre les interactions entre les différents phénomènes ayant lieu au sein du lit d'hydrure.



**Figure 5.2.7.** Distribution de la concentration de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  pour différentes longueurs de cellule: (a)  $l_1 = 2.54 \text{ cm}$ ; (b)  $l_2 = 1.27 \text{ cm}$ ; (c)  $l_3 = 0.952 \text{ cm}$  aux intervalles de temps sélectionnés.

L'hydrure de sodium a la particularité d'absorber l'hydrogène selon deux réactions consécutives. Dépendamment de la température du lit, des pressions d'équilibre des deux réactions et de la pression de chargement, la réaction de formation de  $\text{NaAlH}_4$  peut

s'inverser alors que la consommation de NaH continue toujours à avoir lieu. Les évolutions temporelles de ces paramètres moyennés sont tracées dans la figure 5.2.8. (a) et (b).



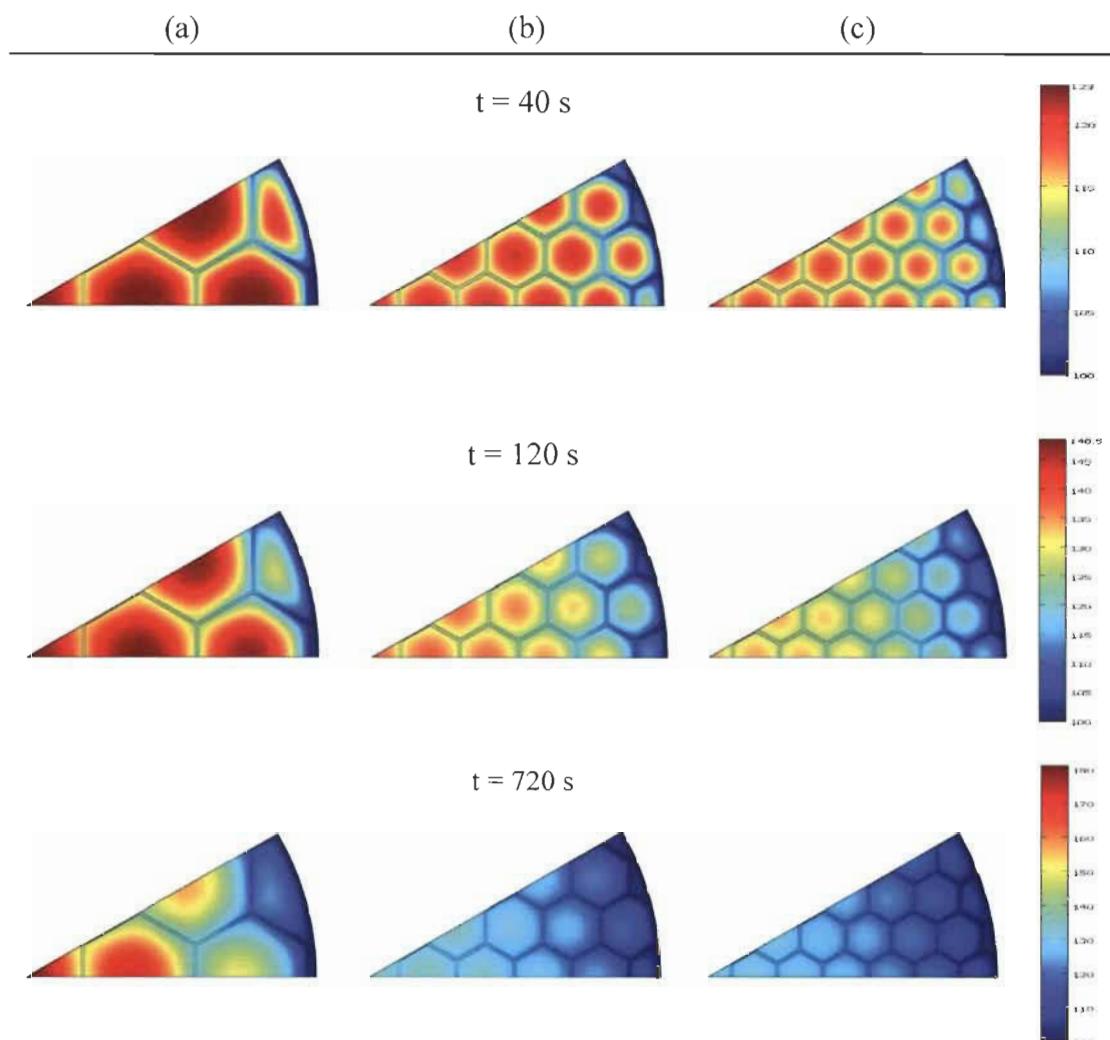
**Figure 5.2.8.** Évolution temporelle de la température moyenne du lit d'hydrure (a) et de la pression du lit d'hydrure et des pressions d'équilibre (b) pour différentes longueurs de la cellule hexagonale.

Comme nous pouvons le constater à partir de la figure 5.2.8. (a), la température moyenne du lit d'hydrure augmente drastiquement pour atteindre ou dépasser les 200 °C au bout de 720 s, selon la taille de la cellule hexagonale. Les évolutions temporelles des pressions d'équilibre moyennées,  $P_{eq1}$  and  $P_{eq2}$  sont fortement influencées par l'évolution de la température du lit. Au cours du processus de chargement,  $P_{eq2}$  est toujours inférieure à la

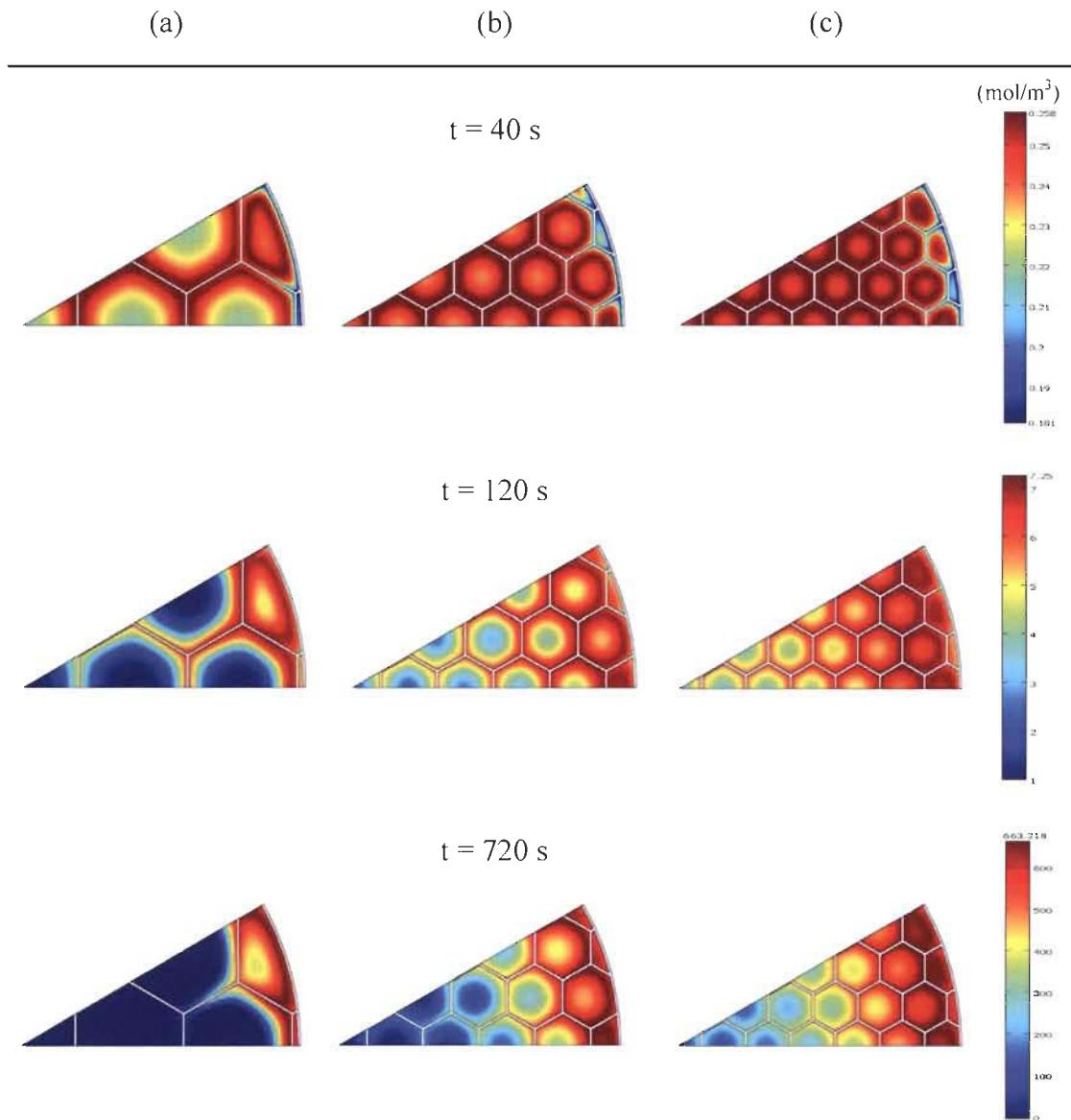
pression du lit d'hydrure,  $P$ . Cependant, plus la réaction progresse, plus la différence ( $P - P_{eq2}$ ) décroît résultant en un faible taux de réaction de formation de  $Na_3AlH_6$ , et ceci est en particulier évident quand la température du lit est la plus élevée (Cas où  $l_1 = 2.54$  cm). Pour la formation de  $NaAlH_4$ ,  $P_{eq1}$  dépasse la pression du lit au bout de 120 s pour atteindre des valeurs supérieures à 5 MPa. Par conséquent, le tétra hydrure est consommé jusqu'à ce qu'il soit complètement épuisé, comme le montre la figure 5.2.6. (a) à  $t = 720$  s.

#### 5.2.3.1.2 Deuxième conception : configuration avec refroidissement externe

Les profils de température et des concentrations de  $NaAlH_4$  et  $Na_3AlH_6$  correspondants à cette configuration sont présentés dans les figures 5.2.9 – 5.2.11.



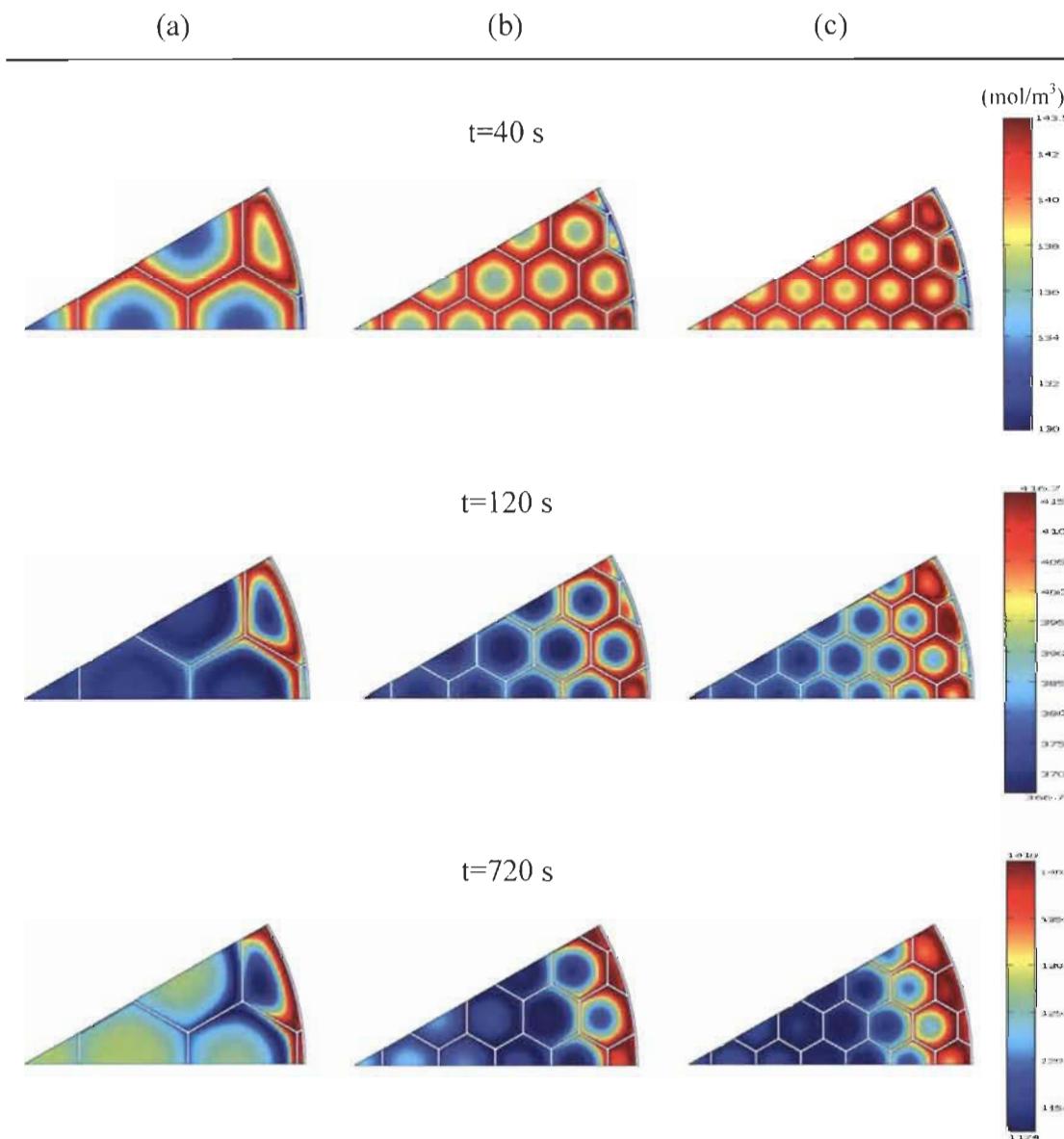
**Figure 5.2.9.** Distribution des températures du lit d'hydrure et de la structure métallique en nid d'abeilles pour différentes longueurs de la cellule hexagonale: (a)  $l_1 = 2.54$  cm; (b)  $l_2 = 1.27$  cm; (c)  $l_3 = 0.952$  cm aux intervalles de temps sélectionnés, cas avec refroidissement externe.



**Figure 5.2.10.** Distribution de la concentration de  $\text{NaAlH}_4$  pour différentes longueurs de cellule: (a)  $l_1 = 2.54 \text{ cm}$ ; (b)  $l_2 = 1.27 \text{ cm}$ ; (c)  $l_3 = 0.952 \text{ cm}$  aux intervalles de temps sélectionnés, cas avec refroidissement externe.

Comme expliquée dans la section 5.2.2.3, la paroi externe du lit d'hydrure est couverte d'une fine couche d'aluminium maintenue à  $100^\circ\text{C}$ . Cette dernière est supposée en contact parfait avec la structure métallique en nid d'abeilles. Avec l'ajout de cette source de refroidissement externe, la structure métallique en nid d'abeilles joue le rôle d'un améliorateur de conductivité thermique. Dans ce cas, le processus de transfert de chaleur a lieu par conduction à travers le lit d'hydrure vers la structure métallique et à partir de cette dernière jusqu'à la gaine refroidissante. La diminution de la taille de la

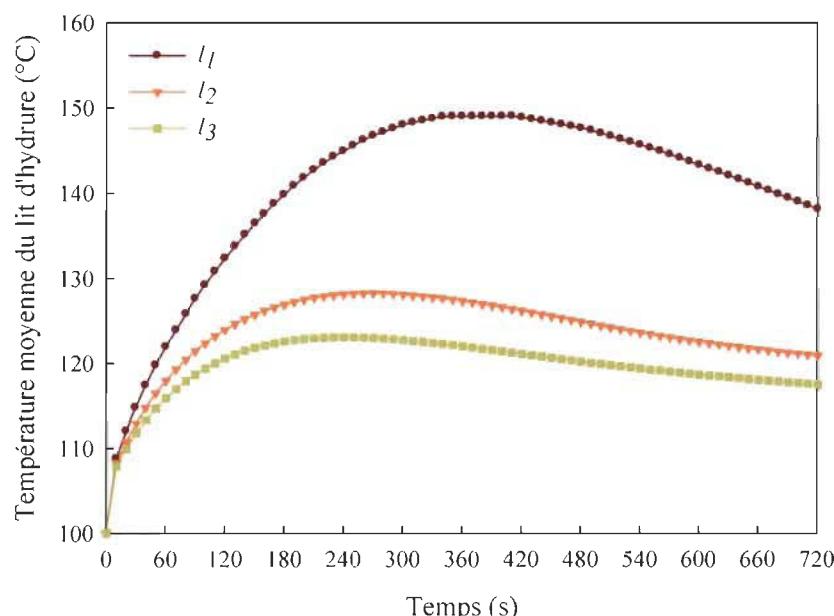
cellule résulte en une plus courte portée pour le transport de chaleur à travers le lit d'hydrure. D'autre part, les différents côtés des cellules hexagonales jouent le rôle de ponts de connexion pour accélérer la conduction de chaleur vers la gaine refroidissante. Par conséquent, la température du lit d'hydrure décroît significativement comparée au cas sans refroidissement externe (Figure 5.2.5). Dans la présente configuration, la température maximale atteinte est d'autant plus faible que la longueur de la cellule est réduite comme illustré dans la figure 5.2.9.

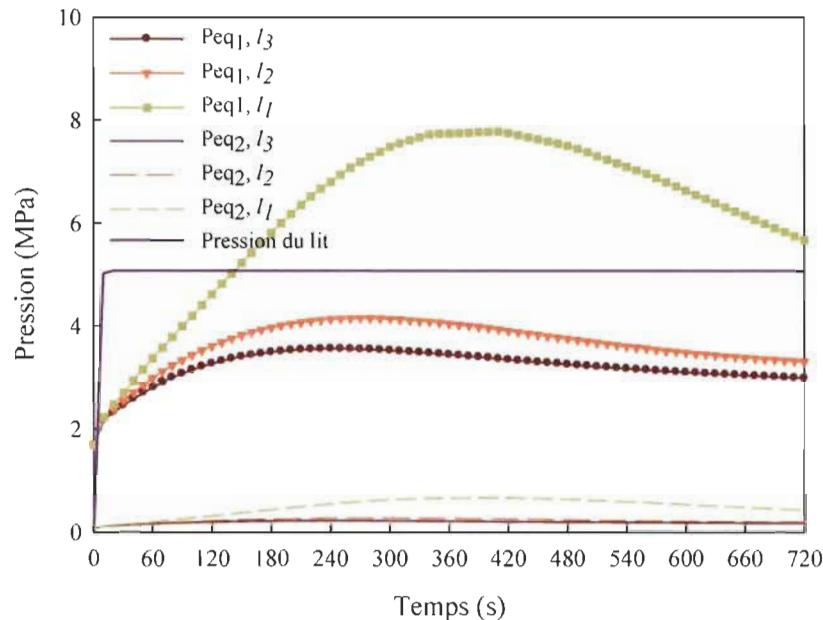


**Figure 5.2.11.** Distribution de la concentration de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  pour différentes longueurs de cellule: (a)  $l_1 = 2.54 \text{ cm}$ ; (b)  $l_2 = 1.27 \text{ cm}$ ; (c)  $l_3 = 0.952 \text{ cm}$  aux intervalles de temps sélectionnés, cas avec refroidissement externe.

Dépendamment de la taille de la cellule, l'intersection de la structure métallique en nid d'abeilles avec la paroi interne du réservoir peut résulter en des cellules hexagonales incomplètes contenant moins de poudre. Quand le processus de chargement a lieu, la chaleur de réaction est rapidement évacuée et la surface externe de ces cellules hexagonales incomplètes est à 100 °C, une valeur au-dessous de la température optimale de réaction. Ainsi, les concentrations de  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  sont plus faibles dans cette zone externe que dans le reste du milieu de stockage comme nous pouvons le constater à partir des figures 5.2.10 et 5.2.11, à  $t = 40$  s. Dans le cas contraire, une réduction de la température du lit d'hydrure s'accompagne de plus de formation des phases hexa et tétra. Cependant, à  $t = 720$  s, la distribution de ces espèces n'est pas homogène : le  $\text{NaAlH}_4$  est complètement consommé au centre du lit d'hydrure alors que sa concentration est assez élevée à côté de la gaine refroidissante. Le même comportement est observé pour l'hexa hydrure.

La figure 5.2.12. (a) compare la variation temporelle des températures moyennes du lit d'hydrure pour les trois longueurs de la cellule hexagonale. Il est clair qu'un refroidissement efficace du lit d'hydrure est obtenu quand la structure métallique est connectée à une source de refroidissement externe. En effet, dans les trois cas, la température du lit d'hydrure atteint son maximum et commence à baisser pour s'approcher de celle de la gaine refroidissante. L'échange de chaleur le plus efficace est obtenu pour  $l_3 = 0.952$  cm où la température moyenne ne dépasse pas 125 °C.





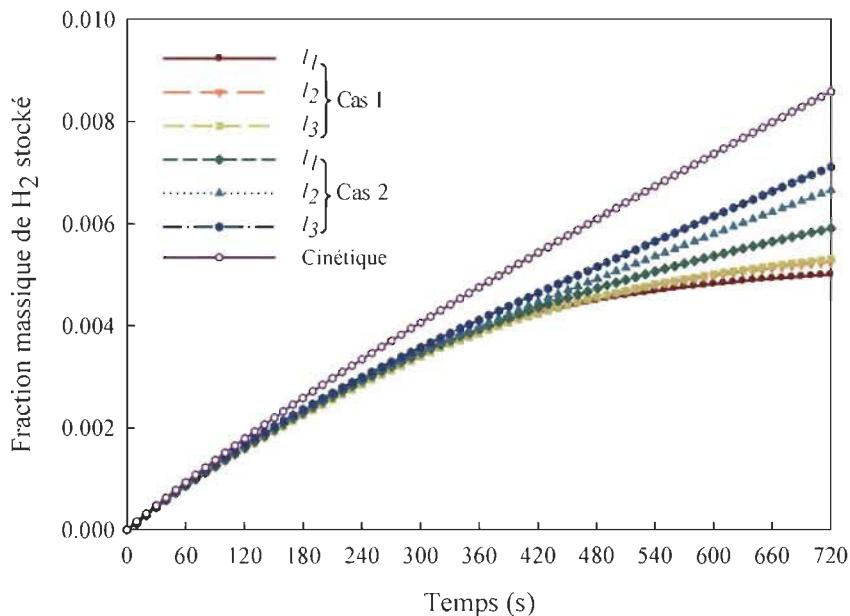
**Figure 5.2.12.** Évolution temporelle de la température moyenne du lit d'hydrure (a) et de la pression du lit d'hydrure et des pressions d'équilibre (b) pour différentes longueurs de la cellule hexagonale, cas avec refroidissement externe.

Comme conséquence de l'évolution de la température, l'écart entre la pression du lit d'hydrure et la pression d'équilibre  $P_{eq2}$  est très important, résultant ainsi en un taux de réaction élevé pour la formation du  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  (voir figure 5.2.12. (b)). L'évolution de  $P_{eq2}$  n'est pas sensible à la variation de la température du lit d'hydrure, contrairement à  $P_{eq1}$  qui dépasse la pression du lit dans le cas où  $l_1 = 2.54$  cm, et par la suite la réaction de formation de  $\text{NaAlH}_4$  s'inverse au bout de 140 s. Avec la réduction de la longueur de la cellule hexagonale, l'évacuation de la chaleur de réaction est plus efficace résultant en une augmentation modérée de la pression d'équilibre  $P_{eq1}$ , ce qui assure la formation du tétra hydrure tout le long du processus de chargement. À partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la formation du  $\text{NaAlH}_4$  est l'étape qui limite le chargement d'hydrogène.

Les évolutions temporelles des fractions massiques d'hydrogène stocké correspondant aux différentes longueurs de cellule, sans et avec refroidissement externe sont comparées à celle obtenue à partir du modèle de cinétique, comme illustré dans la figure 5.2.13.

Dans le cas d'un système de stockage sans refroidissement externe, la variation de la longueur de la cellule de 2.54 cm à 0.952 cm n'a pas d'effet significatif sur le taux de chargement d'hydrogène, et résulte en un processus de chargement assez lent. Si la

structure métallique est connectée à la gaine refroidissante, une amélioration importante de la quantité d'hydrogène stocké est notée, en particulier dans le cas où  $l_3 = 0.952$  cm. Cependant, le taux de chargement est toujours inférieur à celui obtenu à partir du modèle de cinétique. Par conséquent, il semble que l'équipement du système de stockage avec des tubes de refroidissement serait bénéfique pour une meilleure utilisation du milieu de stockage. Ceci fera l'objet de la section suivante.



**Figure 5.2.13.** Comparaison de l'évolution temporelle des fractions massiques d'hydrogène stocké pour différentes longueurs de la cellule hexagonale, sans (cas 1) et avec (cas 2) avec refroidissement externe.

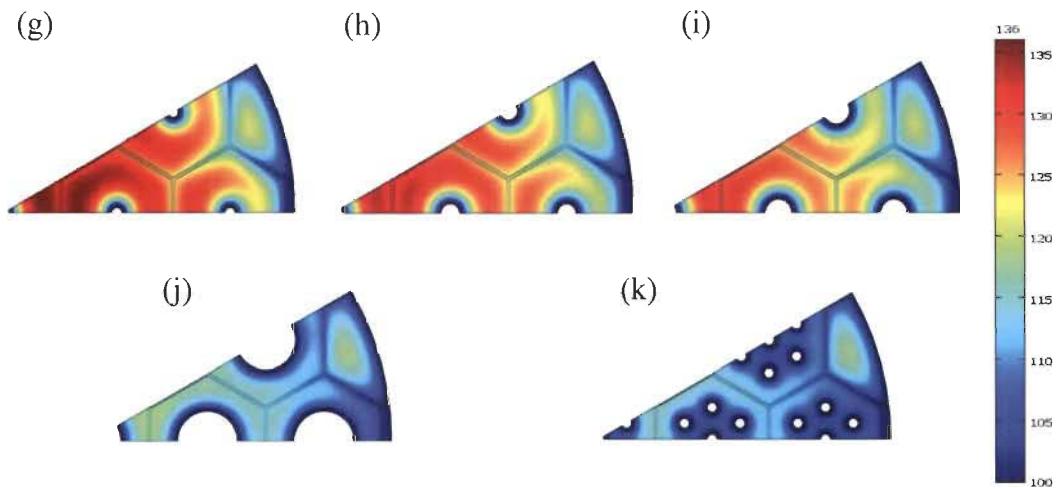
### 5.2.3.2 Optimisation de l'efficacité thermique du milieu de stockage

#### 5.2.3.2.1 Effet du diamètre et du nombre des tubes de refroidissement circulaires, cas où la longueur de la cellule $l_1 = 2.54$ cm

Chaque cellule hexagonale est équipée en son milieu par un tube de refroidissement de section circulaire. La poudre d'hydrure est introduite dans l'espace entre la cellule et le tube. Le diamètre du tube varie de 0.635 cm à 2.54 cm pour une épaisseur de 0.1 cm. La comparaison des différents profils de température à  $t = 720$  s est présentée dans la figure 5.2.14. (g) – (k).

L'augmentation du diamètre du tube réduit la longueur du transport thermique du lit d'hydrure vers la surface refroidissante, ce qui devrait assurer des taux de réactions plus élevés. Cependant, la variation du diamètre du tube de 0.635 cm à 1.27 cm n'a pas

entrainé une réduction importante de la température de l'hydrure à l'exception de la zone en contact avec les tubes de refroidissement (Figure 5.2.14. (g) – (i)). Le lit est efficacement refroidi pour  $D_4 = 2.54$  cm (Figure 5.2.14. (j)), par contre dans ce cas, le volume occupé par la poudre d'hydrure est réduit en faveur du passage du fluide de refroidissement. Il est possible d'obtenir un résultat similaire à ce dernier cas en augmentant le nombre des tubes de refroidissement comme le montre la figure 5.2.14. (k).

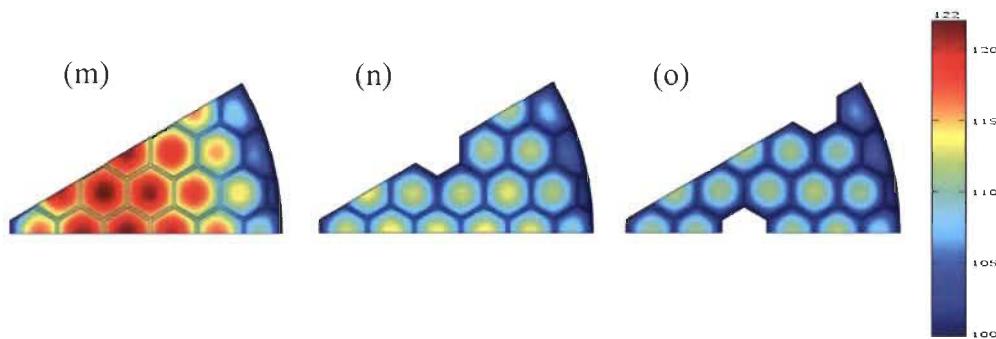


**Figure 5.2.14.** Distribution des températures du lit d'hydrure et de la structure métallique en nid d'abeilles pour différents diamètres des tubes d'échange de chaleur: (g) et (k)  $D_1 = 0.635$  cm, (h)  $D_2 = 0.952$  mm, (i)  $D_3 = 1.27$  cm et (j)  $D_4 = 2.54$  cm à 720 s, cas avec refroidissement externe et  $l_1 = 2.54$  cm.

### 5.2.3.2.2 Effet du nombre des tubes hexagonaux, cas où la longueur de cellule $l_3 = 0.952$ cm

Pour ces configurations, la poudre d'hydrure n'occupe pas toutes les cellules hexagonales. Trois cas sont considérés où le fluide de refroidissement circule dans 1, 7 ou 13 tubes hexagonaux comme le montre la figure 5.2.4. (m) – (o).

La distribution spatiale de la température correspondant à ces configurations est présentée dans la figure 5.2.15. (m) – (o), à  $t = 720$  s. Pour une courte distance entre le lit d'hydrure et les sources de refroidissement, la température ne dépasse pas 122 °C avec un seul tube hexagonal situé au centre. L'augmentation du nombre des tubes de 7 à 13 ne change pas significativement la distribution de la température.



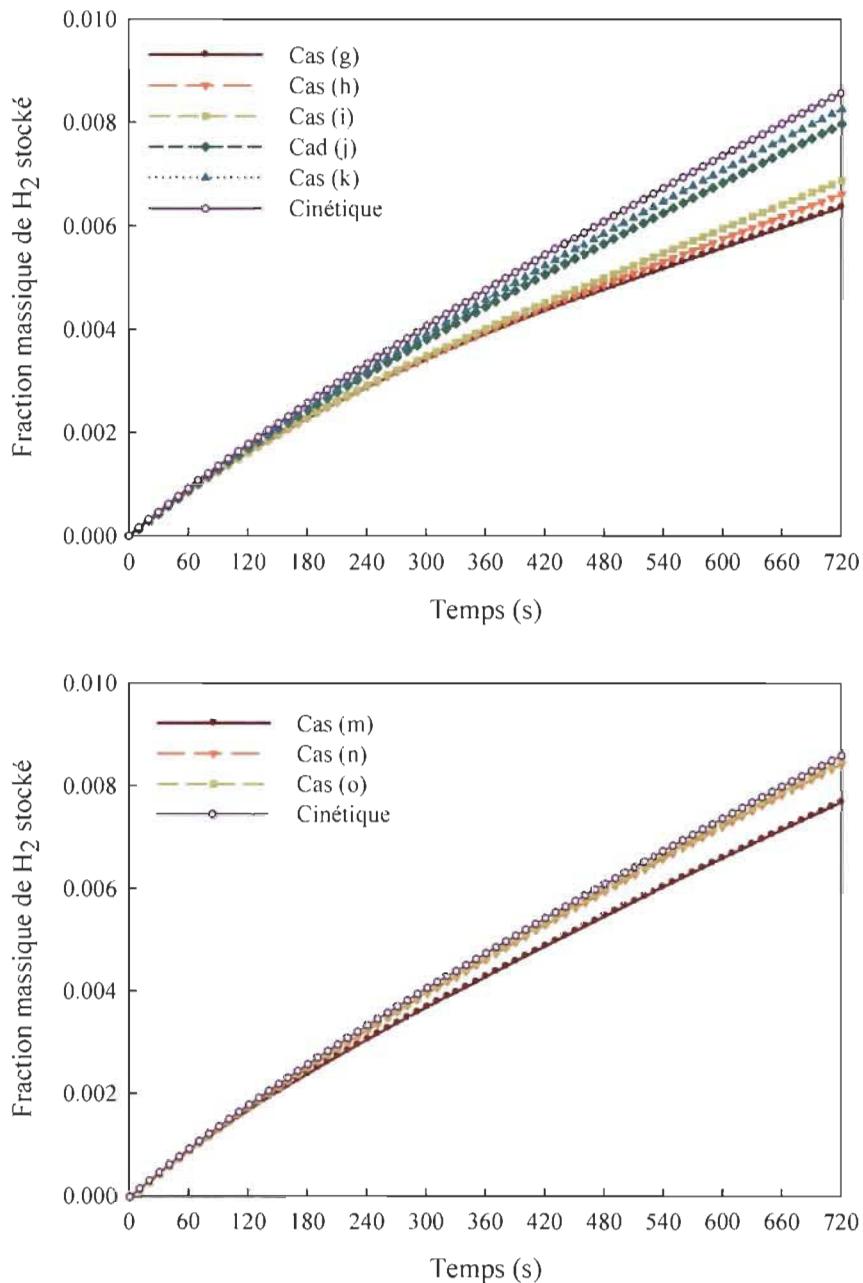
**Figure 5.2.15.** Distribution des températures du lit d'hydrure et de la structure métallique en nid d'abeilles pour différents nombres et distributions des tubes de refroidissement à section hexagonale à 720 s, cas avec refroidissement externe et  $l_3 = 0.952$  cm.

#### 5.2.3.2.3 Comparaison des taux de chargement d'hydrogène

Les évolutions temporelles des fractions massiques d'hydrogène stocké correspondantes à tous les cas traités dans les sous sections 5.2.3.2.1 et 5.2.3.2.2 sont présentées dans la figure 5.2.16. (a) et (b). Comme nous avons vu à partir de la distribution de la température du lit d'hydrure, la variation du diamètre du tube de refroidissement circulaire de 0.635 cm jusqu'à 1.27 cm résulte en une faible amélioration du taux d'hydrogène stocké. L'utilisation la plus efficace du lit d'hydrure est obtenue en équipant chaque cellule hexagonale par un seul tube circulaire de diamètre  $D_4 = 2.54$  cm ou par sept tubes circulaires de diamètre 0.635 cm. Toutefois, ceci correspond à une augmentation du nombre total des tubes de refroidissement de 19 à 133, ce qui va rajouter du poids au système de stockage. Même si ces deux dernières options assurent de bons taux de remplissage d'hydrogène, elles ne sont pas recommandées en termes de poids et de volume.

L'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké correspondant au Cas (m) (Voir figure 5.2.4) est proche de celle obtenue à partir du modèle de cinétique. La meilleure configuration correspond à un réservoir équipé avec des cellules hexagonales de 0.952 cm de longueur où le fluide de refroidissement circule à travers sept tubes hexagonaux (Voir figure 5.2.4. (n)). L'augmentation du nombre de ces tubes à 13 n'améliore pas d'avantage le taux de stockage d'hydrogène qui devient limité seulement par la cinétique de la réaction. Pour cette raison, la configuration avec sept tubes hexagonaux est sélectionnée pour étudier l'influence de différents paramètres tels que la température du fluide de refroidissement, la condition de frontière convective au niveau

de la gaine refroidissante, la résistance de contact et l'épaisseur des cellules hexagonales sur le taux de stockage d'hydrogène.

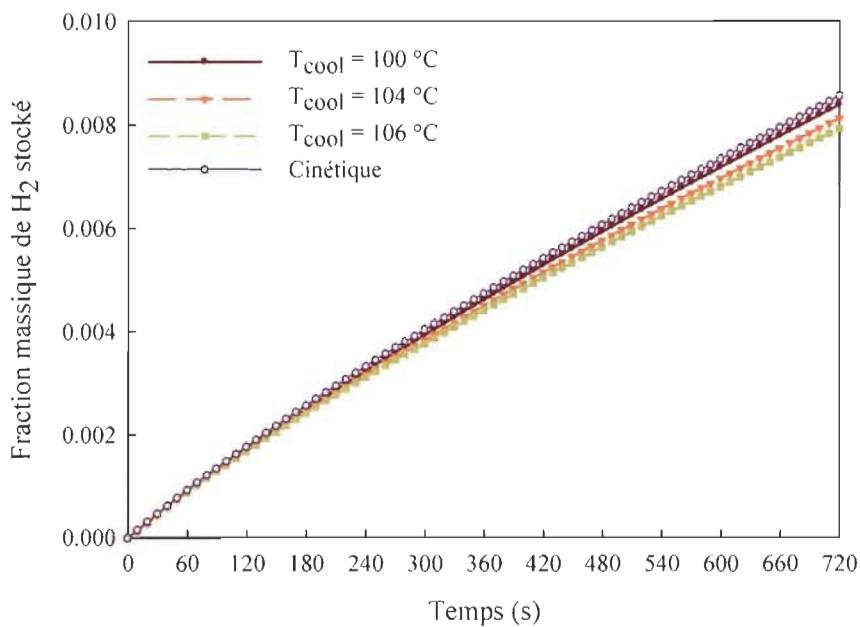


**Figure 5.2.16.** Comparaison de l'évolution temporelle des fractions massiques d'hydrogène stocké (a) pour différents diamètres des tubes d'échange de chaleur à section circulaire (Cas (g) – (k)), (b) pour différents nombres et distributions des tubes de refroidissement à section hexagonale (Cas (m) – (o)).

### 5.2.3.3 Étude paramétrique

#### 5.2.3.3.1 Effet de la température du refroidissement

La figure 5.2.17 présente l'évolution temporelle des fractions massiques d'hydrogène stocké pour différentes températures du fluide de refroidissement  $T_{cool}$  variant de 100 °C à 106 °C. Bien que la dernière valeur de la température corresponde au taux de chargement optimal pour le modèle de cinétique, une meilleure utilisation du milieu de stockage est obtenue pour  $T_{cool}$  égale à 100 °C.

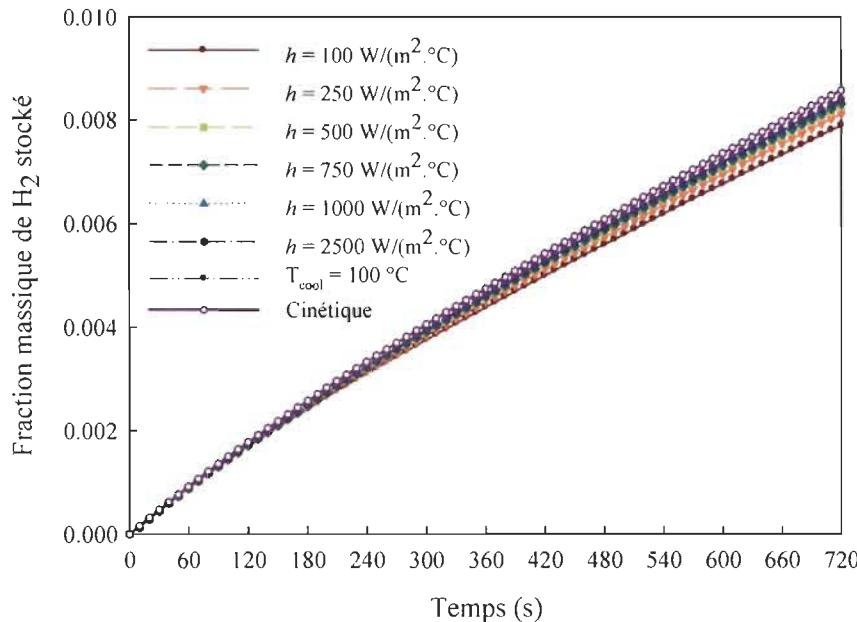


**Figure 5.2.17.** Comparaison des fractions massiques d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la température de refroidissement, la cellule hexagonale a une longueur  $l_3 = 0.952$  cm et le milieu de stockage est équipé avec 7 tubes hexagonaux (Cas (n), figure 5.2.4).

#### 5.2.3.3.2 Effet du coefficient de transfert convectif au niveau de la gaine refroidissante

Pour toutes les configurations étudiées, la gaine refroidissante est maintenue à température constante,  $T_{cool} = 100$  °C. Malgré que ce processus de refroidissement soit faisable en pratique, il est onéreux. De ce fait, la condition de frontière isotherme est remplacée ici par une condition de transfert de chaleur convectif. Le coefficient de convection est varié de 100 W/(m<sup>2</sup>·°C) à 2500 W/(m<sup>2</sup>·°C) et les taux de chargement d'hydrogène sont comparés dans la figure 5.2.18. L'influence du coefficient de transfert convectif est d'autant plus importante que le processus de chargement en hydrogène évolue dans le temps et devient dominé par le transfert de chaleur. Le taux de stockage d'hydrogène est amélioré par l'augmentation de la valeur de  $h$ . Cependant, cet effet

devient moins important au-dessus de  $500 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{°C})$  comparé au cas à température  $T_{\text{cool}}$ , fixe.

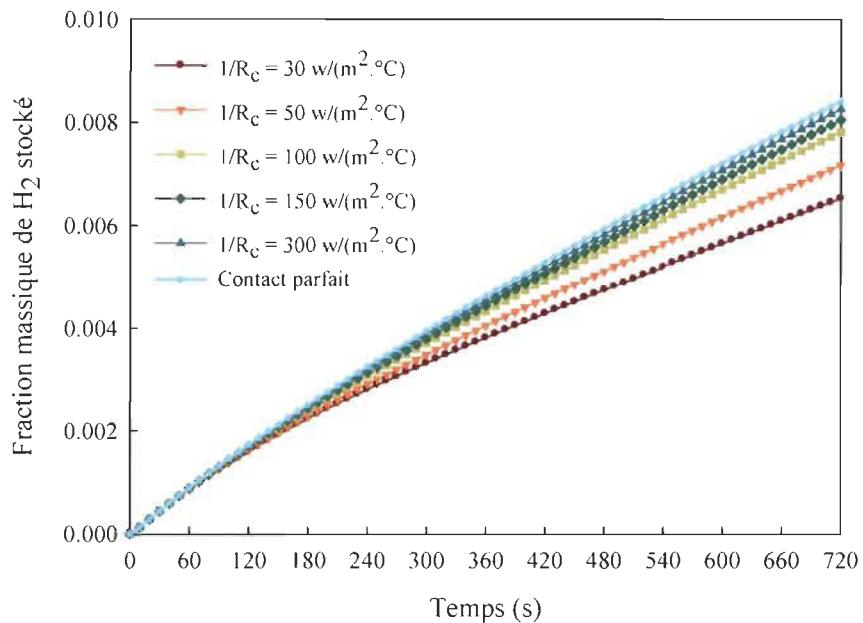


**Figure 5.2.18.** Comparaison des fractions massiques d'hydrogène stocké pour différentes valeurs du coefficient de transfert convectif  $h$ , la cellule hexagonale a une longueur  $l_3 = 0.952 \text{ cm}$  et le milieu de stockage est équipé avec 7 tubes hexagonaux (Cas (n), figure 5.2.4).

#### 5.2.3.3.3 Effet de la résistance de contact

Durant le processus de sorption, la poudre d'hydrure subit une expansion ou une contraction. Ceci résulte en un contact imparfait avec les surfaces adjacentes de la structure métallique et il y a une résistance de contact entre les deux milieux. Ce paramètre est difficile à caractériser puisqu'il dépend de la taille des particules et leur forme, de la porosité ainsi que la nature de la surface de contact et la pression appliquée. Une étude de sensibilité élaborée par Visaria et al [12] a prouvé que la résistance de contact a un effet déterminant sur le processus de chargement d'hydrogène. Pour assurer des taux de stockage d'hydrogène optimisés, il est important de maintenir une faible valeur de ce paramètre. Dedrick et al [13] ont mesuré la résistance de contact, «  $R_c$  » pour un lit d'alanate de sodium en utilisant des particules d'aluminium de  $44 \mu\text{m}$  de taille. Sa valeur inverse varie entre  $300$  à  $560 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{°C})$  entre les particules d'hydrure et la sonde de mesure, et entre  $30$  à  $150 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{K})$  entre les particules d'hydrure et la paroi du porte échantillon. En se basant sur ces résultats, au cours de cette étude paramétrique,  $1/R_c$  est varié de  $30$  à  $300 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{°C})$ .

La figure 5.2.19 présente la variation temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de  $1/R_c$ . La valeur de la résistance de contact a une grande influence sur l'efficacité du système de stockage. À 720 s, la fraction massique d'hydrogène est égale à 0.00841 kg H<sub>2</sub>/kg total dans le cas d'un contact parfait. Elle décroît à 0.00652 kg H<sub>2</sub>/kg total pour  $1/R_c$  égal à 30 W/(m<sup>2</sup>·°C), soit une réduction de 22.5 % de la fraction massique d'hydrogène. En réduisant la résistance de contact d'un facteur de 10 ( $1/R_c = 300$  W/(m<sup>2</sup>·°C)), la perte est réduite à 2 %. Ces résultats prouvent que l'efficacité thermique du système de stockage est fortement liée à un bon contact entre la poudre d'hydrure et les parois du réservoir et des échangeurs de chaleur pour assurer un processus de chargement rapide.

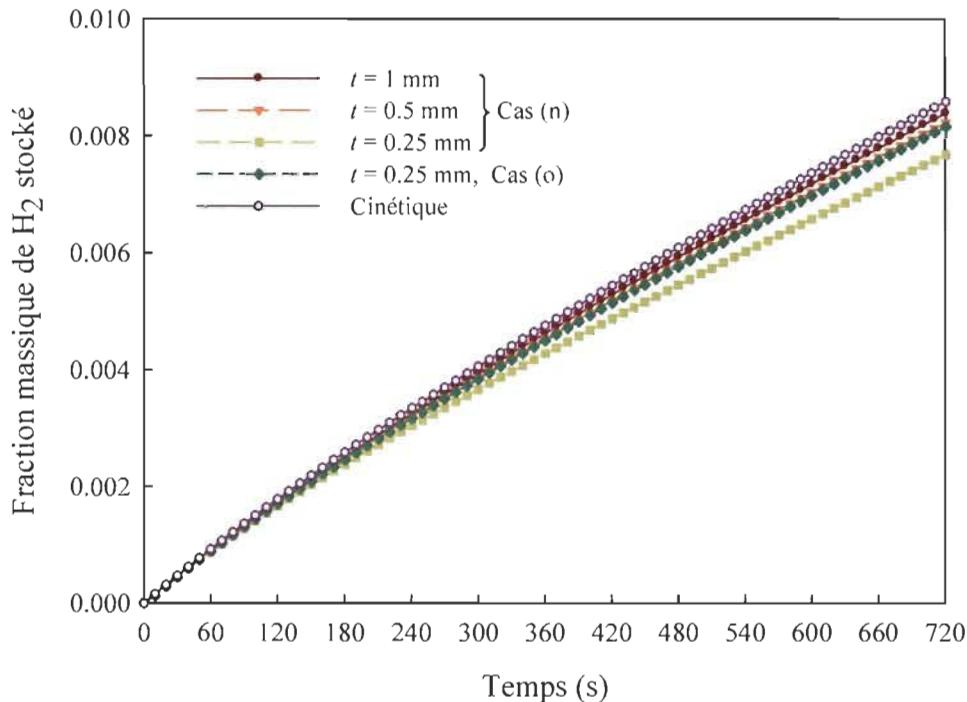


**Figure 5.2.19.** Comparaison des fractions massiques d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la résistance de contact  $R_c$ , la cellule hexagonale a une longueur  $l_3 = 0.952$  cm et le milieu de stockage est équipé avec 7 tubes hexagonaux (Cas (n), figure 5.2.4).

#### 5.2.3.3.4 Effet de l'épaisseur de la cellule hexagonale « $t$ »

L'influence de l'épaisseur de la cellule hexagonale sur le taux de chargement d'hydrogène est étudiée en variant ce paramètre entre 0.1 cm, 0.05 cm et 0.025 cm. Les résultats de simulation sont présentés dans la figure 5.2.20. La fraction massique d'hydrogène est légèrement sensible à la réduction de l'épaisseur de la cellule de 0.1 cm à 0.05 cm, alors qu'il y a une réduction de 8.3 % à  $t = 720$  s si « $t$ » est égale à 0.025 cm. Si

le nombre de tubes de refroidissement est augmenté à 13 (Cas (o), figure 5.2.4), la fraction massique est moins sensible à cette réduction.



**Figure 5.2.20.** Comparaison des fractions massiques d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de l'épaisseur de la cellule hexagonale, la cellule a une longueur  $l_3 = 0.952 \text{ cm}$  et le milieu de stockage est équipé avec 7 tubes hexagonaux (Cas (n), figure 5.2.4).

#### 5.2.4 Conclusion

La performance d'un système de stockage d'hydrogène équipé avec une structure métallique en nid d'abeilles a été étudiée numériquement. Cette structure est caractérisée par la longueur «  $l$  » et l'épaisseur «  $t$  » de ses cellules hexagonales. Elle agit comme améliorateur de la conductivité thermique du lit d'hydrure, une fois connectée à une source de refroidissement externe. Les simulations ont prouvé que le paramètre le plus influant sur le processus de chargement d'hydrogène est la longueur de la cellule hexagonale. Au bout de 720 s de processus de chargement, il y a une amélioration de 15.3% et 25.4% de la fraction massique de l'hydrogène stocké quand «  $l$  » est égale à 2.54 cm et 0.952 cm, respectivement, par comparaison au cas sans échange de chaleur externe.

Pour une meilleure utilisation du système de stockage, des tubes de refroidissement circulaires et hexagonaux sont introduits dans la même configuration en fonction de la taille de la cellule hexagonale. En variant leur diamètre et leur nombre, les fractions

massiques d'hydrogène stocké résultantes sont comparées à celles obtenues à partir du modèle de cinétique. Le meilleur taux de stockage d'hydrogène est obtenu pour une structure métallique de 0.952 cm de longueur de cellule où le fluide de refroidissement circule à travers des tubes hexagonaux.

L'influence de la résistance thermique de contact a été évaluée. En se référant aux résultats des simulations, une utilisation efficace du système de stockage est fortement liée à un bon contact thermique entre la poudre d'hydrure et les parois métalliques de l'échangeur de chaleur et du réservoir.

## 5.3 Étude de la troisième configuration

### 5.3.1 *Introduction*

La majorité des études portant sur l'optimisation des transferts de chaleur et de masse dans des systèmes de stockage d'hydrogène est basée sur une configuration cylindrique du réservoir où la poudre d'hydrure est introduite dans l'espace entre la coque du cylindre et les éléments d'échange de chaleur ainsi que la structure d'amélioration de la conductivité thermique de cette poudre. Récemment, Krokos et al [14], Ranong et al [15] et Johnson et al [16] ont proposé une nouvelle approche de conception. Leurs systèmes sont des réservoirs multitubulaires, dans lesquels la poudre d'hydrure est introduite à l'intérieur des tubes et le fluide de refroidissement s'écoule à l'extérieur, parallèlement ou perpendiculairement aux éléments tubulaires.

Le système de stockage multitubulaire assure une forme semi-conforme et offre plusieurs avantages en termes de conception, contrôle et état de fonctionnement de chaque élément d'hydrure. D'autre part, la densification de la poudre dans une telle configuration modulaire résulte en une plus haute densité de l'alanate de sodium par comparaison à un réservoir à configuration de « base », et par la suite une diminution de la masse et du volume du réservoir de stockage. Sun a rapporté qu'une configuration similaire a été conçue par «Solar Turbines Inc. and Southern California Gas Co» en 1982 [17], par la suite une telle conception n'est pas nouvelle, elle a été seulement reconsidérée ces dernières années.

Dans tous les systèmes de stockage multitubulaires étudiés jusqu'aujourd'hui, les tubes à hydrure sont de simples cylindres où la poudre est introduite. Dans une première étape, le carbone a été ajouté au cours du broyage de la poudre pour améliorer sa conductivité thermique [18]. Par la suite, il a été remplacé par du graphite naturel expansé (GNE) [16, 19]. Récemment, Hassel et al [20] ont étudié le processus de sorption d'hydrogène dans des pastilles d'alanate de sodium. La densification de la poudre résulte certes en une amélioration de sa conductivité thermique, mais elle n'est toujours pas suffisante pour une bonne gestion de la chaleur de réaction. Ainsi, les possibilités d'ajouter de la poudre d'aluminium ou du GNE ont été aussi évaluées. L'option d'utiliser du GNE est efficace alors que l'utilisation de la poudre d'aluminium ne contribue pas à une amélioration significative de la conductivité thermique. Les auteurs ont suggéré que

l'utilisation des ailettes en aluminium comme alternative à cette poudre peut s'avérer plus efficace. En effet, une telle structure assure la conduction de chaleur perpendiculairement à la surface d'échange de chaleur, résultant ainsi en une efficacité thermique du système de stockage comparable à celui avec haute conductivité thermique. Ainsi, nous pouvons conclure qu'une multitude de solutions de conception existe pour le système de stockage, avec chacune ses avantages et ses inconvénients. Bien que l'usage du GNE soit une méthode efficace pour l'amélioration de la conductivité thermique de l'hydrure, il résulte aussi en une diminution de la capacité massique du matériau de stockage. Dans le cas des ailettes, une attention spéciale doit être portée à leur contribution au volume et à la masse du réservoir.

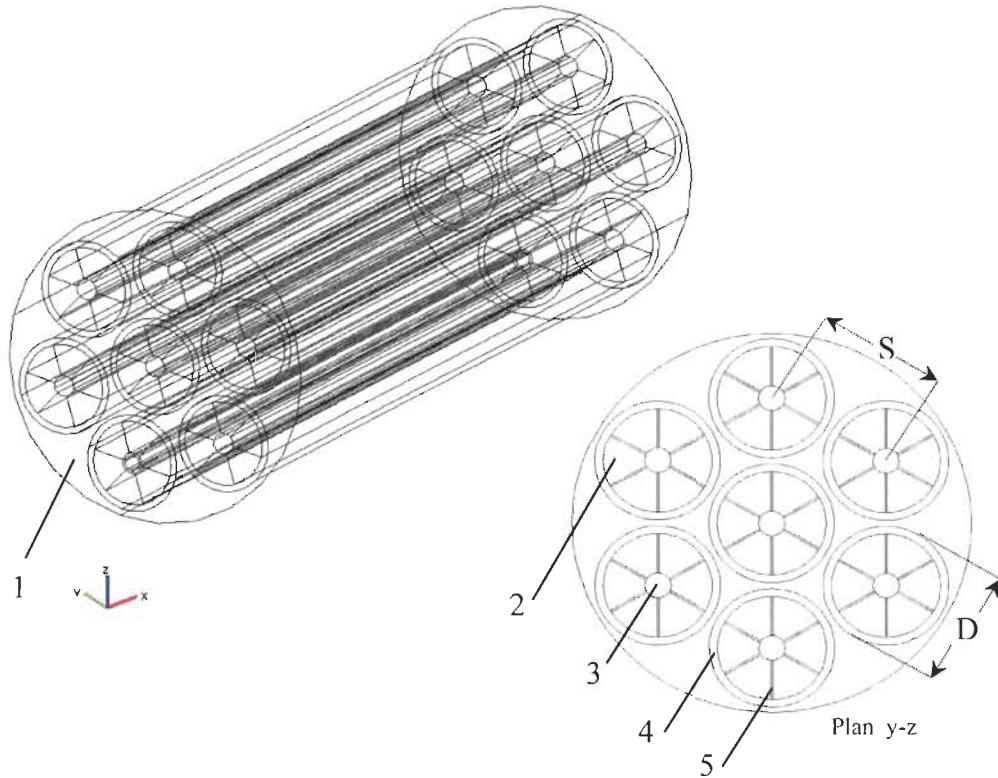
Dans cette étude, nous évaluons l'efficacité thermique d'un système de stockage multitubulaire équipé avec des ailettes longitudinales comme améliorateurs de la conductivité thermique du lit d'hydrure. L'objectif est de déterminer l'effet de leurs propriétés géométriques telles que leur nombre, leur épaisseur et leur inter connectivité avec les parois internes des tubes à hydrure sur le processus de chargement. Ceci nous permettra dans une prochaine étape, d'identifier la configuration la plus efficace, non seulement en termes de gestion de la chaleur de réaction, mais aussi de point de vue optimisation de la masse et du volume du réservoir.

### 5.3.2 Formulation du modèle

#### 5.3.2.1 Modèle géométrique

Le système de stockage est constitué de trois modules identiques permettant le stockage d'un kilogramme d'hydrogène. La figure 5.3.1 illustre la configuration d'un seul module contenant sept tubes à ailettes longitudinales, distribués uniformément selon un arrangement triangulaire à l'intérieur d'un réservoir cylindrique. Le matériau de stockage pour ce système est du  $\text{NaAlH}_4$  catalysé avec  $2\% \text{TiCl}_3 \times 1/3\text{AlCl}_3 + 0.5\% \text{FeCl}_3$  (matériau  $M_2$ ). Il est uniformément distribué dans six compartiments formés par la présence des ailettes longitudinales rayonnant à partir du tube d'injection d'hydrogène avec un angle  $\theta_{fin}$ . Ces ailettes sont en aluminium Al 6063-T83 et elles sont caractérisées par leur nombre  $n_{fins} = 2\pi / \theta_{fin}$ , leur épaisseur,  $\delta_{fin}$  et le jeu,  $\varsigma_{fin}$  entre leur pointe et la surface interne du tube à hydrure. Le choix de cette disposition des ailettes est avantageux du fait

qu'il est basé sur une construction bidimensionnelle permettant par la suite l'utilisation de techniques de fabrication à coûts faible tel que l'extrusion [21].



**Figure 5.3.1.** Configuration d'un module du réservoir multitubulaire: (1) fluide de refroidissement, (2) lit d'hydrure, (3) tube d'injection d'hydrogène, (4) élément tubulaire, (5) ailette longitudinale.

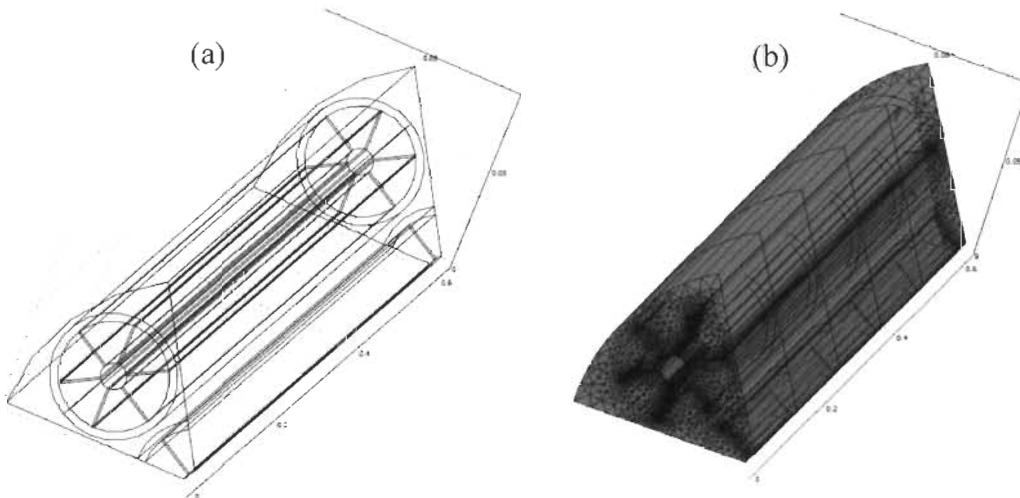
Lors du dimensionnement du réservoir multitubulaire, nous considérons que la longueur des tubes à hydrure ne varie pas, c'est plus tôt leur diamètre interne qui change. Il est recalculé à chaque fois pour tenir compte de la variation des propriétés géométriques des ailettes, de sorte à avoir la même quantité de matériau actif introduit dans les tubes. Les propriétés géométriques et physiques utilisées dans la modélisation de ce système de stockage sont présentées dans le tableau 5.3.1.

La coque cylindrique est équipée par une tuyère d'entrée pour l'admission du fluide d'échange de chaleur et d'une deuxième tuyère pour sa sortie, résultant en une configuration similaire à celle présentée dans [15]. Le fluide d'échange de chaleur circule longitudinalement dans l'espace entre la paroi de la coque cylindrique et les tubes à hydrure pour extraire la chaleur de réaction libérée lors du chargement d'hydrogène.

masse du matériau actif introduite dans chaque module du réservoir tubulaire, kg	≈ 6.00
Nombre d'éléments tubulaires par module	7
Longueur des tubes à hydrure, cm	60
Diamètre interne des tubes à hydrure sans ailettes, cm	5.16
Distance entre deux tubes à hydrure, cm	0.3
Épaisseur des tubes à hydrure, cm	0.4
Diamètre des tubes d'injection de $H_2$ , cm	1.27
Angle formé par deux ailettes consécutives, $\theta_{fin}$	$2\pi/3 - \pi/3 - \pi/6$
Nombre d'aillettes, $n_{fins}$	3 - 6 - 12
Épaisseur des ailettes, $\delta_{fin}$ , cm	0.1 - 0.2 - 0.3
Jeu $\zeta_{fin}$ entre la pointe de l'aillette et la paroi interne du tube à hydrure, cm	0.1 - 0.2 - 0.4 - 1
Densité des tubes à hydrure (Matériau 1.4571), kg/m <sup>3</sup>	8000
Densité du matériau des ailettes Al 6063-T83, kg/m <sup>3</sup>	2700
Densité des tubes d'injection de $H_2$ , kg/m <sup>3</sup>	2700
Porosité des tubes d'injection de $H_2$	0.70

**Tableau 5.3.1.** Propriétés géométriques et physiques utilisées dans la modélisation des éléments constituants les tubes à ailettes par module.

Notre étude est limitée à un seul module du système de stockage multitungulaire. En tenant compte des plans de symétrie, seul le 1/6 du module est modélisé comme le montre la figure 5.3.2.



**Figure 5.3.2.** (a) Domaine géométrique modélisé, (b) Domaine de calcul maillé. Pour le modèle bidimensionnel, la géométrie est la forme plane de cette coupe.

Initialement, le taux de stockage d'hydrogène est déterminé pour des éléments tubulaires non équipés avec des ailettes. Ceci permet en premier lieu d'identifier la température et la vitesse optimales du fluide de refroidissement pour une évacuation efficace de la chaleur par convection, et en second lieu, d'évaluer l'efficacité des tubes à ailettes en comparant les taux de chargement d'hydrogène résultant des deux configurations (sans et avec ailettes). Par la suite, les simulations sont effectuées pour déterminer l'effet des propriétés des ailettes telles que leur nombre, leur épaisseur et le jeu séparant leur pointe de la surface des tubes à hydrure sur la distribution de la température et la quantité d'hydrogène stocké. Finalement, l'effet de la pression de chargement sur l'évolution de la température du lit et la masse d'hydrogène stockée est discuté.

### 5.3.2.2 Conditions initiales

Initialement, toutes les composantes du module multitubulaire incluant le lit d'hydrure, les ailettes longitudinales, les parois des tubes à hydrure en acier inoxydable et le fluide de refroidissement sont à la même température. Le lit d'hydrure est constitué de NaH pur ayant une concentration de 13,333.33 mol/m<sup>3</sup> et une pression initiale de 0.1 MPa. Contrairement aux deux premières configurations où le chargement d'hydrogène a été effectué à basse pression, pour le matériau M<sub>2</sub>, une pression de 10 MPa est établie dans le lit d'hydrure au bout de 10 s selon cette expression

$$P_{\text{inj}} = P_f \times (1 - \exp(-0.456 \times t)) + P_0 \quad (5.3.1)$$

### 5.3.2.3 Conditions aux limites

- Conditions aux limites pour l'équation de masse d'hydrogène

☞ Au niveau des parois internes des tubes à hydrure et des frontières de symétrie, la condition de frontière suivante est appliquée

$$\left( C_{\text{nd}} \vec{v} \right) \cdot \vec{n} = 0 \quad (5.3.2.a)$$

☞ Au niveau des tubes d'injection d'hydrogène, une pression P<sub>inj</sub> est imposée

$$C_{\text{nd}} = \frac{P_{\text{inj}} T_{\text{ref}}}{P_{\text{ref}} T_{\text{wall}}} \quad (5.3.2.b)$$

▪ Conditions aux limites pour l'équation d'énergie du lit d'hydrure

☞ Au niveau des frontières de symétrie et de la coque cylindrique du module, nous avons

$$\vec{n} \cdot (k_{bed} \nabla T_{nd}) = 0 \quad (5.3.3)$$

▪ Les transferts de chaleur au niveau des parois des tubes à hydrure et au niveau des ailettes longitudinales sont décrits par l'équation d'énergie suivante

$$k_{metal} \nabla^2 T = \rho_{metal} C_{p,metal} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5.3.4)$$

Une condition de continuité est supposée entre les frontières suivantes : lit d'hydrure/aillettes et lit d'hydrure/parois internes du tube à hydrure.

☞ Au niveau du tube d'injection d'hydrogène, une condition adiabatique est en général appliquée. En réalité, il y a un échange de chaleur avec l'hydrogène s'écoulant dans le filtre poreux. Cet effet a été reporté par Pourpoint et al [22]. Comme nous avons vu dans la modélisation de la première configuration, Hardy et Anton ont tenu compte de cet effet en utilisant une condition de frontière convective [2]. Récemment, Ranong et al [23] ont proposé d'utiliser une condition de frontière de type Danckwerts pour tenir compte de cet échange de chaleur au niveau du tube d'injection d'hydrogène.

Pour la présente étude, nous avons appliqué une condition adiabatique au niveau du tube d'injection d'hydrogène. La condition d'échange de chaleur convectif a été utilisée quand nous nous sommes intéressés à déterminer l'effet du jeu pouvant exister entre la pointe de l'aillette et la paroi interne du tube à hydrure. Dans ce dernier cas, l'hydrogène est supposé s'écouler à température constante dans le filtre poreux et nous avons ainsi

$$\vec{n} \cdot (k_{bed} \nabla T_{nd}) = -h_{H_2} \left( \frac{T_{wall} - T_{H_2}}{T_{ref}} \right) \quad (5.3.5)$$

Le coefficient de transfert de chaleur convectif est calculé en se basant sur la corrélation de Dittus-Boelter [4]

$$h_{H_2} = Nu_{H_2} \frac{k_{H_2}}{D_{inj}} \quad (5.3.6)$$

$$Nu_{H_2} = 0.023 \left( \frac{\rho_{H_2} V_{inj} D_{inj}}{\mu_{H_2}} \right)^{0.8} Pr_{H_2}^{0.4}$$

$V_{\text{inj}}$  est la vitesse moyenne d'injection d'hydrogène. Son maximum est calculé en supposant que le flux de chaleur moyen requis pour extraire la chaleur dégagée au cours du processus de chargement est égal à celui échangé par convection au niveau des parois du tube d'injection d'hydrogène pour un temps de chargement de 180 s.

$$q = \frac{(m_{H_2} / M_{H_2}) \Delta H_{R,\text{tot}}}{n_{H_2,\text{inj}} A_{H_2} t_{\text{loading}}} = h_{H_2} (T_{\text{wall}} - T_{H_2}) \quad (5.3.7)$$

Dans ce cas,  $T_{\text{wall}}$  est choisie égale à la température de fusion de la phase tétra. Elle représente la température maximale du lit d'hydrure à ne pas dépasser afin d'éviter la dégradation de la capacité massique du matériau de stockage. La valeur de  $V_{\text{inj}}$  calculée est égale à 12.5 m/s. Cependant, il s'agit d'une valeur surestimée puisque l'échange de chaleur a lieu principalement au niveau de la paroi externe du tube à hydrure en contact avec le fluide de refroidissement. Ainsi, elle est réduite d'un facteur de 5 ( $V_{\text{inj}} = 2.5$  m/s) afin de déterminer la sensibilité du taux de stockage d'hydrogène à ce paramètre.

Les expressions de  $Cp_{H_2}$ ,  $\mu_{H_2}$  et  $k_{H_2}$  requises pour calculer  $h_{H_2}$  sont présentées dans la section 5.1.2.3 (Voir équations (5.1.8) – (5.1.10)) et sont évaluées à la température d'injection d'hydrogène.

- Le fluide de refroidissement est supposé s'écouler à vitesse axiale constante (direction  $x$ ). Cette hypothèse est valide sous condition d'un régime de turbulence pleinement développé. L'équation d'énergie est définie comme suit

$$\rho_{\text{cool}} C_{p\text{cool}} \frac{\partial T_{\text{cool}}}{\partial t} + \rho_{\text{cool}} C_{p\text{cool}} V_{\text{cool}} \frac{\partial T_{\text{cool}}}{\partial x} = \nabla \cdot (k_{\text{cool}} \nabla T_{\text{cool}}) \quad (5.3.8)$$

Une condition de frontière convective est appliquée entre le fluide de refroidissement et les parois externes des tubes à hydrure. Pour un écoulement turbulent pleinement développé et parallèle à un faisceau de tubes placés selon un arrangement triangulaire, les coefficients de frottement et de transfert de chaleur convectif sont évalués à partir des corrélations pour un tube circulaire ( $Nu_{\text{cir}}$ ,  $C_{f\text{ cir}}$ ) et un facteur de correction reliant ( $Nu/Nu_{\text{cir}} \approx C_f/C_{f\text{ cir}}$ ) au rapport  $S/D$  [4].  $S$  est la distance entre deux tubes à hydrure et  $D$  est le diamètre du tube, comme illustré dans la figure 5.3.1. La longueur caractéristique du faisceau de tubes est son diamètre hydraulique,  $D_h$ .  $Nu_{\text{cir}}$  and  $C_{f\text{ cir}}$  sont respectivement le nombre de Nusselt et le coefficient de frottement pour un écoulement

turbulent pleinement développé à l'intérieur d'un tube circulaire ayant un diamètre égal au diamètre hydraulique du faisceau de tubes.

Le coefficient de frottement est donné par

$$f_{cir} = [1.581 \ln(\text{Re}) - 3.28]^{-2} \quad (5.3.9)$$

Le nombre de Nusselt est égal à

$$\begin{aligned} Nu_{cir} &= \frac{(f/2)\text{Re}\text{Pr}}{k_1 + k_2(\text{Pr}^{2/3} - 1.0)\sqrt{f/2}} \\ \text{Re} &= \frac{\rho_{cool}V_{cool}D_h}{\mu_{cool}}, \quad 10^4 < \text{Re} < 10^7 \\ \text{Pr} &= \frac{\mu_{cool}C_{pcool}}{k_{cool}}, \quad 0.5 < \text{Pr} < 2000 \end{aligned} \quad (5.3.10)$$

où  $k_1 = 1 + 13.6f$  et  $k_2 = 11.7 + 1.8/\text{Pr}^{0.33}$ .

Dans notre cas, le diamètre hydraulique est

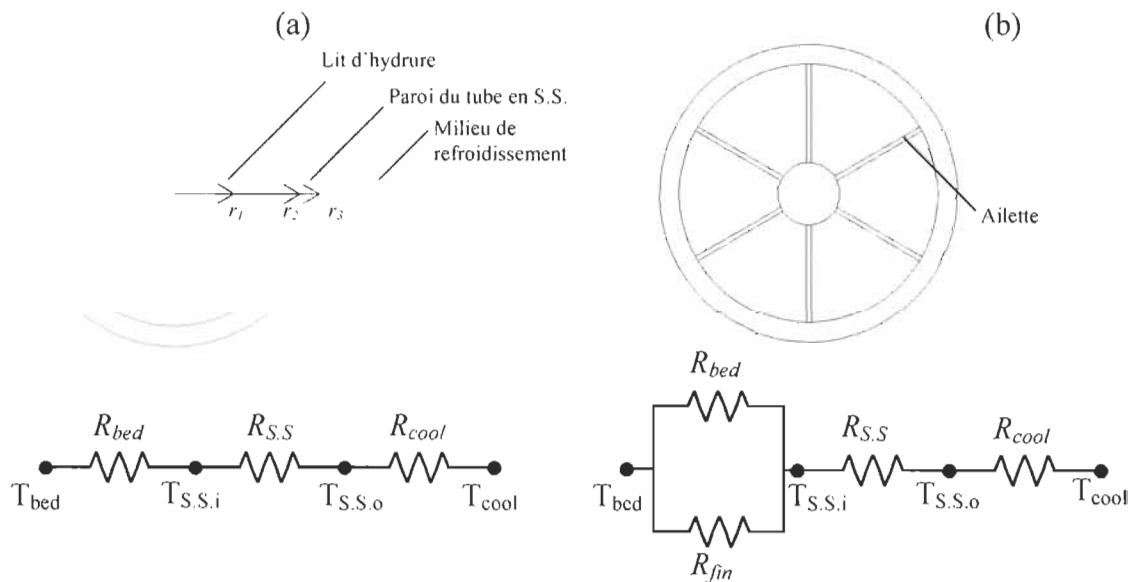
$$D_h = \frac{D_{shell}^2 - 7D_{H.T.Out}^2}{D_{shell} + 7D_{H.T.Out}} \quad (5.3.11)$$

Le diamètre externe des tubes à hydrure  $D_{H.T.Out}$ , la distance  $S$  entre deux tubes à hydrure et le diamètre du réservoir  $D_{shell}$  dépendent des propriétés géométriques des ailettes. Par conséquent, le rapport ( $Nu/Nu_{cir} \approx C_f/C_{f,cir}$ ) est calculé à chaque fois pour tenir compte de la variation de ces paramètres.

### 5.3.3 Analyse du réseau de transfert de chaleur

Avant de passer aux simulations, il est intéressant d'évaluer l'efficacité thermique d'un seul tube à hydrure avec l'analyse du réseau des résistances thermiques qui le constituent. Ceci nous donne une idée sur les résultats qui découleront de l'étude numérique. Le tube à hydrure, comme présenté dans le tableau 5.3.1, a une paroi en acier inoxydable d'une épaisseur de 0.4 cm, une longueur de 60 cm et un diamètre interne de 5.16 cm en absence des ailettes. L'espace entre le tube d'injection d'hydrogène et la paroi interne du tube à hydrure est rempli en poudre d'alanate de sodium. En raison du large rapport entre la longueur et le diamètre de ce tube, la méthode du réseau des résistances thermiques peut être utilisée pour analyser le transfert de chaleur du milieu actif vers le fluide de refroidissement dans la direction radiale.

L'expérience requise dans la modélisation des transferts de chaleur et de masse au sein du lit d'hydrure a montré que le processus de chargement d'hydrogène est plus rapide dans les régions près du milieu de refroidissement, ce qui entraîne leur saturation plus rapidement que le reste du lit. Ce comportement est décrit comme un front de réaction qui se propage de l'extérieur vers l'intérieur de ce lit d'hydrure, jouant ainsi le rôle d'une barrière entre les zones saturée et non saturée. Par conséquent, la résistance thermique du lit d'hydrure va augmenter avec la propagation de ce front de réaction. Dans le cas de cette analyse, nous supposons que les deux tiers du matériau actif sont saturés en hydrogène. Les sections transversales des tubes à hydrure avec et sans ailettes et leurs réseaux de résistances thermiques sont présentés dans la figure 5.3.3. (a) et (b).



**Figure 5.3.3.** Section transversale d'un tube à hydrure et schéma du réseau des résistances thermiques qui lui correspond: (a) Cas sans ailettes et (b) Cas avec ailettes.

Dans le cas d'un tube à hydrure sans ailettes, les résistances thermiques de conduction dans les directions radiales du lit d'hydrure et de la paroi du tube en acier inoxydable et la résistance thermique au niveau de la surface externe où il y a un échange convectif sont exprimées par

$$R_{bed} = \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi k_{bed} L} \quad (5.3.12)$$

$$R_{SS} = \frac{\ln(r_3/r_2)}{2\pi k_{SS} L} \quad (5.3.13)$$

$$R_{cool} = \frac{I}{h_{cool} 2\pi r_3 L} \quad (5.3.14)$$

Dans le cas d'un tube à hydrure équipé avec des ailettes, l'utilisation du réseau des résistances thermiques est plus compliqué, puisque le transfert de chaleur est bidimensionnel (dans les directions radiale et angulaire). Pour cette analyse, nous considérons seulement la résistance thermique conductrice dans le sens radial du lit d'hydrure et des ailettes. D'autre part, la résistance thermique des ailettes longitudinales est donnée par celle d'un mur plan alors que la résistance thermique du lit d'hydrure dérive de celle d'un cylindre. Pour simplifier le problème à un transfert de chaleur par conduction à travers un ensemble de murs composites, une expression de la résistance thermique du lit d'hydrure similaire à celle d'un mur plan est formulée en se basant sur la définition des moyennes logarithmiques comme il est expliqué dans l'annexe C (voir équation C.12). Comme résultat, les expressions des résistances thermiques du lit d'hydrure et des ailettes sont

$$R_{bed} = \frac{I}{n_{hydrider cell} \times k_{bed} S_{ml}} \times \frac{e_{bed}}{k_{bed} S_{ml}} \quad (5.3.15)$$

$$R_{fin} = \frac{I}{n_{fin} \times k_{fin} \cdot (\delta_{fin} L)} \times \frac{e_{bed}}{k_{fin} \cdot (\delta_{fin} L)} \quad (5.3.16)$$

où  $n_{hydrider cell} = n_{fin}$ ,  $e_{bed} = (r_2 - r_1)$ ,  $S_{ml} = l_{ml} \times L$  avec  $l_{ml} = \frac{(r_2 - r_1) \times \theta_{fin}}{\ln((r_2 \theta_{fin} - \delta_{fin}) / (r_1 \theta_{fin} - \delta_{fin}))}$  (Voir

équation (C.7) dans l'annexe C).

La résistance thermique équivalente  $R_{bed,fin}$  est donnée par

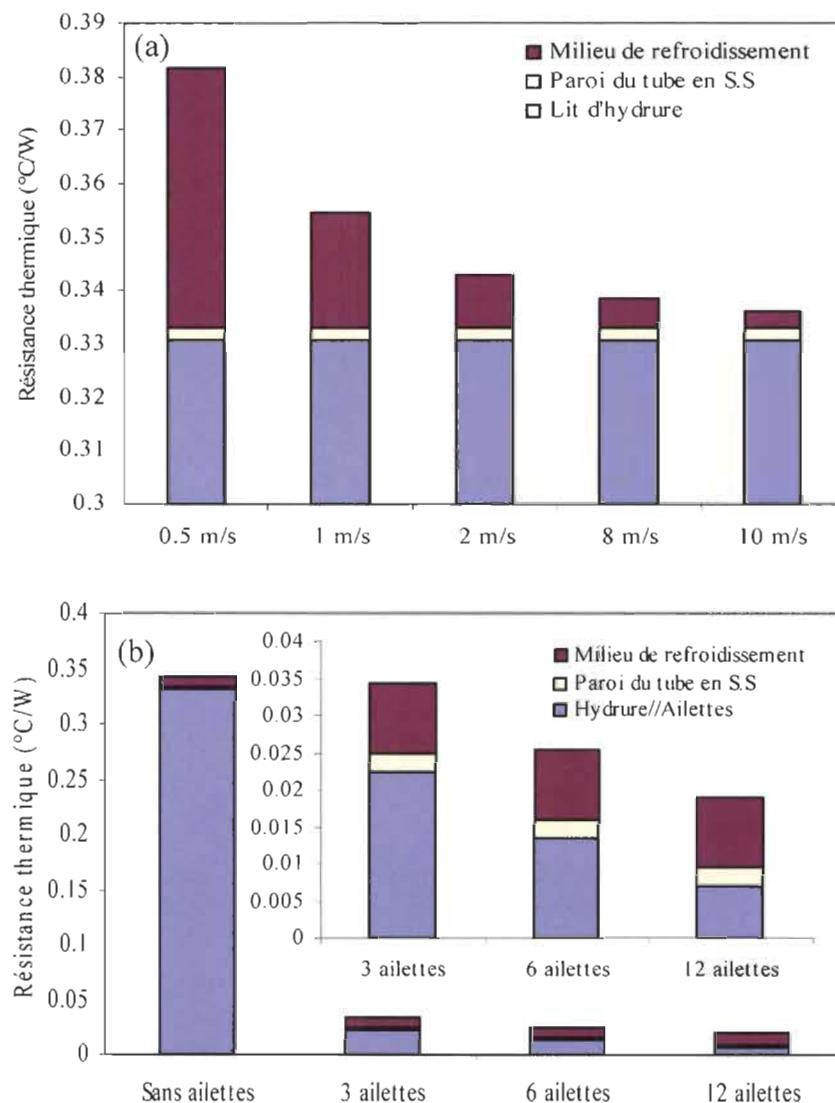
$$R_{bed,fin} = \frac{R_{bed} \times R_{fin}}{R_{fin} + R_{bed}} \quad (5.3.17)$$

Les expressions des résistances thermiques de la paroi du tube en acier inoxydable et au niveau de la surface d'échange de chaleur sont semblables au cas sans ailettes.

Les valeurs des résistances thermiques correspondant au cas d'un tube à hydrure non équipé avec des ailettes sont présentées dans la figure 5.3.4. (a), où la vitesse du fluide de refroidissement varie de 0.5 m/s à 8 m/s. À partir de ces résultats, il est clair que la résistance thermique la plus importante est celle du lit d'hydrure,  $R_{bed}$ , suivie par celle du milieu de refroidissement,  $R_{cool}$ . En augmentant la vitesse du fluide de refroidissement,

$R_{cool}$  diminue et sa valeur devient comparable à la résistance thermique de la paroi du tube,  $R_{SS}$ , pour une vitesse du fluide de refroidissement de 8 m/s.

Dans le cas d'un tube à hydrure équipé avec des ailettes, une vitesse du fluide de refroidissement de 2 m/s est sélectionnée pour calculer  $R_{cool}$  et le nombre des ailettes est varié de 3 à 12, résultant en différentes valeurs de la résistance thermique équivalente,  $R_{bed,fin}$ , comme illustré dans la figure 5.3.4. (b). En équipant le tube à hydrure avec 3 ailettes, la résistance thermique  $R_{bed,fin}$  est environ quatorze fois plus faible que celle de  $R_{bed}$  calculée dans le cas sans ailettes. Elle diminue d'avantage en augmentant le nombre des ailettes et sa valeur devient comparable à celle de  $R_{cool}$  pour  $n_{fin} = 12$ .

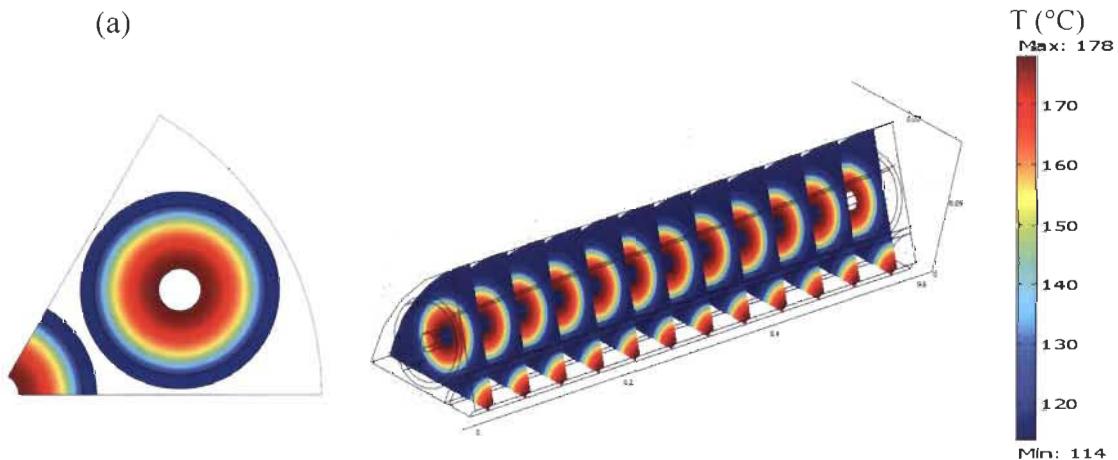


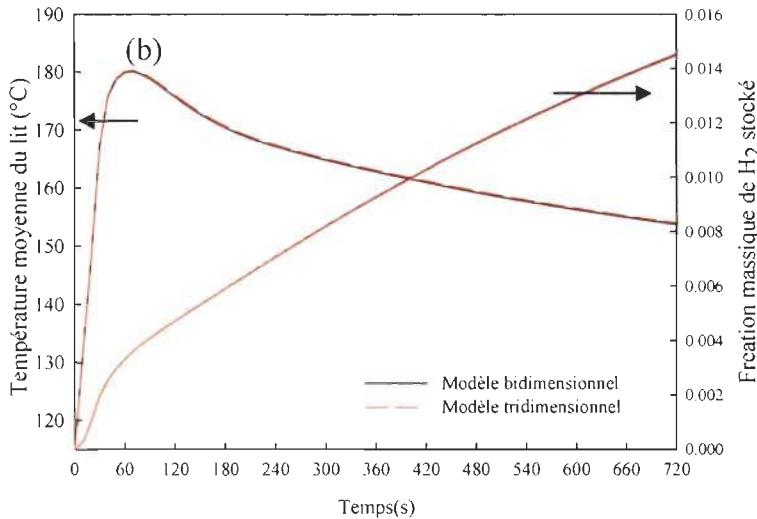
**Figure 5.3.4.** Résultats de l'analyse des réseaux des résistances thermiques pour (a) différentes valeurs de la vitesse du fluide de refroidissement et (b) différents nombres des ailettes.

Ces résultats indiquent que les ailettes longitudinales ont un grand potentiel pour améliorer l'efficacité thermique du système de stockage. Cependant, l'effet de la vitesse du fluide de refroidissement ne peut pas être négligé. À ce stade, une modélisation du transfert de chaleur au sein du lit d'hydrure s'avère nécessaire pour identifier la configuration optimale du système de stockage et les conditions opérationnelles nécessaires pour aboutir à des taux de stockage d'hydrogène élevés.

#### 5.3.4 Résultats et discussion

Avant de passer à l'optimisation du transfert de chaleur au sein du lit d'hydrure, le modèle mathématique dans ses formes bi et tridimensionnelles est résolu afin d'évaluer si la variation de la température du fluide de refroidissement tout le long de son axe de circulation affecte le taux de stockage d'hydrogène ou non. Pour le modèle bidimensionnel,  $T_{cool}$  est considérée constante alors que sa variation est déterminée par la résolution de l'équation d'énergie du fluide (Équation (5.3.8)) dans le cas du modèle tridimensionnel. La distribution de la température et les évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké, issues de ces deux simulations sont comparées dans la figure 5.3.5. (a) et (b). Il est clair à partir de cette comparaison que la variation de  $T_{cool}$  n'a pas un effet significatif sur la variation de ces variables. D'autre part, le temps de résolution du modèle mathématique passe de 43 s dans le cas bidimensionnel à 13,364 s dans le cas tridimensionnel. Ainsi, le modèle bidimensionnel est sélectionné pour évaluer la performance du système de stockage lors de la présence des ailettes, ce qui va nous épargner de longs temps de calcul.



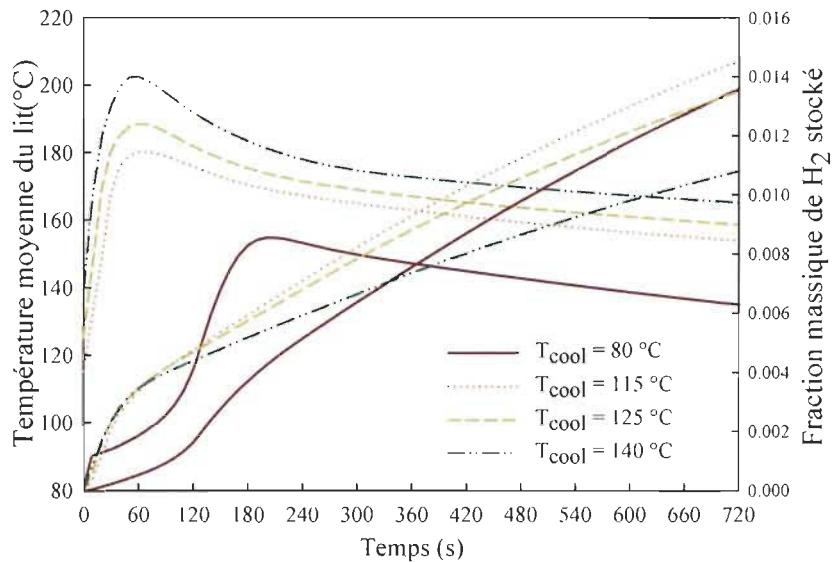


**Figure 5.3.5.** Comparaison entre (a) la distribution de la température à  $t = 720$  s et (b) les évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké issues des modèles bi et tridimensionnels.

La température et la vitesse optimales du fluide de refroidissement sont tout d'abord déterminées dans le cas d'un système de stockage sans ailettes. Ces deux paramètres sont interdépendants et leurs valeurs optimales peuvent varier avec l'ajout des ailettes et la variation de leurs propriétés géométriques. Cependant, l'évaluation de cette interdépendance ne fait pas l'objet de la présente étude.

#### 5.3.4.1 Effet de la température du fluide de refroidissement

Dans le quatrième chapitre, le modèle de cinétique du matériau  $M_2$  a été résolu pour une pression de chargement d'hydrogène de 10 MPa, prouvant ainsi qu'une température de cinétique de 140 °C résulte en un taux de stockage d'hydrogène maximal. Pour un système de stockage réel, le processus de chargement est exothermique et il est raisonnable d'opérer à des températures inférieures à 140 °C. L'évolution temporelle de la fraction massique d'hydrogène stocké issue du modèle bidimensionnel est présentée dans la figure 5.3.6 pour différentes valeurs de  $T_{cool}$ . Comme prévu, opérer à 140 °C résulte en un chauffage excessif du lit d'hydrure et sa température dépasse la valeur optimale de la température de cinétique, ce qui se traduit par une diminution de la quantité d'hydrogène stocké par comparaison aux cas où  $T_{cool}$  est égale à 125 °C et 115 °C. Si la température du fluide de refroidissement est réduite à 80 °C, ceci n'est pas bénéfique non plus pour le taux de stockage d'hydrogène. Par conséquent,  $T_{cool} = 115$  °C est sélectionnée pour les simulations suivantes.



**Figure 5.3.6.** Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la température du fluide de refroidissement,  $T_{cool}$ .

#### 5.3.4.2 Effet de la vitesse du fluide de refroidissement

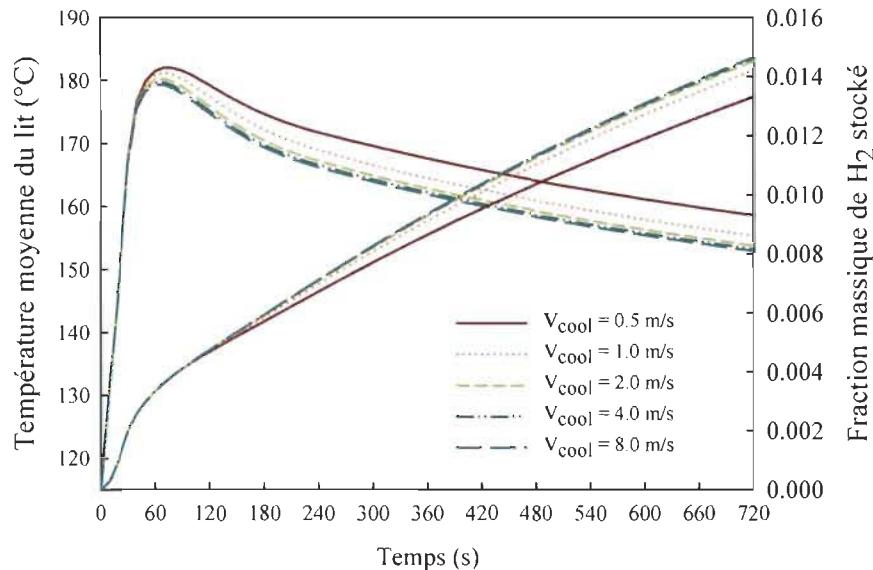
L'influence de la vitesse du fluide de refroidissement sur le processus de chargement d'hydrogène est évaluée en variant ce paramètre. Les coefficients de transfert de chaleur convectif au niveau de la paroi externe du tube à hydrure sont estimés par les corrélations citées dans la section 5.3.2.3 (Équations (5.3.9) – (5.3.11)). Leurs valeurs en fonction de  $V_{cool}$  sont indiquées dans le tableau 5.3.2.

Vitesse du fluide de refroidissement $V_{cool}$ (m/s)	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
Coefficient de transfert de chaleur convectif, $h_{cool}$ (W/m <sup>2</sup> .°C)	185.6	418	938.6	1702.3	3110.5

**Tableau 5.3.2.** Vitesses du fluide de refroidissement et coefficient d'échange de chaleur correspondants

La figure 5.3.7 présente l'effet de la vitesse de refroidissement sur la température moyenne du lit d'hydrure et la fraction massique d'hydrogène stocké. Une augmentation de la vitesse du fluide de refroidissement résulte en une diminution de la température moyenne du lit d'hydrure. Ceci permet une meilleure utilisation du milieu de stockage. En effet, une augmentation de la vitesse de 0.5 m/s à 2 m/s se traduit par une augmentation de la fraction massique d'hydrogène de 8.27 % à  $t = 720$  s. En augmentant la vitesse jusqu'à 8 m/s, la diminution de la température moyenne du lit d'hydrure est insignifiante et la fraction massique d'hydrogène n'est pas sensible à cette variation. Ceci

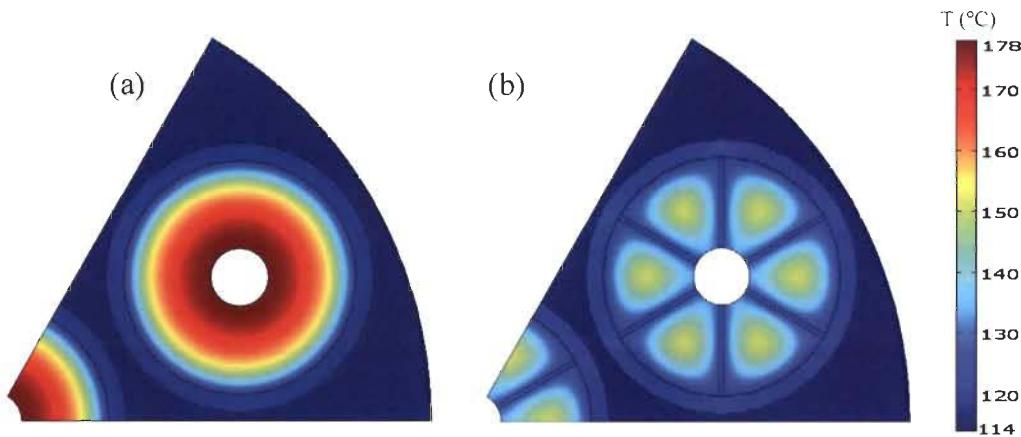
indique que le transfert de chaleur est limité par la conduction de chaleur à travers le lit d'hydrure. Par conséquent, une valeur de la vitesse de 2 m/s est sélectionnée comme valeur optimale pour tenir compte de l'échange de chaleur convectif à l'interface « tube à hydrure/fluide de refroidissement » dans les prochaines simulations.



**Figure 5.3.7.** Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la vitesse du fluide de refroidissement,  $V_{cool}$ .

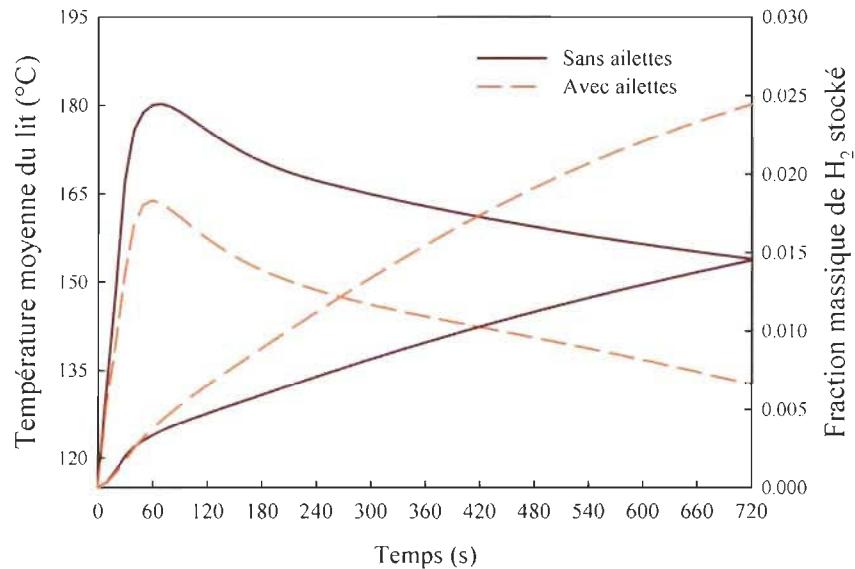
#### 5.3.4.3 Comparaison des deux configurations : sans et avec ailettes

Afin d'évaluer l'avantage d'équiper le réservoir multitubulaire avec des ailettes, deux configurations sont comparées, sans et avec ailettes. Dans le dernier cas, chaque tube à hydrure contient six ailettes ayant une épaisseur  $\delta_{fin}$  de 0.1 cm et un jeu  $\zeta_{fin}$  de 0 cm. La distribution spatiale de la température du lit d'hydrure correspondant à ces deux configurations à  $t = 720$  s est illustrée à la figure 5.3.8. Comme l'échange de chaleur se fait principalement au niveau de la surface externe des éléments tubulaires, la température dans cette région est la plus basse. En absence des ailettes, la région la plus chaude du lit est localisée autour des filtres d'injection d'hydrogène. Pour la deuxième configuration, la chaleur piégée à l'intérieur des tubes à hydrure est conduite par l'intermédiaire des ailettes jusqu'à leurs parois externes. Comme résultat, la température du lit d'hydrure n'excède pas 152 °C alors qu'elle a atteint 178 °C dans le cas sans ailettes.



**Figure 5.3.8.** Distribution de la température du lit d'hydrure à  $t = 720$  s pour deux configurations (a) sans et (b) avec ailettes.

Pour mieux comprendre la contribution des ailettes au processus de chargement d'hydrogène, les variations temporelles de la température moyenne du lit et de la fraction massique d'hydrogène sont présentées dans la figure 5.3.9.



**Figure 5.3.9.** Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour les deux configurations sans et avec ailettes.

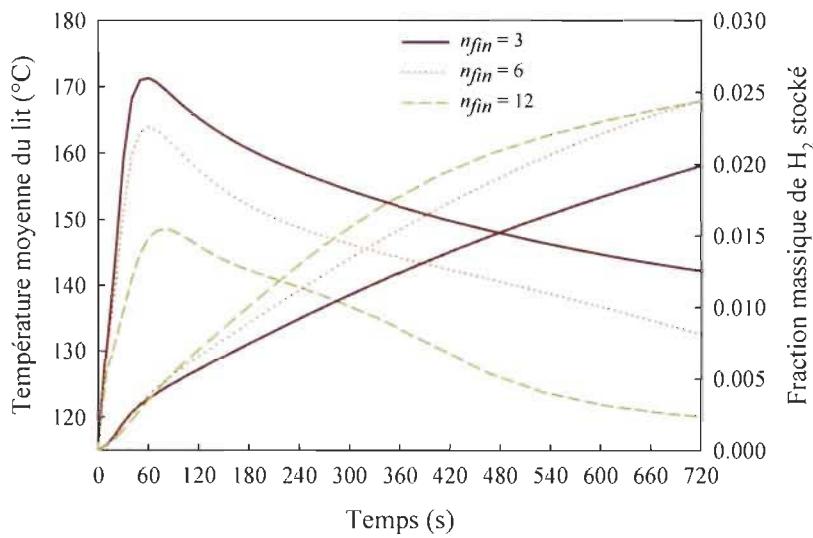
La température moyenne du lit d'hydrure augmente drastiquement au début du processus de chargement, pour atteindre un maximum de 180 °C et 164 °C, respectivement pour les cas sans et avec ailettes à  $t = 60$  s. Par la suite, elle commence à décroître vers la température du fluide de refroidissement. Cette variation de température a un effet décisif sur la quantité d'hydrogène stocké. En effet, pendant les premières 60 s,

l'évolution temporelle de la température moyenne est comparable pour les cas sans et avec ailettes, ainsi, les fractions massiques d'hydrogène stocké coïncident. Pour un temps de chargement au-dessus de 60 s, l'écart entre eux devient de plus en plus important en raison du réchauffement excessif de la température du lit d'hydrure en absence des ailettes, ce qui décélère la cinétique de réaction. Ceci met en valeur le rôle des ailettes pour assurer une utilisation efficace du milieu de stockage. La comparaison des fractions massiques résultant des deux configurations (sans et avec ailettes), montre qu'une amélioration de 41% est obtenue dans le cas d'un système avec ailettes. De plus, ces résultats prouvent l'importance du transfert de chaleur par conduction (présence des ailettes) comparé à celui par convection (vitesse du fluide de refroidissement) où l'amélioration de la fraction massique d'hydrogène stocké n'a pas dépassé 8.27% comme nous avons vu dans la section précédente. Ces résultats sont conformes avec ceux obtenus par l'analyse du réseau des résistances thermiques.

#### 5.3.4.4 *Effet des propriétés géométriques des ailettes*

##### 5.3.4.4.1 *Effet du nombre des ailettes*

Le nombre des ailettes,  $n_{fin}$ , est varié de 3, 6 et 12 pour une épaisseur  $\delta_{fin}$  de 0.1 cm et un jeu  $\zeta_{fin}$  de 0 cm. Les évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique de l'hydrogène stocké sont présentées à la figure 5.3.10.

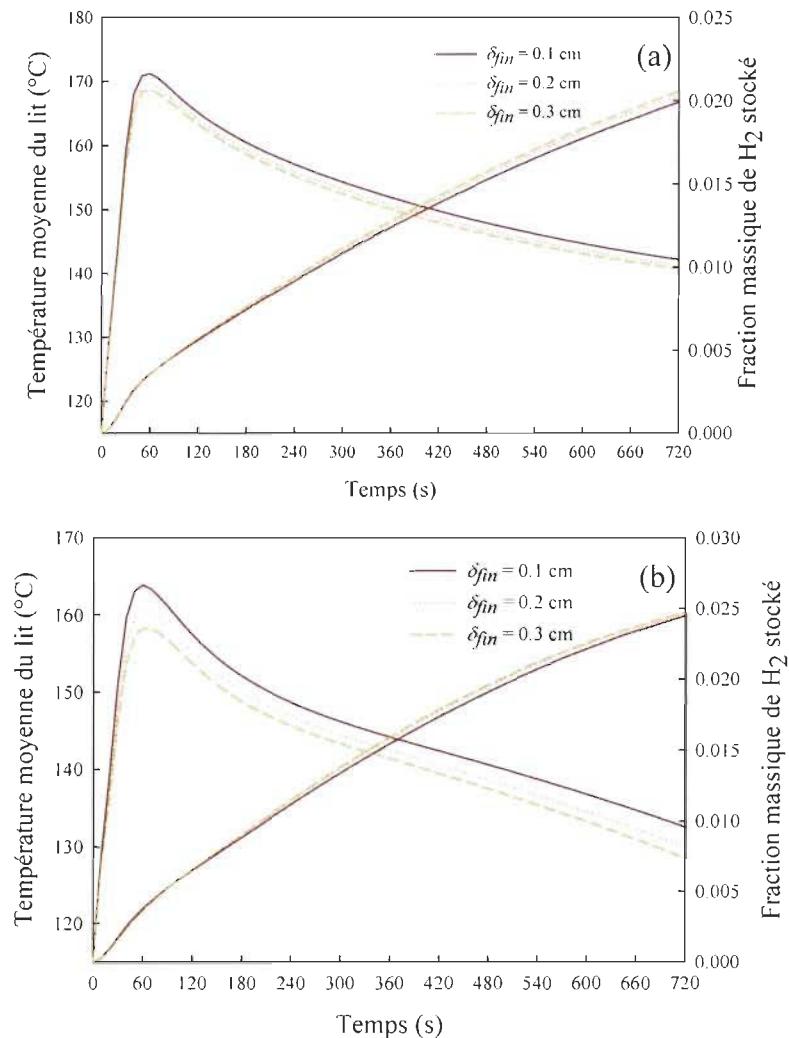


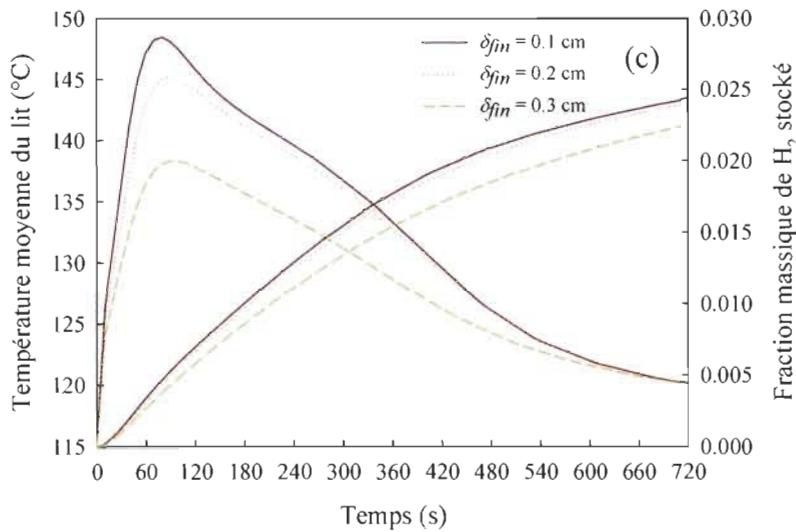
**Figure 5.3.10.** Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différents nombres des ailettes.

La température maximale diminue avec l'augmentation de nombre des ailettes. Elle passe de 171 °C à 164 °C et 148.5 °C pour  $n_{fin}$  égal à 3, 6 et 12, respectivement. Ceci se traduit par une augmentation de la fraction massique de l'hydrogène stocké. Par contre, pour  $n_{fin} = 12$  et  $t = 720$  s, la fraction massique décroît et devient égale à celle obtenue pour  $n_{fin} = 6$ . Ceci peut être expliqué par la diminution de la température du lit d'hydrure au-dessous de la température de cinétique optimale, résultant en une décélération du taux de réaction.

#### 5.3.4.4.2 Effet de l'épaisseur des ailettes

La figure 5.3.11 montre l'influence de l'épaisseur des ailettes,  $\delta_{fin}$  sur le processus de chargement d'hydrogène pour différents nombres des ailettes  $n_{fin}$  et  $\zeta_{fin} = 0$  cm.





**Figure 5.3.11.** Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d’hydrure et de la fraction massique d’hydrogène stocké pour différentes épaisseurs des ailettes, (a) cas où  $n_{fin} = 3$ , (b) cas où  $n_{fin} = 6$  et (c) cas où  $n_{fin} = 12$ .

Il est clair que la variation de ce paramètre de 0.1 cm à 0.2 cm et 0.3 cm résulte en une légère diminution de la température moyenne du lit d’hydrure et par la suite une faible amélioration de la fraction massique de l’hydrogène stocké. Au contraire même, dans le cas où  $n_{fin} = 12$  et  $\delta_{fin} = 0.3$  cm, nous observons une diminution de la fraction massique d’hydrogène. L’évaluation des conditions optimales du processus de chargement de l’hydrure de sodium à partir du modèle de cinétique nous a montré qu’une température de 140 °C résulte en un taux de stockage d’hydrogène maximal. Dans notre cas (Figure 5.3.11. (c)), la température moyenne du lit d’hydrure demeure en dessous de cette valeur, ce qui a comme conséquence la décélération de la cinétique de réaction et la diminution de la fraction massique d’hydrogène.

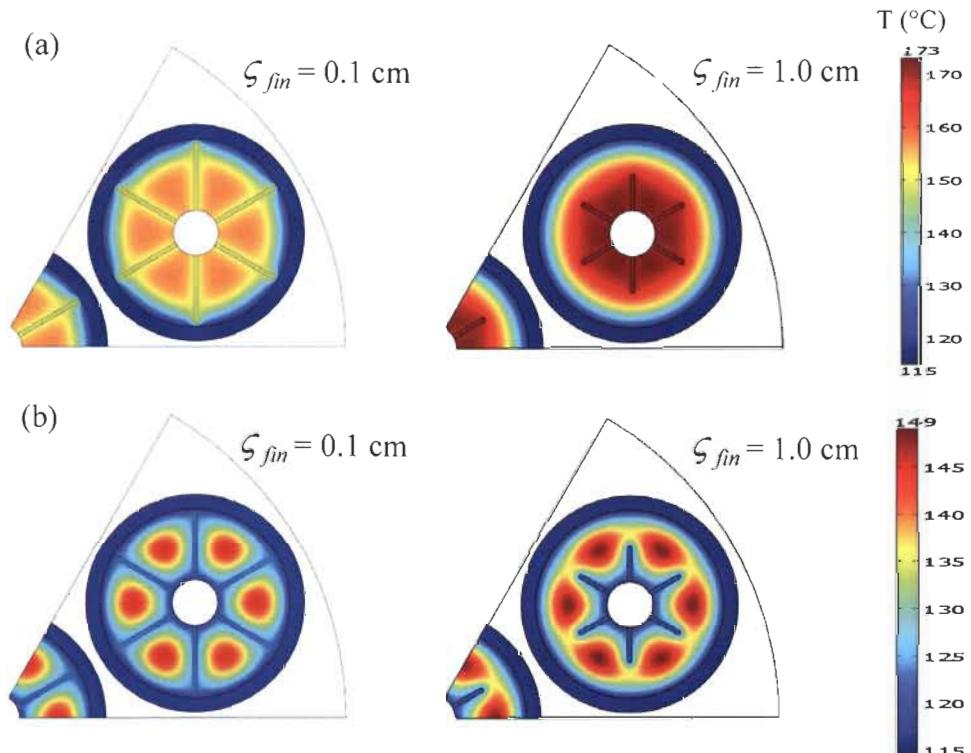
#### 5.3.4.4.3 Effet du jeu entre la pointe d’une ailette et la paroi du tube à hydrure

Au cours de la fabrication des éléments tubulaires, il est difficile d’avoir une interconnectivité parfaite entre la surface interne de la paroi du tube à hydrure faite en acier inoxydable et les ailettes. Si elles sont simplement insérées dans les tubes, il y aura un vide entre leurs pointes et la surface interne de la paroi des tubes ce qui peut résulter en une diminution de leur performance à dissiper la chaleur de réaction. Ainsi, l’effet de ce jeu sur le processus de chargement d’hydrogène est examiné pour  $n_{fin} = 6$  et  $\delta_{fin} = 0.1$  cm.

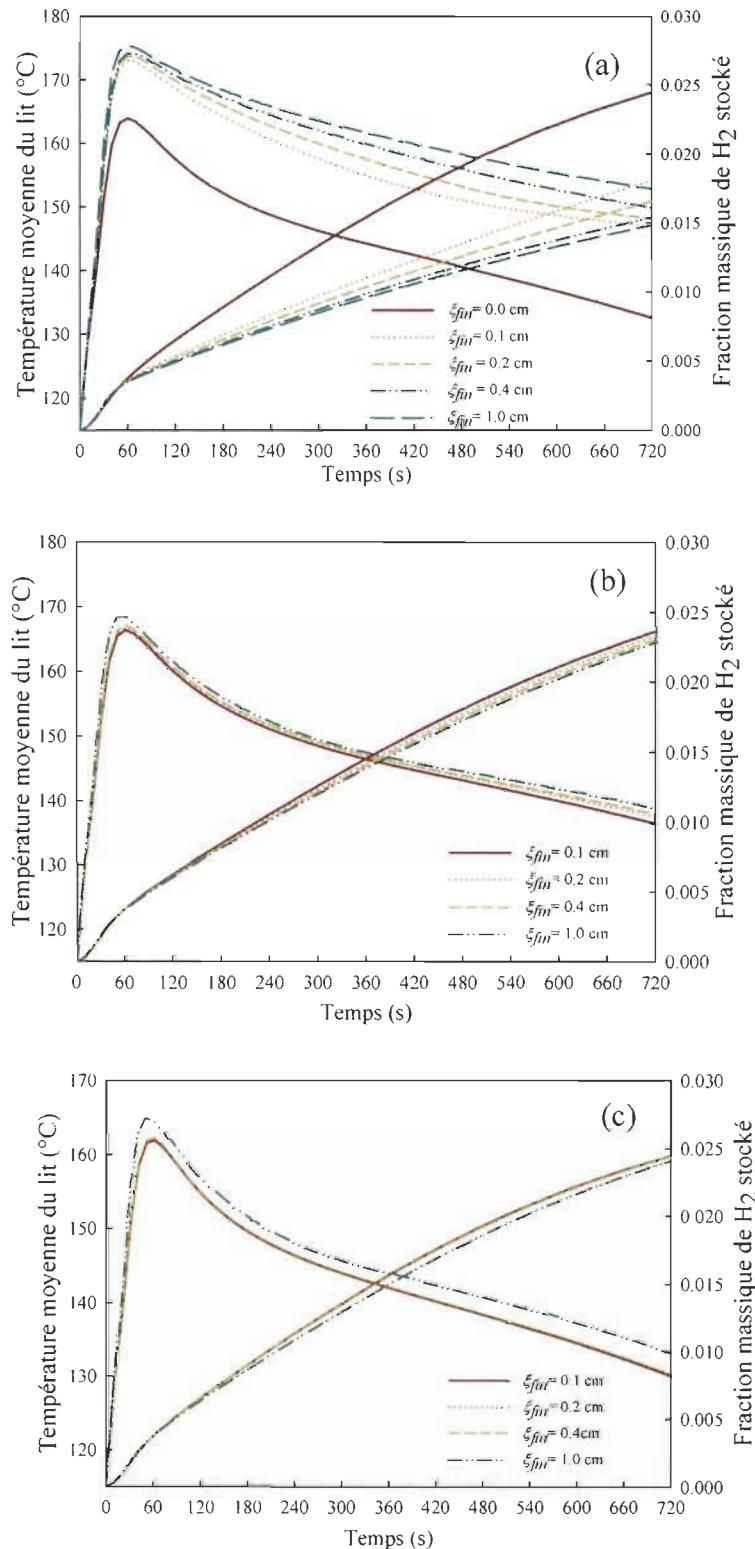
Durant la réaction exothermique, une partie de la chaleur dégagée est transférée aux deux

côtés de l'ailette et conduite à sa pointe externe. Par la suite, la chaleur est acheminée de cette pointe à la surface refroidissante à travers le jeu existant. Il est clair à partir de la figure 5.3.12. (a) que l'augmentation de l'épaisseur de ce jeu résulte en une augmentation de la résistance au transfert de chaleur. La figure 5.3.13. (a) prouve que la performance des ailettes est très sensible à la variation de ce paramètre. Pour  $\zeta_{fin} = 0.1$  cm, la fraction massique de l'hydrogène stocké à  $t = 720$  s est égale à  $1.81 \times 10^{-2}$  alors que pour un contact parfait, elle est de  $2.45 \times 10^{-2}$ . Elle diminuera d'avantage avec l'augmentation de la valeur de  $\zeta_{fin}$ .

Afin d'améliorer la performance des ailettes, Mitsutake et al [24] ont suggéré l'utilisation des ailettes longitudinales avec des dissipateurs thermiques en forme de T de 0.5 cm de large pour  $\zeta_{fin} = 0.1$  cm et 0.2 cm. Leurs résultats ont prouvé qu'il est possible d'aboutir à des temps de stockage similaires à ceux obtenus dans le cas d'un contact parfait.



**Figure 5.3.12.** Distribution de la température du lit d'hydrure à  $t = 720$  s pour différents jeux entre les pointes des ailettes et la surface des tubes à hydrure  $\zeta_{fin}$  (a) condition de frontière adiabatique et (b) en considérant un échange de chaleur convectif au niveau de la paroi des tubes d'injection d'hydrogène.



**Figure 5.3.13.** Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs du jeu  $\xi_{fin}$  (a) sans et (b) avec considération de l'échange convectif au niveau de la paroi des tubes d'injection d'hydrogène (b)  $V_{inj} = 2.5 \text{ m/s}$  et (c)  $V_{inj} = 12.5 \text{ m/s}$ , Cas où  $n_{fin} = 6$ .

Les résultats présentés dans les figures 5.3.12. (a) et 5.3.13. (a) sont obtenus en appliquant une condition adiabatique au niveau de la surface du tube d'injection à hydrogène. Pour tenir compte de l'effet d'échange de chaleur entre la paroi du filtre poreux et l'hydrogène s'écoulant dans le tube, les mêmes simulations sont reprises en appliquant une condition d'échange de chaleur convectif comme expliqué dans la section 5.3.2.3. La figure 5.3.12. (b) présente la distribution de la température du lit d'hydrure pour  $\zeta_{fin} = 0.1$  cm et 1 cm à  $t = 720$  s et pour  $V_{inj} = 12.5$  m/s. Dans ce cas, l'échange de chaleur à travers les tubes d'injection d'hydrogène compense la diminution de la performance des ailettes à acheminer la chaleur vers le milieu de refroidissement à cause de la présence du jeu. Ceci se traduit par la diminution du maximum de la température atteint à 149 °C, comparée au cas avec condition adiabatique et la formation de six régions chaudes entre les ailettes dont la surface rétrécit avec la diminution de la largeur du jeu.

Les évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs du jeu  $\zeta_{fin}$  et différentes conditions de frontière sont comparées comme le montre la figure 5.3.13. (a) – (c). À partir de ces résultats, nous pouvons conclure que

- Le taux de chargement d'hydrogène est très sensible à la valeur du jeu  $\zeta_{fin}$  si l'effet du refroidissement de la paroi du filtre poreux par l'écoulement de l'hydrogène est ignoré (figure 5.3.13. (a))
- Les taux de chargement d'hydrogène déterminés à partir des modèles où une condition de frontière convective est appliquée sont plus élevés que ceux présentés dans la figure 5.3.13. (a) et ceci pour différentes valeurs de la vitesse d'injection d'hydrogène,  $V_{inj}$ , comme présenté dans les figures 5.3.13. (b) et (c). Dans ces deux derniers cas, l'augmentation de la valeur du jeu entre les pointes des ailettes et les surfaces internes des tubes d'injection d'hydrogène a un effet marginal sur la quantité d'hydrogène stocké.
- Le taux de stockage d'hydrogène est sensible à la valeur du coefficient de transfert de chaleur convectif,  $h_{H_2}$  et par la suite à la valeur de la vitesse d'injection

d'hydrogène,  $V_{\text{inj}}$ . La fraction massique d'hydrogène stocké est égale à 0.023 et 0.0245 respectivement pour  $V_{\text{inj}} = 2.5$  m/s et 12.5 m/s à  $t = 720$  s, comme illustré dans la figure. 5.3.13. (b) et (c).

Ces résultats prouvent qu'une attention spéciale doit être portée aux choix de la condition de frontière appliquée au niveau du tube d'injection d'hydrogène puisqu'elle a un effet important sur le taux de stockage d'hydrogène calculé.

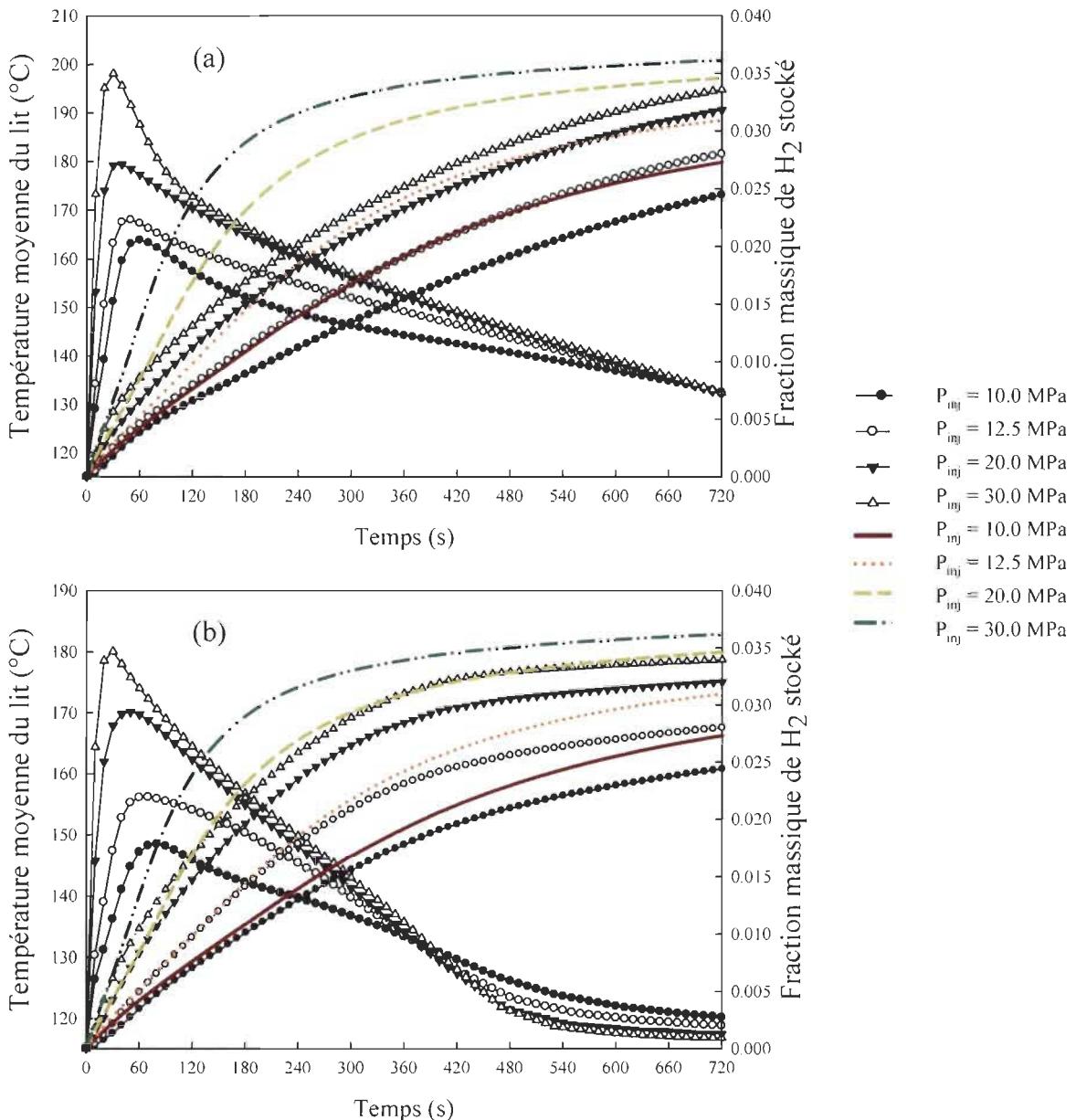
L'existence d'un jeu  $\zeta_{\text{fin}}$  peut être tolérée lors de la fabrication des tubes à hydrure équipés avec les ailettes puisque l'échange de chaleur est assuré aussi au niveau des tubes d'injection d'hydrogène.

#### 5.3.4.5 *Effet de la pression de chargement*

Les simulations sont effectuées dans le cas où les tubes à hydrure sont équipés chacun avec six et douze ailettes ayant 0.1 cm d'épaisseur et en contact parfait avec les parois internes de ces tubes. La figure 5.3.14. (a) et (b) montre que l'augmentation de la pression de chargement résulte en des fractions massiques d'hydrogène stocké plus élevés. En effet, les deux réactions de formation de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  et  $\text{NaAlH}_4$  sont contrôlées par les forces motrices définies comme les différences entre la pression du lit d'hydrure et les pressions d'équilibre de chacune de ces deux réactions. Plus ces forces motrices sont élevées, plus la quantité d'hydrogène stocké augmente. Cependant, en comparant les taux de chargement obtenus à ceux issus du modèle de cinétique, nous remarquons qu'il y a une large différence entre leurs évolutions temporelles. Cette différence est d'autant plus importante que la pression  $P_{\text{inj}}$  augmente, principalement au début du processus de chargement et pour  $n_{\text{fin}} = 6$ . Ceci est du à l'incapacité du lit d'hydrure à transférer la chaleur de réaction vers le milieu de refroidissement. En effet, dans ce cas, le maximum de la température moyenne du lit est de 180 °C et 200 °C respectivement pour  $P_{\text{inj}}$  égale à 20 MPa et 30 MPa. Cette augmentation excessive de la température du lit d'hydrure cause la décélération de la cinétique de réaction. Pour  $n_{\text{fin}} = 12$ , le maximum de cette température ne dépasse pas 180 °C et la cinétique de réaction est améliorée (Figure 5.3.14. (b)).

Ces résultats montrent aussi que le chargement d'hydrogène sous des pressions assez élevées conduit à une température du lit d'hydrure supérieure à celle de la fusion de la

phase tétra, ce qui peut avoir un effet néfaste sur les propriétés du matériau de stockage en raison de son frittage en une masse solide poreuse [20]. De ce fait, il est important de maintenir la température du lit d'hydrure au-dessous de 180 °C en choisissant la structure d'échange de chaleur la plus efficace en termes de gestion thermique et les conditions opérationnelles appropriées.



**Figure 5.3.14.** Comparaison des évolutions temporelles de la température moyenne du lit d'hydrure et de la fraction massique d'hydrogène stocké pour différentes valeurs de la pression de chargement (a)  $n_{fn} = 6$  et (b)  $n_{fn} = 12$ . Les courbes avec symboles sont issus du modèle 2D et celles en couleur du modèle de cinétique.

### 5.3.5 Conclusion

La simulation du fonctionnement d'un système de stockage multitungulaire équipé avec des ailettes longitudinales a été effectuée pour différentes propriétés géométriques de ces ailettes. Les résultats obtenus prouvent que le taux de chargement d'hydrogène dépend du nombre des ailettes et du jeu pouvant exister entre leurs pointes et la surface interne des tubes à hydrure. Dans le cas où chaque élément tubulaire est équipé avec six ailettes de 0.1 cm d'épaisseur et en contact parfait avec la paroi du tube à hydrure, une amélioration de 41% de la fraction massique d'hydrogène stocké a été obtenue au bout de 720 s. L'efficacité thermique du système de stockage assurée par la présence des ailettes longitudinales peut baisser si le jeu est important et l'échange de chaleur n'a lieu que par l'intermédiaire du fluide de refroidissement. Des solutions pour contourner ce problème ont été proposées. L'augmentation de la pression de chargement résulte en des taux de stockage d'hydrogène plus élevés et il y a interaction entre les propriétés géométriques des ailettes et les conditions opérationnelles du système de stockage.

## 5.4 Évaluation des capacités gravimétriques et volumétriques

### 5.4.1 Introduction

Une conception réussie du système de stockage d'alanate de sodium est basée non seulement sur l'optimisation des transferts de chaleur pour assurer le taux de chargement d'hydrogène requis par l'application visée, mais aussi sur la minimisation de la masse et du volume occupés par ce réservoir de stockage. En effet, à partir de l'étude du processus de chargement d'hydrogène présentée dans les trois premières sections de ce chapitre, nous avons vu qu'il est toujours possible d'augmenter l'efficacité thermique du lit d'hydrure en l'équipant avec plus d'éléments d'échange de chaleur, mais ceci est réalisé certes au détriment des capacités gravimétrique et volumétrique du système de stockage. Ces capacités sont définies comme étant

$$G_{\text{cap}} = \frac{m_{H_2}}{m_{\text{system}}} \quad (5.4.1)$$

$$V_{\text{cap}} = \frac{m_{H_2}}{V_{\text{system}}} \quad (5.4.2)$$

Les valeurs fixées par le département d'énergie aux États Unis (DOE) pour pouvoir intégrer un tel système de stockage à bord de véhicule léger sont respectivement égales à 0.045 kg H<sub>2</sub>/kg Total pour G<sub>cap</sub> et 0.028 kg H<sub>2</sub>/L Total pour V<sub>cap</sub>. Au cours de ce chapitre, nous allons déterminer les capacités gravimétriques et volumétriques, correspondant aux trois configurations étudiées et nous allons discuter leur dépendance du mode d'échange de chaleur choisi.

### 5.4.2 Première configuration : tubes d'échange de chaleur avec/sans ailettes radiales

Pour la première configuration, le lit d'hydrure y inclus les éléments d'échange de chaleur et les tubes d'injection d'hydrogène, est contenu dans une coquille cylindrique avec deux parties hémisphériques. Cette coquille est constituée d'un matériau composite enroulé sur un revêtement en aluminium et elle est isolée thermiquement. La figure 5.4.1 présente le schéma du système de stockage correspondant à cette description. Le revêtement en aluminium 6061-T6 Al a une densité de 2700 kg/m<sup>3</sup> et une épaisseur de 0.079 cm (1/32"), le vide est d'une épaisseur de 0.159 cm (1/16") et le matériau composite a une densité de 1500 kg/m<sup>3</sup> et une épaisseur de 0.132 cm comme présenté dans le papier de Hardy et Anton [3].

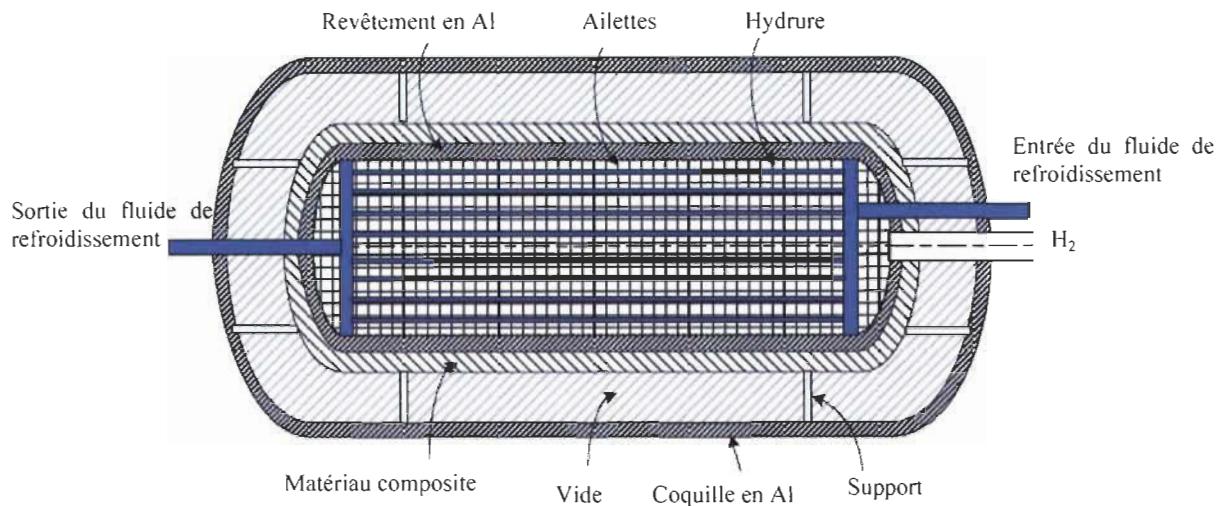


Figure 5.4.1. Schéma du système de stockage correspondant à la première configuration [25].

Comme nous avons vu dans la section 5.1, deux paramètres ont été variés pour étudier leurs effets sur le processus de chargement d'hydrogène, l'épaisseur des ailettes et le nombre des tubes d'échange de chaleur. Pour ces deux cas, la masse et le volume des différents éléments du système de stockage considérés dans le calcul de leurs capacités gravimétrique et volumétrique sont présentés dans les tableaux 5.4.1 et 5.4.2.

$t_{fin}$ (cm)	0.031	0.062	0.158	0.317
$n_{fin}$	105	105	107	110
$L_{tot}$ (cm)	68.9	72.49	83.91	103.87
$V_{tube}$ (L)	0.43	0.45	0.52	0.65
$V_{fin}$ (L)	1.35	2.72	7.05	14.63
$V_{gap}$ (L)	6.89	6.92	6.98	7.10
$V_{liner}$ (L)	0.26	0.27	0.30	0.36
$V_{tank}$ (L)	0.44	0.46	0.51	0.61
$V_{H2\ inject}$ (L)	0.69	0.73	0.85	1.05
$m_{tube}$ (kg)	1.16	1.22	1.41	1.75
$m_{fin}$ (kg)	3.66	7.34	19.05	39.51
$m_{Liner}$ (kg)	0.71	0.74	0.83	0.99
$m_{Tank}$ (kg)	0.66	0.69	0.77	0.92
$m_{H2\ inject}$ (kg)	0.56	0.59	0.68	0.85
$m_{system}$ (kg)	24.64	28.46	40.63	61.89
$V_{system}$ (L)	36.23	37.77	42.67	51.23

Tableau 5.4.1. Masse et volume des différents éléments constituant le système de stockage pour différentes épaisseurs des ailettes.

Cas	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
$n_{\text{tubes}}$	9	25	49	81	9	25
$n_{H_2 \text{ inject}}$	8	32	72	128	8	32
$D_{\text{tube}} \text{ (cm)}$	1.91	1.91	1.27	0.96	1.91	1.91
$D_{H_2} \text{ (cm)}$	1.27	1.27	0.85	0.635	1.27	1.27
$n_{fin}$	0	0	0	0	105	132
$L_{\text{tot}} \text{ (cm)}$	65.32	81.67	79.35	78.41	68.9	87.09
$V_{\text{tube}} \text{ (L)}$	0.41	1.42	1.74	2.07	0.43	1.51
$V_{fin} \text{ (L)}$	0	0	0	0	1.35	1.64
$V_{gap} \text{ (L)}$	6.87	6.97	6.96	6.95	6.89	7.00
$V_{\text{Liner}} \text{ (L)}$	0.25	0.30	0.29	0.29	0.26	0.31
$V_{\text{Tank}} \text{ (L)}$	0.42	0.50	0.49	0.49	0.44	0.53
$V_{H_2 \text{ inject}} \text{ (L)}$	0.66	3.31	3.24	3.17	0.69	3.53
$m_{\text{tube}} \text{ (kg)}$	1.10	3.83	4.70	5.60	1.16	4.09
$m_{fin} \text{ (kg)}$	0	0	0	0	3.66	4.44
$m_{\text{Liner}} \text{ (kg)}$	0.69	0.81	0.80	0.79	0.71	0.86
$m_{\text{Tank}} \text{ (kg)}$	0.64	0.76	0.74	0.73	0.66	0.80
$m_{H_2 \text{ inject}} \text{ (kg)}$	0.53	2.68	2.62	2.57	0.56	2.85
$m_{\text{system}} \text{ (kg)}$	20.83	25.95	26.73	27.56	24.64	30.91
$V_{\text{system}} \text{ (L)}$	34.70	41.71	40.72	40.31	36.23	44.04

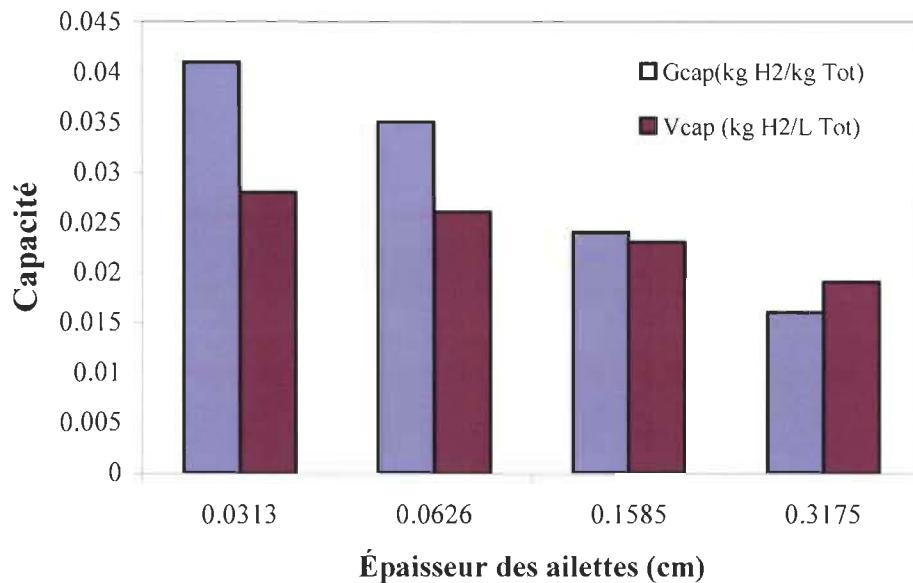
**Tableau 5.4.2.** Masse et volume des différents éléments constituant le système de stockage pour différents nombres de tubes d'échange de chaleur,  $t_{fin} = 0.0313 \text{ cm}$ .

Les figures 5.4.2 et 5.4.3 comparent les capacités gravimétriques et volumétriques des différents cas présentés dans les tableaux 5.4.1 et 5.4.2.

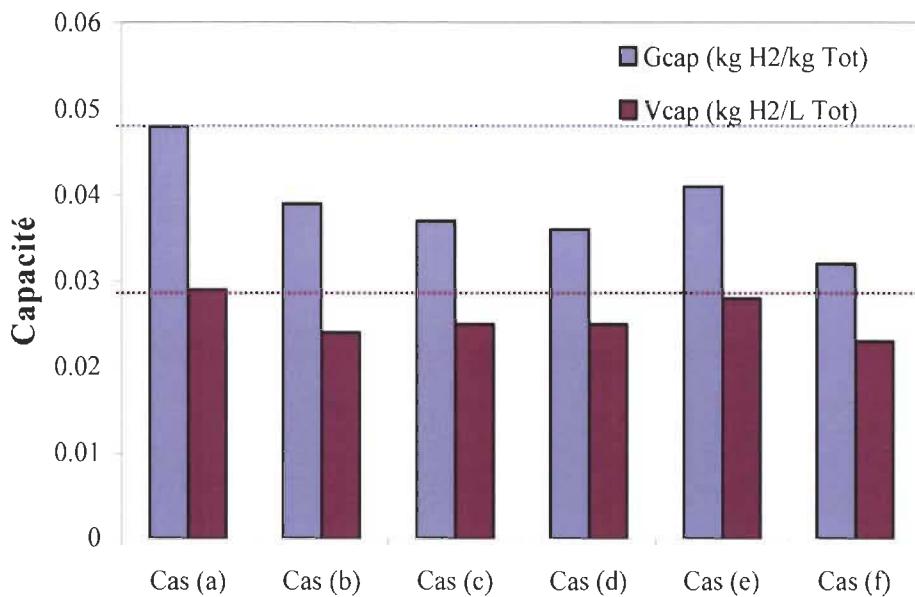
L'augmentation de l'épaisseur des ailettes  $t_{fin}$  a permis une amélioration du taux de déchargement d'hydrogène. Cependant et comme le montre la figure 5.4.2, varier cette épaisseur de 0.031 cm à 0.317 cm résulte en une diminution de  $G_{\text{cap}}$  et  $V_{\text{cap}}$  d'un facteur de 2.5 et 1.5.

Pour la variation du nombre de tubes d'échange de chaleur, nos résultats numériques ont prouvé que l'augmentation de ce nombre au-delà de 81 pour un système sans ailettes (Cas (d)) ou 25 pour un système à ailettes (Cas (f)) peut améliorer la quantité d'hydrogène libérée, mais les cas (d) et (f) disposent des plus faibles capacités gravimétriques et volumétriques par comparaison aux autres cas (Figure 5.4.3). Pour le processus de chargement, le meilleur taux de stockage d'hydrogène est obtenu pour le cas (e) où  $G_{\text{cap}}$  et  $V_{\text{cap}}$  sont respectivement égales à 0.041 kg H<sub>2</sub>/kg Total et 0.028 kg H<sub>2</sub>/L Total. Le cas (a) ayant des capacités  $G_{\text{cap}}$  et  $V_{\text{cap}}$  de 0.048 kg H<sub>2</sub>/kg Total et 0.029 kg H<sub>2</sub>/L Total peut

être intéressant, si le taux de chargement d'hydrogène est optimisé par l'amélioration de la conductivité thermique du lit d'hydrure comme nous avons vu dans la section 5.1.3.3.



**Figure 5.4.2.** Comparaison des capacités gravimétrique et volumétrique du système de stockage pour différentes épaisseurs des ailettes.



**Figure 5.4.3.** Comparaison des capacités gravimétrique et volumétrique du système de stockage pour différents nombres des tubes d'échange de chaleur.

### 5.4.3 Deuxième configuration : Structure métallique en nid d'abeilles sans/avec tubes d'échange de chaleur

Pour cette configuration, les paramètres géométriques des différents cas simulés sont récapitulés dans le tableau 5.4.3 afin de faciliter la comparaison des différentes capacités gravimétriques et volumétriques résultantes.

Cas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$l_1 = 2.54 \text{ cm}$																	
$l_2 = 1.27 \text{ cm}$																	
$l_3 = 0.952 \text{ cm}$																	
$t = 0.1 \text{ cm}$																	
$t = 0.05 \text{ cm}$																	
$t = 0.025 \text{ cm}$																	
Sans refroidissement externe																	
Avec refroidissement externe																	
1 tube circulaire, $D_1 = 0.635 \text{ cm}$																	
1 tube circulaire, $D_2 = 0.952 \text{ cm}$																	
1 tube circulaire, $D_3 = 1.27 \text{ cm}$																	
1 tube circulaire, $D_4 = 2.54 \text{ cm}$																	
7 tubes circulaires, $D_1 = 0.635 \text{ cm}$																	
1 tube hexagonal																	
7 tubes hexagonaux																	
13 tubes hexagonaux																	

**Tableau 5.4.3.** Paramètres géométriques des cas simulés.

Dans nos calculs, nous avons supposé que le réservoir de stockage a une forme cylindrique avec deux extrémités hémisphériques. Les propriétés physiques et géométriques des différentes couches englobant le lit d'hydrure sont considérées les mêmes que pour la première configuration (Voir figure 5.4.1). La masse et le volume des différents éléments du système de stockage pour les cas (1, 9, 11), (3 – 7) et (12 – 14) (Voir tableau 5.4.3) sont présentés dans les tableaux 5.4.4 - 6.

Cas	2	9	11
$L_{tot}$ (cm)	61.86	65.11	66.2
$V_{M.HC.S}$ (L)	0.90	2.25	2.70
$V_{Cool.Jack}$ (L)	0.61	0.64	0.64
$V_{gap}$ (L)	6.86	6.88	6.89
$V_{Liner}$ (L)	0.24	0.25	0.26
$V_{Tank}$ (L)	0.41	0.43	0.43
$m_{M.HC.S}$ (kg)	2.43	6.07	7.30
$m_{Cool.Jack}$ (kg)	1.66	1.72	1.74
$m_{Liner}$ (kg)	0.67	0.69	0.70
$m_{Tank}$ (kg)	0.62	0.64	0.65
$m_{system}$ (kg)	23.25	27.00	28.27
$V_{system}$ (L)	33.84	35.26	35.74

**Tableau 5.4.4.** Masse et volume des différents éléments constituant le système de stockage pour différentes longueurs de la cellule hexagonale,  $l$ .

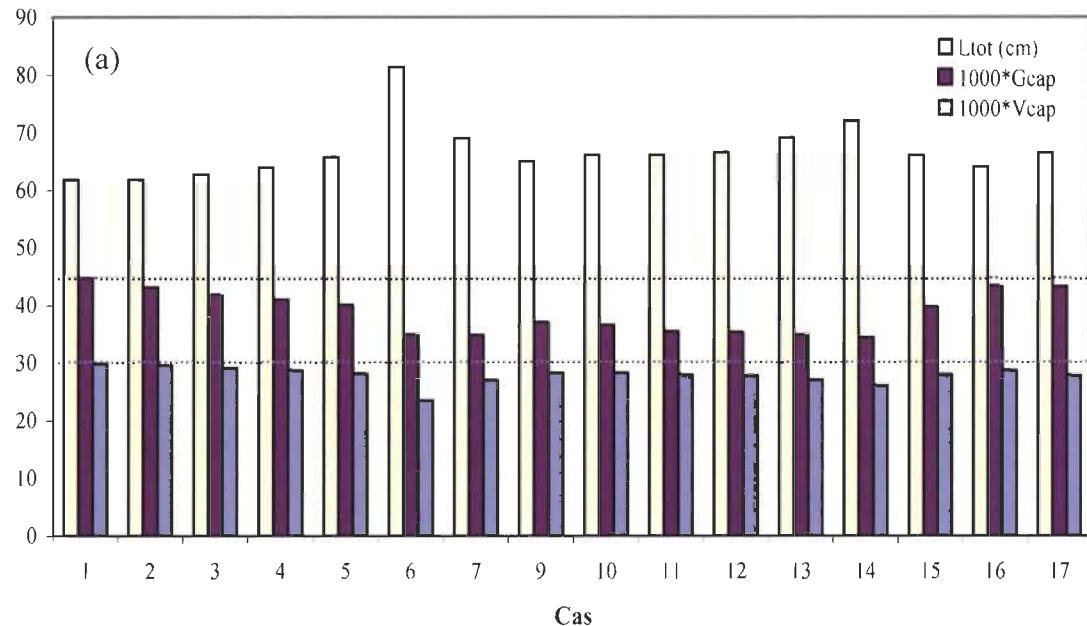
Cas	3	4	5	6	7
$L_{tot}$ (cm)	62.8	64.02	65.81	81.41	69.12
$V_{tube}$ (L)	0.23	0.39	0.56	1.46	1.83
$V_{M.HC.S}$ (L)	0.91	0.93	0.95	1.18	1.00
$V_{Cool.Jack}$ (L)	0.62	0.63	0.64	0.75	0.66
$V_{gap}$ (L)	6.87	6.87	6.88	6.97	6.90
$V_{Liner}$ (L)	0.25	0.25	0.26	0.30	0.26
$V_{Tank}$ (L)	0.42	0.42	0.43	0.51	0.45
$m_{tube}$ (kg)	0.64	1.06	1.51	3.94	4.95
$m_{M.HC.S}$ (kg)	2.47	2.51	2.58	3.20	2.72
$m_{Cool.Jack}$ (kg)	1.68	1.70	1.74	2.04	1.80
$m_{Liner}$ (kg)	0.67	0.68	0.70	0.82	0.72
$m_{Tank}$ (kg)	0.63	0.63	0.65	0.76	0.67
$m_{system}$ (kg)	23.96	24.47	25.05	28.64	28.74
$V_{system}$ (L)	34.26	34.79	35.57	42.38	37.01

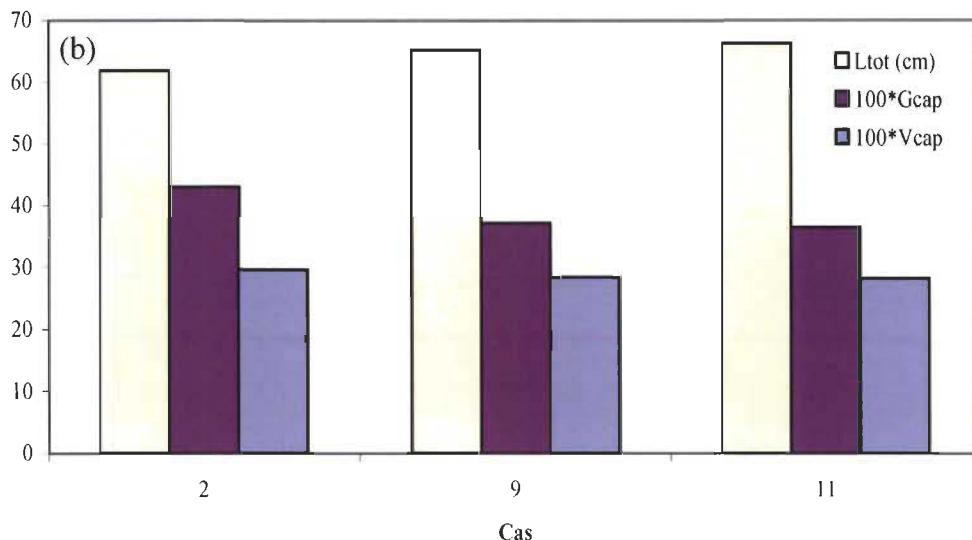
**Tableau 5.4.5.** Masse et volume des différents éléments constituant le système de stockage pour différents nombres et diamètres des tubes d'échange de chaleur circulaires, cas où  $l = 2.54$  cm.

Cas	12	13	14
$L_{tot}$ (cm)	66.62	69.25	72.1
$V_{M.HC.S}$ (L)	2.72	2.82	2.94
$V_{Cool.Jack}$ (L)	0.65	0.67	0.69
$V_{gap}$ (L)	6.89	6.90	6.92
$V_{Liner}$ (L)	0.26	0.27	0.27
$V_{Tank}$ (L)	0.43	0.45	0.46
$m_{M.HC.S}$ (kg)	7.35	7.64	7.95
$m_{Cool.Jack}$ (kg)	1.75	1.80	1.86
$m_{Liner}$ (kg)	0.71	0.72	0.75
$m_{Tank}$ (kg)	0.65	0.67	0.69
$m_{System}$ (kg)	28.33	28.71	29.12
$V_{System}$ (L)	35.92	37.07	38.31

**Tableau 5.4.6.** Masse et volume des différents éléments constituant le système de stockage pour différents nombres des tubes d'échange de chaleur hexagonaux, cas où  $l = 0.952$  cm.

Les capacités gravimétriques et volumétriques des différents cas sont présentées sous la forme d'un histogramme dans la figure 5.4.4.





**Figure 5.4.4.** Comparaison des capacités gravimétrique et volumétrique du système de stockage pour les différents cas présentés dans le tableau 5.4.3.

À partir de cet histogramme, nous pouvons tirer les conclusions suivantes

- L'équipement du réservoir avec une gaine refroidissante de 0.1 cm d'épaisseur résulte en une réduction de 3.5 % de sa capacité gravimétrique alors que la perte en capacité volumétrique est moindre que 1 % (Cas 1-2 et 10-11).
- Pour de larges tubes de refroidissement circulaires, les longueurs du réservoir de stockage augmentent et les capacités gravimétrique et volumétrique diminuent drastiquement.
- En comparant les cas 6 et 7, malgré le grand nombre de tubes de refroidissement du cas 7 (133 tubes), la longueur du réservoir est inférieure à celle du cas 6 et la capacité volumétrique est plus importante.
- Quand les tubes de refroidissement hexagonaux sont considérés, la longueur du réservoir et les capacités de stockage varient légèrement (Comparer les cas 10, 11 et 12 - 14).
- Les capacités gravimétrique et volumétrique sont sensibles à la variation de l'épaisseur de la cellule hexagonale. Pour le cas 17, le fluide de refroidissement s'écoule à travers 13 tubes hexagonaux et les capacités gravimétrique et volumétrique ont les meilleures valeurs de 0.0431 kg H<sub>2</sub>/kg Total et 0.0278 kg H<sub>2</sub>/L Total, respectivement. De meilleurs résultats peuvent être obtenus si l'épaisseur de la paroi cellulaire est réduite d'avantage (La structure en nid

d'abeilles disponible sur le marché peut avoir une épaisseur de la paroi cellulaire de 0.013 cm).

- En industrie, des structures métalliques avec de plus petites tailles cellulaires sont disponibles, de 0.635 cm (1/4") à 0.158 cm (1/16"). Il est évident que l'usage de cette structure métallique avec une longueur de cellule «  $l$  » plus petite va améliorer le transfert de chaleur et résulter en une augmentation du taux de stockage d'hydrogène. Toutefois, ceci entraînera aussi la réduction des capacités gravimétrique et volumétrique du système de stockage. En comparant les cas 2, 9 et 11 dans la figure 5.4.4.b, une réduction de la capacité gravimétrique de 15 % est notée quand la longueur de la cellule hexagonale a passé de  $l_1 = 2.54$  cm à  $l_3 = 0.952$  cm.

#### **5.4.4 Troisième configuration : réservoir multitubulaire avec ailettes longitudinales**

L'équipement des éléments tubulaires avec des ailettes longitudinales a significativement amélioré le processus de chargement. Cependant, il a aussi un impact sur la masse et le volume du système de stockage. Les calculs présentés dans cette section sont limités à un seul module contenant le tiers du matériau requis pour le stockage d'un kilogramme d'hydrogène. Ce module est constitué de sept éléments tubulaires en acier inoxydable comme décrit dans la section 5.3.2.1. Le diamètre interne des éléments tubulaires varie avec les caractéristiques géométriques des ailettes ( $n_{fin}$ ,  $\delta_{fin}$  et  $\zeta_{fin}$ ) de sorte que la quantité du matériau actif introduit dans ces tubes soit toujours la même.

Les tableaux 5.4.7 et 5.4.8 présentent la masse et le volume des différents constituants des éléments tubulaires dépendamment des paramètres  $n_{fin}$ ,  $\delta_{fin}$  et  $\zeta_{fin}$ .

Il est clair à partir des résultats présentés dans le tableau 5.4.7 que l'augmentation du nombre des ailettes ainsi que de leur épaisseur s'accompagne d'une augmentation de la masse et du volume du système de stockage. En se référant aux résultats des simulations présentés dans la section 5.3.4.4.1, la fraction massique d'hydrogène stocké est améliorée pour  $t < 720$  s en doublant le nombre des ailettes de 6 à 12, pour  $\delta_{fin} = 0.1$  cm. Cependant, ceci va aussi doubler leur masse et leur volume.

Cas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$n_{fin}$	0	3			6			12		
$\delta_{fin}$ (cm)	0	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3
$D_{H.T.In}$ (cm)	5.16	5.24	5.31	5.39	5.31	5.47	5.63	5.47	5.8	6.15
$D_{H.T.Out}$ (cm)	5.96	6.03	6.11	6.18	6.11	6.26	6.42	6.26	6.59	6.95
$D_{shell}$ (cm)	19.09	19.31	19.54	19.77	19.54	20	20.48	20	20.99	22.06
$V_{NaAlH_4}$ (L)	8.26									
$V_{cool\ tubes}$ (L)	2.93	2.96	3.02	3.04	3.02	3.08	3.16	3.08	3.25	3.47
$V_{H_2\ tubes}$ (L)	0.53									
$V_{fin.tot}$ (L)	0	0.25	0.50	0.77	0.50	1.05	1.64	1.05	2.28	3.68
$m_{NaAlH_4}$ (kg)	5.95									
$m_{cool\ tubes}$ (kg)	23.49	23.75	24.173	24.38	24.18	24.65	25.35	24.65	26.02	27.78
$m_{H_2\ tubes}$ (kg)	0.43									
$m_{fin.}$ (kg)	0	0.67	1.37	2.10	1.37	2.85	4.45	2.86	6.164	9.96

**Tableau 5.4.7.** Masse et volume des différents éléments constituant le module tubulaire pour différents nombres et épaisseurs des ailettes.

Même si l'augmentation de l'épaisseur des ailettes  $\delta_{fin}$  n'a pas d'effet bénéfique sur le processus de chargement et rend le système de stockage plus lourd et plus volumineux, l'effet de ce paramètre et son impact sur la masse et le volume du système a été considéré parce que dans certains cas, l'expansion et la contraction de l'hydrure peuvent exercer de fortes contraintes sur les ailettes et une épaisseur de 0.2 à 0.3 cm est jugée appropriée pour résister à ces contraintes [21].

Cas	11	12	13	14
$\zeta_{fin}$ (cm)	0.1	0.2	0.4	1
$D_{H.T.In}$ (cm)	5.3	5.29	5.28	5.23
$D_{H.T.Out}$ (cm)	6.1	6.09	6.08	6.03
$L_{fin}$ (cm)	2.55	2.44	2.24	1.61
$D_{shell}$ (cm)	19.51	19.49	19.44	19.31
$V_{NaAlH4}$ (L)		8.26		
$V_{cool\ tubes}$ (L)	3.01	3.00	2.99	2.97
$V_{H2\ tubes}$ (L)		0.53		
$V_{fin}$ (L)	0.48	0.45	0.40	0.24
$m_{NaAlH4}$ (kg)		5.95		
$m_{cool\ tubes}$ (kg)	24.08	24.05	23.99	23.80
$m_{H2\ tubes}$ (kg)		0.43		
$m_{fin}$ (kg)	1.30	1.23	1.09	0.66

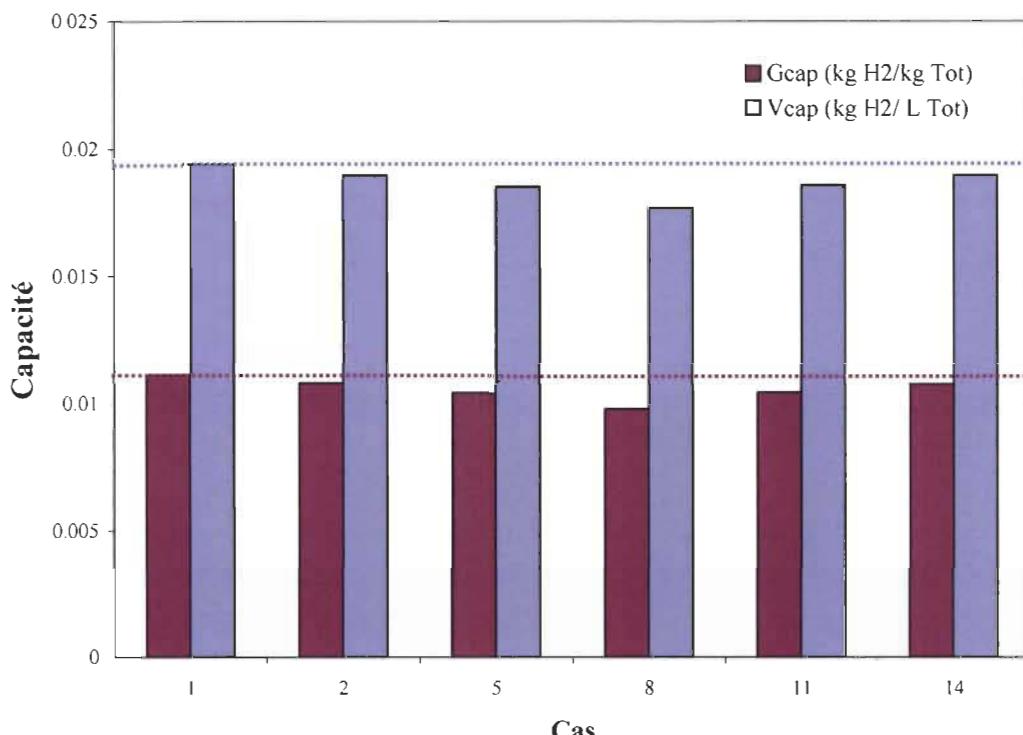
**Tableau 5.4.8.** Masse et volume des différents éléments constituant le module tubulaire pour différents jeux entre les pointes des ailettes et les parois internes des tubes à hydrure, cas où  $n_{fin} = 6$  et  $\delta_{fin} = 0.1$  cm.

D'après le tableau 5.4.8, un jeu  $\zeta_{fin}$  de 1 cm résulte en une réduction de presque la moitié de la masse et du volume occupés par les ailettes par comparaison au cas avec contact parfait (Cas 5 dans le tableau 5.4.7). Ceci pourrait être bénéfique aussi pour le processus de chargement s'il y a échange de chaleur au niveau des tubes d'injection d'hydrogène comme nous avons discuté dans la section 5.3.4.4.3.

La figure 5.4.5 présente les capacités gravimétriques et volumétriques du module du système de stockage pour les cas (1, 2, 5, 8, 11 et 14) sélectionnés à partir des tableaux 5.4.7 et 5.4.5.4. Il est à noter que le calcul de  $m_{system}$  n'inclut pas les masses des couvercles des éléments tubulaires et des matériaux constituant la coquille cylindrique externe entourant les 7 éléments tubulaires. Le calcul de volume du module inclut celui occupé par les éléments tubulaires et le fluide de refroidissement externe.

Dans le cas où  $n_{fin} = 6$ ,  $\delta_{fin} = 0.1$  cm et  $\zeta_{fin} = 0$  cm (Cas 5),  $G_{cap}$  et  $V_{cap}$  sont égales à 0.0104 kg H<sub>2</sub>/kg Total et 0.0185 kg H<sub>2</sub>/ L Total, respectivement. Par comparaison au cas sans ailettes, ceci correspond à une réduction de 6.4 % de la capacité gravimétrique et 4.5

% de la capacité volumétrique. À la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que l'équipement des éléments tubulaires avec des ailettes ayant ces propriétés géométriques assure une bonne gestion du flux de chaleur dégagée lors du processus de chargement d'hydrogène sans imposer des pénalités importantes sur les efficacités gravimétrique et volumétrique du système de stockage.



**Figure 5.4.5.** Comparaison des capacités gravimétrique et volumétrique d'un module tubulaire du système de stockage pour les différents cas présentés dans les tableaux 5.4.8 - 9.

#### 5.4.5 Discussion

Comme nous l'avons mentionné au début, il y a un compromis entre l'optimisation de l'efficacité thermique du système de stockage et celle de ses capacités gravimétrique et volumétrique. D'après les calculs que nous avons effectués, les meilleures configurations répondants à ces deux critères sont

- Première configuration, Cas (e) (voir figure 5.1.21) avec 9 tubes d'échange de chaleur, 8 tubes d'injection d'hydrogène et 105 ailettes radiales d'épaisseur 0.0313 cm (Voir tableau 5.4.2) avec  $G_{cap} = 0.041$  kg H<sub>2</sub>/kg Total et  $V_{cap} = 0.028$  kg H<sub>2</sub>/L Total.
- Deuxième configuration, cas 17 (voir figure 5.2.4.(n)) avec des cellules hexagonales de 0.952 cm de longueur et 0.1 cm d'épaisseur. Le fluide de

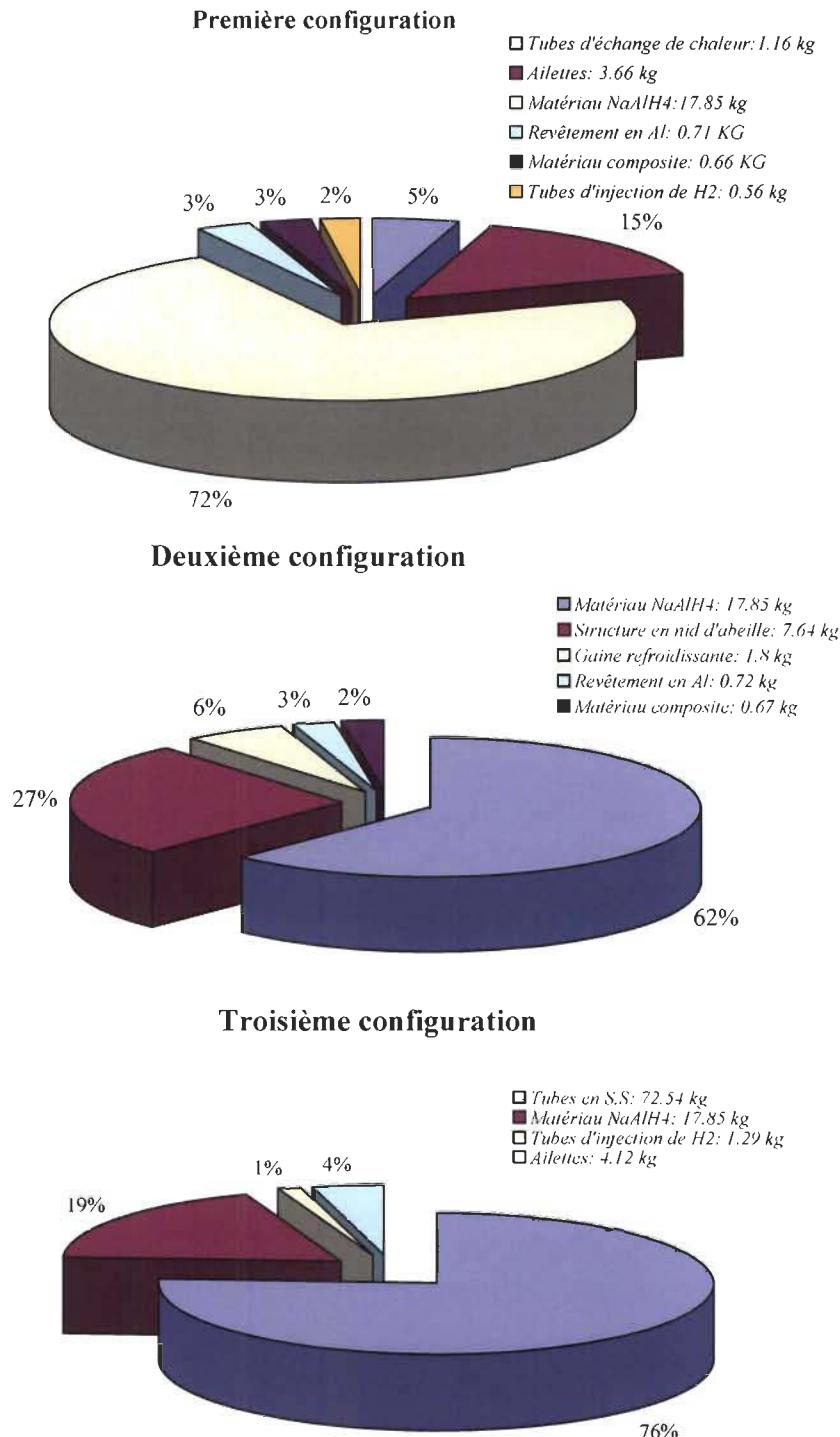
refroidissement s'écoule à travers 7 tubes hexagonaux en plus d'un refroidissement externe (Voir tableau 5.4.3). Dans ce cas,  $G_{cap} = 0.034 \text{ kg H}_2/\text{kg Total}$  et  $V_{cap} = 0.026 \text{ kg H}_2/\text{L Total}$ . Nous avons obtenu de meilleures capacités pour le cas 17 en réduisant l'épaisseur de la cellule à 0.025 cm et en augmentant le nombre de tubes hexagonaux à 13 sans pour autant perdre au niveau de l'efficacité thermique du lit d'hydrure (Section 5.2.3.3.4). Dans ce dernier cas, nous avons  $G_{cap} = 0.043 \text{ kg H}_2/\text{kg Total}$  et  $V_{cap} = 0.0278 \text{ kg H}_2/\text{L Total}$ .

- Troisième configuration, Cas 5 dans le tableau 5.4.7 avec 6 ailettes de 0.1 cm d'épaisseur et en parfait contact avec la paroi interne du tube à hydrure (voir figure 5.3.1). Dans ce cas,  $G_{cap} = 0.0104 \text{ kg H}_2/\text{kg Total}$  et  $V_{cap} = 0.0185 \text{ kg H}_2/\text{L Total}$ . De même, ces capacités sont légèrement améliorées si nous diminuons la longueur des ailettes ( $\zeta_{fin} = 1 \text{ cm}$ ) tout en ayant un échange de chaleur au niveau des tubes d'injection d'hydrogène.

À partir de ces résultats, nous pouvons remarquer qu'il y a interaction entre le mode d'échange de chaleur choisi et les capacités gravimétrique et volumétrique qui en découlent. En effet, si l'échange de chaleur se fait par voie interne, les valeurs de  $G_{cap}$  et  $V_{cap}$  sont très sensibles à la variation de la structure d'échange de chaleur incorporée dans le lit d'hydrure (Voir les figures 5.4.2 – 4). Par contre, si le mode d'échange de chaleur est externe, comme c'est le cas pour la troisième configuration, les valeurs des capacités  $G_{cap}$  et  $V_{cap}$  sont peu sensibles à l'augmentation du nombre des ailettes comme c'est présenté dans la figure 5.4.5.

La deuxième remarque concerne les faibles valeurs des capacités gravimétrique et volumétrique dans le cas de la troisième configuration par comparaison aux première et deuxième configurations qui ont des valeurs de capacités concurrentielles. Ceci est dû au fait que le mode d'échange de chaleur externe de la troisième configuration exige le choix d'un bon matériau conducteur de chaleur d'une part et résistant aux contraintes imposées par les conditions opérationnelles tels que la température et la pression, d'autre part. Dans notre cas, c'est de l'acier inoxydable qui est utilisé avec une épaisseur de 0.4 cm sous des conditions de fonctionnement de 10 MPa et une température maximale de 250 °C. La densité de l'acier 1.4571 constituant les tubes à hydrure est à peu près 5.5 fois celle du matériau composite utilisé dans les première et

deuxième configurations, ce qui explique la perte au niveau de  $G_{cap}$ . La figure 5.4.6 montre le pourcentage massique de chaque élément du système de stockage d'un kilogramme d'hydrogène pour les trois configurations étudiées.



**Figure 5.4.6.** Pourcentage massique des différents éléments constituant le système de stockage d'un kilogramme d'hydrogène pour les trois configurations étudiées.

La masse totale du réservoir permettant le stockage d'un kilogramme d'hydrogène est 24.64 kg, 28.71 kg et 95.81 kg respectivement pour les configurations 1, 2 et 3. Pour la troisième configuration, les tubes en acier inoxydable pèsent 72.54 kg, résultant en un système très lourd par comparaison aux deux autres configurations. Bien que cette dernière configuration ne résulte pas en de bonnes capacités gravimétrique et volumétrique, des réservoirs de stockage multitubulaires ont été conçus par « Sandia National Laboratories » et « General Motors R&D » [16], et par « GKSS Research Centre » [15]. La capacité volumétrique ne pose pas de problème puisque l'avantage même de cette configuration est le fait qu'elle soit basée sur des éléments tubulaires qui peuvent être distribués selon l'espace disponible de l'application visée. C'est plus tôt la faible capacité gravimétrique qui fait défaut. Le groupe de « GKSS Research Centre » a proposé de remplacer l'acier inoxydable par un matériau plus léger et résistant à l'hydrogène comme un alliage à base de titane ( $Ti_5Al_{2.5}Sn$  de densité 4400 kg/m<sup>3</sup> [26]). La deuxième option est de réduire l'épaisseur de ces tubes en acier. En effet, l'épaisseur de 0.4 cm a été déterminée pour une température maximale de 250 °C. Selon nos simulations, l'incorporation des ailettes dans le lit d'hydrure résulte en une température ne dépassant pas 186 °C, ce qui permettra de réduire l'épaisseur de ces tubes à hydrure. À titre d'exemple, diminuer cette épaisseur de 0.4 cm à 0.1 cm réduit la masse de la structure en acier de 72.54 kg à 17.32 kg.

#### 5.4.6 Conclusion

Dans cette section du cinquième chapitre, les capacités gravimétriques et volumétriques des trois configurations étudiées ont été déterminées pour tous les cas simulés auparavant. Pour les deux premières configurations, des valeurs de  $G_{cap}$  et  $V_{cap}$  proches de celles fixées par le DOE ont été obtenues tout en ayant un taux de chargement d'hydrogène optimisé. Il est à noter cependant que ces capacités vont diminuer d'avantage puisque nous n'avons pas tenu compte des différents éléments requis pour le fonctionnement du système de stockage tel que les vannes, par exemple. Pour la troisième configuration et comme l'échange de chaleur se fait au niveau des parois externes des tubes à hydrure, nos calculs ont montré que la masse occupée par ces tubes en acier inoxydable est responsable de la faible capacité gravimétrique du système de stockage. L'incorporation des ailettes longitudinales dans le lit d'hydrure améliore le processus de

chargement d'hydrogène sans imposer de pénalités en termes de masse et de volume. Des solutions pour améliorer la capacité gravimétrique de la troisième configuration ont été discutées.

## Références du chapitre 5

1. Mosher, D.A., Arsenault, S., Tang, X. et Anton, D. L. 2007. «Design, fabrication and testing of NaAlH<sub>4</sub> based hydrogen storage systems». Journal of Alloys and Compounds, vol. 446-447, pp. 707-712.
2. Hardy, B. J. et Anton, D. L. 2009. «Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part II: Detailed models». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 2992-3004.
3. Hardy, B. J. et Anton, D. L. 2009. «Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part I: Scoping models». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 2269-2277.
4. Guyer, E.C. 1999. Handbook of applied thermal design. Taylor & Francis.
5. Hardy, B.J., 2007. « Integrated Hydrogen Storage System Model. Report, WSRC-TR-2007-00440, REV.0. 2007, Savannah River National Laboratory ».
6. Laurencelle, F. et Goyette, J. 2007. «Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, pp. 2957 - 2964.
7. Mellouli, S., Dhaou, H., Askri, F., Jemni, A. et Ben Nasrallah, S. 2009. «Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger». International Journal of Hydrogen Energy, vol.34, pp. 9393-9401.
8. HexWeb® Honeycombs Selector Guide. Disponible de: <http://www.hexcel.com/NR/rdonlyres/7F70671B-ED6E-4562-9659-ABA426A7453F/0/HEXWEBSELECTORGUIDE6PP.pdf>, last accessed december 6, 2010.
9. Plascore Honeycomb Selector Guide. Disponible de: <http://www.plascore.com/product-honeycomb-cores.htm>, last accessed december 6, 2010.
10. Liu, Sh., Zhang, Y. et Liu, P. 2008. «New analytical model for heat transfer efficiency of metallic honeycomb structures». International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 51, pp. 6254-6258.
11. Yamashita, M. et Gotoh, M. 2005. «Impact behavior of honeycomb structures with various cell specifications-numerical simulation and experiment». International Journal of Impact Engineering, vol. 32, pp. 618-630.
12. Visaria, M., Mudawar, I., Pourpoint, T. L., Kumar, S. 2010. «Study of heat transfer and kinetics parameters influencing the design of heat exchangers for

- hydrogen storage in high-pressure metal hydrides». International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 53, pp. 2229-2239.
13. Dedrick, D.E., Kanouff, M.P., Replogle, B.C. et Gross, K.J. 2005. «Thermal properties characterization of sodium alanates». Journal of Alloys and Compounds, vol. 389, pp. 299-305.
  14. Krokos, C. A., Nikolic, D., Kikkinides, E. S., Georgiadis, M. C. et Stubos, A. K. 2009. «Modeling and optimization of multi-tubular metal hydride beds for efficient hydrogen storage». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 9128-9140.
  15. Ranong, C. Na., Höhne, M., Franzen, J., Hapke, J., Fieg, G., Dornheim, M., Eigen, N., Bellosta von Colbe, J. M. et Metz, O. 2009. «Concept, Design and Manufacture of a Prototype Hydrogen Storage Tank Based on Sodium Alanate». Chemical Engineering & Technology, vol. 32, pp. 1154–1163.
  16. Johnson, T.A., Kanouff, M. P., Dedrick, D. E., Evans, G. H. et Jorgensen, S. W. 2011. «Model-based design of an automotive-scale, metal hydride hydrogen storage system». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, pp. 2835-2849.
  17. Sun, D.W. 1992, « Designs of metal hydride reactors ». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 17: pp. 945-949.
  18. Lozano, G. A., Eigen, N., Keller, C., Dornheim, M. et Bormann, R. 2009. «Effects of heat transfer on the sorption kinetics of complex hydride reacting systems». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 1896-1903.
  19. Lozano, G. A., Ranong, C. Na., Bellosta von Colbe, J. M., Bormann, R., Hapke, J., Fieg, G., Klassen, T. et Dornheim, M. 2011. «Optimization of hydrogen storage tubular tanks based on light weight hydrides». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, pp. 2825-2834.
  20. van Hassel, B.A., Mosher, D., Pasini.J.M., Gorbounov.M, Holowczak, J., Tang, X., Brown, R., Laube, B. et Pryor, L. «Engineering improvement of NaAlH<sub>4</sub> system». International Journal of Hydrogen Energy, vol. , pp. 2756-2766.
  21. Visaria, M., Mudawar, I., Pourpoint, T. L., Kumar, S. 2011. «Enhanced heat exchanger design for hydrogen storage using high-pressure metal hydride: Part 1. Design methodology and computational results». International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 54, pp. 413-423.
  22. Pourpoint, T.L., Velagapudi, V., Mudawar, I., Zheng, Y. et Fisher T.S. 2010. « Active cooling of a metal hydride system for hydrogen storage ». International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 53, pp. 1326-1332.

23. Ranong, C. Na., Lozano, G. A., Hapke, Wilfried, R., Georg, F. et Bellosta von Colbe. « Application of Danckwerts-type boundary conditions to the modeling of the thermal behavior of metal hydride reactors ». *Chemical Engineering Science*, vol. 66, pp. 4654-4662.
24. Mitsutake, Y., Monde. M., Shigetaka, K., Tsunokake, S. et Fuura, T. 2008. «Enhancement of heat transfer in hydrogen storage tank with hydrogen absorbing alloy (optimum fin layout) ». Heat Transfer-Asian Research, vol. 37, pp. 165-183.
25. Ahluwalia. R.K., PENG. J.-C., Hua, T.Q., ET Kumar. R. 2006. « System Level Analysis of Hydrogen Storage Options ». Disponible de: [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/st\\_19\\_ahluwalia.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/st_19_ahluwalia.pdf).
26. Titanium Alloys –  $Ti_5Al_{2.5}Sn$  Grade 6. Disponible de: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1641>.



---

## *6. Conclusion générale*

---

La conception et l'évaluation d'un système de stockage d'hydrogène solide exigent des coûts élevés et nécessitent beaucoup de temps pour la réalisation de ce système et le test de son fonctionnement. Avec le développement des logiciels de modélisation, la voie numérique s'avère une bonne solution pour étudier le comportement du réservoir de stockage d'hydrogène pour une variété de configurations et sous différentes conditions opérationnelles, à condition de disposer d'une procédure fiable pour la validation des résultats numériques. Dans ce cadre, le logiciel de calcul COMSOL Multiphysics® 3.5a est utilisé au cours de cette étude doctorale pour décrire le processus de sorption d'hydrogène dans un système de stockage à base d'alanate de sodium.

Les propriétés de stockage de l'alanate de sodium s'approchent le plus des critères fixés par le DOE. Toutefois, et pareillement aux hydrures métalliques classiques, le caractère exothermique du processus de chargement décélère la cinétique de réaction, ce qui se traduit par une diminution de la quantité d'hydrogène stocké. D'où, il est nécessaire d'équiper le système de stockage avec des échangeurs de chaleur en portant une attention spéciale à leurs contributions au poids et au volume du réservoir.

Trois configurations ont été étudiées en considérant différents types d'échangeurs de chaleur. Bien que dans notre étude le matériau soit sous forme de poudre légèrement compactée, le choix de ces échangeurs de chaleur s'est basé sur des formes adéquates pour permettre une meilleure densification. L'objectif de notre étude est l'optimisation du taux de stockage d'hydrogène en fonction des propriétés géométriques des différents éléments d'échange de chaleur. L'efficacité thermique du système de stockage est déterminée par la comparaison de son taux de stockage d'hydrogène à celui obtenu à partir du modèle de cinétique et validé avec les mesures expérimentales.

La première configuration est similaire à celle conçue par « United Technology Research Center » et modélisée par le groupe de « Savannah River National Laboratory ». Dans ce cas, le lit d'hydrure est équipé avec des tubes d'échange de chaleur en contact parfait avec des ailettes radiales. En premier lieu, nous avons étudié l'effet de varier l'épaisseur de ces ailettes sur le processus de sorption. Nos résultats ont montré que dans le cas du chargement, le taux de stockage d'hydrogène est limité seulement par la cinétique de réaction, alors qu'il y a amélioration de la quantité d'hydrogène libéré au cours du processus de déchargement avec l'augmentation de l'épaisseur des ailettes. Dans

un second lieu, nous avons évalué la possibilité d'éliminer les ailettes radiales en augmentant le nombre de tubes de refroidissement. Nos résultats de simulation ont montré qu'il existe un nombre optimal de ces tubes au dessus du quel le taux de chargement d'hydrogène n'est plus amélioré. Cependant, la quantité d'hydrogène stocké est toujours inférieure à celle obtenue pour un système à ailettes. Dans le cas du déchargement, l'augmentation du nombre de tubes favorise les réactions de libération de l'hydrogène. La quantité d'hydrogène libéré est toujours inférieure à celle obtenue à partir du modèle de cinétique à cause du faible taux de dissociation de l'hexa-hydruro.

Pour la deuxième configuration, le lit d'hydrure est équipé avec une structure métallique en nid d'abeille. Le taux de chargement d'hydrogène est sensible à la longueur de la cellule hexagonale et il est optimal dans le cas où le fluide de refroidissement circule à travers sept tubes hexagonaux.

Dans le cas de la troisième configuration, les positions de l'hydrure et du fluide de refroidissement sont inversées de sorte que le matériau de stockage est réparti dans un ensemble de tubes et le fluide d'échange de chaleur circule dans l'espace séparant ces tubes de la coque cylindrique du réservoir. Chaque tube à hydrure est équipé avec des ailettes longitudinales. Le taux de stockage d'hydrogène est optimisé par rapport aux propriétés géométriques de ces ailettes. Le nombre des ailettes et le jeu pouvant exister entre leurs pointes et les parois internes des tubes sont les principaux facteurs pouvant réduire l'efficacité thermique du système de stockage.

En plus de l'optimisation du taux de stockage d'hydrogène par rapport aux propriétés géométriques des échangeurs de chaleur, sa dépendance des conditions opérationnelles et des propriétés thermiques du milieu de stockage a été également évaluée. L'utilisation du modèle de cinétique pour déterminer la température de chargement optimale est un bon outil pour prévoir la température du fluide de refroidissement conduisant à des taux de stockage élevés. En outre, l'augmentation de la pression de chargement améliore la quantité d'hydrogène stocké. Cependant, une attention spéciale doit être portée à l'augmentation de la température du lit d'hydrure qui en résulte. En effet, cette température ne doit pas dépasser celle de la fusion de la phase tétra ( $\text{NaAlH}_4$ ) afin d'éviter la dégradation des propriétés de stockage du matériau. D'autre part, le taux de stockage d'hydrogène est sensible à la conductivité thermique du lit d'hydrure, à la

résistance de contact entre ce lit et les différentes structures métalliques et enfin au coefficient d'échange de chaleur convectif.

Dans une deuxième étape, la contribution des structures d'échange de chaleur au poids et au volume du réservoir pour les différents cas étudiés est déterminée. Nos calculs ont montré que la configuration résultant en un meilleur taux de stockage s'accompagne par une diminution de ses capacités gravimétrique et volumétrique. Les première et seconde configurations ont des capacités similaires et c'est les éléments d'échange de chaleur qui occupent un pourcentage significatif de la masse totale du réservoir. Dans le cas de la troisième configuration, l'échange de chaleur externe impose l'utilisation de l'acier inoxydable comme matériau pour les tubes à hydrure résultant en une diminution importante des capacités gravimétrique et volumétrique du réservoir multitubulaire. Un tel problème peut être résolu en remplaçant l'acier avec un matériau moins pesant et résistant aux contraintes imposées par le lit d'hydrure lors de son chargement.

À partir de l'étude du comportement du système de stockage au cours du processus de chargement, nous avons constaté que le facteur principal pour une utilisation efficace du matériau est l'épaisseur du lit d'hydrure, définie comme étant la distance séparant la poudre de la surface d'échange de chaleur. La valeur optimale de cette épaisseur doit être déterminée en fonction des propriétés thermiques du lit d'hydrure, de l'enthalpie des réactions chimiques et des caractéristiques d'écoulement du fluide de refroidissement. En effet, une faible valeur de la conductivité thermique du matériau et un faible échange de chaleur convectif au niveau de la surface de refroidissement, associé au caractère exothermique de la réaction, va résulter en des gradients élevés de température, ce qui va se traduire par une décélération de la cinétique de réaction et alors, une diminution du taux d'hydrogène stocké. Ceci a été confirmé au cours de l'étude des trois configurations. En effet, pour chacune de ces configurations, l'épaisseur du lit d'hydrure a été réduite que ce soit en augmentant le nombre de tubes de refroidissement, en augmentant le nombre de cellules hexagonales ou en introduisant des ailettes longitudinales pour diminuer la distance de conduction de chaleur vers le milieu de refroidissement.

Comme nous avons mentionné auparavant, la densification de la poudre permet de réduire la masse et le volume occupés par le matériau d'une part, et d'améliorer sa conductivité thermique d'autre part, ce qui va résulter en une amélioration significative

du poids et du volume totaux du système de stockage, d'autant plus si nous nous intéressons au stockage de 5 kg d'hydrogène, comme l'exige l'application automobile. Cet aspect sera évalué dans de prochaines études. Toutefois, même avec ces améliorations, les capacités gravimétriques et volumétriques des systèmes de stockage à base d'alanate de sodium ne répondent pas aux exigences du DOE en raison de sa capacité de stockage d'hydrogène pratique qui ne dépasse pas 4.5 H-pds%. Néanmoins, les solutions de conception proposées au cours de cette étude détaillent les éléments les plus importants à tenir en compte lors de la conception d'un système de stockage d'hydrogène solide et peuvent être appliquées à une large gamme de matériaux pourvu que nous connaissons leurs propriétés cinétiques, thermodynamiques et thermiques.

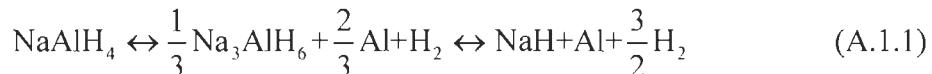


## **Annexe A.**

### **Formulation du modèle mathématique**

## A.1 Développement du modèle de cinétique

United Technologies Research Center « UTRC » a développé un modèle empirique de cinétique pour décrire le processus de sorption d'hydrogène par l'alanate de sodium. Il est basé sur le modèle développé par El-Osery (voir attachement 1 de [1]) dans le cas des hydrures métalliques conventionnels et a été adapté au mécanisme de transformation de  $\text{NaH} + \text{Al} \rightarrow \text{NaAlH}_4$  ayant lieu selon deux étapes :



Pour simplifier les notations, la composition de chaque étape peut être représentée par une seule variable\* pour chaque produit / réactif,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ . Ainsi, nous avons



avec  $C_1 = \frac{C_{\text{NaH}}}{C_{\text{eqv}}}$ ,  $C_2 = \frac{C_{\text{Na}_3\text{AlH}_6}}{C_{\text{eqv}}}$ ,  $C_3 = \frac{C_{\text{NaAlH}_4}}{C_{\text{eqv}}}$  et  $C_{\text{eqv}} = C_{\text{NaH},0} + 3C_{\text{Na}_3\text{AlH}_6,0} + C_{\text{NaAlH}_4,0}$ .

L'indice 0 réfère à la composition de ces différentes espèces au début du processus de chargement d'hydrogène.

La nomenclature pour toutes les réactions est listée dans le tableau A.1.1

Notation	Régime	Réactif	Produit
$r_1$	Dé-hydration de $\text{Na}_3\text{AlH}_6$	$C_2$	$C_1$
$r_2$	Hydratation de $\text{NaH}$	$C_1$	$C_2$
$r_3$	Dé-hydration de $\text{NaAlH}_4$	$C_3$	$C_2$
$r_4$	Hydratation de $\text{Na}_3\text{AlH}_6$	$C_2$	$C_3$

**Tableau A.1.1.** Nomenclature de toutes les réactions

\* il est à noter que les notations pour les concentrations de  $\text{NaH}$  et  $\text{NaAlH}_4$  sont inversées par rapport à ceux utilisées dans le modèle de cinétique présenté dans la section 3.3.1. Ici, nous avons gardé les mêmes notations du modèle développé par « UTRC ».

Les taux de réactions peuvent être représentés par l'équation (A.1.5) en se basant sur le modèle développé par Al-Osery [1]

$$\left( \frac{dC_j}{dt} \right)_{r_i} = f_T(T) \times f_p(P) \times f_C(C_k) \quad (A.1.5)$$

i pour la réaction  $r_i$

j pour la composition du produit  $C_j$

k pour la composition du réactif  $C_k$

La fonction de température  $f_T(T)$  est donnée par la loi d'Arrhenius

$$f_T(T) = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (A.1.6)$$

La fonction de pression peut être exprimée par une fonction de premier ordre

$$f_p(P) = (-1)^i \left( \frac{P - P_{e,i}}{P_{e,i}} \right) \quad (A.1.7)$$

où  $P_{e,i}$  est la pression d'équilibre de la réaction i. Elle est fonction de la température selon la loi de Van't Hoff

$$\ln(P_{e,i}) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (A.1.8)$$

Les réactions d'hydratation de  $\text{NaH}$  et de  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  font intervenir deux réactifs solides et peuvent donc avoir un ordre de réaction supérieur à l'unité. Ainsi, la fonction de concentration  $f_C(C_k)$  est représentée comme proportionnelle à la concentration du réactif avec un exposant  $\chi_i$  comme suit

$$f_C(C_k) = (C_k)^{\chi_i} \quad (A.1.9)$$

En combinant ces différentes fonctions, l'équation de taux de réaction s'écrit

$$\left( \frac{dC_j}{dt} \right)_{r_i} = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \times (-1)^i \left( \frac{P - P_{e,i}}{P_{e,i}} \right) \times (C_k)^{\chi_i} \quad (A.1.10)$$

Quand les réactions d'hydratation 2 et 4 sont actives, l'application de l'équation (A.1.10) à  $r_2$  et  $r_4$  (Voir tableau A.1.1), nous donne les équations suivantes

$$\left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_2} = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \times \left( \frac{P - P_{e,2}}{P_{e,2}} \right) \times (C_1)^{\chi_2} \quad \text{et} \quad \left( \frac{dC_4}{dt} \right)_{r_2} = -\left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_2} \quad (A.1.11)$$

$$\left( \frac{dC_3}{dt} \right)_{r_4} = A_4 \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) \times \left( \frac{P - P_{e,4}}{P_{e,4}} \right) \times (C_2)^{\chi_4} \text{ et } \left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_4} = -\left( \frac{dC_3}{dt} \right)_{r_4} \quad (\text{A.1.12})$$

Le taux de réaction pour chaque étape peut être représenté par

$$\frac{dC_1}{dt} = -A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \times \left( \frac{P - P_{e,2}}{P_{e,2}} \right) \times (C_1)^{\chi_2} \quad (\text{A.1.13})$$

$$\frac{dC_2}{dt} = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \times \left( \frac{P - P_{e,2}}{P_{e,2}} \right) \times (C_1)^{\chi_2} - A_4 \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) \times \left( \frac{P - P_{e,4}}{P_{e,4}} \right) \times (C_2)^{\chi_4} \quad (\text{A.1.14})$$

$$\frac{dC_3}{dt} = A_4 \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) \times \left( \frac{P - P_{e,4}}{P_{e,4}} \right) \times (C_2)^{\chi_4} \quad (\text{A.1.15})$$

En rappelant que  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont des fractions molaires, la composition initiale des différentes espèces est  $C_{1,0} = 1$ ,  $C_{2,0} = 0$  et  $C_{3,0} = 0$  ; et elles doivent vérifier les conditions suivantes

$$0 \leq C_i \leq 1 \quad (\text{A.1.16})$$

$$\sum_{i=1}^3 C_i = 1 \quad (\text{A.1.17})$$

Une fois le modèle de cinétique établie, il faut passer à l'étape de sa validation avec les données expérimentales et s'assurer qu'il les reproduit sous différentes conditions de fonctionnement. « UTRC » a appliqué ce modèle à l'alanate de sodium catalysé avec des composées à bases de titane. Les essais de validation ont montré que ce modèle résulte en une cinétique idéale où la capacité de stockage s'approche de la valeur théorique, soit 5.6 H-pds%.

Pour réadapter le modèle à une cinétique réelle, des compositions de saturation,  $C_k^{\text{Sat}}(T)$  sont introduites dans les équations des taux de réactions. Elles représentent les fractions des concentrations de réactifs n'ayant pas été consommés après une longue durée d'hydruration, et ceci pour une température de chargement bien spécifiée.

Ainsi, les taux de réactions s'écrivent

$$\frac{dC_1}{dt} = -A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \times \left(\frac{P - P_{e,2}}{P_{e,2}}\right) \times (C_1 - C_1^{\text{Sat}}(T))^{\chi_2} \quad (\text{A.1.18})$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_2}{dt} &= A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \times \left(\frac{P - P_{e,2}}{P_{e,2}}\right) \times (C_1 - C_1^{\text{Sat}}(T))^{\chi_2} \\ &\quad - A_4 \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) \times \left(\frac{P - P_{e,4}}{P_{e,4}}\right) \times (C_2 - C_2^{\text{Sat}}(T))^{\chi_4} \end{aligned} \quad (\text{A.1.19})$$

$$\frac{dC_3}{dt} = A_4 \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) \times \left(\frac{P - P_{e,4}}{P_{e,4}}\right) \times (C_2 - C_2^{\text{Sat}}(T))^{\chi_4} \quad (\text{A.1.20})$$

À la saturation, nous aurons

$$\begin{aligned} C_1 &= C_1^{\text{Sat}}(T) \\ C_2 &= C_2^{\text{Sat}}(T) \\ C_3 &= C_3^{\text{Sat}}(T) = 1 - C_1^{\text{Sat}}(T) - C_2^{\text{Sat}}(T) \end{aligned} \quad (\text{A.1.21})$$

En passant à la résolution numérique de ce modèle de cinétique, il est possible selon la variation des taux de réactions et les valeurs des  $\chi_i$  que certaines compositions  $C_i$  ne vérifient plus l'équation (A.1.16), étant donné que l'une d'elle peut dépasser l'unité alors que l'autre devienne négative, résultant en une somme totale de 1 (Équation (A.1.17)). Pour contourner ce problème, une condition mathématique a été imposée aux équations (A.1.18) - (A.1.20), de sorte à avoir

$$\left(\frac{dC_j}{dt}\right)_{t_i} \propto \begin{cases} (C_k - C_k^{\text{Sat}}(T))^{\chi_j} & \text{si } C_k - C_k^{\text{Sat}}(T) \geq 0 \\ 0 & \text{si } C_k - C_k^{\text{Sat}}(T) < 0 \end{cases} \quad (\text{A.1.22})$$

Les valeurs de  $C_k^{\text{Sat}}(T)$  doivent être calculées avec les restrictions nécessaires pour aboutir à un modèle de cinétique reproduisant au mieux les résultats expérimentaux. Pour cela, « UTRC » s'est basé sur l'expression de la capacité de stockage pratique mesurée lors du chargement d'hydrogène. La fraction massique d'hydrogène contenu dans le métal à la saturation, pour une température spécifiée  $T$ , est définie comme

$$wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T) = 0.0187C_2^{\text{Sat}}(T) + 0.056C_3^{\text{Sat}}(T) \quad (\text{A.1.23})$$

D'après l'expression de  $C_3^{\text{Sat}}(T)$  dans l'équation (A.1.21),  $wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T)$  s'écrit

$$wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T) = 0.0187C_2^{\text{Sat}}(T) + 0.056(1 - C_1^{\text{Sat}}(T) - C_2^{\text{Sat}}(T)) \quad (\text{A.1.24})$$

et

$$C_2^{\text{Sat}}(T) = \frac{0.056 \times (1 - C_1^{\text{Sat}}(T)) - wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T)}{(0.056 - 0.0187)} \quad (\text{A.1.25})$$

Si  $C_1^{\text{Sat}}(T) = 1$ ,  $C_2^{\text{Sat}}(T)$  et  $C_3^{\text{Sat}}(T)$  seront nulles et les réactions d'hydratation 2 et 4 ne pourront pas avoir lieu. Donc, il faut avoir aussi une restriction sur sa valeur.

Comme  $C_2^{\text{Sat}}(T) \geq 0$ , il s'en suit que

$$0.056 \times (1 - C_1^{\text{Sat}}(T)) \geq wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T) \quad (\text{A.1.26})$$

et donc

$$C_1^{\text{Sat}}(T) \leq 1 - \frac{wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T)}{0.056} \quad (\text{A.1.27})$$

Pour imposer la restriction sur la valeur de  $C_1^{\text{Sat}}(T)$ , nous définissons

$$C_1^{\text{Sat},\text{max}}(T) = 1 - \frac{wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T)}{0.056} \quad (\text{A.1.28})$$

et

$$r^{\text{sat}} = \frac{C_1^{\text{Sat}}(T)}{C_1^{\text{Sat},\text{max}}(T)} \quad (\text{A.1.29})$$

Ainsi

$$C_1^{\text{Sat}}(T) = r^{\text{sat}} \times \left(1 - \frac{wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T)}{0.056}\right) \quad (\text{A.1.30})$$

Avec la nouvelle définition de  $C_1^{\text{Sat}}(T)$ ,  $C_2^{\text{Sat}}(T)$  s'écrit

$$C_2^{\text{Sat}}(T) = (1 - r^{\text{sat}}) \frac{(0.056 - wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T))}{(0.056 - 0.0187)} \quad (\text{A.1.31})$$

Comme  $C_2^{\text{Sat}}(T) \leq 1$ , il s'en suit que

$$r^{\text{sat}} \geq 1 - \frac{(0.056 - 0.0187)}{(0.056 - wf_{\text{iso}}^{\text{sat}}(T))} \quad (\text{A.1.32})$$

Dans le cas du déchargeement d'hydrogène, les réactifs doivent être entièrement consommés de sorte à avoir la même composition définie au début de l'hydratation,  $C_1 = 1$ ,  $C_2 = 0$  et  $C_3 = 0$ . Par conséquence, les compositions de saturation ne sont pas définies dans les taux de réactions de dé-hydration.

Pour compléter le modèle, les taux de réactions pour les différents régimes possibles (Voir tableau A.1.1) sont tels que

- Les régimes  $r_1$  et  $r_3$  actifs

$$\begin{aligned} \left( \frac{dC_1}{dt} \right)_{r_1} &= A_1 \exp \left( -\frac{E_1}{RT} \right) \times \left( \frac{P_{e,1} - P}{P_{e,1}} \right) \times (C_2)^{\chi_1} \text{ si } C_2 \geq 0 \text{ et } P < P_{e,1} \\ \left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_1} &= - \left( \frac{dC_1}{dt} \right)_{r_1} \end{aligned} \quad (A.1.33)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_3} &= A_3 \exp \left( -\frac{E_3}{RT} \right) \times \left( \frac{P_{e,3} - P}{P_{e,3}} \right) \times (C_3)^{\chi_3} \text{ si } C_3 \geq 0 \text{ et } P < P_{e,3} \\ \left( \frac{dC_3}{dt} \right)_{r_3} &= - \left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_3} \end{aligned}$$

- Les régimes  $r_2$  et  $r_3$  actifs

$$\begin{aligned} \left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_2} &= A_2 \exp \left( -\frac{E_2}{RT} \right) \times \left( \frac{P - P_{e,2}}{P_{e,2}} \right) \times (C_1 - C_1^{\text{Sat}}(T))^{\chi_2} \text{ si } C_1 - C_1^{\text{Sat}}(T) \geq 0 \text{ et } P > P_{e,2} \\ \left( \frac{dC_1}{dt} \right)_{r_2} &= - \left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_2} \\ \left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_3} &= A_3 \exp \left( -\frac{E_3}{RT} \right) \times \left( \frac{P_{e,3} - P}{P_{e,3}} \right) \times (C_3)^{\chi_3} \text{ si } C_3 \geq 0 \text{ et } P < P_{e,3} \\ \left( \frac{dC_3}{dt} \right)_{r_3} &= - \left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_3} \end{aligned} \quad (A.1.34)$$

- Les régimes  $r_2$  et  $r_4$  actifs

$$\begin{aligned} \left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_2} &= A_2 \exp \left( -\frac{E_2}{RT} \right) \times \left( \frac{P - P_{e,2}}{P_{e,2}} \right) \times (C_1 - C_1^{\text{Sat}}(T))^{\chi_2} \text{ si } (C_1 - C_1^{\text{Sat}}(T)) \geq 0 \text{ et } P > P_{e,2} \\ \left( \frac{dC_1}{dt} \right)_{r_2} &= - \left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_2} \\ \left( \frac{dC_3}{dt} \right)_{r_4} &= A_4 \exp \left( -\frac{E_4}{RT} \right) \times \left( \frac{P - P_{e,4}}{P_{e,4}} \right) \times (C_2 - C_2^{\text{Sat}}(T))^{\chi_4} \text{ si } C_2 - C_2^{\text{Sat}}(T) \geq 0 \text{ et } P > P_{e,4} \\ \left( \frac{dC_2}{dt} \right)_{r_4} &= - \left( \frac{dC_3}{dt} \right)_{r_4} \end{aligned} \quad (A.1.35)$$

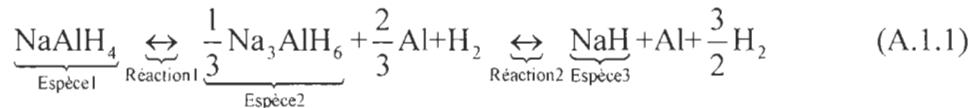
Dans le cas où les compositions à la saturation sont négatives, les taux de réactions associés sont égaux à 0.

## A.2 Calcul de la fraction massique $w_f$

La fraction massique d'hydrogène stocké,  $w_f$ , est définie comme

$$w_f = \frac{\text{Masse de H}_2 \text{ contenu dans le métal}}{\text{Masse équivalente de NaAlH}_4} \quad (\text{A.2.1})$$

Le calcul de  $w_f$  est basé sur l'équation



### Calcul de nombre de moles de H<sub>2</sub> stocké

Il y a deux méthodes pour calculer le nombre de moles de H<sub>2</sub> stocké dans le métal.

- Première méthode de calcul

Selon la réaction 1, chaque mole de NaAlH<sub>4</sub> produite correspond à une mole de H<sub>2</sub> stocké.

Selon la réaction 2, chaque mole de NaH consommée correspond à un stockage net de 0.5 mole de H<sub>2</sub>.

Ainsi, le nombre de moles de H<sub>2</sub> stocké du au changement de NaAlH<sub>4</sub> et NaH est

$$(dn_{\text{NaAlH}_4} - 0.5dn_{\text{NaH}}) \quad (\text{A.2.2})$$

avec "d" désigne la variation du nombre de moles.

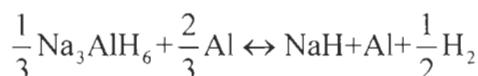
- Deuxième méthode de calcul

Selon la réaction globale d'hydruration,

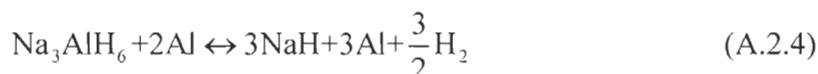


Chaque mole NaAlH<sub>4</sub> produite correspond à 1.5 moles de H<sub>2</sub> stocké.

Selon la réaction 2 de l'équation (A.1.1), si on considère seulement la participation nette de H<sub>2</sub> dans la réaction, cette équation peut s'écrire



ou encore



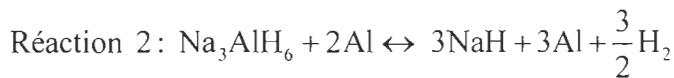
Ainsi, chaque mole de Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> produite correspond à un stockage net de 1.5 mole de H<sub>2</sub>.

En combinant le nombre de moles de  $H_2$  stocké dans les deux équations (A.2.3) et (A.2.4), il est égal à

$$1.5(dn_{NaAlH_4} + dn_{Na_3AlH_6}) \quad (A.2.5)$$

■ Équivalence des deux méthodes

Les deux équations de calcul du nombre de moles de  $H_2$  stocké, (A.2.2) et (A.2.5) doivent donner le même résultat. Ceci peut être prouvé en écrivant les deux réactions 1 et 2 séparément.



À partir de la réaction 1, pour chaque mole de  $Na_3AlH_6$  consommée, il y a 3 moles de  $NaAlH_4$  formée. En d'autres termes, le changement de nombre de moles de  $Na_3AlH_6$  est  $1/3$  du nombre de moles de  $NaAlH_4$

$$dn_{Na_3AlH_6} = -\frac{1}{3}dn_{NaAlH_4} \quad (A.2.6)$$

Le même raisonnement pour la réaction 2 nous donne

$$dn_{Na_3AlH_6} = -\frac{1}{3}dn_{NaH} \quad (A.2.7)$$

Ainsi, la production totale de  $Na_3AlH_6$  est

$$dn_{Na_3AlH_6} = -\frac{1}{3}(dn_{NaAlH_4} + dn_{NaH}) \quad (A.2.8)$$

En remplaçant l'équation (A.2.8) dans l'équation (A.2.5), le nombre de moles de  $H_2$  stocké est

$$dn_{NaAlH_4} - 0.5dn_{NaH} \quad (A.2.9)$$

Ce qui est identique à l'équation (A.2.2).

### Calcul de nombre de moles de $NaAlH_4$ équivalent

Le nombre de moles de  $NaAlH_4$  équivalent est défini comme étant le nombre de moles de  $NaAlH_4$  obtenu lors de la conversion totale de  $Na_3AlH_6$  et  $NaH$  en  $NaAlH_4$ . Toute quantité de  $NaAlH_4$  initialement présente doit être incluse dans le calcul.

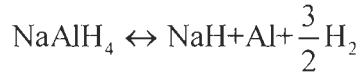
À partir de



nous avons déterminé ci-haut que

$$dn_{\text{NaAlH}_4} = -3dn_{\text{Na}_3\text{AlH}_6} \quad (\text{A.2.10})$$

Et à partir de la réaction globale (voir équation (A.3.2.3))



Nous avons chaque mole de NaH est convertie en une mole de NaAlH<sub>4</sub>, d'où

$$dn_{\text{NaAlH}_4} = -dn_{\text{NaH}} \quad (\text{A.2.11})$$

Par la suite, la conversion totale de toutes les espèces initialement présentes au début de l'hydruration en NaAlH<sub>4</sub> est

$$n_{\text{equiv NaAlH}_4} = n_{\text{NaAlH}_4,0} + 3n_{\text{Na}_3\text{AlH}_6,0} + n_{\text{NaH},0} \quad (\text{A.2.12})$$

L'indice "0" indique la composition initiale en nombre de moles de chaque espèce.

### Calcul de wf

La fraction massique de l'hydrogène stocké est obtenue à partir des équations (A.2.2) et (A.2.5) multipliées par le nombre de moles de H<sub>2</sub>, M<sub>H2</sub> et de l'équation (A.2.12) multipliée par le nombre de moles de NaAlH<sub>4</sub>, M<sub>NaAlH4</sub>

$$\begin{aligned} w_f &= \frac{\left( [n_{\text{NaAlH}_4} - n_{\text{NaAlH}_4,0}] - 0.5[n_{\text{NaH}} - n_{\text{NaH},0}] \right) M_{\text{H}_2}}{\left( n_{\text{equiv NaAlH}_4} = n_{\text{NaAlH}_4,0} + 3n_{\text{Na}_3\text{AlH}_6,0} + n_{\text{NaH},0} \right) M_{\text{NaAlH}_4}} \\ &= \frac{1.5\left( [n_{\text{NaAlH}_4} - n_{\text{NaAlH}_4,0}] + [n_{\text{Na}_3\text{AlH}_6} - n_{\text{Na}_3\text{AlH}_6,0}] \right) M_{\text{H}_2}}{\left( n_{\text{equiv NaAlH}_4} = n_{\text{NaAlH}_4,0} + 3n_{\text{Na}_3\text{AlH}_6,0} + n_{\text{NaH},0} \right) M_{\text{NaAlH}_4}} \end{aligned} \quad (\text{A.2.13})$$

### A.3 Formulation de l'équation d'énergie

Sous forme différentielle et pour une porosité constante, l'équation d'énergie s'écrit

$$\begin{aligned} & \varepsilon \frac{\partial(\rho i)_{H_2}}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{2} \frac{\partial(\rho \vec{v} \cdot \vec{v})_{H_2}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho i)_R}{\partial t} + \frac{\partial(\rho i)_P}{\partial t} + \frac{\partial(\rho i)_I}{\partial t} \\ & = -\varepsilon \nabla \cdot [(\rho i)_{H_2} \vec{v}] - \frac{\varepsilon}{2} \nabla \cdot [\rho_{H_2} (\vec{v} \cdot \vec{v}) \vec{v}] + \varepsilon \nabla \cdot (\underline{\tau} \cdot \vec{v}) + \varepsilon \rho_{H_2} \vec{g} \cdot \vec{v} - \nabla \cdot \vec{q}'' - \varepsilon \nabla \cdot (P \vec{v}) \end{aligned} \quad (\text{A.3.1})$$

Par définition, nous avons

$$\begin{aligned} h_{H_2} &= i_{H_2} + \frac{P}{\rho_{H_2}} \\ h_{\text{Solide}} &= i_{\text{Solide}} + \frac{P}{\rho_{\text{Solide}}} \end{aligned} \quad (\text{A.3.2})$$

L'équation de continuité d'hydrogène est

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{H_2}}{\partial t} = -\varepsilon \nabla \cdot (\rho_{H_2} \vec{v}) + S_{H_2} \quad (\text{A.3.3})$$

En remplaçant les équations (A.3.2) et (A.3.3) dans l'équation (A.3.1) et en arrangeant les différents termes, nous obtenons

$$\begin{aligned} & \varepsilon \frac{\partial(\rho h)_{H_2}}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{2} \frac{\partial(\rho \vec{v} \cdot \vec{v})_{H_2}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho h)_R}{\partial t} + \frac{\partial(\rho h)_P}{\partial t} + \frac{\partial(\rho h)_I}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} \\ & = -\varepsilon \nabla \cdot [(\rho h)_{H_2} \vec{v}] - \frac{\varepsilon}{2} \nabla \cdot [\rho (\vec{v} \cdot \vec{v}) \vec{v}] + \varepsilon \nabla \cdot (\underline{\tau} \cdot \vec{v}) + \varepsilon \rho_{H_2} \vec{g} \cdot \vec{v} - \nabla \cdot \vec{q}'' \\ & = -\varepsilon h_{H_2} \nabla \cdot (\rho_{H_2} \vec{v}) - \varepsilon (\rho_{H_2} \vec{v}) \cdot \nabla h_{H_2} - \frac{\varepsilon}{2} (\vec{v} \cdot \vec{v}) \nabla \cdot [\rho_{H_2} \vec{v}] - \frac{\varepsilon}{2} (\rho_{H_2} \vec{v}) \cdot \nabla [\vec{v} \cdot \vec{v}] \\ & \quad + \varepsilon \nabla \cdot (\underline{\tau} \cdot \vec{v}) + \varepsilon \rho_{H_2} \vec{g} \cdot \vec{v} - \nabla \cdot \vec{q}'' \\ & = \varepsilon \left[ h_{H_2} + \frac{(\vec{v} \cdot \vec{v})}{2} \right] \frac{\partial \rho_{H_2}}{\partial t} - \varepsilon (\rho_{H_2} \vec{v}) \cdot \nabla h_{H_2} - \frac{\varepsilon}{2} (\rho_{H_2} \vec{v}) \cdot \nabla [\vec{v} \cdot \vec{v}] + \varepsilon \nabla \cdot (\underline{\tau} \cdot \vec{v}) \\ & \quad + \varepsilon \rho_{H_2} \vec{g} \cdot \vec{v} - \nabla \cdot \vec{q}'' - S_{H_2} \left( h_{H_2} + \frac{(\vec{v} \cdot \vec{v})}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.3.4})$$

A ce stade, nous développons le premier terme à gauche de l'équation (A.3.4) et nous négligeons la contribution des composants inertes.

L'arrangement des termes de l'équation nous donne

$$\begin{aligned} & \varepsilon \rho_{H_2} \left( \frac{\partial h_{H_2}}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial (\vec{v} \cdot \vec{v})}{\partial t} \right) + \rho_R \frac{\partial h_R}{\partial t} + h_R \frac{\partial \rho_R}{\partial t} + \rho_P \frac{\partial h_P}{\partial t} + h_P \frac{\partial \rho_P}{\partial t} + S_{H_2} \left( h_{H_2} + \frac{(\vec{v} \cdot \vec{v})}{2} \right) - \frac{\partial P}{\partial t} \quad (A.3.5) \\ & = -\varepsilon \left( \rho_{H_2} \vec{v} \right) \cdot \nabla h_{H_2} - \frac{\varepsilon}{2} \left( \rho_{H_2} \vec{v} \right) \cdot \nabla \left[ \vec{v} \cdot \vec{v} \right] + \varepsilon \nabla \cdot \left( \underline{\underline{\tau}} \cdot \vec{v} \right) + \varepsilon \rho_{H_2} \vec{g} \cdot \vec{v} - \nabla \cdot \vec{q}'' \end{aligned}$$

Le bilan de masse de la réaction "Le taux de variation de la masse des réactifs" = "Le taux de variation de la masse des produits" s'écrit

$$\frac{\partial \rho_R}{\partial t} = - \left[ \frac{\partial \rho_P}{\partial t} + S_{H_2} \right] \quad (A.3.6)$$

et donc

$$h_R \frac{\partial \rho_R}{\partial t} + h_P \frac{\partial \rho_P}{\partial t} + S_{H_2} h_{H_2} = \sum_i \left[ \frac{1}{M_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \Delta H_i \right] \quad (A.3.7)$$

En remplaçant l'équation (A.3.7) dans l'équation (A.3.5), l'équation d'énergie s'écrit

$$\begin{aligned} & \varepsilon \rho_{H_2} \left( \frac{D h_{H_2}}{Dt} + \frac{1}{2} \frac{D(\vec{v} \cdot \vec{v})}{Dt} \right) + S_{H_2} \frac{(\vec{v} \cdot \vec{v})}{2} + \rho_R \frac{\partial h_R}{\partial t} + \rho_P \frac{\partial h_P}{\partial t} + \sum_i \left[ \frac{1}{M_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \Delta H_i \right] - \frac{\partial P}{\partial t} \quad (A.3.8) \\ & = \varepsilon \nabla \cdot \left( \underline{\underline{\tau}} \cdot \vec{v} \right) + \varepsilon \rho_{H_2} \vec{g} \cdot \vec{v} - \nabla \cdot \vec{q}'' \end{aligned}$$

avec

$$\frac{D(\ )}{Dt} = \frac{\partial(\ )}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla(\ ) \quad (A.3.9)$$

L'équation de quantité de mouvement pour le lit d'hydrure s'écrit

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial(\rho_{H_2} \vec{v})}{\partial t} & = -\varepsilon \nabla P - \varepsilon \nabla \cdot \left[ \vec{v} \left( \rho_{H_2} \vec{v} \right) \right] + \varepsilon \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} + \varepsilon \rho \vec{g} \\ & = -\varepsilon \nabla P - \varepsilon \vec{v} \nabla \cdot \left( \rho_{H_2} \vec{v} \right) - \varepsilon \left( \rho_{H_2} \vec{v} \right) \cdot \nabla \vec{v} + \varepsilon \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} + \varepsilon \rho \vec{g} \quad (A.3.10) \end{aligned}$$

En multipliant l'équation de continuité (A.3.3) par  $\vec{v}$  et en la remplaçant dans l'équation (A.3.10), nous obtenons

$$\varepsilon \rho_{H_2} \frac{D \vec{v}}{Dt} + \vec{v} S_{H_2} = -\varepsilon \nabla P + \varepsilon \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} + \varepsilon \rho \vec{g} \quad (A.3.11)$$

En appliquons  $\vec{v} \cdot \parallel$  à l'équation (A.3.11), nous obtenons

$$\frac{\varepsilon \rho_{H_2}}{2} \frac{D(\vec{v} \cdot \vec{v})}{Dt} + (\vec{v} \cdot \vec{v}) S_{H_2} = -\varepsilon \vec{v} \cdot \nabla P + \varepsilon \vec{v} \cdot (\nabla \cdot \underline{\underline{\tau}}) + \varepsilon \rho \vec{g} \cdot \vec{v} \quad (A.3.12)$$

La différence entre les équations (A.3.12) et (A.3.8) nous donne

$$\begin{aligned} \varepsilon \rho_{H_2} \frac{Dh_{H_2}}{Dt} + \rho_R \frac{\partial h_R}{\partial t} + \rho_P \frac{\partial h_P}{\partial t} + \sum_i \left[ \frac{1}{M_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \Delta H_i \right] - \frac{DP}{Dt} - \frac{(\vec{v} \cdot \vec{v})}{2} S_{H_2} \\ = \varepsilon \underline{\underline{\tau}} : \nabla \vec{v} - \nabla \cdot \vec{q}'' - (1 - \varepsilon) \vec{v} \cdot \nabla P \end{aligned} \quad (A.3.13)$$

D'autre part, nous avons

$$dh = \frac{\partial h}{\partial T} \Big|_P dT + \frac{\partial h}{\partial P} \Big|_T dP \quad (A.3.14)$$

En appliquant (A.3.9), nous obtenons

$$\frac{Dh}{Dt} = \frac{\partial h}{\partial T} \Big|_P \frac{dT}{Dt} + \frac{\partial h}{\partial P} \Big|_T \frac{dP}{Dt} \quad (A.3.15)$$

L'hydrogène est considéré comme gaz parfait, ainsi nous avons  $h_{H_2} = h_{H_2}(T)$  et l'équation (A.3.15) s'écrit

$$\frac{Dh_{H_2}}{Dt} = \frac{\partial h_{H_2}}{\partial T} \Big|_P \frac{dT}{Dt} = C_{pH_2} \frac{dT}{Dt} \quad (A.3.16)$$

Pour la phase solide et en supposant que  $h_{\text{Solide}} \approx h_{\text{Solide}}(T)$ , nous obtenons

$$\frac{Dh_{\text{Solide}}}{Dt} = \frac{\partial h_{\text{Solide}}}{\partial T} \Big|_P \frac{dT}{Dt} = \frac{\partial h_{\text{Solide}}}{\partial T} \Big|_P \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v}_{\text{solide}} \cdot \nabla T \right) = C_{p\text{Solide}} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (A.3.17)$$

En remplaçant les équations (A.3.16) et (A.3.17) dans l'équation (A.3.13) et en négligeant le travail du tenseur de contrainte et le terme de contribution de l'énergie cinétique, l'équation d'énergie s'écrit

$$\begin{aligned} \left( \varepsilon \rho_{H_2} C_{pH_2} + \rho_R C_{pR} + \rho_P C_{pP} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial P}{\partial t} + \varepsilon \vec{v} \cdot \nabla P + \nabla \cdot k \nabla T \\ - \sum_i \left[ \frac{1}{M_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \Delta H_i \right] - \varepsilon \rho_{H_2} C_{pH_2} \vec{v} \cdot \nabla T \end{aligned} \quad (A.3.18)$$

En posant  $\rho_{bcd} C_{p_{bcd}} = \rho_R C_{pR} + \rho_P C_{pP}$ , l'équation d'énergie sous sa forme adimensionnelle s'écrit

$$\begin{aligned} \rho_{bcd} C_{p_{bcd}} \frac{\partial T_{nd}}{\partial t} - \nabla \cdot k_{bcd} \nabla T_{nd} = -\varepsilon \rho_{H_2} C_{pH_2} \left( \frac{\partial T_{nd}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T_{nd} \right) + \frac{1}{T_{ref}} \left( \frac{\partial P}{\partial t} + \varepsilon \vec{v} \cdot \nabla P \right) \\ - \frac{1}{T_{ref}} \sum_i \left[ \frac{1}{M_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \Delta H_i \right] \end{aligned} \quad (A.3.19)$$

Le terme de la contribution de la chaleur de réaction est noté  $S_T = -\left( \sum_i \left[ \frac{1}{M_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \Delta H_i \right] \right)$ . Avec cette notation, nous retrouvons l'équation d'énergie sous sa forme finale

$$\rho_{\text{bed}} C_{\rho_{\text{bed}}} \frac{\partial T_{\text{nd}}}{\partial t} + \nabla \cdot (-k_{\text{bed}} \nabla T_{\text{nd}}) = -\varepsilon \rho_{H_2} C_{\rho H_2} \left( \frac{\partial T_{\text{nd}}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T_{\text{nd}} \right) + \frac{1}{T_{\text{ref}}} \left( \frac{\partial P}{\partial t} + \varepsilon \vec{v} \cdot \nabla P \right) + \frac{1}{T_{\text{ref}}} S_T \quad (\text{A.3.20})$$

## **Annexe B.**

**Différence entre la vitesse moyenne interstitielle et la vitesse moyenne superficielle**

Une distinction est faite entre la moyenne effectuée par rapport à l'élément de volume du milieu  $V_m$  incluant les deux phases solide et fluide et celle effectuée par rapport à l'élément de volume  $V_f$  constitué seulement du fluide.

Par exemple, nous notons la moyenne volumique de la vitesse du fluide sur  $V_m$  par  $\bar{v}$ . Cette quantité a plusieurs appellations selon les auteurs, vitesse d'infiltration, vitesse superficielle, vitesse de Darcy. Nous retenons ici l'appellation de la vitesse de Darcy

$$\bar{v} = \frac{1}{V_m} \int \mathbf{v} dV \quad (B.1)$$

Prenons la moyenne de la vitesse du fluide sur le volume  $V_f$ , nous avons

$$v = \frac{1}{V_f} \int \mathbf{v} dV \quad (B.2)$$

La vitesse de Darcy  $\bar{v}$  est liée à la vitesse interstitielle  $v$  par la relation de Dupuit-Forchheimer [2]

$$\bar{v} = \epsilon \times v \quad (B.3)$$

Nous pouvons montrer ceci :

$$\bar{v} = \frac{1}{V_m} \int \mathbf{v} dV = \frac{V_f}{V_m} \times \frac{1}{V_f} \int \mathbf{v} dV = \epsilon \times \frac{1}{V_f} \int \mathbf{v} dV = \epsilon \times v \quad (B.4)$$

L'équation de conservation de masse est donnée par l'équation de continuité. Dans le cas d'absence de terme source, nous avons

$$\epsilon \frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{v}) = 0 \quad (B.5)$$

Vitesse de Darcy ou superficielle

ou encore

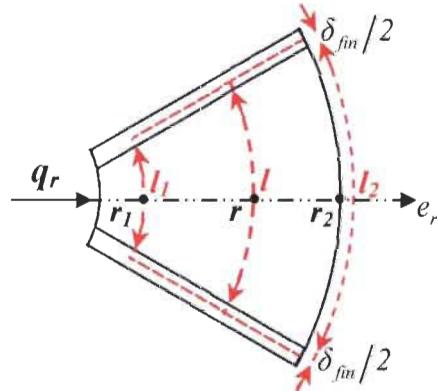
$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f v) = 0 \quad (B.6)$$

Vitesse interstitielle

## Annexe C.

**Développement de l'expression de la résistance thermique du lit d'hydrure en présence des ailettes**

Pour déterminer la résistance thermique du lit d'hydrure en présence des ailettes, nous avons considéré la cellule du tube à ailette présentée dans la figure ci-dessous



**Figure C.1.** Cellule de la section transversale d'un tube à hydrure équipé avec des ailettes.

En supposant que la conduction de chaleur a lieu dans une seule direction (radiale) sous condition stationnaire, le flux de chaleur  $q_r$  est constant et indépendant de  $r$ . D'après la loi de Fourier, le flux de chaleur en coordonnées cylindriques s'écrit

$$q_r = -k_{bed} A \frac{dT}{dr} \quad (C.1)$$

où  $A = l \times L$

$l = r\theta_{fin} - \delta_{fin}$ , voir figure B.1.

$L$  est la longueur du réservoir.

À partir de ceci, nous pouvons écrire

$$\frac{q_r}{k_{bed} L} \times \frac{dr}{r\theta_{fin} - \delta_{fin}} = -dT \quad (C.2)$$

En intégrant entre  $r_1$  et  $r_2$ , et en se rappelant que  $q_r$  et  $k_{bed}$  sont constants, nous avons

$$\frac{q_r}{k_{bed} L \theta_{fin}} \times \int_{r_1}^{r_2} \frac{\theta_{fin} dr}{r\theta_{fin} - \delta_{fin}} = - \int_{T_{bed}}^{T_{ss,i}} dT \quad (C.3)$$

Ainsi

$$\frac{q_r}{k_{bed} \theta_{fin} L} \times \ln\left(\frac{r_2 \theta_{fin} - \delta_{fin}}{r_1 \theta_{fin} - \delta_{fin}}\right) = (T_{bed} - T_{ss,i}) \quad (C.4)$$

La résistance thermique est définie comme

$$R_{bed} = \frac{T_{bed} - T_{ss,i}}{q_r} \quad (C.5)$$

Par la suite, nous avons

$$R_{bed} = \frac{1}{k_{bed} \theta_{fin} L} \times \ln\left(\frac{r_2 \theta_{fin} - \delta_{fin}}{r_l \theta_{fin} - \delta_{fin}}\right) \quad (C.6)$$

La résistance thermique du lit d'hydrure dépend de  $\ln\left(\frac{r_2 \theta_{fin} - \delta_{fin}}{r_l \theta_{fin} - \delta_{fin}}\right)$ . Nous allons

transformer cette expression pour avoir une résistance thermique  $R_{bed}$  similaire à celle d'un mur plan. Pour cela, nous rappelons la définition de la moyenne logarithmique appliquée à  $(r_2 \theta_{fin} - \delta_{fin})$  et  $(r_l \theta_{fin} - \delta_{fin})$

$$\begin{aligned} l_{ml} &= (r \theta_{fin} - \delta_{fin})_{ml} = \frac{(r_2 \theta_{fin} - \delta_{fin}) - (r_l \theta_{fin} - \delta_{fin})}{\ln\left(\frac{r_2 \theta_{fin} - \delta_{fin}}{r_l \theta_{fin} - \delta_{fin}}\right)} \\ &= \frac{(r_2 - r_l) \times \theta_{fin}}{\ln\left(\frac{r_2 \theta_{fin} - \delta_{fin}}{r_l \theta_{fin} - \delta_{fin}}\right)} \end{aligned} \quad (C.7)$$

et

$$\ln\left(\frac{r_2 \theta_{fin} - \delta_{fin}}{r_l \theta_{fin} - \delta_{fin}}\right) = \frac{(r_2 - r_l) \times \theta_{fin}}{l_{ml}} \quad (C.8)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation (C.6), nous avons

$$\begin{aligned} R_{bed} &= \frac{1}{k_{bed} \theta_{fin} L} \times \frac{(r_2 - r_l) \times \theta_{fin}}{l_{ml}} \\ &= \frac{(r_2 - r_l)}{(r \theta_{fin} - \delta_{fin})_{ml} k_{bed} L} \end{aligned} \quad (C.9)$$

Nous posons

$$e_{bed} = (r_2 - r_l) \quad (C.10)$$

et

$$S_{ml} = L \times l_{ml} \quad (C.11)$$

Nous avons alors

$$R_{bed} = \frac{e_{bed}}{k_{bed} S_{ml}} \quad (C.12)$$

Notons qu'en absence des ailettes,  $\delta_{fin} = 0$  and  $\theta_{fin} = 2\pi$ , nous obtenons l'expression de la résistance thermique dans le cas d'un cylindre à partir de l'équation (C.6)

$$\begin{aligned} R_{bed} &= \frac{I}{2\pi k_{bed} L} \times \ln\left(\frac{r_2 2\pi \theta}{r_1 2\pi \theta}\right) \\ &= \frac{I}{2\pi k_{bed} L} \times \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \end{aligned} \quad (C.13)$$

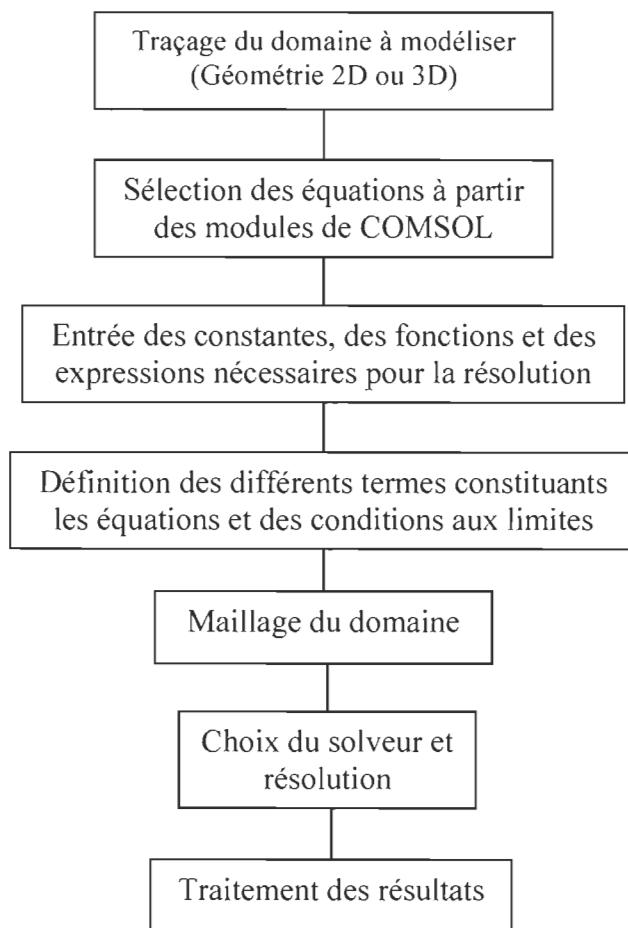
## **Annexe D.**

**Utilisation de COMSOL Multiphysics® pour la résolution du modèle mathématique**

Le modèle mathématique permettant de décrire les transferts de chaleur et de masse au sein du lit d'hydrure est composé de:

- l'équation de masse de l'hydrogène,
- l'équation d'énergie du lit d'hydrure et de la structure métallique (tubes et ailettes),
- l'équation de cinétique du  $\text{NaAlH}_4$ ,
- l'équation de cinétique de  $\text{NaH}$ .

L'organigramme ci-dessous décrit les étapes à suivre pour sa résolution en utilisant COMSOL Multiphysics®



**Figure D.1.** Organigramme de résolution du modèle mathématique décrivant le processus de sorption au sein du lit d'hydrure.

Dans cette annexe, nous nous sommes limités à détailler certaines étapes figurant dans cet organigramme.

## D.1 Choix des équations

Dans notre modèle, l'équation de masse et les équations de cinétique sont définies à partir du module « PDE Modes », et l'équation d'énergie est définie à partir du module « Heat Transfer » comme le montre la capture d'écran dans la figure D.2.

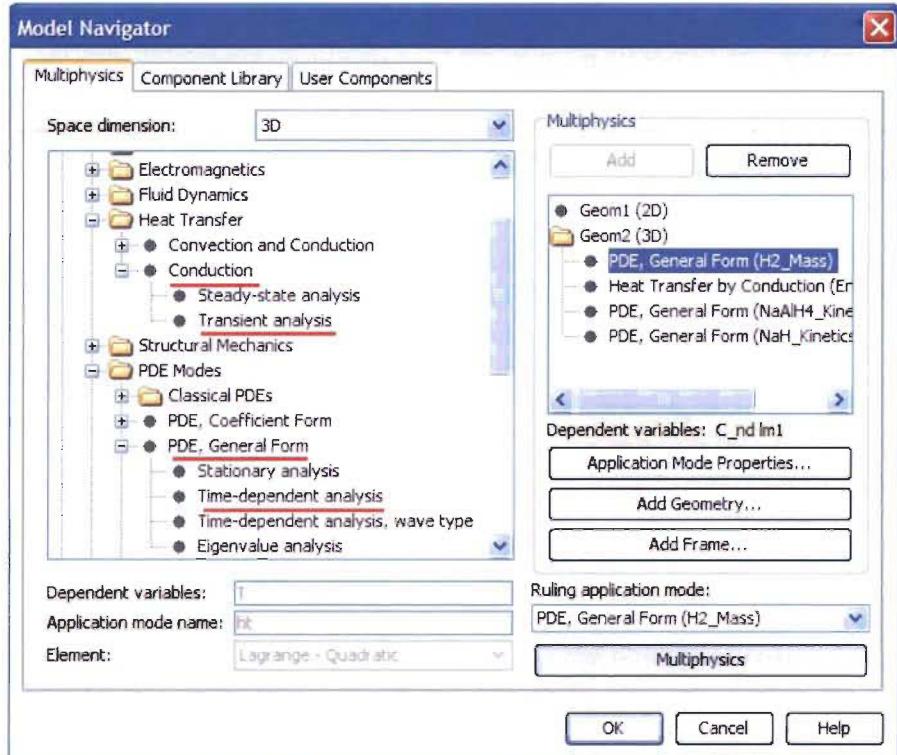


Figure D.2. Choix des équations à partir des modules de COMSOL.

## D.2 Maillage du domaine

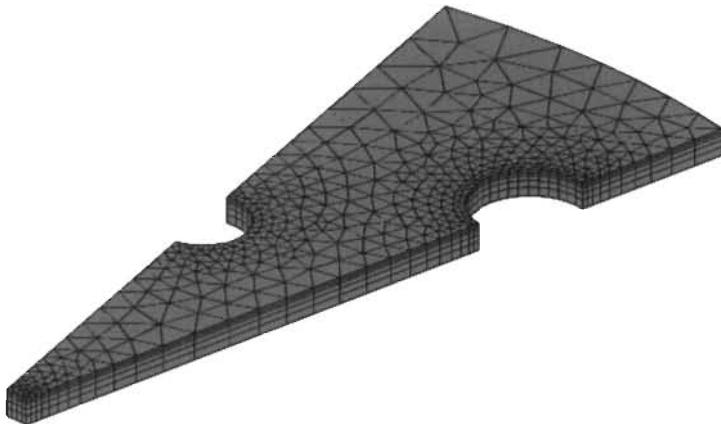
COMSOL Multiphysics® offre la possibilité de mailler le domaine géométrique manuellement ou automatiquement.

Pour notre première configuration, nous avons procédé à un maillage manuel selon trois étapes. Nous avons commencé par mailler les arrêtes, par la suite les faces inférieures (frontières) et enfin nous avons balayé le maillage à partir de ces faces inférieures vers les faces supérieures. Pour avoir une bonne précision, nous nous sommes assurés qu'il y a suffisamment d'éléments dans les zones où d'importants gradients spatiaux ou temporels sont prévus. Le balayage du maillage commence du mi-plan du lit d'hydrure vers le mi-plan de l'ailette. Les couches de balayage sont plus épaisses au centre du milieu de stockage où le transfert de chaleur axial devrait être nul à cause de la symétrie.

La génération du maillage est faite dans COMSOL en suivant ces étapes :

- *Mesh*→*Free Mesh Parameters*→*Edge*→*Distribution*
- *Mesh*→*Free Mesh Parameters*→*Boundary*→*Boundary Mesh Parameters*
- *Mesh*→*Swept Mesh Parameters*→*Element Layers*→*Boundary Mesh Parameters*

La géométrie maillée qui en résulte et les statistiques du maillage sont données respectivement dans la figure D.3 et le tableau D.1.

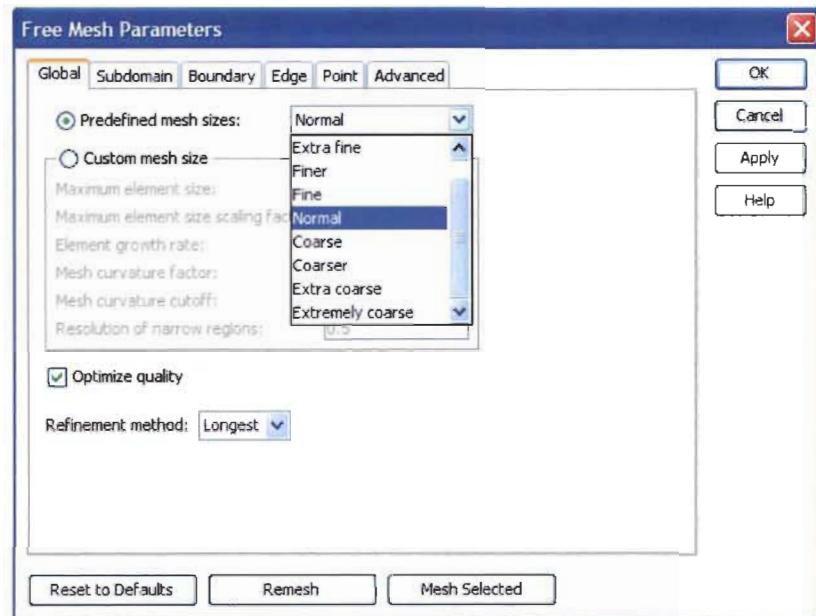


**Figure D.3.** Géométrie maillée de la première configuration étudiée.

Number of degrees of freedom	56469
Number of mesh points	2616
Number of elements	3775
Tetrahedral	0
Prism	3775
Hexahedral	0
Number of boundary elements	2960
Triangular	2265
Quadrilateral	695
Number of edge elements	492
Number of vertex elements	45
Minimum element quality	0.0818
Element volume ratio	0.0020

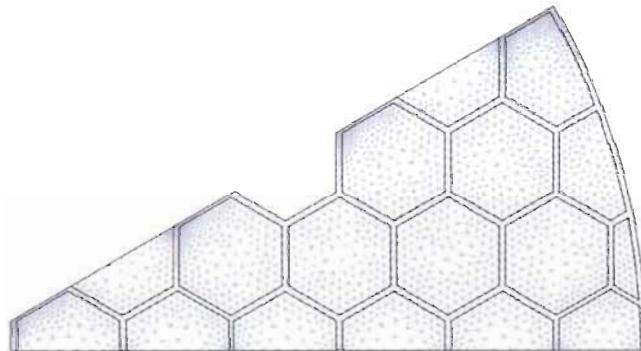
**Tableau D.1.** Statistiques du maillage de la première configuration.

Pour les deux autres configurations, un maillage automatique est utilisé. Le choix du maillage est fait en déterminant l'effet de sa variation de « Extra fine » à « Normal » comme le montre la capture d'écran ci-dessous :



**Figure D.4.** Choix du maillage automatique pour la deuxième et la troisième configuration.

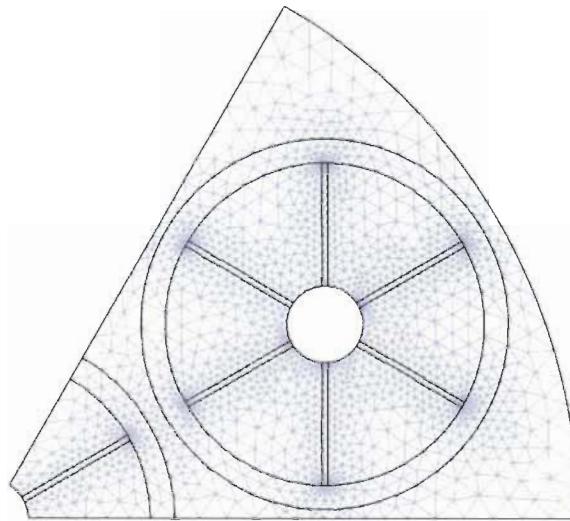
Les géométries maillées et les statistiques de leurs maillages sont données respectivement dans les figures D.4, 5 et les tableaux D.2, 3.



**Figure D.4.** Géométrie maillée de la troisième configuration étudiée.

Number of degrees of freedom	39021
Number of mesh points	2975
Number of elements	5623
Triangular	5623
Quadrilateral	0
Number of boundary elements	973
Number of vertex elements	102
Minimum element quality	0.679
Element area ratio	0

**Tableau D.2.** Statistiques du maillage de la deuxième configuration.



**Figure D.5.** Géométrie maillée de la troisième configuration étudiée.

Number of degrees of freedom	19964
Number of mesh points	1827
Number of elements	3531
Triangular	3531
Quadrilateral	0
Number of boundary elements	570
Number of vertex elements	54
Minimum element quality	0.645
Element area ratio	0.005

**Tableau D.3.** Statistiques du maillage de la troisième configuration.

### D.3 Choix du solveur

Le solveur temporel de systèmes linéaires « GMRES » est sélectionné pour assurer la convergence du modèle numérique. La figure D.6 présente les détails des différents paramètres utilisés lors de la résolution.

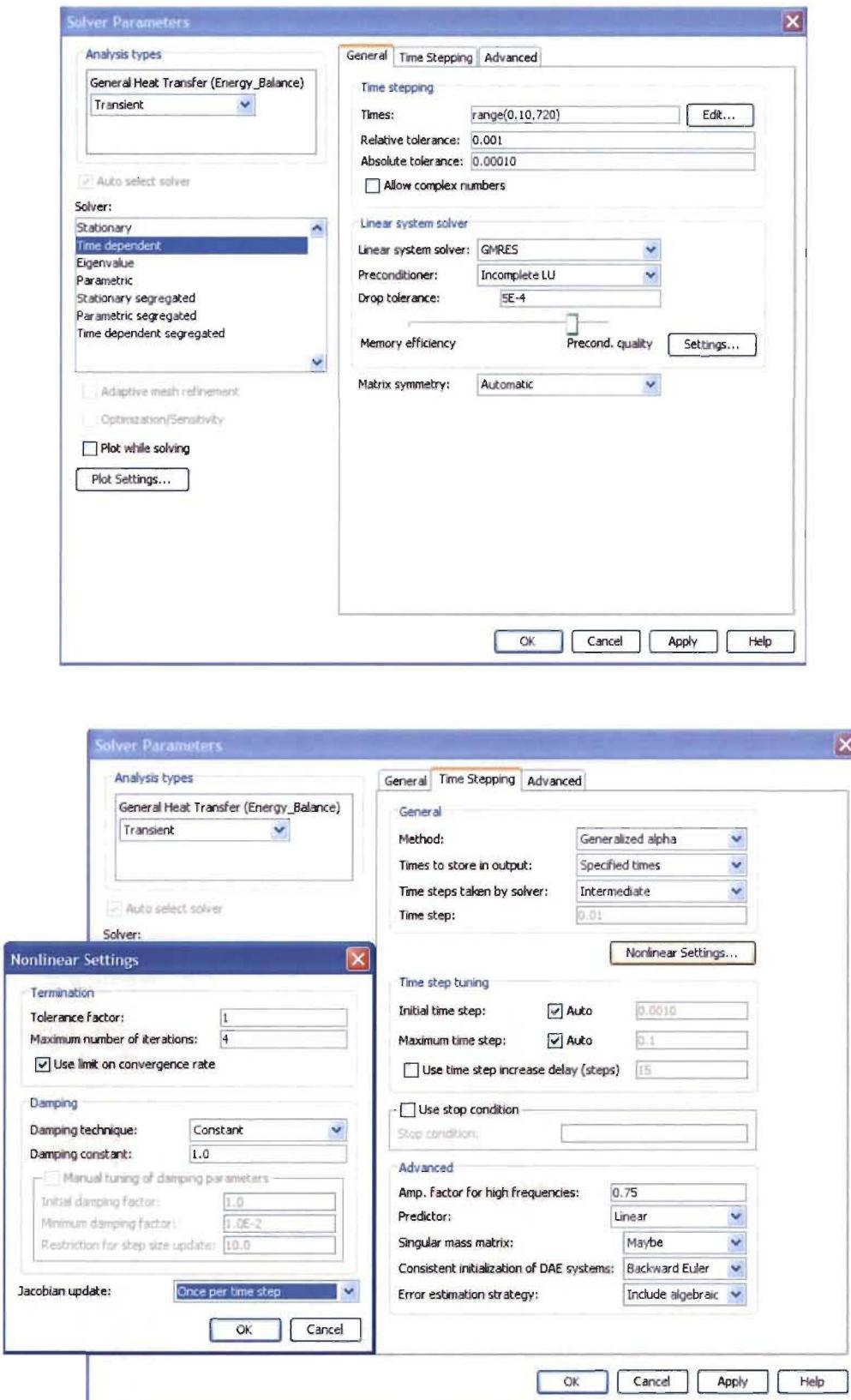


Figure D.6. Paramètres du solveur utilisé lors de la résolution du modèle mathématique.

## Références des annexes

1. Hardy, B.J., 2007. « Integrated Hydrogen Storage System Model. Report, WSRC-TR-2007-00440, REV.0. 2007, Savannah River National Laboratory ».
2. Donald A. Nield and Adrian Bejan. 2006. « Mechanics of Fluid Flow through a Porous Medium ». Chap. Dans Convection in Porous Media, pp. 1- 12. Springer, Third Edition.