

ETUDE DES TRANSFERTS DE CHALEUR ET DE MASSE DANS UN REACTEUR METAL-HYDROGENE FERME AU COURS DE LA DESORPTION

F. Askri, A. Jemni, S. Ben Nsrallah

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir Avenue Ibn Eljazzar 5019 Monastir-Tunisie

Tél : (216) 73 500 511 Fax : (216) 73 500 514 Email Askri.fauzi@voila.fr

RESUME

Un modèle mathématique décrivant les processus de sorption dans un réacteur métal-hydrogène fermé est présenté. Ce problème est d'intérêt particulier dans la conception et le dimensionnement des systèmes de stockage de l'hydrogène. Le réacteur simulé présente un volume d'expansion pour l'hydrogène. L'écoulement est décrit par l'équation de conservation de la quantité de mouvement sous sa forme générale au lieu de la loi de Darcy qui est utilisée dans les travaux antérieurs. Afin d'améliorer la précision des résultats numériques et la flexibilité de la procédure de maillage pour les configurations géométriques complexes, la méthode de volumes de contrôles à base d'éléments finis (MVCEF) est utilisée pour la résolution du système d'équations gouvernant les transferts de chaleur et de masse dans le réacteur considéré. La simulation numérique est utilisée pour décrire le processus d'absorption (évolutions de température, concentration de l'hydrogène dans la poudre d'hydrure, et l'écoulement de l'hydrogène) et pour évaluer l'influence des paramètres de fonctionnement du réacteur sur les profils de la température, de la vitesse de l'hydrogène, de la pression, et de la masse d'hydrogène désorbée.

Mots clés : Hydrogène, LaNi₅, Désorption, MVCEF, Hydrure.

NOMENCLATURE

c_p	chaleur spécifique (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	ϵ	porosité
E	énergie d'activation (J mole ⁻¹)	μ	viscosité dynamique (kg m ⁻¹ K ⁻¹)
F	coefficient de Forchheimer	λ	conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)
k	perméabilité (m ²)	m	cinétique de sorption (kg m ⁻³ s ⁻¹)
p	pression (Pa)	<i>Indices</i>	
r	coordonnée radiale	a	absorption
T	température (K)	d	désorption
u	composante axiale de la vitesse (m s ⁻¹)	e	effective
v	composante radiale de la vitesse (m s ⁻¹)	g	gaz
z	coordonnée axiale	p	poreux
ΔH	chaleur de la réaction (J kg ⁻¹)	s	solide
<i>Symbole Grecs</i>		ss	saturation
\mathbf{r}	masse volumique (kg m ⁻³)		

1. INTRODUCTION

Si les promesses des différentes applications industrielles utilisant les hydrures métalliques (pompes à chaleur, compresseurs thermiques, stockage de l'énergie, pile à combustible) sont incontestables, elles reposent cependant sur deux paris : celui de la compétitivité et bien sur celui de la sûreté, sûreté d'autant plus mise en avant que le gaz envisagé est l'hydrogène et que ces applications concerneront la plupart des consommateurs que nous sommes, qu'il s'agisse de l'alimentation en électricité des véhicules, des maisons, des ordinateurs ou des téléphones portables ou la génération des hautes et des basses températures. En effet, si l'hydrogène est un combustible propre qui génère beaucoup moins de polluants chimiques qu'un moteur à explosion classique par exemple, c'est aussi un gaz potentiellement dangereux qui peut s'enflammer ou exploser en présence d'air si certaines conditions sont réunies. Deux voies d'utilisation de l'hydrogène sont étudiées : le stockage ou la production sur place à partir d'un autre combustible (méthanol...). Divers modes de stockage sont examinés :

stockage à très haute pression (700 bars) de quantités significatives d'hydrogène (conteneurs), stockage en phase liquide à très basse température (21 K), stockage dans des hydrures métalliques ou dans des nanotubes. A chaque application envisagée et chaque solution de stockage correspondent des risques particuliers qu'il convient d'apprécier et bien sur de maîtriser.

Bien que plusieurs voies de recherche sur les hydrures métalliques n'en soient qu'à un stade préliminaires, il est nécessaire de conduire des études de sûreté dès les premières phases de conception. Ces études nécessitent de s'appuyer d'une part sur une analyse du retour de l'expérience sur des systèmes induisant les même types de risques. Les études de sûreté de ce type sont généralement conduites selon la même méthodologie. Dans un premier temps, le profil de vie du système est reconstitué depuis sa construction jusqu'à sa destruction en fin de vie. Dans un second temps, chaque phase est analysée puis simulé à l'aide des modèles numériques ou par des essais sur des spécimens à l'échelle réduite (mécanique, thermique, électrique..).

Les réacteurs métal-hydrogène constituent des éléments importants de plusieurs types d'installations industrielles (stockage de l'hydrogène...). La conception de ces installations nécessite la connaissance des transferts couplés de chaleur et de masse, dans ces systèmes métal-hydrogène, lors de la sorption de l'hydrogène par le métal. Par conséquent, plusieurs modèles numériques, décrivant ces mécanismes de transferts complexes, ont été effectués[1-8]. La plupart de ces études supposent que la pression du fonctionnement est constante, et ils ont négligé les effets des transferts de masse et de chaleur dans le volume d'expansion du réacteur. Pour d'autres travaux existants, une approche thermodynamique est utilisée, les transferts sont supposés monodimensionnels, et l'écoulement de l'hydrogène dans la poudre métallique a été décrit par la loi de Darcy.

Dans ce papier, un modèle numérique décrivant les transferts transitoires bidimensionnels de masse de chaleur dans les deux régions (volume d'expansion et poudre métallique) d'un réacteur fermé a été proposé. Ce modèle a été établi en utilisant les équations de conservation de masse, énergie, et quantité de mouvement. Les résultats de la simulation numérique pressentent un accord satisfaisant avec les données expérimentales [6]. Prendre en considération toutes les caractéristiques des transferts de chaleur et de masse dans le réacteur, la corrélation entre les paramètres de fonctionnement et la performance des systèmes à hydrure métallique a été discutée.

2. FORMULATION MATHÉMATIQUE

Le réacteur est une unité principale des systèmes de conversion de la chaleur, dans laquelle la réaction d'un alliage avec l'hydrogène se produit. Une description schématique du réacteur simulé dans cette étude est donnée dans la Figure 1. Le réacteur considéré est un cylindre fermé partiellement remplie d'alliage, et échange de la chaleur, à travers ses surfaces de base et latérale, avec un fluide à une température constante T_f . Les grains de l'alliage sont équilibre (ni absorption, ni désorption) avec la phase d'hydrogène en expansion. Suivant les conditions appliquées de température, les particules solides dégagent de l'hydrogène ou elles réagissent avec l'hydrogène pour produire de l'hydrure métallique.

2.1. Equations de conservations

La configuration décrite ce-dessus, induit un problème de transfert axisymétrique, bidimensionnels, non-stationnaire, et un écoulement compressible, et laminaire. Le milieu poreux (grains d'alliage) est considéré comme étant isotrope et dans un état d'équilibre thermique local avec l'hydrogène. Dans cette étude, les équations de conservation sont écrites sous une forme unique pour la zone d'expansion et le milieu poreux, en introduisant les deux coefficients f_g et f_p définis par :

$$f_g = \begin{cases} 0 & \text{pour le milieu poreux} \\ 1 & \text{pour la zone d'expansion} \end{cases} \quad \text{et} \quad f_p = \begin{cases} 1 & \text{pour le milieu poreux} \\ 0 & \text{pour la zone d'expansion} \end{cases} \quad (1)$$

Sous les suppositions précitées, les équations de conservations sont réduites à:

Equation de conservation de l'énergie

$$\frac{\partial}{\partial t} [(f_p (r c_p)_e + f_g r_g c_{pg}) T] + \frac{\partial (r_g c_{pg} u T)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r r_g c_{pg} v T)}{\partial r} = (f_p \mathbf{I}_e + f_g \mathbf{I}_g) \left[\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + \frac{dP}{dt} + f_p m \Delta H \quad (2)$$

avec $(\mathbf{r}c_p)_e = \mathbf{e}r_g c_{pg} + (1-\mathbf{e})r_s c_{ps}$ et $\mathbf{l}_e = \mathbf{e}\mathbf{l}_g + (1-\mathbf{e})\mathbf{l}_s$.

Equation de conservation de la quantité de mouvement

Direction-axiale

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}[(\mathbf{e}f_p + f_g)r_g u] + \frac{\partial(\mathbf{r}_g uu)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\mathbf{r}_g uv)}{\partial r} = \mathbf{m}_g \left[\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] \\ - (\mathbf{e}^2 f_p + f_g) \frac{\partial P}{\partial z} - (\mathbf{e}^2 f_p + f_g) \mathbf{r}_g g - \mathbf{e}^2 f_p \mathbf{r}_g \left[\frac{\mathbf{n}}{k} + \frac{F}{\mathbf{e}\sqrt{k}} \|\mathbf{U}\| \right] u - f_p u m \end{aligned} \quad (3)$$

Direction-radiale

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}[(\mathbf{e}f_p + f_g)r_g v] + \frac{\partial(\mathbf{r}_g uv)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\mathbf{r}_g vv)}{\partial r} = \mathbf{m}_g \left[\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) \right] \\ - (\mathbf{e}^2 f_p + f_g) \frac{\partial P}{\partial r} - \mathbf{e}^2 f_p \mathbf{r}_g \left[\frac{\mathbf{n}}{k} + \frac{F}{\mathbf{e}\sqrt{k}} \|\mathbf{U}\| \right] v - f_p v m \end{aligned} \quad (4)$$

Equations de conservation de la masse de l'hydrogène et du solide :

$$(\mathbf{e}f_p + f_g) \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}_g) + \frac{\partial(\mathbf{r}_g u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\mathbf{r}_g v)}{\partial r} = -f_p m \quad (5)$$

$$(1-\mathbf{e}) \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}_s) = m \quad (6)$$

Où m est la masse d'hydrogène absorbée ou désorbée, par unité de temps et par unité de volume, donnée par :

Cas de l'absorption

$$m = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) (\mathbf{r}_{ss} - \mathbf{r}_s) \quad (7)$$

Cas de la désorption

$$m = C_d \exp\left(-\frac{E_d}{R_g T}\right) \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}} \mathbf{r}_s \quad (8)$$

Où P_{eq} est la pression d'équilibre donnée par la loi de Van't Hoff.

$$\ln(P_{eq}) = \frac{\Delta H}{R_g T} - \frac{\Delta S}{R_g} \quad (9)$$

2.2. Conditions initiales

Les conditions initiales pour la vitesse de l'hydrogène, la pression, la température et la densité de l'hydride sont comme suit:

$$T(z, r, 0) = T_0$$

$$P(z, r, 0) = P_{eq}(T_0, \left(\frac{H}{M}\right)_0) \quad (10)$$

$$\mathbf{r}_s(z, r, 0) = \mathbf{r}_0$$

$$u = v = 0$$

2.3. Conditions aux limites

Les conditions aux limites utilisées dans le présent modèle sont basées sur le fait que les parois du réacteurs sont imperméable, et échange de la chaleur avec un fluide de refroidissement maintenue à une température

constante T_f . Les conditions aux limites pour la vitesse de l'hydrogène, la pression, la température sont exprimées par:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial r}(z,0,t)=0, \quad v(z,0,t)=0 \\ u(0,r,t)=v(0,r,t)=0, \quad u(H,r,t)=0, \quad v(H,r,t)=0 \\ \frac{\partial T}{\partial r}(z,0,t)=0 \\ I_e \frac{\partial T}{\partial z}(0,r,t)=h_f(T(0,r,t)-T_f), \quad -I_g \frac{\partial T}{\partial z}(H,r,t)=h_f(T(H,r,t)-T_f) \\ -I_e \frac{\partial T}{\partial r}(z<H_g,R,t)=h_f(T(z<H_g,R,t)-T_f), \quad -I_g \frac{\partial T}{\partial r}(z>=H_g,R,t)=h_f(T(z>=H_g,R,t)-T_f) \end{aligned} \quad (11)$$

3. MÉTHODE NUMERIQUE

Discrétisation du domaine de calcul

Afin d'améliorer la précision des résultats numériques et la flexibilité du procédure de maillage pour les configurations géométriques complexes, la méthode de volumes de contrôles à base d'éléments finis (MVCEF) est utilisée pour la résolution du système d'équations présenté ci-dessus. Cette méthode consiste à considérer une grille décalée classique à laquelle des diagonales sont ajoutées comme indiqué sur la figure 2a pour former des éléments triangulaires autour de chaque nœud de calcul. Les subvolumes de contrôles sont construit autour des nœuds N en joignant les centres de gravités des éléments triangulaires aux milieux M et P des côtés correspondants. Chaque élément a deux faces MG et GP (Fig. 2b), et chaque volume de contrôle est construit en ajoutant tout les subvolumes NMGP. Comparés à celui obtenu en volumes finis classiques, le volume de contrôle obtenu présente les avantages suivants : (i) contient plus de faces (6 faces) et par conséquent permet de diminuer la diffusion numérique, (ii) apporte plus de nœuds voisins (6 nœuds) ce qui augmente la stabilité du processus de résolution numérique, (iii) le volume de contrôle n'est pas traité comme un seul « bloc » mais une somme de 6 volumes élémentaires ce qui augmente la flexibilité du maillage.

Discrétisation des équations de conservation

Les équations 2-4 peuvent être écrites sous la forme générale suivante:

$$\frac{\partial(f_1 F)}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{J}_F) = S_F \quad (12)$$

avec le vecteur \mathbf{J}_F , représente une combinaison des flux de convection et de diffusion de la variable F (T or u or v) donné par $\mathbf{J}_F = f_2 \mathbf{U} F - \mathbf{G}_F \nabla F$, \mathbf{G}_F , S_F , et \mathbf{U} sont le coefficient de la diffusion correspondant, terme source, et le vecteur vitesse du fluide. Les significations des coefficients f_1 et f_2 sont données, pour le volume d'expansion et le milieu poreux, dans le tableau suivant :

		Volume d'expansion		Milieu Poreux	
Equations	F	f_1	f_2	f_1	f_2
Direction-z	u	\mathbf{r}_g	\mathbf{r}_g	$\mathbf{e} \mathbf{r}_g$	\mathbf{r}_g
direction-r	v	\mathbf{r}_g	\mathbf{r}_g	$\mathbf{e} \mathbf{r}_g$	\mathbf{r}_g
Energie	T	$\mathbf{r}_g c_{pg}$	$\mathbf{r}_g c_{pg}$	$\mathbf{e} \mathbf{r}_g c_{pg} + (1-\mathbf{e}) \mathbf{r}_s c_{ps}$	$\mathbf{r}_g c_{pg}$

Une formulation intégrale qui correspond à l'Eq. (12) peut être obtenue en appliquant le principe de la conservation pour la variable \mathbf{F} à un volume de contrôle \mathbf{W} qui est fixé dans l'espace:

$$\int_{\mathbf{W}} \frac{\partial(f\mathbf{F})}{\partial t} d\mathbf{W}dt + \int_{\mathbf{W}} \text{div}(\mathbf{J}_F) d\mathbf{W}dt = \int_{\mathbf{W}} S_F d\mathbf{W}dt \quad (13)$$

En utilisant le théorème de la divergence et un schéma implicite l'Eq. (13) devient:

$$\int_{\mathbf{W}} \frac{(f\mathbf{F})^{l+1} - (f\mathbf{F})^l}{\Delta t} d\mathbf{W} + \int_{\mathbf{G}} \mathbf{J}_{F^{l+1}} \mathbf{n} dG = \int_{\mathbf{W}} S_{F^{l+1}} d\mathbf{W} \quad (14)$$

où Δt est le pas du temps, les exposants l et $l+1$ représentent les instants t et $t + \Delta t$, et \mathbf{n} dénote la normal à la surface \mathbf{G} du volume du contrôle. Après l'addition de toutes les contributions des subvolumes, l'équation algébrique résultante a la forme générale suivante:

$$A_N^F \mathbf{F}_N^{l+1} = \sum_{nb} A_{nb}^F \mathbf{F}_{nb}^{l+1} + A_0^F \quad (15)$$

Où nb représente les nœuds qui entourent le nœud de calcul N .

Les coefficients de l'éq. (15) dépendent des valeurs nodales des variables correspondantes. Cette nonlinéarité est résolue par une procédure itérative durant laquelle les coefficients sont calculés pour chaque itération.

Afin de valider le modèle présenté ci-dessus, la simulation numérique d'un réacteur connecté à un réservoir d'hydrogène est effectuée. Le réacteur considéré est rempli de l'alliage LaNi_5 . La pression initiale dans le réservoir, le volume du réservoir, le diamètre intérieur du réacteur, la hauteur intérieure du réacteur, et la température de chauffage sont, respectivement, 1 bar, 1755 cm^3 , 5 cm, 8 cm et 313 K. La figure 2 montre qu'il y a un accord satisfaisant entre l'évolution temporelle de la masse désorbée, donnée par la simulation numérique, et celle expérimentale [6].

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Initialement l'hydrogène est considéré en état d'équilibre à la température T_0 avec la poudre de l'alliage LaNi_5 et le réacteur est excité thermiquement par un fluide de chauffage afin de déclencher la réaction de désorption qui est endothermique.

Il est observé que, initialement, la température augmente près des parois du réacteur mais reste faible au centre du système (Fig. 4). Cette constatation peut être expliquée par la faible valeur de la conductivité thermique effective du milieu granulaire (poudre d'alliage), et au fait que la réaction de désorption est endothermique. Par conséquent, la réaction de désorption se déclenche contre les parois où la température est plus élevée (Fig. 5). Le profil de la masse volumique de l'hydrure à $t = 180$ s indique qu'il y a un processus d'absorption au centre du réacteur là où la température est encore faible. Ce phénomène est expliqué par le fait que la pression qui règne dans le réacteur augmente dû à l'accumulation, dans la région d'expansion, de l'hydrogène désorbée et devient supérieur à la pression d'équilibre de désorption qui reste proche de sa valeur initiale. Pour un temps assez élevé, la vitesse des processus de sorption s'annule et le système tend vers un nouvel état d'équilibre. La figure 4. montre aussi que la température dans la zone d'expansion augmente rapidement et ce ci est dû au transfert de chaleur par convection naturelle.

Les évolutions temporelles de la pression moyenne dans le réacteur et la masse totale désorbée, pour différentes valeurs du rapport H_g/H , montrent que l'effet de ce rapport est considérable (Fig. 6). Une augmentation de 3 bars de la pression est obtenue pour une diminution du rapport H_g/H de la valeur de 0.6 à la valeur 0.33. D'où, il est important de tenir compte de cet effet lors du dimensionnement des systèmes de compression à hydrure et les systèmes de stockage de l'hydrogène.

Afin d'évaluer l'influence de la concentration initiale $(H/M)_0$ de l'hydrogène dans l'hydrure, sur l'évolution de la pression dans le réacteur et la masse totale désorbée, la simulation du réacteur pour une série de valeurs de la concentration $(H/M)_0$ a été effectuée. La figure 7. montre que l'augmentation de la valeur de $(H/M)_0$ au-delà de la valeur de 5.4, induit une augmentation importante de la masse totale de l'hydrogène désorbée et par conséquent, de la pression dans le réacteur. D'autre part, une diminution de ce rapport $(H/M)_0$ au-dessous de la valeur de 5.4 n'a aucun effet important sur la pression et la masse désorbée. Ce résultat peut être expliqué par la

grande sensibilité de la pression d'équilibre à la concentration d'hydrogène (H/M) dans la gamme de $(5.4 < H/M < 6)$ [6].

4. Conclusion

Un modèle numérique décrivant les transferts bidimensionnels et instationnaire de chaleur et de masse dans un réacteur métal-hydrogène fermé a été développé. Afin d'améliorer la précision des résultats numériques et la flexibilité de la procédure de maillage pour les configurations géométrique complexes, la méthode de volumes de contrôles à base d'éléments finis (MVCEF) a été utilisée pour résoudre le modèle proposé. La comparaison des résultats numériques avec les données expérimentales [6] a montré un accord satisfaisant.

Dans cette simulation, une série des effets sur les transferts de masse et de chaleur peut être interprétée aisément en utilisant la thermodynamique des états d'équilibre de l'hydrogène dans l'hydrure. En particulier, il est trouvé pour la simulation d'un réacteur fermé, que le volume de la zone d'expansion du réacteur et la concentration initiale de l'hydrogène dans l'hydrure affectent considérablement l'évolution de la pression dans le réacteur et la masse totale de l'hydrogène désorbée.

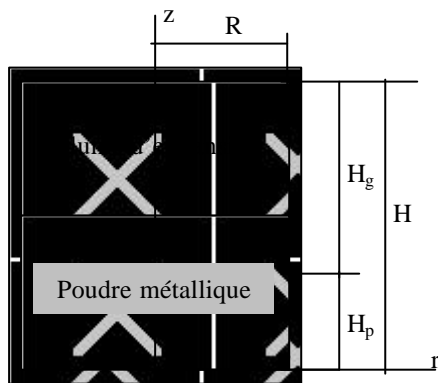


Figure 1 : Réacteur métal-hydrogène.

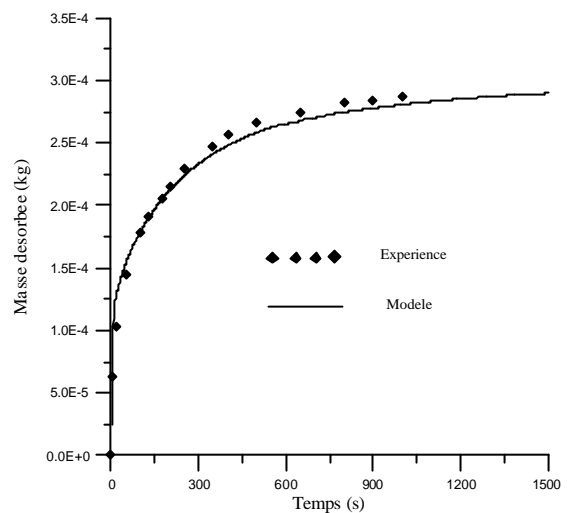
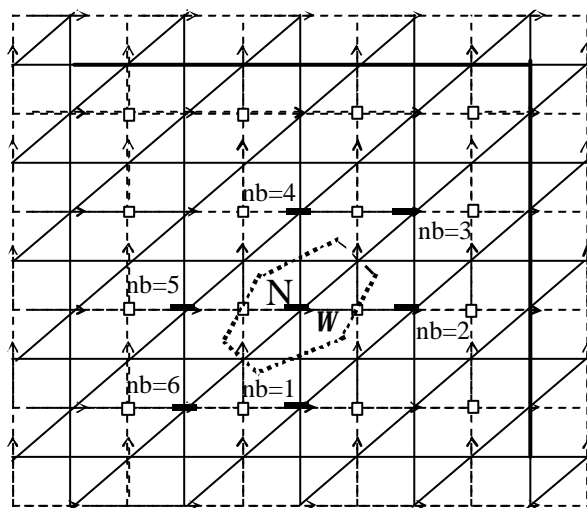
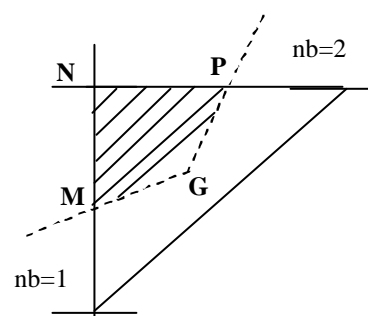


Figure 2 : Evolution temporelle de la masse totale désorbée.



(a)



(b)

Figure 3. maillage du domaine de calcul

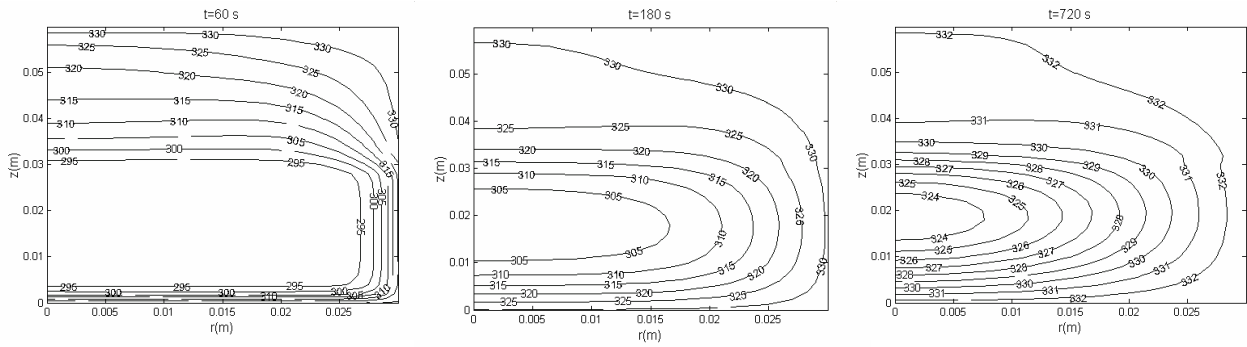


Figure 4 : Evolution spatio-temporelle de la température durant le processus de désorption.

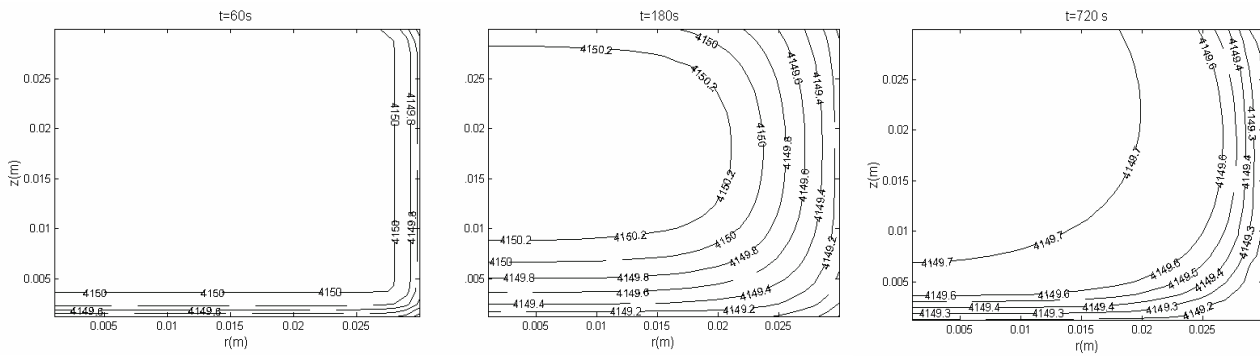


Figure 5 : Evolution spatio-temporelle de la masse volumique de l'hydure durant le processus de désorption..

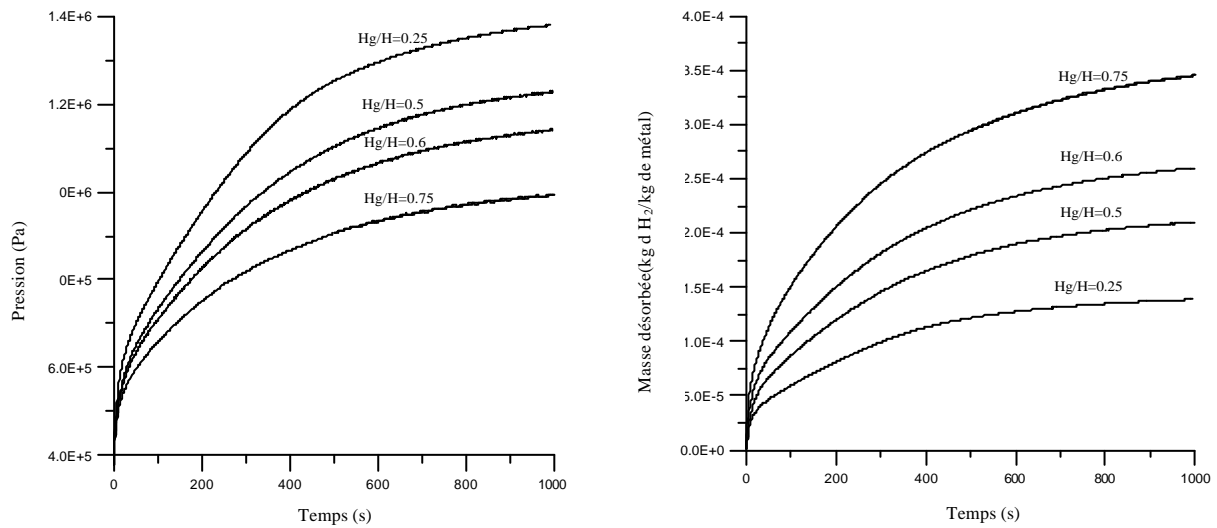


Figure 6 : Influence du facteur de Hg/H sur la pression et la masse d'hydrogène désorbée.

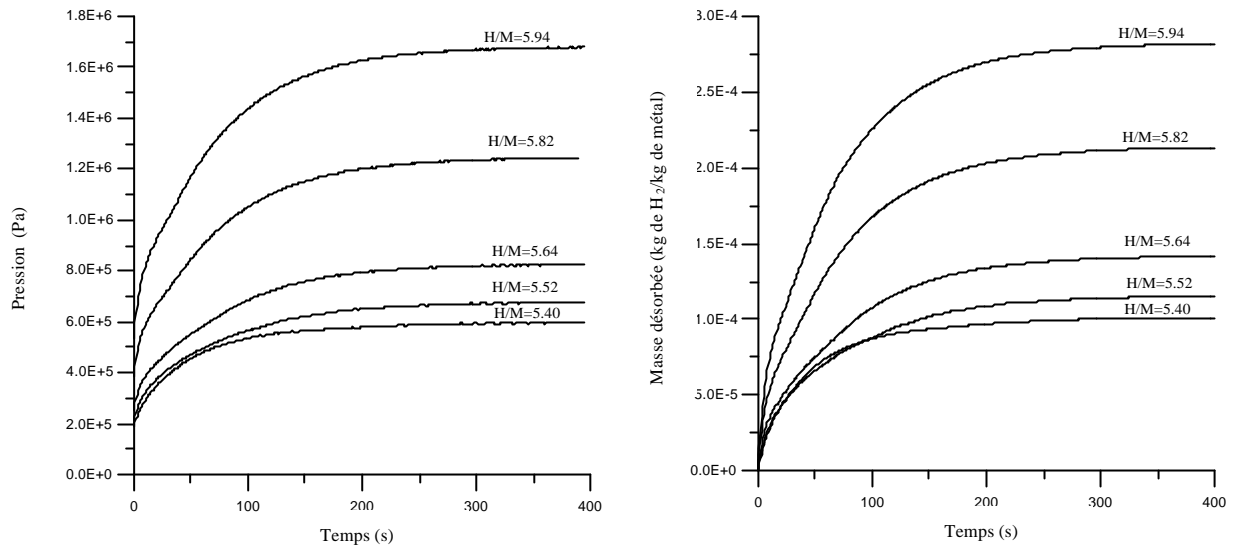


Figure 7 : Influence de la concentration $(H/M)_0$ sur la pression et la masse d'hydrogène désorbée.

RÉFÉRENCES

- [1] Gopal MR., Murty SS., "Studies on heat and mass transfer in metal hydride beds". Int. J. hydrogen Energy. 1995. vol. 20, n°11, pp. 911-917.
- [2] Jemni A., Ben Nasrallah S., "Study of two dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal hydrogen reactor". Int. J. hydrogen Energy. 1995. vol. 20, n°1, pp. 43-52.
- [3] Jemni A., Ben Nasrallah S., "Study of two dimensional heat and mass transfer during desorption in a metal hydrogen reactor". Int. J. hydrogen Energy. 1995. vol. 20, pp. 43-52.
- [4] Ben Nasrallah S., Jemni A., "Study of heat and mass transfer models in a metal hydrogen reactor". Int. J. hydrogen Energy. 1997. vol. 22, n°1, pp. 67-76.
- [5] Shmalkov YU. F., Kolosov V. I., Solovey V. V., Kennedy L. A. and Zelepouga S. A., "Mathematical Simulation of Heat-And-Mass Transfer Processes in Metal Hydride-Hydrogen-Gas Impurities Systems". Int. J. hydrogen Energy. 1998. vol. 23, n° 6, pp. 463-468.
- [6] Jemni A., Ben Nasrallah S., Lamloumi J., "Experimental and theoretical study of metal- hydrogen reactor". Int. J. hydrogen Energy. 1999. vol. 24, pp. 631-644.
- [7] Nakagawa T., Inomata A., Aoki H. and Miura T., "Numerical analysis of heat and mass transfer characteristics in metal hydride bed". Int. J. hydrogen Energy. 1999. vol. 24, n° 10, pp. 1027-1032.
- [8] Mat D. and Kaplan Y., "Numerical Study of hydrogen absorption in an $Lm - Ni_5$ hydride reactor". Int. J. hydrogen Energy. 2001. vol. 26, pp. 957-963.