

Simulation numérique de l'absorption d'hydrogène dans un réacteur annulaire d'hydrure de métal avec refroidissement tubulaire

Ali BOUKHARI^{1,2*}, Rachid BESSAIH¹

¹Laboratoire d'Energétique Appliquée et de Pollution (LEAP), Université Constantine 1, Route de Ain El Bey, 25000 Constantine, Algérie.

²Université d'El-Oued, B.P. 789, 39000 El-Oued, Algérie.

* (auteur correspondant : fibonali2379@gmail.com)

Résumé - Une simulation numérique bidimensionnelle décrivant le comportement dynamique d'un réacteur annulaire à disques avec refroidissement tubulaire, utilisé pour le stockage d'hydrogène sous forme solide, est présentée. Le modèle considère le couplage de la quantité de mouvement, des transferts de la chaleur et de la masse au sein d'un lit absorbant constitué d'un alliage de métal (LaNi₅) contenu dans le réacteur considéré comme milieu poreux. Les équations gouvernant le phénomène étudié ont été mises en œuvre et résolues par Fluent® 6. Les résultats de la simulation ont montré qu'un paramètre primordial à considérer pour une conception optimale du réservoir d'hydrure de métal est l'échange thermique au sein du lit absorbant.

Nomenclature

C_a	coefficient d'absorption, s^{-1}
C_p	chaleur spécifique, $J/kg K$
E_a	énergie d'activation, J/mol
h	coefficient d'échange de chaleur, $W/m^2 K$
K	perméabilité, m^2
M_{H_2}	masse molaire de H ₂ , $kg/kmol$
m	taux de réaction d'hydrogène, $kg/m^3 s$
n	vecteur unitaire normal
P	pression, Pa
R	rayon du disque de l'unité annulaire, m
r	rayon du tube de refroidissement, m
T	température, K
t	temps, s
v	vitesse superficielle de H ₂ , m/s
X	fraction absorbée
x	abscisse
y	ordonnée
Wt	capacité de stockage d'hydrogène

Symboles grecs

λ	conductivité thermique, W/mK
ΔH	enthalpie de formation d'hydrure, J/kg
ε	porosité
μ	viscosité dynamique, kg/ms
ρ	densité, kg/m^3
φ_{slp}	facteur inclinaison

Indices et exposants

0	initial
e	effectif
emp	vide
eq	équilibre
f	fluide
g	gaz
s	solide
sat	saturé

1. Introduction

L'utilisation de l'hydrogène comme une énergie renouvelable est limitée par les contraintes impliquant des problèmes de stockage et de transport. Les techniques de stockage d'hydrogène à base d'hydrures de métal offrent une haute densité volumétrique comparée à celle offerte par l'hydrogène liquide, mais malheureusement a une basse capacité d'absorption [1]. Outre leurs inconvénients du poids et du coût, les hydrures de métal ont un autre inconvénient qui est leurs cinétiques limitées, parce qu'ils libèrent ou absorbent d'énormes quantités de chaleur lors du processus d'hydruration ou déshydruration respectivement. Cela cause de sérieux défis face à la gestion thermique des processus d'hydruration et de déshydruration [2]. Les performances des systèmes de stockage basés sur des hydrures de

métal sont mesurés via les taux d'absorption ou de désorption d'hydrogène qui à leur tour dépendent du taux auquel la quantité de chaleur est enlevée ou fournie au système géré.

Les caractéristiques du transfert couplé de chaleur et de masse dans le lit d'hydrure avaient été étudiés pendant l'absorption et la désorption d'hydrogène dans beaucoup d'investigations, employant des modèles mathématiques divers allant du modèle unidimensionnel simple qui tien compte de la conduction de chaleur seulement, puis en considérant la convection en outre de la conduction, ensuite en accouplant la conduction et la convection avec les effets du rayonnement thermique [3,4]. Les autres géométries bi- et tridimensionnelles plus ou moins régulières avaient été étudiées aussi [5,6]. En fait, la littérature a argumenté la dépendance apparente des taux d'absorption et de désorption d'hydrogène avec le transfert de chaleur, de masse et la cinétique de la réaction au sein des lits empaquetés d'hydrure de métal [6,7,8,9].

Bien que, Marty et al. [7] ont entamé une étude numérique visant à la prédiction des caractéristiques du transfert de chaleur couplé au transfert de masse au sein d'un réservoir industriel de géométrie cylindrique durant le stockage d'hydrogène, en employant le code commercial FLUENT, Phate et al. [8] ont aussi considéré de résoudre le couplage des transferts de chaleur et de masse en coordonnées cylindriques pendant l'absorption (le stockage) d'hydrogène dans un réacteur d'hydrure de métal en utilisant le même outil CFD. Les deux modèles des travaux susmentionnés ont ignoré les effets de la pente du plateau et d'hystérésis de la courbe PCT de l'alliage considéré.

La recherche sur la conception et l'optimisation des performances des réacteurs d'hydrure de métal (MH) est essentielle pour le fonctionnement efficace des systèmes correspondants dans de nombreuses applications industrielles à côté du stockage d'hydrogène, notamment les pompes à chaleur et les compresseurs thermiques, etc. De ce fait, la configuration est la partie extrêmement impérieuse dans la conception d'un réacteur MH.

D'après ce qui est dit, le présent travail implique une étude numérique d'une unité d'un réacteur annulaire à disque (ADR) dont l'alliage d'hydrure de métal est empaqueté à l'intérieur. Les calculs de cette investigation numérique sont accomplis en employant le code commercial FLUENT 6, en adoptant le modèle mathématique bidimensionnel de Jemni et al. [5] pour montrer et analyser l'influence des dispositifs d'échange de chaleur et leurs dimensions géométriques sur les champs de température d'hydruration au sein du réacteur à lit d'hydrure de métal, et sur l'entière formation d'hydrure aussi.

2. Modèle mathématique

Le modèle mathématique du réacteur annulaire à disque (présenté schématiquement dans la figure 1) considéré est similaire à celui de Jemni et BenNasrallah [5], avec LaNi_5 comme alliage d'hydrure de métal qui est confiné dans l'espace annulaire entre le tube central intérieur d'alimentation de H_2 et la paroi périphérique de refroidissement. Les propriétés thermo-physiques de l'alliage sont inscrites dans le tableau 1.

<i>Paramètres</i>	<i>Valeurs</i>
Constante d'absorption, C_a	59.187 s^{-1}
Chaleur spécifique du gaz d'hydrogène, C_{pg}	14890 J/molK
Chaleur spécifique du métal, C_{ps}	419 J/kg K
Energie d'activation pour l'absorption, E_a	21179.6 J/mol
Coefficient de convection de chaleur effectif, h	$1652 \text{ W/m}^2 \text{ K}$
Perméabilité du métal, K	10^{-8} m^2
Conductivité thermique dans le gaz d'hydrogène, λ_g	0.24 W/mK
Conductivité thermique dans le métal, λ_s	2.4 W/mK
Porosité du métal, ε	0.5

Densité d'hydrure de métal initiale, ρ_{emp}	8400 kg/m ²
Chaleur de formation, ΔH	31023 J/kg
Pente du plateau, φ_{slp}	0.09
Température d'admission du gaz d'hydrogène, T_0	293 K
Température des tubes et du fluide de refroidissement, T_f	293 K

Tableau 1 : Les propriétés Thermo-physiques de l'hydrure de métal, d'hydrogène [5,9,10] et d'autres paramètres de simulation.

L'unité du réacteur à disque considérée est composée d'une phase solide (la poudre du métal) et une phase gazeuse (l'hydrogène), formant ainsi un milieu poreux. Les suppositions de simplification principales considérées dans l'application du modèle mathématique sont les suivantes :

1. Le transfert de chaleur par rayonnement est négligeable et les milieux sont en équilibre thermique local entre le gaz et le solide.
2. La phase gazeuse est idéale du point de vue thermodynamique.
3. La porosité du milieu est uniforme et constante.
4. Les propriétés thermo-physiques de phases gazeuse et solide sont constantes.
5. La variation radiale de la température des tubes de refroidissement est négligeable; par conséquent ils sont considérés des tubes isothermes.

2.1. Équation de conservation de la masse du gaz d'hydrogène

Les densités du gaz d'hydrogène ρ_g et d'hydrure de métal ρ_s changent au cours du processus d'hydruration, donc un terme source supplémentaire est inclus dans l'équation de continuité pour désigner la quantité diminuant d'hydrogène dans le lit absorbant avec le temps

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

2.2. Équation de conservation de la masse du solide

La variation de la densité de poudre du métal ρ_s en raison de l'absorption est décrite par ;

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

2.3. Equations de quantité de mouvement pour le gaz

En raison de la présence d'une matrice solide, une chute de pression aura lieu dans les écoulements dans les milieux poreux (le lit d'hydrure de métal dans ce cas), dans la direction x ,

$$\rho_g \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) - \rho_g \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) + S_{Dx} \quad (3)$$

dans la direction y ,

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

où $S_{Dx} = -\left(\frac{\mu}{K} u + \rho_g b |\vec{v}| u\right)$ et $S_{Dy} = -\left(\frac{\mu}{K} v + \rho_g b |\vec{v}| v\right)$ sont les termes sources qui représentent la chute de pression additionnelle dans le lit fixe. Dans ces équations $|\vec{v}|$ est le module de la vitesse d'écoulement du gaz d'hydrogène et b est une constante qui vaut $\frac{1.75}{\sqrt{150K\varepsilon^3}}$.

2.4. L'équation d'énergie

L'équation d'énergie dans le lit fixe du métal peut être exprimée en termes d'une seule variable de température dans la mesure que les deux phases gaz et solide atteignent rapidement l'équilibre thermique pour cet alliage (LaNi₅) dans le réacteur [9]. Puisque le processus d'hydruration à l'intérieur du lit est une réaction exothermique, un terme puits complémentaire est ajouté à l'équation d'énergie, de là ;

$$(\rho C_p)_e \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (\lambda_e \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (\lambda_e \frac{\partial T}{\partial y}) - (\rho_g C_{pg} u) \frac{\partial T}{\partial x} - (\rho_g C_{pg} v) \frac{\partial T}{\partial y} - \dot{m}(\Delta H - T(C_{pg} - C_{ps})) \quad (5)$$

avec la capacité de chaleur effective:

$$(\rho C_p)_e = \varepsilon \rho_g C_{pg} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{ps} \quad (6)$$

et la conductivité thermique effective est prise comme :

$$\lambda_e = \varepsilon \lambda_g + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad (7)$$

2.5. Cinétique de la réaction

La quantité d'hydrogène absorbée par le métal au fil du temps est directement liée au taux de réaction du processus d'hydruration, ce dernier est exprimé comme [5] :

$$\dot{m} = -C_a \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \ln\left(\frac{P_g}{P_{eq}}\right) (\rho_{sat} - \rho_s) \quad (8)$$

où ρ_{sat} est la densité de la phase solide à la saturation et P_{eq} est la pression d'équilibre calculée en utilisant la relation de van't Hoff

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = A - \frac{B}{T} + \varphi_{slp}(X - X_0) + \varphi_{hys} \quad (9)$$

où φ_{slp} est un facteur qui tient compte de la pente du plateau des isothermes d'absorption de l'alliage LaNi₅ et φ_{hys} représente l'hystérésis, mais puisque la présente étude se concentre seulement sur l'absorption nous ne prendrons pas le paramètre d'hystérésis en considération. A et B sont les constantes de van't Hoff [10].

2.6. Conditions initiale et aux limites

Au commencement, la pression, la densité d'hydrure et la température sont supposées être constantes dans le lit fixe. A $t = 0$; $P(x, y, 0) = P_0$, $T(x, y, t) = T_0$, and $\rho_s(x, y, t) = \rho_0$.

Pour $t > 0$;

- à l'admission d'hydrogène (tube intérieur central) : $P(x, y, 0) = P_0$, $T(x, y, t) = T_0$
- la paroi périphérique latérale: $-\lambda_e \frac{\partial T}{\partial \vec{n}}(x, y, t) = h(T - T_f)$
- les tubes isothermes de refroidissement: $T(x, y, t) = T_f$
- le reste des frontières est supposé avoir la condition du type symétrie.

2.7. Méthode de solution

Les équations gouvernantes sont résolues au moyen de la méthode numérique des volumes finis mise en œuvre dans le code commercial FLUENT 6. Les termes de source sont incorporés à l'aide de fonctions définies par l'utilisateur (UDFs) [11].

La formule de la moyenne pondérée par le volume d'une quantité variable ϕ :

$$\bar{\phi} = \frac{\sum_i \sum_j \phi_{i,j} V_{i,j}}{\sum_i \sum_j V_{i,j}} \quad (10)$$

fournit une façon d'évaluer les performances du réacteur MH. Les effets du maillage sur la solution numérique ont été inspectés pour rassurer que les erreurs relatives soient petites et avoir des temps de simulation modérés.

3. Résultats et discussion

Les résultats du modèle adopté sont confrontés à des données expérimentales existant dans la littérature, particulièrement celles du travail de Jemni et al. [9]. La figure 2 montre l'évolution de la température à l'intérieur de lit de métal dans trois points différents. La température du fluide de refroidissement et la pression sont $T_f = 20^\circ C$ et $P = 8 \text{ bars}$ respectivement, pour le cas d'absorption. Les résultats de la simulation sont en bon accord avec les expériences, concédant que le modèle peut être employé pour d'autres investigations du comportement thermo-fluide transitoire dans les réacteurs MH.

La figure 3 montre l'évolution de la température au point $p_1(x, y) \equiv (0.10, 0.076)$ et la température moyenne à l'intérieur du lit absorbant d'un réacteur à cinq tubes de refroidissement. Au commencement, la température du lit est supposée être la même que celle du fluide de refroidissement ($T_0 = 293 K$). Des contours de température en miniature présentés sur la figure 3, nous pouvons voir facilement que la valeur maximale de température est rapidement atteinte dans la plupart du lit fixe, ceci est dû au dégagement brusque de chaleur dans le lit de poudre du métal résultant de la réaction chimique, cette température moyenne diminue ensuite progressivement sous l'action du dispositif de refroidissement. L'historique de la température au point sondé (0.10, 0.076) nous permet de voir que la valeur maximale de la température dure pendant de longues périodes de temps avant la diminution pour atteindre la température du fluide baignant ou température de refroidissement.

	S1	S2	S3	S4	S5
x	0.089	0.061	0.092	0.158	0.106
y	0.052	0.027	0.094	0.106	0.067

Tableau 2 : Les coordonnées des sondes choisies dans le lit du réacteur MH.

De la figure 4 nous pouvons observer que la densité solide a atteint sa valeur maximale $\rho_{sat} = 8521 \text{ kg} / \text{m}^3$ et l'alliage de métal devenu un hydrure (solide saturé en H_2) dans presque les 150 premières minutes dès le début de l'opération, plus le fait que la cinétique de réaction diffère pour des régions différentes à l'intérieur du lit. Il est remarquable que dans tous les points choisis comme sondes une augmentation brusque de la densité du solide dans quelques secondes du début de la réaction, avant qu'elle reprend son comportement normal (en obéissant à la cinétique de la réaction), ce fait est dû à la valeur élevée du taux de réaction \dot{m} , qui est proportionnelle à la différence $\rho_{sat} - \rho_s$, étant maximum au début de processus d'hydruration où $\rho_s - \rho_{emp} = 8400 \text{ kg} / \text{m}^3$.

Aussi, les profils de température présentés dans la figure 5 le long de la ligne médiane du domaine du calcul prouvent que la valeur maximale de la température règne pendant de longs laps du temps dans la région centrale du lit. Des résultats semblables sont aussi obtenus dans les résultats numériques de Phate et al. [8] mais dans des lits cylindriques d'hydrure de métal.

D'après ce qui a précédé, le refroidissement (en enlevant la chaleur de la réaction chimique) du lit d'hydrure est essentiel dans le but d'accélérer le processus d'hydruration

(l'absorption), ce qui réduira le temps de l'opération de chargement du gaz d'hydrogène dans le réacteur d'hydrure de métal.

3.1. Effet du nombre de tubes utilisés

On constate des figures 6-7 que la température moyenne du lit de réacteur atteint la température de fluide caloporteur ($T_f = 20^\circ\text{C}$) rapidement aussi bien que la configuration emploie des tubes de refroidissement supplémentaires dans le réacteur MH. De la même façon la capacité d'absorption d'hydrogène du lit fixe atteint sa valeur limite prévue (qui est 1.420 % pour l'alliage LaNi_5 considéré) plus rapidement dans le cas où en emploie une configuration à six tubes dans l'unité ADR. Aussi c'est évident d'après l'équation de cinétique de la réaction (voir équation 8) qu'une basse température du lit et en conséquence basse valeur de la pression d'équilibre sont des conditions favorables pour l'absorption hydrogène. La réduction du temps d'hydruration (l'absorption de H_2) dans une configuration de réacteur ayant 6 tubes de refroidissement est environ 60 % comparée à un réacteur à disque équipé de 4 tubes et 50 % à celui employant 5 tubes. Mais l'ajout supplémentaire des tubes de refroidissement réduit la quantité d'hydrure de métal destinée pour la réaction donc; une étude d'optimisation pourra être effectuée pour souligner le nombre optimal de tubes de refroidissement à employer dans cette conception d'ADR, dans l'effort d'accommoder le transfert de chaleur du processus d'hydruration.

3.2. Effet de la dimension de tubes utilisés

Evidemment, de la figure 8 l'augmentation de la dimension de tube de refroidissement (le rayon) engendre une diminution dans le temps requis pour refroidir le lit d'hydrure jusqu'à 20°C , et par conséquent le temps d'hydruration diminuera, alors on montre franchement ce détail dans la figure 9 où les temps nécessaires à une fraction de LaNi_5 (en moyenne) pour être complètement saturée en H_2 est réduits remarquablement par voie de l'augmentation du rayon de tube de refroidissement. Néanmoins, l'augmentation des rayons des tubes refroidissant restreint aussi la quantité globale d'alliage employée dans la réaction; de ce fait une analyse d'optimisation pourrait être effectuée pour déterminer le rayon optimal des tubes à employer dans la conception d'ADR examinée, dans le but d'améliorer le transfert de masse et de chaleur pendant l'hydruration.

4. Conclusion

Dans cette étude, l'absorption d'hydrogène au moyen des lits fixes d'hydrure de métal est numériquement examinée dans un réacteur annulaire à disques. En négligeant l'épaisseur des disques, un modèle mathématique bidimensionnel décrivant le couplage du transfert de chaleur et de masse dans le lit d'hydrure pendant le processus d'absorption d'hydrogène a été adopté. La hausse de la température dans le lit pendant l'opération d'hydruration et la configuration du dispositif de refroidissement doivent être prises en considération pour enlever la quantité de chaleur issue de la réaction, menant bien à accroître le taux de formation d'hydrure. Pour cette raison, le système doit être efficacement refroidi pour une absorption plus rapide. Les résultats numériques ont montré un bon accord avec les données expérimentales annoncées dans la littérature.

Références

- [1] L. K. Heung, Using metal hydride to store hydrogen, *DOE report*, WSRC-MS-2003-00172, (2003).

- [2] A. Isselhorst, Heat and mass transfer in coupled hydride reaction beds, *J. Alloys Compounds*, 231(1995), 871-879.
- [3] H. Choi, A. F. Mills, Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 33(1990), 1281-1288.
- [4] F. Askri, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, Study of two-dimensional and dynamic heat and mass transfer in a metal-hydrogen reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28(2003), 537-557.
- [5] A. Jemni, S. Ben Nasrallah, Study of two dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, 20(1995), 43-52.
- [6] K. Aldas, MD. Mat, Y. Kaplan, A three-dimensional mathematical model for hydrogen absorption in a metal hydride bed, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27(2002), 1049-1056.
- [7] P. Marty, J. F. Fourmigue, P. De Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier, Numerical simulation of heat and mass transfer during the absorption of hydrogen in a magnesium hydride, *Energy Conversion and Management*, 47(2006), 3632-3643.
- [8] A. K. Phate, P. Maiya, S. Murthy, Simulation of transient heat and mass transfer during hydrogen sorption in cylindrical metal hydride beds, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007), 1969-1981.
- [9] A. Jemni, S. Ben Nasrallah, J. Lamloumi, Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24(1999), 631-644.
- [10] G. Sandrock, G. Thomas, IEA/DOE/SNL Hydride Databases, URL <http://hydpark.ca.sandia.gov>.
- [11] *FLUENT 6.3 User's Guide*, Fluent Inc., (2006).

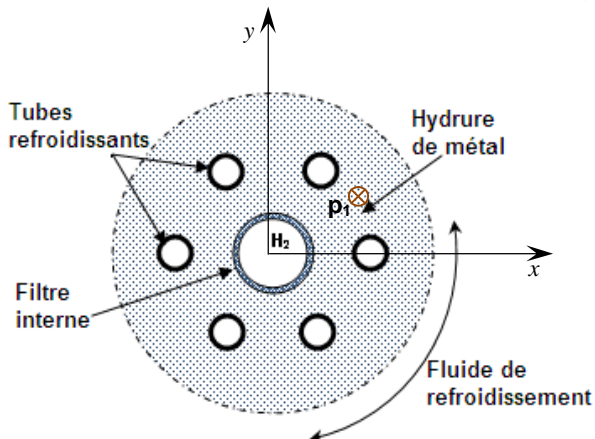


Figure 1 : Schéma du réacteur d'hydruure de métal étudié.

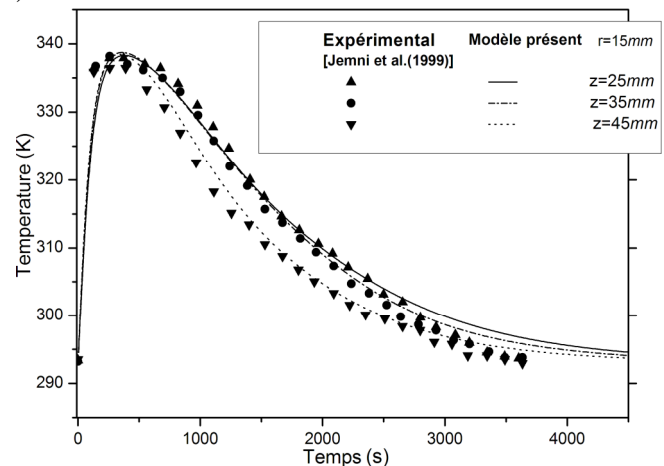


Figure 2 : Évolution de la température de trois points dans le réservoir cylindrique MH expérimenté par Jemni et al. [9] durant l'hydruration.

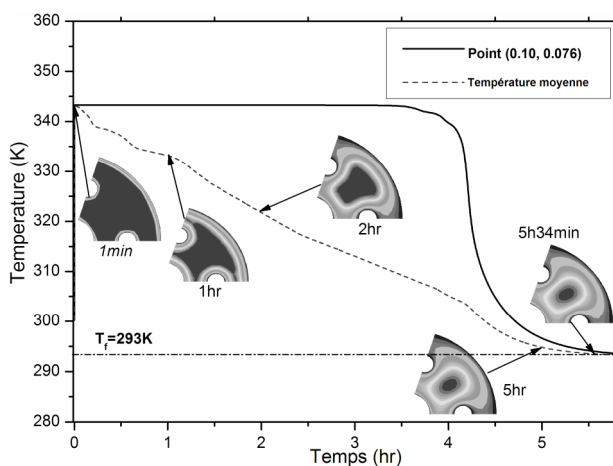


Figure 3 : Évolution de la température au point $x = 0.10$, $y = 0.076$ dans le réacteur de MH, tracé avec la température moyenne et les contours de température au sein du lit fixe.

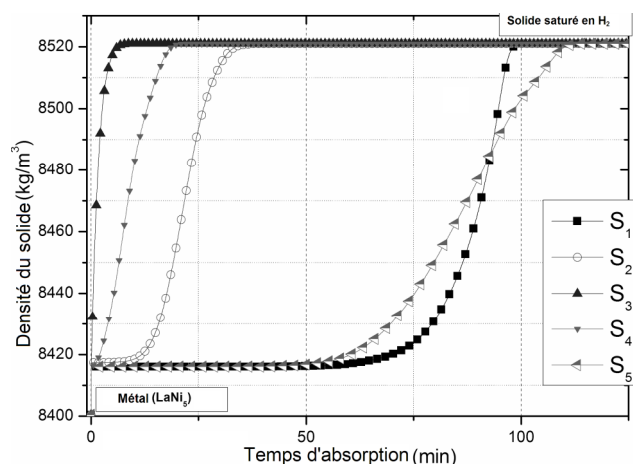


Figure 4 : Evolution de la densité du solide aux sondes choisies.

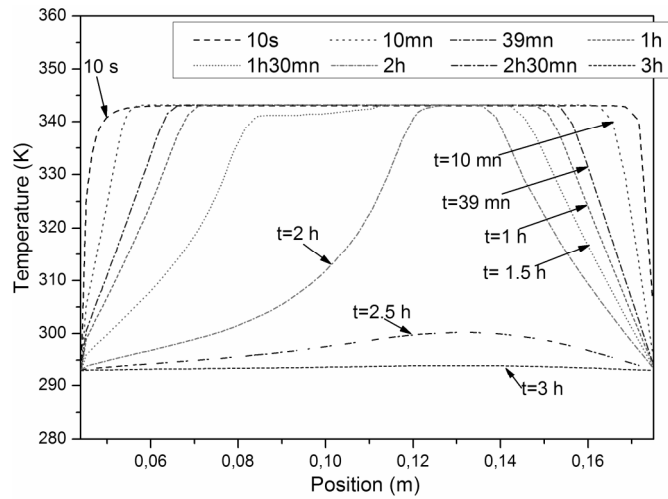


Figure 5: Profils de température le long de la ligne médiane dans le lit aux temps choisis.

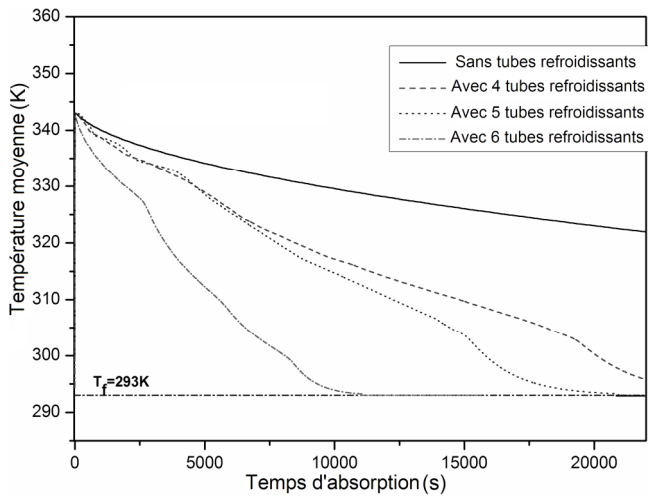


Figure 6 : Evolution de la température moyenne du lit pour plusieurs configurations du réacteur étudié.

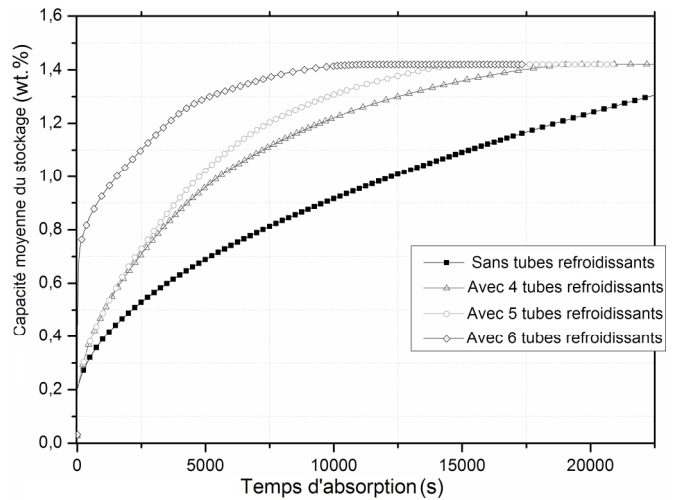


Figure 7 : Capacité moyenne de stockage d'hydrogène (% de poids) pour les configurations différentes étudiées de réacteur.

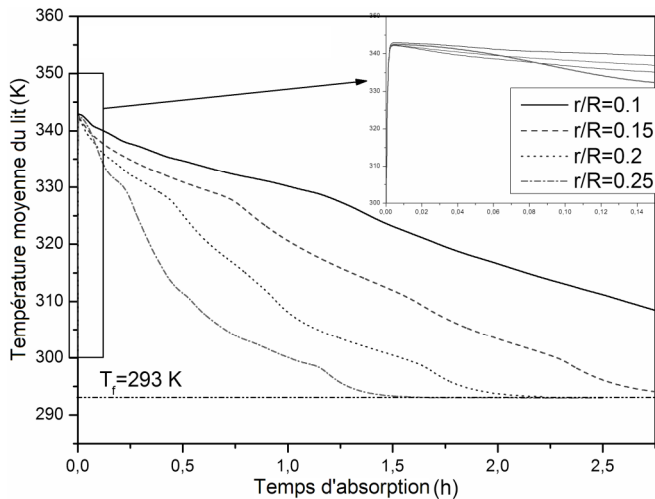


Figure 8 : Évolution de la température moyenne du lit pour différentes dimensions de tubes du réacteur.

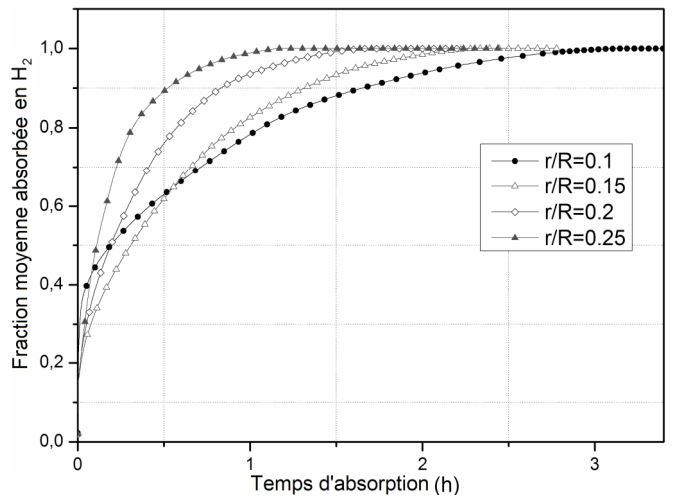


Figure 9: Fraction moyenne d'hydrogène absorbé dans les réacteurs MH pour différentes dimensions de tubes.