



Effets de la Pression et de la Température Sur L'absorption de L'hydrogène Dans un Réservoir à Hydruire Métallique

Bachir Dadda^{*1}, Allal Babbou¹, Rida Zarrit¹, Youcef Bouhadda¹, Saïd Abboudi²

¹Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables, URAER, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER, 47133, Ghardaïa, Algeria

^{*}dadbac@gmail.com

²Laboratoire ICB, département COMM, Univ. Bourgogne Franche-Comté, UTBM, Site de Sévenans, 90010 Belfort Cedex, France

Abstract— Dans ce papier, on présente une étude numérique du transfert de chaleur et de masse dans un réacteur d'hydruire métallique de type LaNi₅. Le transfert est supposé bidimensionnel et transitoire. Le système d'équations régissant les phénomènes de transfert est basé sur le principe de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. La résolution numérique du modèle est basée sur la méthode des volumes finis.

Les résultats obtenus montrent une bonne cohérence avec ceux de la littérature. Les évolutions de la température et de la masse de l'hydrogène absorbée au sein du réacteur sont présentées et discutées. Les résultats montrent aussi une grande dépendance de la masse totale d'hydrogène absorbée par l'hydruire sur la température et la pression de l'hydrogène pendant le processus de l'absorption.

Keywords—Hydrures métalliques, LaNi₅, transfert de chaleur, transfert de masse, volumes finis. at least 5 keywords or phrases

I. INTRODUCTION

Dans le stockage de l'hydrogène, les hydrures métalliques sont considérés comme une alternative très répondue. Généralement, les hydrures métalliques sont une combinaison d'un métal "A" qui peut absorber de l'hydrogène indépendamment (La, Ti, Zr, Mg et Ca) avec un métal "B" ne pouvant pas absorber l'hydrogène (Fe, Ni, Mn, Co) [1]. Les exemples d'alliages pour le stockage de l'hydrogène les plus connus sont, Fe-Ti, La-Ni, Mg et Ti-Zr [2]. Les hydrures métalliques sont capables d'absorber et de désorber l'hydrogène selon la pression appliquée. Afin de tirer profit de cette propriété, plusieurs applications ont été développées, à savoir; les accumulateurs d'hydrogène, les batteries rechargeables, les réfrigérateurs, les compresseurs thermiques, etc... Afin d'optimiser et de rendre ces réacteur plus efficaces, il est très important de comprendre le phénomène de transfert de chaleur et de masse au sein du réacteur pendant l'absorption et la désorption. Plusieurs tentatives ont été effectuées pour analyser le comportement de l'hydruire pendant l'absorption [3-8] et la désorption [9-11].

Les modèles unidimensionnel et bidimensionnel utilisés respectivement par [9] et [10, 11] supposent que les températures du gaz et du solide sont égales et que la pression du gaz est constante.

Dans ce papier, une étude théorique du transfert bidimensionnel de chaleur durant l'absorption dans un réacteur à hydruire métallique basé sur le LaNi₅. Les équations gouvernant le transfert de chaleur et de masse durant l'absorption sont présentées. La résolution du système d'équation se fait en utilisant des calculs numériques basés sur la méthode des volumes finis. Les résultats numériques nous ont permis d'analyser les effets de la pression et de la température de refroidissement sur le processus d'absorption de l'hydrogène au sein du réservoir.

II. LE MODÈLE MATHÉMATIQUE

Le réacteur considéré est en forme cylindrique de hauteur ($H=3$ cm) et de rayon ($R=5$ cm). Afin de refroidir le système nous avons considéré un échangeur de chaleur sur les parois latérales et sur la paroi inférieures du réservoir (Fig. 1). Le système de refroidissement à été adopté afin d'assurer un bon déroulement de la réaction. Les équations obtenues sont basées sur le principe de conservation de masse et de chaleur et de la contité de mouvement. Des hypothèse simplificatrices ont été considérées pour ce modèle:

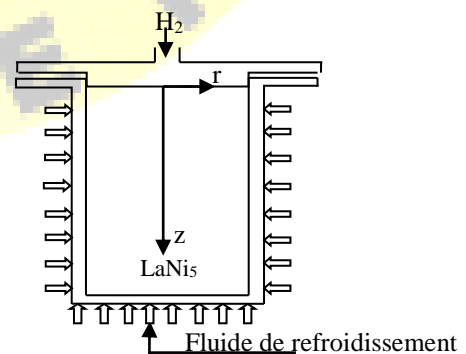


Fig. 1. Schéma du réservoir à hydruire métallique.



- Les travaux de compression et de la dissipation visqueuse sont négligés.
- L'hydrogène considéré comme un gaz idéal.
- Les termes de dispersion et de tortuosité sont considérés dans le flux de diffusion.
- Le gaz et le solide sont considérés à températures égales.

Les équations gouvernantes deviendront alors :

A. Equation de continuité :

L'équation de conservation de la masse d'hydrogène est:

$$\varepsilon \frac{\partial \bar{\rho}_g}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho}_g \mathbf{V}_g) = -m \quad (1)$$

Avec m la masse d'hydrogène absorbée par unité de temps et de volume.

En tenant en compte que l'hydrogène est considéré comme gaz parfait, la densité volumique s'écrira donc: $\bar{\rho}_g = \frac{M_g P_g}{RT}$ et en utilisant la loi de Darcy l'équation (2) devient:

$$\varepsilon \frac{M_g}{RT} \frac{\partial P_g}{\partial t} + \varepsilon \frac{M_g P_g}{R} \frac{\partial (1/T)}{\partial t} = \frac{k}{\sigma_g} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial P_g}{\partial r} \right) + \frac{k}{\sigma_g} \frac{\partial^2 P_g}{\partial z^2} - m \quad (2)$$

Pour la phase solide: $(1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{p}_s}{\partial t} = -m. \quad (3)$

la masse d'hydrogène absorbée par unité de temps et de volume dans le cas de LaNi5 est donnée par [..]:

$$m = C_a e^{-E_a/RT} \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) (\rho_{ss} - \rho_s) \quad (4)$$

Ca est une constante, Ea est l'énergie d'activation et pss la densité de l'hydrure saturé.

P_{eq} est la pression d'équilibre donnée par:

$$P_{eq} = f(x) \times \exp\left[-3593.82 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right] 10^5. \quad (5)$$

avec:

$$f(x) = 0.0075 + 15.2935x + 34.577x^2 + 39.9926x^3 + 26.7998x^4 + 11.0397x^5 + 2.8416x^6 + 0.446x^7 + 0.0391x^8 + 0.0014x^9$$

(6)

et x est le rapport atomique de l'hydrogène par métal.

B. Equation de l'énergie

En tenant en compte l'hypothèse d'équilibre thermique entre le gaz et le solide, l'équation de l'énergie peut être écrite

comme suit:

$$(\bar{\rho} C_p)_s \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_e \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \right) - (\bar{\rho} C_p)_g V_{gr} \frac{\partial T}{\partial r} - (\bar{\rho} C_p)_g V_{gz} \frac{\partial T}{\partial z} - m(\Delta H^0 + T(C_{p_g} - C_{p_s})) \quad (7)$$

Où $(\bar{\rho} C_p)_s = \varepsilon(\bar{\rho} C_p)_g + (1 - \varepsilon)(\bar{\rho} C_p)_s \quad (8)$

et $\lambda_g = \varepsilon \lambda_g + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad (9)$

C. conditions Initiales et aux limites

A l'état Initial, la pression, la température et la densité de l'hydrure sont supposées constantes:

À $t = 0$: $T = T_0, P = P_0, \rho_s = \rho_0 \quad (10)$

-En tenant compte de l'axisymétrie à l'axe z:

Pour $r = 0, 0 \leq z \leq H$: $\frac{\partial P}{\partial r} = 0, \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad (11)$

-Les parois du réacteur sont considérées imperméable:

pour $r = R$ et $0 \leq z \leq H$: $\frac{\partial P}{\partial r} = 0 \quad (12)$

pour $z = H$ et $0 \leq r \leq R$: $\frac{\partial P}{\partial z} = 0 \quad (13)$

-À l'entrée du réacteur, la pression du gaz constante: $P(0, r) = P_0 \quad (14)$

-Sur les parois laterales et sur la base du réacteur, le transfert de chaleur se fait selon la formule suivante:

Pour $r = R, 0 \leq z \leq H$: $\frac{\partial T}{\partial r} = h(T - T_f) \quad (15)$

pour $z = H, 0 \leq r \leq R$: $\frac{\partial T}{\partial r} = h(T - T_f) \quad (16)$

h représente le coefficient de transfert de chaleur par convection entre l'hydrure et le fluide de refroidissement et T_f sa température.

- À l'entrée du réacteur, La température est supposée constante: $T(0, r) = T_0 \quad (17)$

III. RÉOLUTION NUMÉRIQUE

Les équations de continuité et d'énergie peuvent être écrites sous la forme générale suivante:

TABLEAU 1
LES COEFFICIENTS DES EQUATIONS DE CONSERVATION
GENERALISEES

	ϕ	A	Γ	B_r	B_z	S
Eq. D'éner.	T	$(\bar{\rho} C_p)_s$	λ_e	$-\rho_g^s C_p V_{gr}$	$(\bar{\rho} C_p)_g V_{gz}$	$-m \Delta H^0 + T(C_{p_g} - C_{p_s})$



Eq. de cont.	P	$\frac{\varepsilon M_g}{RT}$	$\frac{\lambda_e}{\nu_s}$	0	0	$\frac{-\varepsilon M_g P_g}{R} \times \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{I}{T} \right) - m$
--------------	-----	------------------------------	---------------------------	---	---	--

$$A \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + B_r \frac{\partial \phi}{\partial r} + B_z \frac{\partial \phi}{\partial z} + S$$

Pour résoudre le modèle mathématique, nous avons utilisé la méthode des volumes finis. Les étapes suivantes ont été suivies pour déterminer le champ de variable ϕ dans le domaine d'étude.

- diviser du domaine d'étude en sous-domaines appelés les volumes de contrôle et construire ainsi le maillage.
- Intégrer les équations sur chaque volume de contrôle.
- Discretiser les différents termes des équations intégrées (convertir les équations différentielles en un système d'équations algébriques).
- Introduire les conditions initiales et aux limites appropriées.
- Résoudre le système algébrique obtenu pour avoir enfin un champ approché de la variable ϕ en chaque point de discrétisation du domaine considéré.

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

A. validation

Afin de valider nos résultats, nous avons effectué une comparaison avec des résultats expérimentaux qui ont été trouvés par Jemni et al [12].

Dans leur travail, Jemni et al. ont tracé l'évolution de la température à l'intérieur du réservoir dans une position fixe. En introduisant les mêmes propriétés et les mêmes conditions dans notre code de calcul nous avons tracé les profils de température. Ces derniers montrent une bonne concordance avec les résultats de Jemni et al.[12] (fig.2).

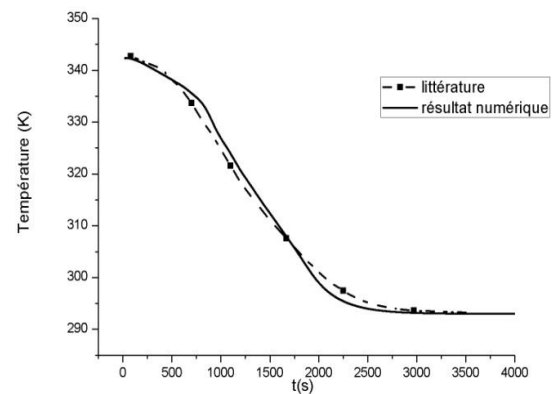
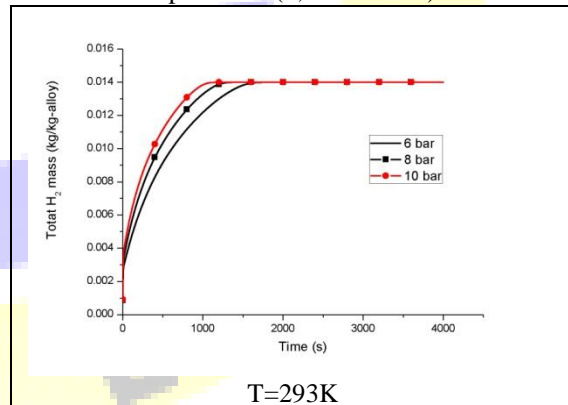


Fig. 2. Courbe de validation avec le résultat de Jemni et al.[12].

De ce fait, nous pouvons considérer que le modèle et la résolution numérique que nous avons adoptés sont valides. D'après la figure, on peut remarquer aussi l'effet du refroidissement sur le processus d'absorption à travers la diminution de la température au cours du temps.

Dans la fig. 3, nous avons tracé l'évolution de la masse totale d'hydrogène absorbée au cours du processus de l'absorption. La figure montre les différentes évolutions de la masse totale de l'hydrogène absorbé en fixant la température de refroidissement et en faisant varier la pression d'injection de l'hydrogène. Pour cela nous avons considéré trois différentes températures (293, 303 et 313K) et trois différentes pressions (6, 8 et 10bars).



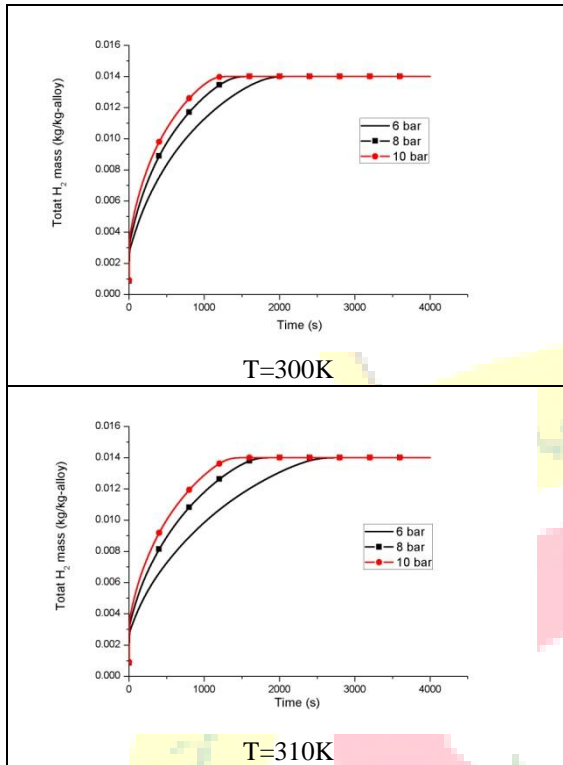


Fig. 3. Evolution de la masse totale de l'hydrogène absorbé à températures constantes.

D'après cette figure on voit que la masse totale de l'hydrogène augmente au cours du temps jusqu'à se stabiliser à sa valeur maximale au environs de 0.014 kg. En fixant la température à 293 K, on peut remarquer que pour de faibles valeurs de la pression (6 bars), la masse totale de l'hydrogène atteint sa valeur maximale très rapidement comparée à celle lors ce-que la pression est plus grande. Plus la pression est grande, plus la masse prend du temps pour atteindre sa valeur maximale. Par exemple pour $P=6$ bars, la valeur maximale est atteinte à l'instant $t=1059$ s près de 17 mn et pour $P=10$ bars, elle est atteinte à $t=1600$ s.

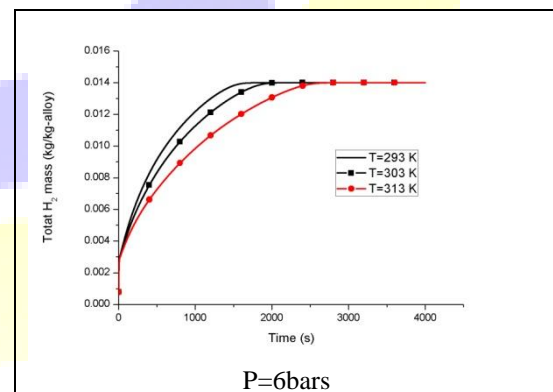
Lorsque la température est fixée à 300 K, la même remarque mais pour des valeurs différentes. Par exemple pour $P=6$ bars, la valeur maximale de la masse absorbée est atteinte à l'instant $t=1170$ s, et pour $P=10$ bars elle est à $t=1850$ s. La même chose pour $T=310$ K mais cette fois ci, le temps nécessaire va augmenter d'avantage. C'est à dire, il faut attendre 1300 s pour que la masse totale atteinte sa valeur stable lorsque $P=6$ bars et 2310 s lorsque $P=10$ bars.

En faisant une petite analys on constate que l'écart de temps entre la pression imposée à 6 et celle à 10 bars est de 541 s lorsque la température est fixée à 293 k. Lorsque la température augmente, l'écart lui à sont tour s'élève à 680 s. Et s'élève d'avantage à $T=310$ et prend la valeur $Dt=1010$ s.

Lorsque la pression est fixée à $P=6$ bars, le temps d'absorption de l'hydrogène augmente avec les valeurs croissantes de la température. Pour $T=293$ K la durée d'absorption est de 1615 s, et cette durée augmente jusqu'à $t=2317$ s pour $T=310$ K. Ce qui présente une différence de 702s. Plus la pression augmente moins est l'écart dans la durée de l'absorption. A $P=10$ bars, pour $T=293$ K la masse de l'hydrogène absorbée atteint sa valeur maximale à $t=1059$ s et elle l'atteint à $t=1300$ s, c. à d. un écart de 241 s.

V. CONCLUSION

Dans ce papier, une étude numérique a été menée sur l'influence de la pression et de la température sur le processus d'absorption de l'hydrogène au sein d'un réservoir d'hydrure métallique. Le réservoir de forme cylindrique est muni d'un système de refroidissement pour assurer une absorption optimale de l'hydrogène. Le modèle utilisé est représenté par les équations gouvernant les phénomènes de transfert de chaleur et de masse. Ce modèle est bidimensionnel et transitoire. Pour sa résolution nous avons utilisé la méthode des volumes finis. Les résultats obtenus montre une grande concordance avec ceux de la littérature. D'après ces résultats, nous avons conclu que la température et la pression affectent le processus d'absorption de l'hydrogène sur la durée d'absorption, et non pas sur la quantité d'hydrogène absorbée. En d'autres termes, la valeur de stabilisation de la masse totale de l'hydrogène ne change pas avec la variation de la température ou la pression et reste toujours au seuil de 0.014kg-H₂/Kg-LaNi₅. Cependant, pour réduire le temps d'absorption, soit on réduit la température, ou bien on augmente la pression.



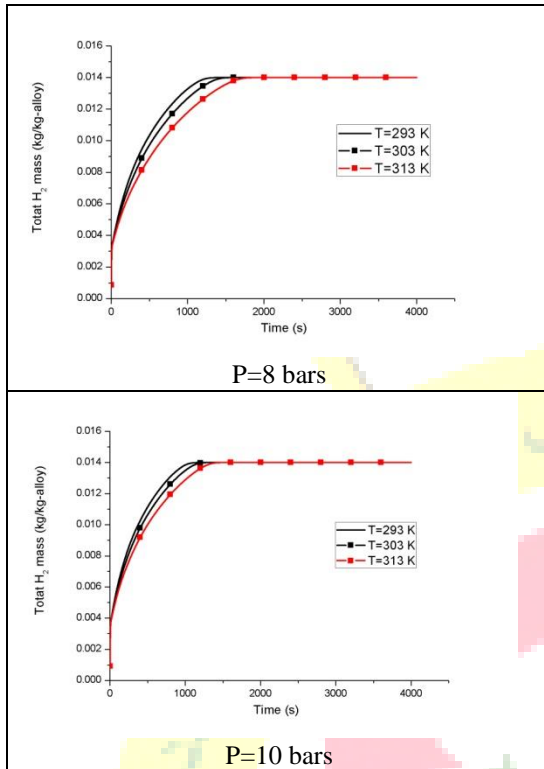


Fig. 4. Evolution de la masse totale de l'hydrogène absorbé à pressions constantes.

REFERENCES

- [1] Anani A. "Alloys for hydrogen storage in nickel/hydrogen and nickel/metal hydride batteries". *Int. J. Power Sources*, Vol. 47, pp. 261-75. 1994.
- [2] T-Raissi A, Banerjee A, Sheinkopf K. "Metal hydride storage requirements for transportation applications". *In Proc. IECECI*, vol. 4, pp. 2280-2285, 1996.
- [3] P. D. Goodell, G. D. Sandrock and E. L. Huston, "Kinetic and dynamic aspects of rechargeable metal hydrides", *J. Less-Common Metals* Vol. 73, pp. 135-142, Sep. 1980.
- [4] M. Y. Song and J. Y. Lee, "A study of the hydriding kinetics of Mg-(10-20 w/o) LaNi₅", *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 8, pp. 363-367, 1983.
- [5] M. Kawamura, S. Ono and Y. Mizuno, "Dynamic characteristics of a hydride heat storage system", *J. Less-Common Metals*, Vol. 89, pp. 365, Feb. 1983.
- [6] A. Jemni, S. Ben Nasrallah, "Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor", *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 20, pp. 43-52, 1995.
- [7] H. Choi and A. F. Mills. "Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications", *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 33, pp. 1281-1288, June 1990.
- [8] S. Wakao, M. Sekine, H. Endo, T. Ito and H. Kanazawa, "A heat storage reactor for metal hydrides", *J. Less-Common Metals*, Vol. 89, pp. 341-350, Feb. 1983.
- [9] U. Mayer, M. Groll and W. Supper, "Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: Experimental and theoretical results", *J. Less-Common Metals*, Vol. 131, pp. 235-244, Mar. 1987.
- [10] D. W. Sun and S. J. Deng, "Study of the heat and mass transfer characteristics of metal hydride beds: A two-dimensional model", *J. Less-Common Metals* Vol. 155, pp. 271-279, Nov. 1989.
- [11] M. Pons, "Transferts de chaleur dans la poudre de LaNi₅ et leur couplage avec la réaction d'hydruration", *These de Doctorat*, Université Paris, 1991.
- [12] A. Jemni, S. Ben Nasrallah, Jilani Lamloumi, "Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor", *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 24, pp. 631-644, 1999.