

Simulation de l'Adsorption de l'Hydrogène dans un Réservoir d'Hydrures Métalliques

K. LAHMER^{1*}, R. BESSAÏH², A. SCIPIONI³, M. EL GANAOUT⁴

1.2. Université Mentouri-Constantine, Département de Génie Mécanique (LEAP), Route d'Ain El Bey, 25000, CONSTANTINE, (ALGERIE)

3. Université de Lorraine, Institut Universitaire de Technologie de Longwy, (GREEN)

4. Université de Lorraine, Institut Universitaire de Technologie de Longwy (LERMAB), 186, rue de Lorraine, F-54400, Cosnes & Romain, (FRANCE)

**(Auteur correspondant : lahmer.karim@sonelgaz.dz)*

Résumé : L'hydrure de magnésium constitue un remarquable candidat pour le stockage réversible de l'hydrogène sous forme atomique. En effet, grâce à son importante capacité massique de stockage, son abondance et son prix de revient moins élevé comparativement aux autres hydrures métalliques, il pourrait bien être utilisé à grande échelle dans un avenir proche pour permettre le développement rapide des piles à combustible. Les lois qui régissent le comportement chimique et thermique de ce matériau de stockage ont été déterminées expérimentalement. La simulation numérique permet de prévoir et de comprendre l'évolution spatiale et temporelle de la réaction de stockage de l'hydrogène. De plus, l'outil numérique permet un gain de temps considérable dans la conception et l'optimisation des réservoirs d'hydrogène. Dans ce qui suit, nous allons décrire la mise en place d'une modélisation du chargement d'un réservoir d'hydrure de magnésium afin d'envisager une meilleure maîtrise du phénomène du stockage réversible de l'hydrogène.

1. Introduction

Le stockage de l'hydrogène sous forme solide (dans des hydrures de magnésium) offre d'importants avantages tels que la réduction de l'encombrement du réservoir, l'évolution des réactions chimiques qui en découlent à des températures de moyenne amplitude et à des pressions modérées variant de 1 à 10 bar. De plus, la densité d'hydrogène sous forme solide lorsqu'il est stocké dans de tels composés est plus importante que celle obtenue sous forme moléculaire.

Cette étude a pour intention de contribuer au développement des piles à combustible dans l'industrie automobile. Dans ce qui suit, nous étudierons numériquement le phénomène de stockage réversible d'hydrogène dans un réservoir contenant un matériau susceptible d'adsorber l'hydrogène (Hydrures de Magnésium) afin d'alimenter une pile à combustible. Nous nous intéresserons particulièrement à la description des phénomènes thermiques associés au processus d'adsorption.

Le logiciel Fluent a été utilisé pour réaliser les simulations numériques. Un des avantages propre à cet outil est constitué par la part importante qu'il accorde à la modélisation de la thermodynamique et la cinétique de réaction entre un gaz et un milieu poreux. Une UDF (User Defined Function) écrite en langage C et regroupant les modèles constitués a été intégrée au logiciel « Fluent ».

2. Géométrie modélisée et formulation mathématique

Le réservoir de dimensions ($L = 300 \text{ mm}$) \times ($r = 50 \text{ mm}$) est entouré d'une coque d'aluminium qui uniformise sa température. Il est aussi refroidi par un procédé qui garantit efficacement la poursuite des réactions.

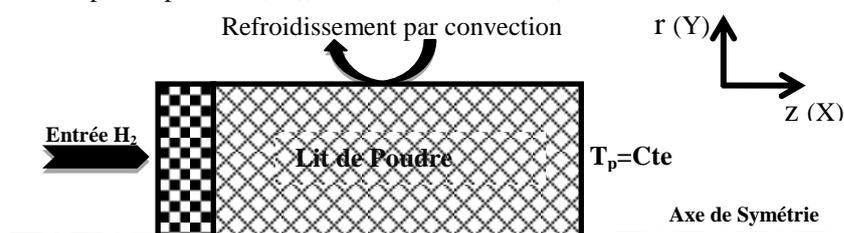


Fig. 1 - Géométrie du modèle de

2.1. Formulation du problème

Les équations qui gouvernent le phénomène sont :

2.1.1. L'équation de conservation de la masse et équation de Darcy

- Équation de continuité en phase gazeuse

$$\varepsilon_M \cdot \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \text{div}(\rho_g \cdot \vec{U}) = -S_m \cdot M_{H_2}$$

- Équation de continuité en phase solide

Les transferts de masse sont pris en compte par Fluent grâce à l'équation de continuité et celle de Darcy :

$$\varepsilon_{MH} \cdot \frac{\partial \rho_{MH}}{\partial t} = S_m \cdot M_{H_2} \quad (1)$$

Le terme source de masse d'hydrogène dépend de la vitesse de réaction et peut être exprimé :

$$S_m = \rho_m \cdot wt \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\varepsilon_{MH} \cdot \rho_{MH}}{M_{MH}} \left[\frac{H}{M} \right]_{sat} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

Avec : $\rho_m \cdot wt = \Delta\rho = \rho_{ss} - \rho_s$ et $\rho_g = \frac{P \cdot M_{H_2}}{R \cdot T}$

L'équation de Darcy est donnée par l'expression :

$\vec{\nabla} P_{H_2} = -\frac{\mu}{K} \cdot \vec{U}$ soit, l'équilibre entre frottement visqueux et gradient de pression et où K : La perméabilité du matériau poreux. En considérant une grande porosité du matériau et une vitesse d'écoulement faible on peut supposer que : $\vec{\nabla} P_{H_2} = 0$.

2.1.2. L'équation de l'énergie

L'équation simplifiée de conservation de l'énergie :

$$\varepsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot C_{p_s} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \nabla(T \cdot \vec{U}_r) = \nabla(\lambda_{eff} \nabla T_{MH}) + S_e \quad (3)$$

Le terme source de l'équation de l'énergie est : $S_e = \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \cdot S_m \quad (4)$

2.2. Modélisation de la thermodynamique et de la cinétique de réaction

La modélisation de la thermodynamique et des cinétiques permet le calcul de l'évolution spatio-temporelle de la vitesse et du taux d'hydruration dans le matériau. Ces lois sont incluses dans l'UDF qui permet le calcul itératif à la fin de chaque pas de temps (Δt).

Il y a différents mécanismes qui peuvent modéliser les cinétiques de réaction. Dans la présente étude, nous avons comparé les résultats de ces derniers afin de connaître le modèle qui s'adapte le mieux à la simulation du phénomène réel. Les quatre modèles les plus simples et qui s'adaptent aisément à notre configuration sont ceux :

Tableau 1 – Différents mécanismes de modélisation

Equations du modèle	Méthode
$K \cdot t = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Johnson-Mehl-Avrami Nucléation en 3D avec vitesse d'interface constante
$K \cdot t = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Johnson-Mehl-Avrami Nucléation en 2D avec vitesse d'interface constante
$K \cdot t = 1 - (1-\alpha)^{1/3}$	Contraction de Volume 3D avec vitesse d'interface constante
$K \cdot t = 1 - (1-\alpha)^{1/2}$	Contraction de Volume 2D avec vitesse d'interface constante

avec : $K = C_a \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}$ et : E_a , C_a , R sont des valeurs extraites de l'expérimentation.

La loi thermodynamique qui définit la pression d'équilibre (P_{eq}) séparant les deux domaines d'existence de Mg et du MgH_2 est celle de Van't Hoff et est donnée par l'expression modifiée suivante [7]:

$$P_{eq}(T) = P^\circ \cdot e^{\underbrace{\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} + (\varphi_p + \varphi_0) \cdot \tan \left[\pi \cdot \left(\frac{\alpha}{\alpha_F} - 0.5 \right) \right] + \frac{\varphi}{2} \right]}_{\text{terme d'instabilité}}} \quad (5)$$

$P^\circ = P_{atm}$, ΔH : l'enthalpie d'absorption, ΔS : l'entropie de réaction, φ_p : facteur de pente, φ_0 : constante, φ : facteur d'instabilité, α_F : concentration maximale. Enfin, les expressions du taux d'hydruration ($0 < \alpha < 1$) et de la vitesse d'hydruration $\frac{d\alpha}{dt}$ sont déduites des différentes équations des modèles de réaction. Ces dernières sont incluses dans notre UDF.

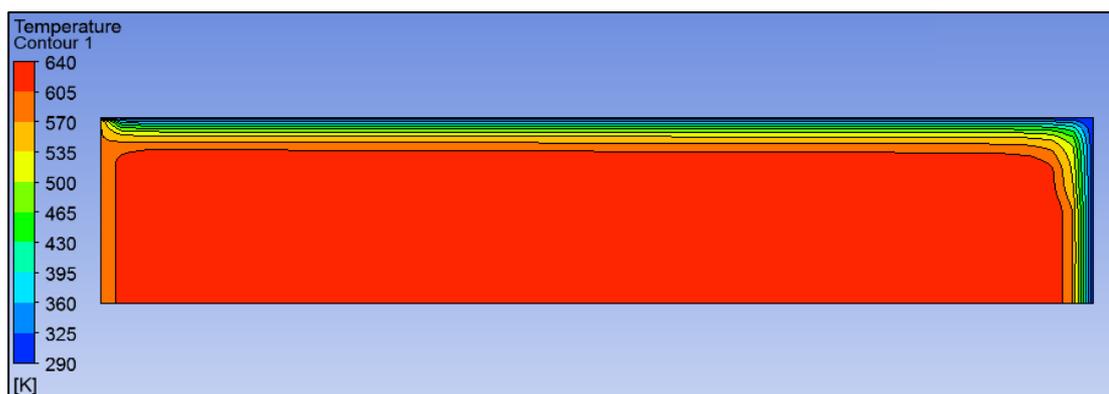
3. Résultats et discussion

Puisque la conception d'un réservoir industriel débute par l'optimisation de sa géométrie au moyen d'une simulation numérique, ce travail a pour but de modéliser les échanges de chaleur et les cinétiques de réaction au cours du chargement en hydrogène d'un réservoir d'hydrure de magnésium (poudre métallique activée). Dans le but de vérifier les bilans énergétiques, le logiciel FLUENT a été retenu pour modéliser ce problème. Le code de calcul utilise la technique des volumes finis. Il résout, en instationnaire, les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie en incluant dans notre modèle la cinétique de réaction en fonction de différents paramètres physiques. Les paramètres physiques utilisés dans la modélisation numérique sont présentés sur le tableau (2) :

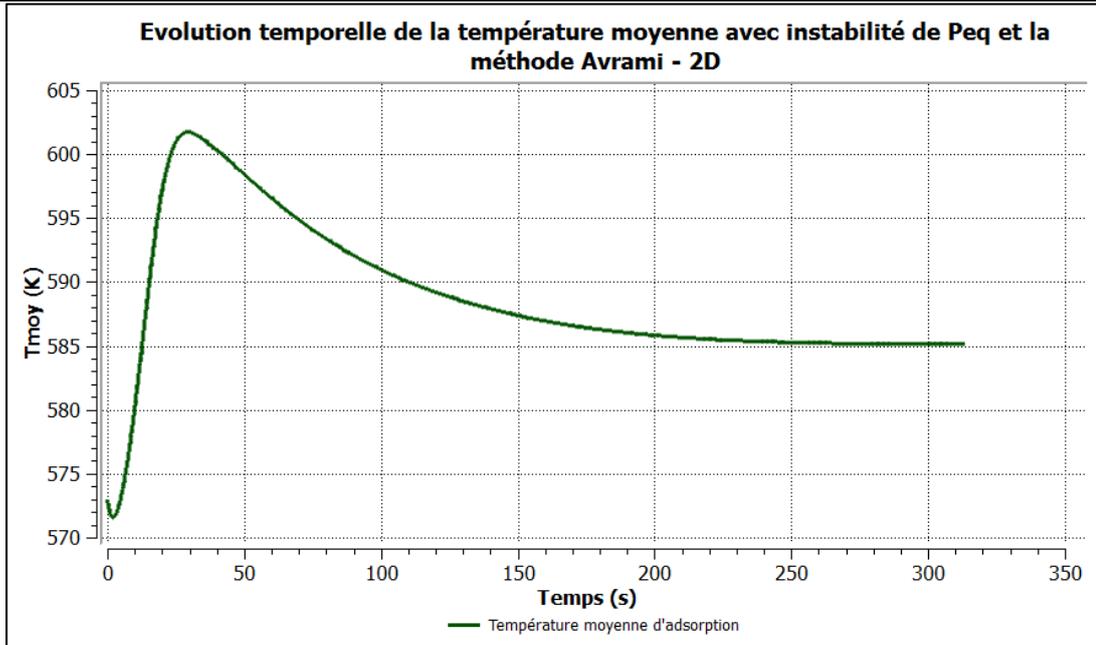
P_0	$C_{p_{MH}}$	ρ	λ_{eff}	ε	α	ΔH	ΔS	E_a	T_0
1 MPa	1545 J/kg-K	1945 kg/m ³	0.48 W/m.K	0.77	6%	-75 kJ/mol H2	-135.6 J/mol H2-K	120 kJ/mol H2	573 K

Tableau 2 - Principaux paramètres physiques utilisés dans les simulations

Les simulations ont été réalisées sur plusieurs maillages et à des pas de temps variant de 10^{-3} s à 1s. Cependant, nous avons choisi un maillage de 396×210 nœuds et un pas de temps propice à la convergence rapide de la solution sans omettre le rapport entre erreur et temps de calcul. Au terme de ces derniers, nous avons constaté une stratification des contours d'isothermes à la fin de chaque durée d'adsorption. De plus, d'importants gradients de température ont été enregistrés. Ces gradients thermiques sont axiaux et radiaux. La température maximale est atteinte au centre du réservoir (fig.2- A/B).



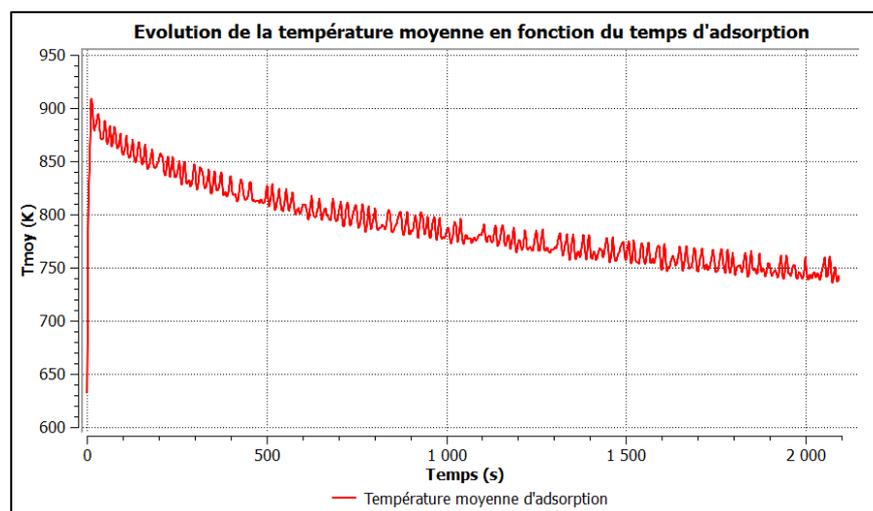
A - Contours des températures moyennes à 300 secondes avec la méthode JMA-2D et avec $\Delta t = 10^{-2}$ s



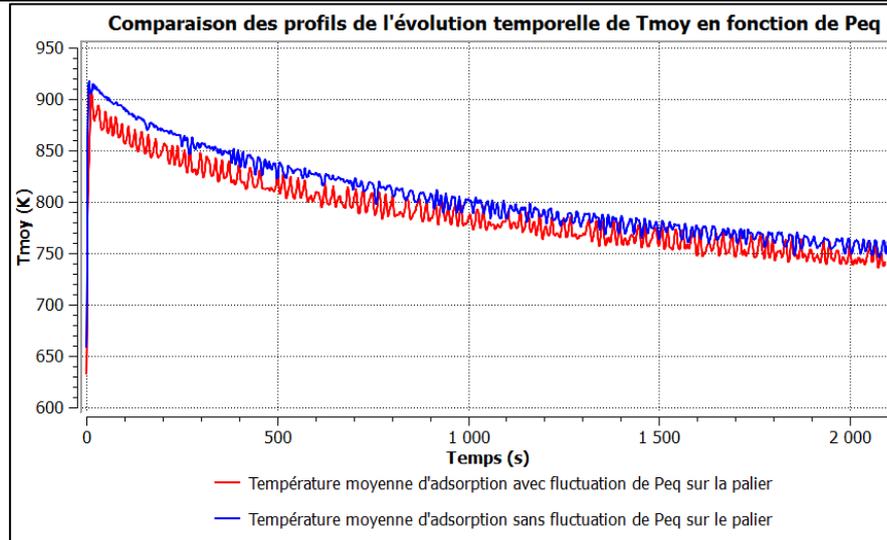
B – Profils des températures moyennes statiques après 300s avec la méthode de de JMA-2D et avec les instabilités engendrées par P_{eq}

Fig.2 – Effet de l'adsorption sur la température moyenne du lit d'hydrures

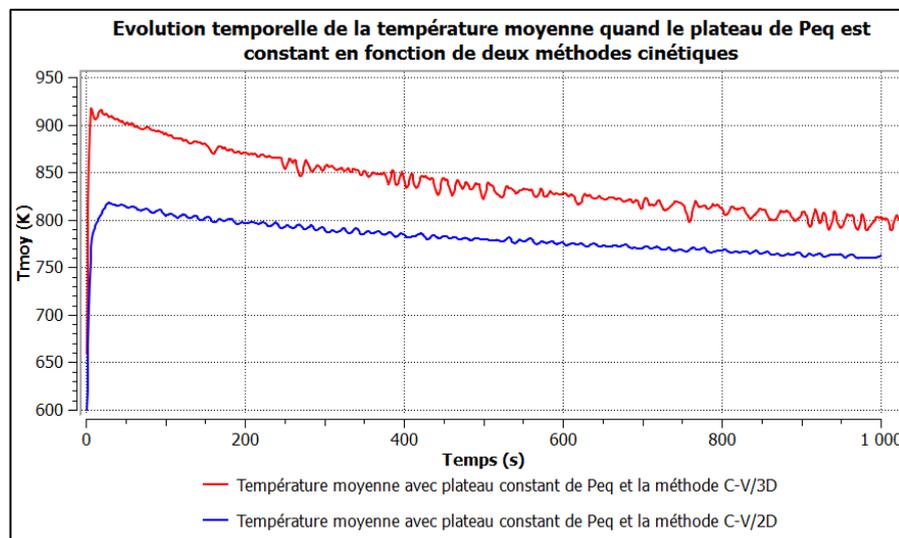
Par ailleurs, au terme des dix premières secondes de chargement, la température augmente sensiblement à l'intérieur du réservoir et atteint ladite température maximale ($T_{max} \geq 162^\circ\text{C}$) par rapport à la température initiale de 300°C . Puis, entame une baisse progressive en fonction de l'écoulement du temps d'adsorption et se stabilise vers la température d'équilibre aux environs de 377°C . Quant aux instabilités causées par le terme additif de P_{eq} ; elles apparaissent aux environs des 20 premières secondes. Leurs amplitudes varient en fonction du pas de temps et surtout de la méthode cinétique de réaction utilisée (fig.3-A/B/C). Ces résultats rejoignent en tous points ceux obtenus par des procédés différents et présentés dans la littérature [12].



A - Evolution de la température statique moyenne en fonction du temps d'adsorption dans le cas de la méthode C-V 3D avec les instabilités engendrées par P_{eq}



B – Comparaison des courbes de la température statique moyenne en fonction du temps d'adsorption dans le cas de la méthode C-V 3D et avec et sans les instabilités engendrées par P_{eq}



C – Comparaison des courbes de la température statique moyenne en fonction du temps d'adsorption dans le cas des méthodes C-V 3D et C-V 2D sans les instabilités engendrées par P_{eq}

Fig.3 - variation du profil de la température en fonction de la méthode et des hypothèses considérées

4. Conclusion

Les résultats constituent une première étape dans notre démarche visant à optimiser le stockage d'hydrogène. La modélisation se poursuit dans une perspective 3D. Une deuxième étape à notre étude a d'ores et déjà débutée. Celle-ci a pour objectif de valider expérimentalement un nouveau procédé de refroidissement plus efficace en termes de temps de réponse, plus compact et plus fiable. Cette alternative au mode conventionnel de refroidissement devra répondre parfaitement aux contraintes d'intégration, de prix de revient, d'économie d'énergie et offrir la réversibilité thermique exigée pour le développement industriel des piles à combustible.

Références

- [1] F. Ye, J. Xiao, B. Hu, P. Bénard, R. Chahine, Implementation for model of adsorptive hydrogen storage using UDF in fluent, Physics Procedia, 24 (2012) 793-800.
- [2] P. Muthukumar, M. Prakash Maiya, S. Srinivasa Murthy, R. Vijay, R. Sundaresan, Tests on mechanically alloyed Mg_2Ni for hydrogen storage, Journal of Alloys and Compounds 452 (2008) 456-461.

- [3] F. Yang, Z. Zhang, Simulation studies on the coupling process of heat/mass transfer in a metal hydride reactor, *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications*, Pub.11, February, (2011).
- [4] A. Chaise, P. Marty, P. de Rango, D. Fruchart, A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during hydrogen absorption in a hydride reactor, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 52 (2009) 4564-4572.
- [5] M. Botzung, S. Chaudourne, O. Gillia, C. Perret, M. Latroche, A Percheron-Guegan, P. Marty, Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 98-104.
- [6] M. Gambini, M. Manno, M. Vellini, Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6178-6187.
- [7] P. Muthukumar, U. Madhavakrishna, A. Dewan, Parametric studies on a metal hydride based hydrogen storage device, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4988 – 4997.
- [8] G. Hermosilla-Lara, G. Momen, P.H. Marty, B. Le Neindre, K. Hassouni, Hydrogen storage by adsorption on activated carbon: Investigation of the Int. J. of Hydrogen Energy 32 (2007) 1542-1553.
- [9] A. K. Phate, M. P. Maiya, S. S. Murthy, Simulation of transient heat and mass transfer during hydrogen sorption in cylindrical metal hydride beds: In. J. of Hydrogen Energy 32 (2007) 1969 – 1981.
- [10] 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.
- [11] Thèse de D. Langohr, Etude du stockage d'hydrogène par adsorption dans des carbones nanostructurés du (2004).
- [12] Thèse de G. Momen : Modélisation numérique et étude expérimentale du stockage de l'hydrogène dans des réservoirs à lit fixe adsorbants du (2006).
- [13] Travaux de S. Garrier, Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un Matériau à Changement de Phase du 25/07/2007.
- [14] R. Varin book "Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage" (2009).
- [15] Projets de recherche 1.3 Hymet, rapport final, Juillet 2005 et Projet de recherche 1.4, H2-THERM - Modélisation thermique et mécanique du stockage d'hydrogène par Adsorption - Rapport Final, 01 Juillet 2005.
- [16] Thèse de M. Lamari (LEMETA), procédé de stockage de l'hydrogène par adsorption modélisation des effets thermiques au remplissage et vidage d'un réservoir comparaison à l'expérience, (2000).
- [17] Thèse d'Albin Chaise : étude expérimentale et numérique des réservoirs à hydrures de magnésium (2008).
- [18] J. Xiao, L. Tong, C. Deng, P. Bénard, R. Chahine, Simulation of heat and mass transfer in activated carbon tank for hydrogen storage, *international journal of hydrogen energy* 35 (2010) 8106-8116.
- [19] Thèse G. Girard, étude de nouvelles formes de matériaux basé sur le magnésium pour le stockage réversible de l'hydrogène, effet d'addition d'élément de transition (2009).