

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
ÉRIC BORDELEAU

SIMULATION D'UN SYSTÈME DE STOCKAGE POUR L'HYDROGÈNE
PRODUIT PAR BIOMASSE

MAI 2014

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.

Résumé

Ce travail porte sur la simulation d'un système de stockage à hydrure métallique pour l'hydrogène produit par biomasse. Le principal défi pour ce genre de système est que l'hydrogène produit par biomasse contient des impuretés comme de la vapeur d'eau et l'eau détériore les hydrures métalliques. Nous avons donc simulé (à l'aide du logiciel Comsol) un réservoir à hydrure métallique avec un filtre au charbon activé pour filtrer la vapeur d'eau. Nous avons observé qu'un filtre assez mince (de 0.5 à 1.5 cm d'épaisseur) filtre adéquatement la vapeur d'eau. Le mémoire comporte 5 chapitres. Le premier chapitre est l'introduction qui présente le contexte de la recherche. Le deuxième chapitre parle de la théories et des équations fondamentales utilisés. Le troisième chapitre parle de la modélisation des équations utilisés avec Comsol. Le quatrième chapitre présente les résultats de la simulation. Enfin, le cinquième chapitre conclut travail.

Avant-propos

Ce travail est le résultat des trois ans de recherche faites durant ma maîtrise. Durant mes recherches, j'ai fait de la simulation avec le logiciel Comsol. Je ne connaissais pas ce logiciel avant donc, j'ai aussi découvert ses fonctionnalités dans le cadre de ma maîtrise ainsi que ses qualités et ses défauts. De plus, j'étais peu familier avec les équations utilisés dans ces simulations au début. Donc, en plus des recherches et de l'apprentissage du logiciel, j'ai dû me familiariser avec les équations utilisées. Mais je ne considère pas ceci comme un point négatif car devoir se débrouiller avec de nouveaux outils est très formateur. Durant ma maîtrise, j'ai également eu l'occasion de faire des affiches scientifiques pour le concours d'affiches (deux fois) ici à l'UQTR, pour le WHEC (World Hydrogen Energy Conference) à Toronto et H2Can à Niagara Falls en 2012 et pour H2Can à Mont-Tremblant en 2013. D'ailleurs, plusieurs des graphiques utilisés ici ont été faits au départ pour les affiches.

Table des matières

Résumé	ii
Avant-propos	iii
Table des matières	iv
Liste des tableaux	vi
Table des figures	viii
1 Introduction	1
2 Théorie	5
2.1 Équations de transferts	5
2.1.1 Conservation de la masse	7
2.1.2 Transfert de chaleur (Conservation de l'énergie)	8
2.1.3 Conservation de la quantité de mouvement	17
2.1.4 Équations pour le milieu poreux	22
2.1.5 Résumé des équations	30
2.2 Cinétique d'adsorption	31
2.2.1 Équilibre chimique et thermodynamique	31
2.2.2 Cinétique d'adsorption	35
2.2.3 Cinétique de désorption	36
2.3 Impuretés	37
2.3.1 Transport des impuretés	37

2.3.2	Adsorption des impuretés	38
2.3.3	Pression partielle	41
2.3.4	Terme Source (Masse)	41
3	Modélisation des équations	43
3.1	Loi de Darcy (hydrogène)	45
3.2	Transfert de chaleur (Milieu poreux)	47
3.3	Cinétique d'adsorption	51
3.4	Loi de Darcy (vapeur d'eau)	53
3.4.1	Perméabilité et viscosité	54
3.4.2	Adsorption	55
3.5	Maillage	57
3.6	Modélisation pour la désorption du réservoir	57
3.7	Modélisation pour la désorption du filtre	59
4	Résultats	61
4.1	Remplissage du réservoir	61
4.2	Désorption du réservoir	71
4.3	Désorption du filtre	71
4.3.1	Filtre de 0,5cm	71
4.3.2	Filtre de 1cm	72
4.3.3	Filtre de 1,5cm	72
5	Conclusion	74

Liste des tableaux

3.1	Quantité d'eau adsorbée (a) en fonction de la pression relative (h) . . .	56
-----	---	----

Table des figures

2.1	Transfert de masse dans un fluide (avec source)	8
2.2	Transfert de chaleur et réaction dans un solide de masse fixe	10
2.3	Disposition des pores à l'intérieure du solide	23
2.4	Profile de vitesse dans un pore et vitesse équivalente	24
3.1	Géométrie du réservoir (graduation en mètre)	44
3.2	Contraintes sur les écoulements	48
3.3	Contraintes sur la température	50
3.4	Quantité d'eau adsorbée (a) en fonction de la pression relative (h) (graphique)	56
3.5	Maillages carrés extrêmement fin, extra fin et triangulaire	58
4.1	Présence d'eau dans le réservoir pour différents types de maillages	63
4.2	Quantité totale d'hydrogène en fonction du temps (pour différentes épaisseurs de filtre)	65
4.3	Quantité totale d'eau en fonction du temps (pour différentes épaisseurs de filtre)	66
4.4	Quantité d'eau dans l'hydrure en fonction du temps (pour différentes épaisseurs de filtre)	67
4.5	Pression à l'entrée du réservoir	68
4.6	Pression à l'entrée du réservoir pour un filtre de 1.01 cm	69
4.7	Pression à l'entrée du réservoir pour un filtre d'une perméabilité de 10^{-15} m^2	70
4.8	Quantité totale d'hydrogène dans le réservoir lors de la désorption	71

4.9	Quantité totale d'eau dans le filtre (0,5 cm)	72
4.10	Quantité totale d'eau dans le filtre (1 cm)	73
4.11	Quantité totale d'eau dans le filtre (1,5 cm)	73

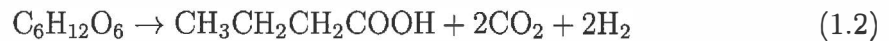
Chapitre 1

Introduction

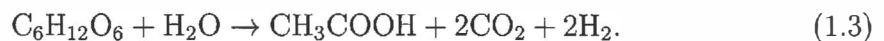
Le problème d'approvisionnement en énergie, que ce soit dans les transports, dans l'industrie, ou dans d'autres secteurs est un problème de plus en plus important dans le monde. Présentement, la principale source d'énergie est le pétrole, qui est non renouvelable et est une source importante de pollution et d'émission de gaz à effet de serre. Les alternatives renouvelables aux énergies fossiles comme le pétrole existent mais plusieurs d'entre elles, comme l'hydroélectricité, l'éolienne, le solaire et d'autre, ne peuvent pas être stockée directement, comme les énergies fossiles peuvent l'être. Ces sources d'énergies ont donc besoin de ce qu'on appelle un vecteur énergétique pour pouvoir concurrencer les énergies fossiles. L'hydrogène est le vecteur énergétique parfait car sa production (la plupart du temps à enthalpie positive), permet de stocker l'énergie dans les molécules de dihydrogène et sa combustion permet de libérer cette énergie. De plus, le seul produit de la combustion est de la vapeur d'eau donc, il n'y a aucuns polluant atmosphérique. La méthode la plus connue (bien que ce ne soit pas la méthode la plus utilisée) pour produire de l'hydrogène est l'électrolyse de l'eau. La réaction qui se produit pendant l'électrolyse de l'eau est exactement la réaction inverse de celle de la combustion dans une pile à combustible :



Ainsi, l'électrolyse transforme l'énergie électrique en énergie chimique et la pile à combustible retransforme l'énergie chimique en énergie électrique. Par contre, l'électrolyse est coûteuse et est donc peu utilisée pour la production. De plus, l'hydrogène est également utilisé dans d'autres procédés industriels (chimiques, métallurgique, céramiques, ...) et, en date de 2003, 95% de la production provenait de matériaux brut contenant du carbone, principalement des combustibles fossiles[1]. En plus de ne pas provenir de sources d'énergies renouvelable, ce mode de production produit du CO_2 qui sera rejeté en grande partie dans l'atmosphère. Une alternative intéressante est la production à partir de la biomasse, par fermentation. Ce mode de production utilise des bactéries pour décomposer la matière organique (plus précisément les sucres) en hydrogène. Il existe deux principal type de fermentation : la photo-fermentation (nécessitant de la lumière) et la fermentation sombre (sans lumière)[2][3]. Ce mode de production permet principalement de récupérer l'énergie chimique contenue dans les sucres mais permet aussi, dans le cas de la photo-fermentation, de récupérer de l'énergie lumineuse. Dans les faits, les deux types de fermentation sont souvent utilisés ensemble. La fermentation se fait en plusieurs étapes. D'abord, les sucres complexes sont décomposés en glucose. Ensuite, pour produire de l'hydrogène, le glucose peut se transformer[2][4] en acide butyrique



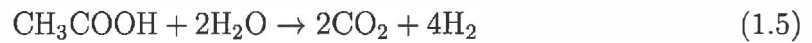
ou en acide acétique



Ensuite, l'acide butyrique peut encore libérer de l'hydrogène en se transformant en acide acétique,



Finalement, l'acide acétique peut libérer l'hydrogène restant,



Ce mode de production a le désavantage de produire des impuretés. Par exemple, si l'hydrogène est stocké dans un réservoir à hydrure métallique, l'eau résiduelle peut détériorer l'hydrure. Une manière de diminuer ce problème est d'utiliser un filtre qui retiendra les contaminants mais laissera passer facilement l'hydrogène. Comme exemple, nous avons étudié un système de stockage d'hydrogène produit à pression relativement basse qui utilise un filtre au charbon activé pour retenir l'eau. Le développement d'un modèle efficace basé sur les interactions gaz-solide requerra une compréhension approfondie des processus de transfert de chaleur et de masse dans les matériaux de stockage et de filtrage afin d'obtenir, dans le réservoir, un taux de remplissage d'hydrogène aussi près que possible de la cinétique d'adsorption de l'hydrure métallique. Par ailleurs, le coût de fabrication d'un tel système empêche la construction de plusieurs prototypes afin de trouver les configurations optimales des différents éléments du système. C'est pourquoi nous comptons sur la simulation par ordinateur pour faire notre étude. Nous utiliserons la méthode des éléments finis avec le logiciel Comsol Multiphysics. Outre l'introduction et la conclusion, ce travail sera divisé en trois parties : la théorie, la modélisation des équations et les résultats. La théorie servira à établir les équations en jeu. Évidemment, nous aurions pu aussi utiliser les équations de Comsol sans se soucier de leurs conditions de validité mais le travail n'aurait pas été complet. Pour pouvoir modéliser un modèle de la manière la plus fidèle possible mais aussi pour pouvoir interpréter les résultats le mieux possible, il est impératif d'avoir une compréhension solide de la théorie derrière les équations à modéliser. La section sur la théorie décrit donc de manière systématique en se basant sur des principes fondamentaux comme les lois de conservations de la masse, de l'énergie et de la quantité de mouvement, ainsi qu'un survol de principes physiques de base nécessaire à cette étude. La section sur la modélisation des équations traite de la manière dont les équations ont été définies dans Comsol ainsi que la description de

la géométrie du réservoir, les conditions frontières et les conditions initiales. Quand il n'a pas été possible de modéliser une équation de manière exacte c'est également dans cette section que ce sera expliqué et qu'une équation alternative sera trouvée et modélisée. Enfin, la section sur les résultats montre et commente les résultats des simulation. La manière de calculer certaines quantités comme celle de l'hydrogène ou de l'eau y sont également présentés car elles comporte certaines subtilités dont il faut tenir compte. En plus du remplissage du réservoir, les désorptions du réservoir et du filtre ont également été étudiées. À l'origine, ces simulations avaient été faites pour pouvoir étudier les cycles d'adsorption et de désorption. Par manque de temps mais aussi parce-que ceci aurait été beaucoup plus compliqué à modéliser avec Comsol, ce dernier point n'a pas été fait. Malgré tout, l'étude de la désorption du réservoir et du filtre n'est pas sans intérêt et c'est pour cette raison qu'elles ont été incluses dans ce travail.

Chapitre 2

Théorie

La cinétique d'adsorption dépend de la quantité de gaz, de la température et de la pression. Ces trois quantités sont liées à la masse, l'énergie et la quantité de mouvement qui sont tous des quantités conservées donc, obéissant à des équations de transfert. La cinétique d'adsorption a également sa propre équation. Ceci implique que le modèle est basé sur un système d'équations aux dérivées partielles couplées et le logiciel Comsol est justement conçu pour solutionner ces types d'équations. Ce chapitre comportera trois sections. La première section traitera des équations de transfert alors que la deuxième traitera de la cinétique d'adsorption et la troisième sera sur les équations pour les impuretés.

2.1 Équations de transferts

Pour décrire le mouvement d'un fluide, il faut en général 3 équations de conservations soit celles de la masse, de l'énergie ainsi que celle de la quantité de mouvement. Dans leurs formes générales, ces équations portent le nom d'équations de Navier-Stokes[5][6][7][8]. La forme la plus générale pour la conservation de la masse est

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_g \vec{v}) = 0. \quad (2.1)$$

ρ_g est la masse volumique du fluide et $\vec{v}$ est sa vitesse. L'équation de conservation de la quantité de mouvement (sans force externe) est

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g \vec{v}) + \vec{\nabla} \cdot (\rho_g \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot \bar{\bar{\tau}}. \quad (2.2)$$

p est la pression et $\bar{\bar{\tau}}$ est le tenseur de contraintes visqueuse du fluide. L'équation de conservation de l'énergie (avec conduction) est

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g e) + \vec{\nabla} \cdot ((\rho_g e + p) \vec{v}) = \vec{\nabla} \cdot (\bar{\bar{\tau}} \cdot \vec{v}) + \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T). \quad (2.3)$$

e est l'énergie massique (interne et cinétique), T est la température et k est la conductivité thermique du fluide. Les équations de Navier-Stokes sont difficiles à résoudre et sont rarement utilisés dans leurs formes générales. De plus, ces équations ne sont pas conçues pour étudier des phénomènes incluant des réactions chimiques, de l'adsorption ou pour des milieux poreux, où il y a présence d'éléments solides. Il est toujours possible d'adapter les équations de Navier-Stokes pour en tenir compte mais une telle approche rendrait les équations encore plus complexes. Même pour des problèmes de mécanique des fluides, il est nécessaire de faire des approximations afin de simplifier les équations. Dans les types d'écoulement les plus simples (comme les écoulements de Couette ou de Poiseuille), les équations peuvent aussi être obtenues facilement à partir de notions plus fondamentales (force, pression, viscosité). Les équations de Navier-Stokes elles-mêmes sont la conséquence de principes physiques fondamentaux appliqués aux fluides. Donc, au lieu de partir des équations de Navier-Stokes, nous sommes partis de principes plus fondamentaux pour obtenir les équations de conservation dans leurs formes appropriées. Pour l'équation de transfert de chaleur (conservation de l'énergie), cette approche donne aussi l'occasion d'analyser au passage le transfert de chaleur dans un solide, nécessaire à la compréhension de l'équation pour le milieu poreux. Notons que le lien entre les équations ainsi obtenus et les équations de Navier-Stokes sera tout de même abordé.

2.1.1 Conservation de la masse

L'équation (2.1) vient en fait de l'équation intégrale,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_g dV + \int_A \rho_g \vec{v} \cdot d\vec{A} = 0. \quad (2.4)$$

Dans cette équation, la première intégrale représente la masse totale de fluide dans le volume et la deuxième intégrale représente la masse nette sortante ou entrante de la surface délimitant le volume. Donc, cette équation signifie que la variation de la quantité de fluide dans un volume donné est causée exclusivement par le mouvement de ce fluide. Ceci est évidemment vrai s'il n'y a pas de réactions. Avec une réaction, l'équation (2.4) devrait plutôt s'écrire,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_g dV + \int_A \rho_g \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int_V \dot{q}_m dV. \quad (2.5)$$

où $\dot{q}_m$ est le terme source représentant le taux de production par unité de volume. L'équation différentielle de conservation de la masse devient alors,

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_g \vec{v}) = \dot{q}_m. \quad (2.6)$$

Bien sûr, même avec une réaction, la masse doit quand même être conservée. Donc, le terme source est aussi lié à l'équation de conservation de la masse pour l'autre phase. S'il n'y a que deux phases, cette équation sera de la même forme que l'équation (2.6) mais le terme source sera $-\dot{q}_m$ au lieu de $\dot{q}_m$ puisque les termes sources représentent le transfert de masse entre les deux phases. Dans le cas d'une réaction d'adsorption, la deuxième phase est solide donc, sa vitesse est nulle donc,

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\dot{q}_m. \quad (2.7)$$

ρ_s est la masse volumique de la phase solide.

La figure 2.1 illustre bien les transferts de masse en jeu. Les équations (2.6) et (2.7)

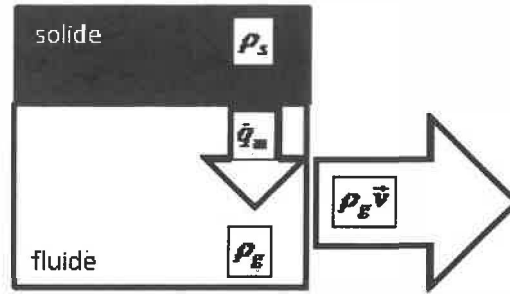


FIGURE 2.1 – Transfert de masse dans un fluide (avec source)

sont vraies seulement à l'échelle d'un pore. Dans ce cas, ρ_g serait non nul seulement dans la phase fluide, ρ_s , seulement dans la phase solide et $\dot{q}_m$, seulement à l'interface entre les deux phases. Mais au niveau macroscopique, les limites entre les deux phases ne sont pas définies. Les équations devront donc être modifiées pour tenir compte de la part de volume occupée par chacune d'elles (porosité). De plus, nous verrons plus loin que la vitesse d'un fluide dans un milieu poreux n'est pas définie de la même manière que pour un fluide homogène. L'équation de conservation de la masse devra donc avoir d'autres modifications.

2.1.2 Transfert de chaleur (Conservation de l'énergie)

L'énergie des particules de fluide et de solide est essentiellement de nature thermique et chimique. Nous nous concentrerons ici sur l'énergie thermique (transfert de chaleur) bien que nous traiterons aussi du transfert entre l'énergie thermique et l'énergie chimique. Par contre, nous étudierons plus en détail la réaction d'adsorption dans la section "cinétique d'adsorption".

2.1.2.1 Transfert de chaleur dans un solide de masse constante

Pour un solide ayant une masse fixe, la variation d'énergie thermique (ou de quantité de chaleur) peut être écrite [9]

$$Q_c = mc_p \Delta T \quad (2.8)$$

m étant la masse et c_p , la chaleur spécifique du matériau. Si on réécrit en termes de la densité volumique, l'équation (2.8) devient

$$Q_c = \int_V \rho_s c_p \Delta T dV. \quad (2.9)$$

Le transfert de chaleur se fera seulement par conduction. De la loi de Fourier [7][9],

$$\vec{q} = -k \vec{\nabla} T \quad (2.10)$$

où $\vec{q}$ est la densité de flux thermique correspondant à la quantité de chaleur traversant une surface et k est la conductivité du matériau. Similairement à l'équation de conservation de la masse, l'équation de conservation de l'énergie devrait s'écrire

$$\int_V \rho_s c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV + \int_A \vec{q} \cdot d\vec{A} = \dot{Q}_c = \int_V \dot{q}_c dV. \quad (2.11)$$

En remplaçant le terme $\vec{q}$ de la loi de Fourier nous obtenons

$$\int_V \rho_s c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV = \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV. \quad (2.12)$$

Puis en mettant l'équation dans sa forme différentielle, nous aurons

$$\rho_s c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) + \dot{q}_c. \quad (2.13)$$

Cette équation est l'équation de transfert de chaleur normalement utilisée pour un solide. La figure 2.2 illustre les facteurs influençant l'évolution de l'énergie thermique. L'équation (2.13) est valide si la masse volumique du solide est constante. Pour un solide, la masse volumique est généralement considérée comme constante mais ce n'est plus vrai quand il y a adsorption (cf. Conservation de la masse).

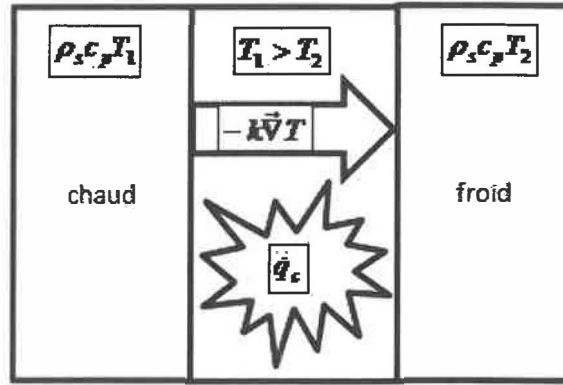


FIGURE 2.2 – Transfert de chaleur et réaction dans un solide de masse fixe

2.1.2.2 Transfert de chaleur dans un solide de masse variable

Dans le cas où la masse peut varier, la variation de quantité de chaleur doit plutôt s'écrire

$$Q_c = c_p \Delta (mT) \quad (2.14)$$

ou en terme de densité volumique

$$Q_c = \int_V c_p \Delta (\rho_s T) dV. \quad (2.15)$$

Ce qui donne, pour l'équation de conservation de l'énergie

$$\int_V c_p \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s T) dV = \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV \quad (2.16)$$

ou encore

$$\int_V \rho_s c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV + \int_V c_p T \frac{\partial \rho_s}{\partial t} dV = \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV \quad (2.17)$$

et finalement, dans sa forme différentielle

$$\rho_s c_p \frac{\partial T}{\partial t} + c_p T \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) + \dot{q}_c. \quad (2.18)$$

Le terme $c_p T \frac{\partial \rho_s}{\partial t}$ pourrait être inclus dans la source de chaleur $\dot{q}_c$ pour donner une équation de forme identique à celle d'un solide avec masse constante. Mais ce n'est pas la solution qui sera privilégiée ici car ce terme est aussi lié à la source de masse du fluide (cf. Conservation de la masse) et donc au transfert de masse entre le fluide et la phase solide. Ce terme sera utile quand nous traiterons du transfert de chaleur dans un milieu poreux et le terme $\dot{q}_c$ de source de chaleur sera réservé uniquement pour le transfert entre l'énergie thermique et l'énergie chimique.

2.1.2.3 Transfert de chaleur dans un fluide

Pour un fluide, le transfert de chaleur se fait non seulement par conduction et par variation de masse volumique mais également par convection. Le transfert de chaleur par convection se comporte de la même manière que le transfert de masse, c'est à dire par le remplacement

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV \rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV + \int_A \rho \vec{v} \cdot d\vec{A} \quad (2.19)$$

où ρ est la densité de la quantité conservée. Par exemple, pour la masse, ρ doit être remplacé par ρ_g . Pour la quantité de chaleur, nous devrions remplacer ρ par $\rho_g T$. Si on se base sur l'équation de conservation de l'énergie pour un solide de masse variable (eq. 2.17), l'équation deviendra

$$\int_V c_p \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g T) dV + \int_A c_p \rho_g T \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV \quad (2.20)$$

donc,

$$\int_V \rho_g c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV + \int_V c_p T \frac{\partial \rho_g}{\partial t} dV + \int_A c_p \rho_g T \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV \quad (2.21)$$

puis sous forme différentielle

$$\rho_g c_p \frac{\partial T}{\partial t} + c_p T \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + c_p \vec{\nabla} \cdot (\rho_g T \vec{v}) = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) + \dot{q}_c. \quad (2.22)$$

Mais comme [10]

$$\vec{\nabla} \cdot (f \vec{A}) = f \vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{\nabla} f \cdot \vec{A}, \quad (2.23)$$

on peut écrire

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho_g T \vec{v}) = T \vec{\nabla} \cdot (\rho_g \vec{v}) + \rho_g \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T, \quad (2.24)$$

ce qui donne finalement

$$\rho_g c_p \frac{\partial T}{\partial t} + c_p T \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \rho_g c_p \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T + c_p T \vec{\nabla} \cdot (\rho_g \vec{v}) = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) + \dot{q}_c. \quad (2.25)$$

Dans le cas où il n'y a pas de terme source pour la masse (cf. Conservation de la masse),

$$c_p T \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + c_p T \vec{\nabla} \cdot (\rho_g \vec{v}) = c_p T \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_g \vec{v}) \right) = c_p T \dot{q}_m = 0 \quad (2.26)$$

et l'équation peut être simplifiée

$$\rho_g c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g c_p \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) + \dot{q}_c. \quad (2.27)$$

Cette équation est l'équation habituellement rencontrée pour le transfert de chaleur dans un fluide. S'il y a source de masse, on peut toujours inclure le terme $c_p T \cdot \dot{q}_m$ dans la source de chaleur mais, pour les mêmes raisons que le solide à masse variable étudié à la section précédente, ce terme sera conservé tel quel.

2.1.2.4 Transfert d'énergie pour un gaz parfait

Dans le cas d'un fluide compressible (comme un gaz), le transfert d'énergie se comporte un peu différemment car l'énergie thermique peut aussi se transformer en énergie mécanique. Par contre, si on impose un volume constant, l'énergie mécanique ne sera pas en jeu et l'énergie interne du système se comportera de la même manière. Si la masse est constante (donc, il n'y a pas de source de masse et le système est

fermé) et le système est homogène ($\vec{\nabla}T = 0$), l'équation (2.27) peut être simplifiée,

$$\rho_g c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{q}_c \quad (2.28)$$

où c_v est la chaleur spécifique à volume constant. En terme de l'énergie interne, l'équation devient

$$dU = mc_v dT. \quad (2.29)$$

S'il s'agit d'un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température donc, l'expression est valide même si le volume n'est pas constant. D'un autre côté, du premier principe de thermodynamique, [9][11][12]

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV. \quad (2.30)$$

Comme U , S et V sont des quantités extensives, on peut intégrer U ,

$$U = TS - pV. \quad (2.31)$$

TS représente l'énergie thermique et pV , l'énergie mécanique. Comme l'énergie interne peut se transformer en énergie mécanique, ce n'est pas celle-ci qui sera conservée mais l'enthalpie, [9][11][12]

$$H = U + pV = TS \quad (2.32)$$

donc,

$$dH = dU + d(pV) \quad (2.33)$$

Comme il s'agit d'un gaz parfait,

$$pV = nRT \quad (2.34)$$

et comme le système est fermé, n est constant donc,

$$d(pV) = nRdT, \quad (2.35)$$

de là,

$$dH = m \left(c_v + \frac{R}{M_g} \right) dT. \quad (2.36)$$

M_g étant la masse molaire du gaz. L'enthalpie est aussi fonction de la température ; à pression constante, la variation de la quantité de chaleur est

$$\delta Q = mc_p dT \quad (2.37)$$

où c_p est la chaleur spécifique à pression constante donc,

$$dU = mc_p dT - pdV \quad (2.38)$$

et

$$d(pV) = pdV. \quad (2.39)$$

Finalement, nous aurons que

$$dH = mc_p dT - pdV + pdV = mc_p dT. \quad (2.40)$$

Cette dernière équation est de la même forme que l'équation (2.36) avec

$$c_v + \frac{R}{M_g} = c_p. \quad (2.41)$$

L'équation (2.36) est valide, que la pression soit constante ou non donc, l'équation (2.40) demeure valide si la pression varie. Comme l'enthalpie doit être conservée, il est possible de réobtenir les équations pour le transfert de chaleur d'un fluide mais avec la chaleur spécifique à pression constante et une source de chaleur liée à la variation d'enthalpie à la place de la quantité de chaleur. À noter que dans le cas d'un liquide ou d'un solide, le volume est constant et la pression dépend très peu de l'énergie donc, $d(pV) = 0$. Nous aurons alors,

$$dH = dU = \delta Q = mc_v dT = mc_p dT \quad (2.42)$$

et

$$c_v = c_p. \quad (2.43)$$

Cela signifie que l'utilisation de la chaleur spécifique à pression constante et que la variation d'enthalpie est également valide pour un solide ou un liquide.

2.1.2.5 Lien avec l'équation de conservation de l'énergie

L'équation (2.3) vient de l'équation intégrale

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_g e dV + \int_A \rho_g e \vec{v} \cdot d\vec{A} + \int_A p \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int_A \bar{\tau} \cdot \vec{v} \cdot d\vec{A} + \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A}. \quad (2.44)$$

La première intégrale représente la quantité totale d'énergie dans le volume de contrôle. La deuxième intégrale représente la quantité d'énergie sortante et entrante du volume de contrôle (par convection). La troisième intégrale représente la quantité de travail exercée par le volume de contrôle. La quatrième intégrale représente la quantité de travail exercée sur le volume de contrôle et dû aux contraintes visqueuses (cette dernière tend à annuler la quantité de travail représentée par la troisième intégrale). La quatrième intégrale représente la quantité de chaleur transportée par conduction. Si le fluide ne se déplace pas à une vitesse trop élevée, la partie cinétique de l'énergie peut être négligée et il ne restera que l'énergie interne dans les deux premières intégrales. De plus, de manière générale, les contraintes visqueuses augmentent avec la vitesse mais si la vitesse est faible, les composantes du tenseur de contraintes seront faibles et la quatrième intégrale pourra être négligée. Ces deux approximations permettront de rendre l'équation linéaire selon la vitesse. Par contre, comme la réaction d'adsorption produit de la chaleur, il faut ajouter un terme source du côté droite de l'équation. L'équation de conservation de l'énergie deviendra donc,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_g u dV + \int_A \rho_g u \vec{v} \cdot d\vec{A} + \int_A p \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV. \quad (2.45)$$

u est l'énergie interne massique. De plus,

$$\rho_g u + p = \frac{U + pV}{V} = \frac{H}{V} = \rho_g h. \quad (2.46)$$

L'équation devient donc

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_g u dV + \int_A \rho_g h \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV. \quad (2.47)$$

La vitesse $\vec{v}$ de l'équation est principalement déterminée par l'équation de la quantité de mouvement. Par contre, il ne faut pas oublier qu'une petite partie du mouvement du fluide est due à l'expansion du fluide et l'énergie mécanique ainsi transférée n'est pas négligeable. L'équation peut donc être modifiée :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_g u dV + \int_A \rho_g h \vec{v} \cdot d\vec{A} + \int_A \rho_g h \vec{v}_e \cdot d\vec{A} = \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV. \quad (2.48)$$

$\vec{v}_e$ est la composante de vitesse due à l'expansion du fluide situé dans le volume de contrôle. Comme cette composante n'a pas de direction privilégiée, elle a, en fait, peu d'influence sur la vitesse $\vec{v}$. Mais à l'échelle du système, la vitesse $\vec{v}_e$ est davantage significative. Si nous considérons que le système est maintenu à une pression extérieure constante et que le mouvement du fluide (autre que l'expansion) se fait strictement à l'intérieur du système (un tel système serait en fait plus grand que le système modélisé), l'équation pour un volume de contrôle englobant le système devient

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_g u dV + \int_A \rho_g h \vec{v}_e \cdot d\vec{A} = \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV. \quad (2.49)$$

Si nous négligeons l'énergie interne transférée par l'expansion du fluide,

$$\int_A \rho_g h \vec{v}_e \cdot d\vec{A} \approx \int_A p \vec{v}_e \cdot d\vec{A} = p_{ext} \int_A \vec{v}_e \cdot d\vec{A} = p_{ext} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (2.50)$$

et si le fluide est une gaz parfait,

$$p_{ext} \frac{\partial V}{\partial t} \approx \frac{\partial}{\partial t} (pV) = R \frac{\partial}{\partial t} (nT) = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \frac{\rho_g R T}{M_g} dV. \quad (2.51)$$

De plus,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g u) = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g c_v T). \quad (2.52)$$

Si nous remplaçons ces deux expressions dans l'équation (2.49), nous obtenons

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_g \left(c_v + \frac{R}{M_g} \right) T dV = \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV. \quad (2.53)$$

L'équation peut encore être simplifiée grâce à l'équation (2.41) et en supposant la chaleur spécifique comme constante :

$$\int_V c_p \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g T) dV = \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV. \quad (2.54)$$

À l'intérieur du système, l'énergie interne est transportée par convection mais le transport par expansion est toujours négligeable. Par contre, la pression n'est plus constante et l'expansion du fluide dans le volume de contrôle est limitée par l'expansion du fluide autour. En fait, la limite dans l'expansion du fluide sera compensée par une augmentation de la pression. Une approximation plus générale (tenant compte de la variation de pression) permet d'arriver au même résultat

$$\int_A \rho_g h \vec{v}_e \cdot d\vec{A} \approx \int_A p \vec{v}_e \cdot d\vec{A} \approx p \frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (pV) = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \frac{\rho_g RT}{M_g} dV. \quad (2.55)$$

De plus,

$$\int_A \rho_g h \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int_A \rho_g c_p T \vec{v} \cdot d\vec{A}. \quad (2.56)$$

En faisant les substitution dans l'équation (2.48), nous obtenons l'équation (2.20).

2.1.3 Conservation de la quantité de mouvement

Le mouvement du fluide est produit par la différence de pression entre l'entrée et l'intérieur du réservoir. Par contre, comme le milieu est aussi poreux, le mouvement du fluide sera freiné par les contraintes de cisaillement entre les phases fluides et solides et qui sont liés à la viscosité du fluide. Il y a donc deux forces qui s'opposent, la force de pression et la force de viscosité. Pour la force de pression, on sait que la pression est définie comme la force par unité de surface exercée par le fluide [7]. Quand la pression est uniforme, cette force n'a pas de direction privilégiée et il n'y a pas de mouvement net dans le fluide. Mais quand il y a une différence de pression, il y aura

une force nette qui sera dirigée de l'endroit où la pression est plus forte à l'endroit où la pression est plus faible. Cette force sera

$$F_p = F_{p_1} - F_{p_2} = (p_1 - p_2) S_p = -S_p \Delta p. \quad (2.57)$$

S_p est la surface limitant les deux zones et perpendiculaire à la force de pression et le signe négatif signifie que la variation de pression est négative. Pour la force de viscosité si le fluide est newtonien et la surface de contact plane [7],

$$F_v = \mu S_c \frac{v}{y} \quad (2.58)$$

μ étant la viscosité, S_c , la surface de contact et y la distance de la particule de fluide avec la surface. À $y = 0$, la vitesse doit être nulle. Pour un milieu poreux, la surface de contact n'est pas plane et est fermée sur elle-même. L'équation sera donc bonne seulement pour une surface de contact et une distance petite. Comme la vitesse est nulle à $y = 0$, on peut réécrire

$$yF_v = v\mu S_c \quad (2.59)$$

et puis

$$F_v \Delta y = \mu S_c \Delta v. \quad (2.60)$$

Cette équation est valide pour n'importe quel type de surface [5][8]. Par contre, si la surface solide n'est pas plane, la surface de contact entre les couches du fluide variera en fonction de y . Par exemple si on fait l'approximation que la section d'un pore est un cylindre de rayon R , nous aurons

$$\Delta y = -\Delta r \quad (2.61)$$

$$S_c = 2\pi r \Delta x \quad (2.62)$$

où r est la distance avec le centre et Δx est l'épaisseur de la section (qui correspond aussi au déplacement du fluide). L'équation devient

$$-F_v dr = 2\pi r \mu \Delta x dv \quad (2.63)$$

ou encore

$$F_v = -2\pi r \mu \Delta x \frac{dv}{dr} \quad (2.64)$$

et $u = 0$ quand $r = R$. Cette force est exercée par la section supérieure à r (où la vitesse est plus petite) sur la section inférieure à r (où la vitesse est plus grande) et s'oppose à la force exercée par la section inférieure à r , elle-même venant de la force de pression exercée sur cette section. Cette force peut être décrite par l'équation (2.57) avec

$$S_p = \pi r^2. \quad (2.65)$$

L'équilibre se fait quand $F_v = F_p$ donc, nous aurons

$$-2\pi r \mu \Delta x \frac{dv}{dr} = -\pi r^2 \Delta p \quad (2.66)$$

ou encore

$$\frac{dv}{dr} = \frac{r}{2\mu} \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad (2.67)$$

et l'intégration donne

$$v = \frac{1}{2\mu} \frac{\Delta p}{\Delta x} \int r dr = \frac{r^2}{4\mu} \frac{\Delta p}{\Delta x} + C \quad (2.68)$$

C étant la constante d'intégration. Comme v doit être 0 quand $r = R$,

$$\frac{R^2}{4\mu} \frac{\Delta p}{\Delta x} + C = 0 \Rightarrow C = -\frac{R^2}{4\mu} \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad (2.69)$$

donc,

$$v = -\frac{1}{4\mu} \frac{dp}{dx} (R^2 - r^2). \quad (2.70)$$

Cette équation est la loi de Poiseuille [5][6][7][8] qui décrit le profil de vitesse d'un fluide dans un conduit cylindrique. Dans notre cas, il s'agit de la vitesse du fluide dans une section de pore.

2.1.3.1 Lien avec les équation de Navier-Stokes

L'équation (2.2) est l'équation de Navier-Stokes à proprement parler. Cette équation prend en compte la variation et le transport (terme inertiel) de quantité de mouvement ainsi que les forces de pression et de viscosité. D'abord, pour un fluide newtonien, le tenseur de contraintes visqueuses est donnée par

$$\begin{aligned} \vec{\tau} = \mu \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} + \eta \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} & 0 & 0 \\ 0 & \vec{\nabla} \cdot \vec{v} & 0 \\ 0 & 0 & \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \end{pmatrix} \\ = \mu \left(\vec{\nabla} \otimes \vec{v} + \left(\vec{\nabla} \otimes \vec{v} \right)^T \right) + \eta \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right) \vec{I}. \end{aligned} \quad (2.71)$$

μ et η sont respectivement les viscosités dynamiques et de volume. Donc,

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} = \mu \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \otimes \vec{v} + \vec{\nabla} \otimes \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right) + \eta \vec{\nabla} \cdot \left(\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right) \vec{I} \right) \\ = \mu \left(\nabla^2 \vec{v} + \vec{\nabla} \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right) \right) + \eta \vec{\nabla} \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right) \end{aligned} \quad (2.72)$$

Ensuite, si la vitesse du fluide n'est pas trop élevée, le terme inertiel peut être négligé :

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho_g \vec{v} \otimes \vec{v}) \approx 0. \quad (2.73)$$

En substituant dans l'équation (2.2) nous obtenons,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \vec{v}) = \mu \nabla^2 \vec{v} + (\eta + \mu) \vec{\nabla} \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right) - \vec{\nabla} p \quad (2.74)$$

qui est un équation vectorielle et linéaire mais qui dépend toujours explicitement du temps. Si l'écoulement est stationnaire quand la pression est constante (ce qui arrive

quand l'équilibre entre les forces de pression et de viscosité est atteint),

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \vec{v}) = 0, \quad (2.75)$$

ce qui permet de réécrire l'équation

$$\mu \nabla^2 \vec{v} + (\eta + \mu) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) = \vec{\nabla} p. \quad (2.76)$$

Cette équation permet, en principe, de déterminer la vitesse à partir du gradient de pression et de conditions frontières données. Dans notre cas, il s'agit d'un fluide circulant dans un pore, qui peut être considéré (du moins, approximativement) comme un conduit cylindrique beaucoup plus long que large. Si l'axe des x est celui du conduit et les axes y et z , ceux de la largeur, la vitesse devrait varier principalement selon y et z , mais très peu selon x . De plus, le fluide se déplacera selon l'axe des x donc, la vitesse aura seulement la composante x . Donc,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad (2.77)$$

ce qui permet de simplifier encore l'équation

$$\mu \nabla^2 \vec{v} = \vec{\nabla} p. \quad (2.78)$$

Comme la vitesse dépend de y et de z et qu'elle est orientée selon l'axe des x ,

$$\mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.79)$$

et p dépend seulement de x . Comme le conduit est cylindrique, par symétrie

$$\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 v}{\partial r^2}. \quad (2.80)$$

Ceci permet d'obtenir une équation bidimensionnelle :

$$2\mu \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} = \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (2.81)$$

Comme p ne dépend pas de r et que v dépend seulement de r (par symétrie), l'équation peut être intégrée directement :

$$\frac{\partial v}{\partial r} = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \int dr = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial p}{\partial x} (r + f(x)) \quad (2.82)$$

Toujours par symétrie,

$$\left. \frac{\partial v}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.83)$$

donc,

$$\frac{f(x)}{2\mu} \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \Rightarrow f(x) = 0 \quad (2.84)$$

et finalement,

$$\frac{\partial v}{\partial r} = \frac{r}{2\mu} \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (2.85)$$

Comme v dépend seulement de r et p dépend seulement de x , cette équation est équivalente à l'équation (2.67).

2.1.4 Équations pour le milieu poreux

Les équations obtenues précédemment supposent que les milieux solides et fluides sont bien définis et que l'on connaît les limites entre les deux milieux. Dans les faits, nous ne pouvons pas définir des zones solides et des zones fluides mais nous pouvons adapter les équations.

2.1.4.1 Loi de Darcy

L'équation (2.70) décrit le profil de vitesse pour un pore. Mais à l'échelle du réservoir, comme on ne connaît pas la manière dont les pores sont réparties, nous ne pouvons pas déterminer le profil de vitesse de cette manière. De toutes façons, ce n'est pas le profil de vitesse dans le pore qui est le plus intéressant mais plutôt le débit volumique car il permet d'évaluer la quantité de fluide transportée. Pour un

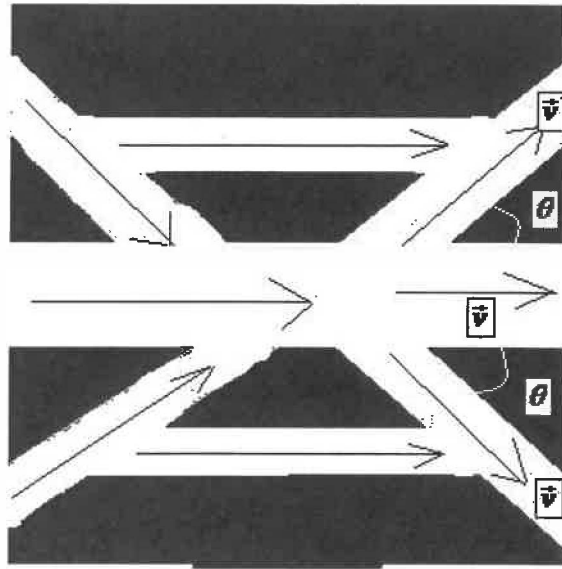


FIGURE 2.3 – Disposition des pores à l'intérieure du solide

pore, le débit volumique est donné par

$$Q_p = \int_A \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int_A v dA \quad (2.86)$$

avec

$$dA = 2\pi r dr \quad (2.87)$$

et r va de 0 à R donc,

$$\begin{aligned} Q_p &= -\frac{\pi}{2\mu} \frac{\Delta p}{\Delta x} \left(R^2 \int_0^R r dr - \int_0^R r^3 dr \right) = -\frac{\pi}{2\mu} \frac{\Delta p}{\Delta x} \left[R^2 \frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right]_0^R \\ &= -\frac{\pi}{2\mu} \frac{\Delta p}{\Delta x} \left[\frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4} \right] = -\frac{\pi R^4}{8\mu} \frac{\Delta p}{\Delta x}. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Maintenant, le débit à travers une surface quelconque sera

$$Q = \int_{A'} \vec{v} \cdot d\vec{A}' = \int_{A'} v \cos \theta dA' \quad (2.89)$$

θ étant l'angle d'inclinaison des pores à un endroit précis car les pores ne sont plus forcément perpendiculaires à la surface (comme le montre la figure 2.3).

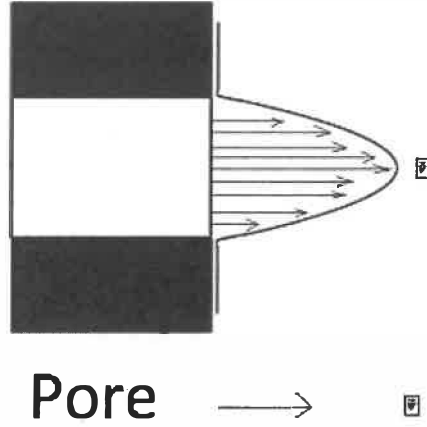


FIGURE 2.4 – Profile de vitesse dans un pore et vitesse équivalente

D'un autre côté,

$$Q = \sum Q_p = -\frac{\pi}{8\mu} \sum R^4 \frac{\Delta p}{\Delta x} = -\frac{\pi}{8\mu} \sum R^4 \cos \theta \frac{\Delta p}{\Delta x'} \quad (2.90)$$

donc, l'équation devient

$$\int_{A'} v \cos \theta dA' = -\frac{\pi}{8\mu} \sum R^4 \cos \theta \frac{\Delta p}{\Delta x'} \quad (2.91)$$

ou si on prend une petite surface englobant seulement un pore

$$v \cos \theta \Delta A' = -\frac{\pi R^4 \cos \theta}{8\mu} \frac{\Delta p}{\Delta x'} \Rightarrow v = -\frac{\pi R^4}{8\mu \Delta A'} \frac{\Delta p}{\Delta x'} = -\frac{\pi R^4}{8\mu \Delta V} \Delta p \quad (2.92)$$

ΔV étant l'élément de volume englobant la section du pore. Cette fois v représente une vitesse moyenne sur une surface incluant le pore et la phase solide autour. Comme la vitesse est nulle dans la phase solide, cette vitesse sera plus petite que la vitesse réelle. La figure 2.4 montre la différence entre ces deux définition de la vitesse. Cette nouvelle définition permet aussi de garder le lien entre la vitesse et le débit pour un milieu poreux. On sait aussi que la partie du volume occupée par le fluide (donc, le pore) est

$$\epsilon \Delta V = \pi R^2 \Delta x = \frac{\pi R^2 \Delta x'}{\cos \theta} \Rightarrow \Delta V = \frac{\pi R^2 \Delta x'}{\epsilon \cos \theta} \quad (2.93)$$

Si on remplace,

$$v = -\frac{\epsilon \pi R^4 \cos \theta}{8 \pi R^2 \mu} \frac{\Delta p}{\Delta x'} = -\frac{\epsilon R^2 \cos \theta}{8 \mu} \frac{\Delta p}{\Delta x'} \quad (2.94)$$

et si on pose $\kappa = \epsilon R^2 \cos \theta / 8$, qui correspond à la perméabilité du milieu poreux, l'équation deviendra

$$v = -\frac{\kappa}{\mu} \frac{\Delta p}{\Delta x'}. \quad (2.95)$$

La perméabilité κ dépend essentiellement du solide alors que la viscosité μ dépend du fluide. De manière plus générale,

$$\vec{v} = v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k} = -\frac{\kappa}{\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial x'} \hat{i} + \frac{\partial p}{\partial y'} \hat{j} + \frac{\partial p}{\partial z'} \hat{k} \right). \quad (2.96)$$

Nous aurons finalement

$$\vec{v} = -\frac{\kappa}{\mu} \vec{\nabla} p. \quad (2.97)$$

Cette équation est la loi de Darcy [5] qui décrit le mouvement d'un fluide dans un milieu poreux.

2.1.4.2 Conservation de la masse

Les équations (2.5), (2.6) et (2.7) décrivent la conservation de la masse à la frontière entre le milieu fluide et le milieu solide. Mais un volume de contrôle pris au hasard dans le réservoir aura une partie occupée par le fluide et une autre partie occupée par le solide. Comme le fluide n'occupe pas l'ensemble du volume, la première intégrale de l'équation (2.5) devra être multipliée par un facteur ϵ appelé porosité qui est en fait le rapport entre le volume qui n'est pas occupé par le solide et le volume total. Pour la deuxième intégrale, si la vitesse est définie par la loi de Darcy, l'intégrale donnera toujours le débit massique de fluide. Pour le terme source, comme il concerne la portion de volume occupé par la phase solide, il devra être multiplié par $(1 - \epsilon)$. L'équation (2.5) devient donc,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \epsilon \rho_g dV + \int_A \rho_g \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int_V \dot{q}_m dV \quad (2.98)$$

et l'équation (2.7),

$$\dot{q}_m = -\frac{\partial}{\partial t} ((1 - \epsilon) \rho_s). \quad (2.99)$$

L'équation différentielle correspondante sera

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon \rho_g) + \vec{\nabla} \cdot (\rho_g \vec{v}) = \dot{q}_m. \quad (2.100)$$

2.1.4.3 Transfert de chaleur

Dans un milieu poreux, il faut tenir compte non seulement du transfert de chaleur dans les phases fluide et solide mais également du transfert de chaleur entre les phases. De plus, l'énergie thermique peut se transformer en énergie chimique (représentée par le terme source) donc, contrairement à la masse, l'énergie thermique n'est pas totalement conservée lors du transfert entre les deux phases. Il faut donc une équation qui généralise celles du transfert de chaleur dans un solide et dans un fluide. On peut considérer que la forme la plus générale que nous avons utilisée pour l'équation de transfert de chaleur est celle pour un fluide de masse variable :

$$\int_V \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV + \int_V c_p T \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_A c_p \rho T \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV \quad (2.101)$$

où nous avons remplacé ρ_g par ρ car la masse volumique peut être celle du fluide ou celle du solide. Si la vitesse est nulle, nous ré-obtenons l'équation pour un solide de masse variable. Si on considère que le transfert de chaleur entre les phases se fait facilement, les températures des deux phases devraient être les mêmes. Par contre, les masses volumiques, les chaleurs spécifiques et les conductivités thermiques devront être différentes. De plus, la vitesse est nulle pour la phase solide. En tenant compte de ces considérations, nous pouvons séparer les intégrales de cette équation pour faire apparaître les paramètres de chaque phase. Commençons par la première intégrale

(Variation de température)

$$\begin{aligned} \int_V \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV &= \int_{solide} \rho_s c_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} dV + \int_{fluide} \rho_g c_{pg} \frac{\partial T}{\partial t} dV \\ &= \int_V (1 - \epsilon) \rho_s c_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} dV + \int_V \epsilon \rho_g c_{pg} \frac{\partial T}{\partial t} dV \end{aligned} \quad (2.102)$$

où c_{ps} et c_{pg} sont les chaleurs spécifiques des phases solide et fluide respectivement.

Dans cette intégrale, nous pouvons donc remplacer ρc_p par

$$(\rho c_p)_{eq} = (1 - \epsilon) \rho_s c_{ps} + \epsilon \rho_g c_{pg}. \quad (2.103)$$

Pour la deuxième intégrale (Variation de masse), comme la chaleur spécifique varie peu dans le temps comparé à la masse volumique et à la température,

$$\int_V c_p T \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = \int_V T \frac{\partial}{\partial t} (\rho c_p) dV = \int_V T \frac{\partial}{\partial t} (\rho c_p)_{eq} dV \quad (2.104)$$

où

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho c_p)_{eq} = (1 - \epsilon) c_{ps} \frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \epsilon c_{pg} \frac{\partial \rho_g}{\partial t}. \quad (2.105)$$

Pour la troisième intégrale (Convection), comme $\vec{v}$ est nul pour la phase solide, l'intégration se fera seulement pour la phase fluide. Par contre, si la vitesse $\vec{v}$ est celle donnée par la loi de Darcy, l'intégration doit quand même se faire sur l'ensemble de la surface. Donc,

$$\int_A c_p \rho T \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int_A c_{pg} \rho_g T \vec{v} \cdot d\vec{A}. \quad (2.106)$$

Pour la quatrième intégrale (Conduction), les deux phases ont leur propre conductivité. Comme pour ρc_p , nous pouvons définir une conductivité équivalente qui sera la conductivité moyenne du milieu.

$$k_{eq} = (1 - \epsilon) k_s + \epsilon k_f \quad (2.107)$$

k_s et k_f étant les conductivités des phases solide et fluide respectivement. En remplaçant nous obtenons,

$$\begin{aligned} \int_V (\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} dV + \int_V T \frac{\partial}{\partial t} (\rho c_p)_{eq} dV + \int_A c_{pg} \rho_g T \vec{v} \cdot d\vec{A} \\ = \int_A k_{eq} \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{q}_c dV \end{aligned} \quad (2.108)$$

ou, sous forme différentielle,

$$(\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + T \frac{\partial}{\partial t} (\rho c_p)_{eq} + c_{pg} \vec{\nabla} \cdot (\rho_g T \vec{v}) = \vec{\nabla} \cdot (k_{eq} \vec{\nabla} T) + \dot{q}_c. \quad (2.109)$$

Cette équation est vraie seulement si la variation de chaleur spécifique est négligeable par rapport à celle de la masse volumique. Pour la phase gazeuse, on peut supposer que c'est le cas. Par contre, pour le solide, il ne faut pas oublier que l'augmentation de sa masse volumique est due au transfert entre les deux phases et la chaleur spécifique de la partie adsorbée (venant de la phase gazeuse) devrait se rapprocher davantage de celle de la phase gazeuse que de celle de la phase solide. Comme la proportion de la partie adsorbée est faible comparée à l'ensemble de la phase solide, la chaleur spécifique globale de la phase solide ne devrait pas être affectée. Par contre, nous devons avoir

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho c_p)_{eq} = c_{pg} \left[(1 - \epsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} \right] \quad (2.110)$$

à la place. Avec cette nouvelle définition, l'équation est plus précise. De plus, en appliquant les équations (2.24), (2.100) et (2.99)

$$\begin{aligned} T \frac{\partial}{\partial t} (\rho c_p)_{eq} + c_{pg} \vec{\nabla} \cdot (\rho_g T \vec{v}) &= c_{pg} T \left[(1 - \epsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_g \vec{u}) \right] + c_p \rho_g \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \\ &= c_{pg} T [\dot{q}_m - \dot{q}_m] + c_p \rho_g \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = c_p \rho_g \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \end{aligned} \quad (2.111)$$

ce qui permet finalement de simplifier l'équation

$$(\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + c_p \rho_g \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \cdot (k_{eq} \vec{\nabla} T) + \dot{q}_c \quad (2.112)$$

qui est l'équation de transfert de chaleur pour un milieu poreux et celle qui sera utilisée pour modéliser le transfert de chaleur.

2.1.4.4 Terme source

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. Transfert d'énergie pour un gaz parfait), la source de chaleur est liée à la différence d'enthalpie. Dans notre cas, la source de chaleur vient de la réaction d'adsorption du gaz dans le solide. Cette réaction est en fait une réaction chimique qui dégage de l'énergie et cette énergie peut se transformer en énergie thermique ou mécanique. Donc, la différence d'enthalpie de cette réaction est négative mais le terme source sera positif car l'énergie chimique perdue se transforme en chaleur. On sait qu'en l'absence d'adsorption, la variation d'enthalpie du système sera

$$dH = mc_p dT. \quad (2.113)$$

Avec l'adsorption nous aurons

$$dH = mc_p dT - h dn_a. \quad (2.114)$$

h est l'enthalpie molaire de la réaction et n_a est la quantité de l'adsorbat. Comme la quantité d'adsorbat se mesure par la variation de la masse de la phase solide,

$$dn_a = \frac{1}{M_g} dm_s \quad (2.115)$$

M_g étant la masse molaire du gaz (ou de l'adsorbat). Ce qui donne

$$dH = mc_p dT - \frac{h}{M_g} dm_s. \quad (2.116)$$

Si le système est isolé, l'enthalpie sera conservée et nous aurons

$$mc_p dT = \frac{h}{M_g} dm_s \quad (2.117)$$

ou encore (en tenant compte de la porosité du solide)

$$(\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} = (1 - \epsilon) \frac{h}{M_g} \frac{\partial \rho_s}{\partial t}. \quad (2.118)$$

D'un autre côté, pour un système isolé de température uniforme, l'équation (2.112) devient

$$(\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{q}_c \quad (2.119)$$

donc, [13]

$$\dot{q}_c = (1 - \epsilon) \frac{h}{M_g} \frac{\partial \rho_s}{\partial t}. \quad (2.120)$$

2.1.5 Résumé des équations

Les équations en jeu jusqu'ici sont donc l'équation de conservation de la masse ((2.100) avec (2.99)) :

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_g \vec{u}) = -\frac{\partial}{\partial t} ((1 - \epsilon) \rho_s), \quad (2.121)$$

l'équation de transfert de chaleur (2.112), (2.103), (2.107) et (2.120) :

$$(\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + c_p \rho_g \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \cdot (k_{eq} \vec{\nabla} T) + \frac{h}{M_g} \frac{\partial \rho_s}{\partial t} \quad (2.122)$$

$$(\rho c_p)_{eq} = (1 - \epsilon) \rho_s c_{ps} + \epsilon \rho_g c_{pg} \quad (2.123)$$

$$k_{eq} = (1 - \epsilon) k_s + \epsilon k_f \quad (2.124)$$

et la loi de Darcy (2.97)

$$\vec{v} = -\frac{\kappa}{\mu} \vec{\nabla} p. \quad (2.125)$$

Nous avons donc 3 équations différentielles et 5 variables indépendantes (p, T, ρ_g, ρ_s et $\vec{u}$). Comme il y a 5 variables indépendantes, il devrait aussi avoir 5 équations. Or nous en avons déjà défini 3 donc, il en resterait 2. D'abord, pour la masse volumique du

gaz,

$$\rho_g = \frac{M_g n}{V} \quad (2.126)$$

M_g étant la masse molaire du gaz et n , la quantité de gaz. Comme le fluide est considéré comme un gaz parfait,

$$n = \frac{pV}{RT} \quad (2.127)$$

donc,

$$\rho_g = \frac{M_g p}{RT}. \quad (2.128)$$

Ensuite, ρ_s est en lien avec l'adsorption d'hydrogène dans l'hydruire métallique et sera la principale variable de l'équation de cinétique d'adsorption qui sera traitée dans la prochaine section.

2.2 Cinétique d'adsorption

La réaction d'adsorption est la suivante



Il s'agit d'une réaction réversible entre un gaz (l'hydrogène) et un composé métallique. Une telle réaction doit avoir un point d'équilibre. Nous parlerons donc des conditions d'équilibre et ensuite, nous pourrions aborder la cinétique d'adsorption.

2.2.1 Équilibre chimique et thermodynamique

Un système est en équilibre chimique lorsque les quantités de chaque espèce (l'hydrogène gazeux et l'hydrogène adsorbé dans notre cas) sont constantes. Cet équilibre ne peut être atteint que si le système est en équilibre thermodynamique c'est à dire que la température et la pression sont aussi constantes. [9][12] En présence d'adsorption, l'équation du premier principe de thermodynamique devient

$$dU = TdS - pdV + \mu_g dn_g + \mu_a dn_a. \quad (2.130)$$

μ_g et μ_a sont les potentiels chimiques des phases gazeuses et adsorbées.[9][11][12] Donc,

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) = TdS - pdV + \mu_g dn_g + \mu_a dn_a + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp + \mu_g dn_g + \mu_a dn_a \end{aligned} \quad (2.131)$$

et pour l'enthalpie libre $G = H - TS$ [9][11][12],

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) = TdS + Vdp + \mu_g dn_g + \mu_a dn_a - TdS - SdT \\ &= Vdp - SdT + \mu_g dn_g + \mu_a dn_a. \end{aligned} \quad (2.132)$$

À l'équilibre, p , T , n_g et n_a , doivent tous être constants donc, l'enthalpie libre doit aussi être constante. L'enthalpie doit également être conservée et la température doit être constante et, selon le deuxième principe de thermodynamique, l'entropie ne peut qu'augmenter ou demeurer constante [9][11][12]. Donc, si le système est isolé et à l'équilibre thermique, un changement spontané dans la pression ou l'adsorption doit être accompagné d'une diminution de l'enthalpie libre. Ce qui implique que, lorsque l'enthalpie libre atteint un minimum, le système est en équilibre thermodynamique[12]. De plus, comme l'énergie interne dépend toujours de quantités extensives, on peut intégrer

$$U = TS - pV + \mu_g n_g + \mu_a n_a \quad (2.133)$$

de là,

$$H = U + pV = TS + \mu_g n_g + \mu_a n_a \quad (2.134)$$

et enfin,

$$G = H - TS = \mu_g n_g + \mu_a n_a. \quad (2.135)$$

Il faut également noter que μ_g et μ_a doivent dépendre de l'énergie des particules gazeuses et adsorbées respectivement. Ces deux quantités peuvent dépendre de la températures mais la pression affecte seulement le gaz donc, μ_g peut dépendre de la pression et de la température alors que μ_a ne peut dépendre que de la température.

En tenant compte de ceci,

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_g, n_a} = n_g \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p} \right)_T \quad (2.136)$$

donc,

$$\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p} \right)_T = \frac{V}{n_g} \quad (2.137)$$

ou s'il s'agit d'un gaz parfait,

$$\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p} \right)_T = \frac{RT}{p}. \quad (2.138)$$

Finalement, nous obtiendrons

$$\mu_g = RT \int \frac{dp}{p} = RT \ln |p| + f(T) \quad (2.139)$$

où $f(T)$ est une fonction quelconque de la température. Pour n_a et μ_a , si le système est fermé, nous aurons toujours

$$n_a + n_g = n \quad (2.140)$$

où n est le nombre total de particules de dihydrogène. Donc,

$$dn_g = -dn_a \quad (2.141)$$

et

$$dG = Vdp - SdT + (\mu_a - \mu_g) dn_a. \quad (2.142)$$

Si $\mu_g < \mu_a$, l'adsorption fera augmenter l'enthalpie libre donc, l'hydrogène aura tendance à désorber. Si $\mu_g > \mu_a$, l'adsorption fera diminuer l'enthalpie libre donc, l'hydrogène aura tendance à être adsorbée. Si $\mu_g = \mu_a$, le système sera à l'équilibre. Donc,

$$\mu_a = \mu_{geq} = RT \ln |p_{eq}| + f(T) \quad (2.143)$$

où p_{eq} est la pression à l'équilibre de l'hydrogène avec l'adsorbant. La différence des potentiels chimiques sera alors,

$$\mu_a - \mu_g = RT \ln |p_{eq}| + f(T) - RT \ln |p| - f(T) = -RT \ln \frac{p}{p_{eq}} \quad (2.144)$$

donc, l'enthalpie libre molaire sera [9]

$$g = - \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)_{T,p} = \mu_g - \mu_a = RT \ln \frac{p}{p_{eq}}. \quad (2.145)$$

À l'équilibre, $g = 0$. Mais la pression à l'équilibre peut dépendre de la température. Si on considère que la variation d'enthalpie et d'entropie dans la réaction dépendent peu de la température,

$$g = - \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)_{T,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial n_a} \right)_{T,p} - \left(\frac{\partial H}{\partial n_a} \right)_{T,p} = h - Ts \quad (2.146)$$

et

$$RT \ln \frac{p}{p_{eq}} = h - Ts \Rightarrow \ln \frac{p}{p_{eq}} = \frac{h}{RT} - \frac{s}{R} \Rightarrow \frac{p}{p_{eq}} = \exp \left(\frac{h}{RT} - \frac{s}{R} \right). \quad (2.147)$$

Finalement, nous aurons

$$p_{eq} = p_0 \exp \left(\frac{s_0}{R} - \frac{h}{RT} \right) \quad (2.148)$$

p_0 est la pression de référence et s_0 est la variation d'entropie de la réaction à la pression p_0 . Cette relation est la relation de Van't Hoff [12][14] qui permet d'estimer la variation de la pression à l'équilibre en fonction de la température. Par exemple, si nous connaissons la pression d'équilibre à température pièce ($T_0 = 293.15\text{K}$), nous pouvons mettre cette pression comme pression de référence. Nous aurons alors,

$$\begin{aligned} p_0 &= p_0 \exp \left(\frac{s_0}{R} - \frac{h}{RT_0} \right) \Rightarrow \exp \left(\frac{s_0}{R} - \frac{h}{RT_0} \right) = 1 \\ &\Rightarrow \frac{s_0}{R} - \frac{h}{RT_0} = 0 \Rightarrow \frac{s_0}{R} = \frac{h}{RT_0} \end{aligned} \quad (2.149)$$

et en substituant,

$$p_{eq} = p_0 \exp \left[\frac{h}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (2.150)$$

2.2.2 Cinétique d'adsorption

Dans la section précédente, nous avons traité de l'état d'équilibre de la réaction. Mais l'adsorption et la désorption d'hydrogène se produisent hors de l'état d'équilibre. Par exemple, l'adsorption se fait quand $\mu_g < \mu_a$ donc, quand $g > 0$. Et plus g est grand, plus la vitesse d'adsorption $\left(\frac{\partial \rho_s}{\partial t} \right)$ sera grande. Mais g représente aussi la différence d'énergie molaire entre les phases gazeuses et adsorbées. Plus les particules d'hydrogène ont de l'énergie, plus cette différence sera grande en valeur absolue. Comme l'énergie pour une mole d'hydrogène est proportionnelle à RT [9], la quantité $\frac{g}{RT}$ est un bon indicateur pour la vitesse d'adsorption. En fait nous considérerons que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à $\frac{g}{RT}$ donc,

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} \propto \frac{g}{RT} = \ln \frac{p}{p_{eq}}. \quad (2.151)$$

De plus, l'adsorption devrait s'arrêter quand l'hydrure est saturé, même si la pression d'équilibre n'est pas atteinte. Et plus ρ_s s'approche de la densité de saturation, plus la vitesse de réaction doit diminuer. Si nous considérons toujours une relation de proportionnalité, nous aurons également

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} \propto \rho_{ss} - \rho_s \quad (2.152)$$

ρ_{ss} étant la masse volumique à saturation de l'hydrure. Un autre facteur influençant la vitesse d'adsorption est la nécessité de fournir une certaine quantité d'énergie (énergie d'activation) pour que la réaction ait lieu. Pour que le dihydrogène entre en réaction avec le composé métallique, les atomes d'hydrogènes doivent être séparés, ce qui demande de l'énergie et fait en sorte que la réaction n'est pas tout à fait spontanée. Pour que la réaction ait lieu, il suffit que quelques particules d'hydrogène aient

l'énergie nécessaire mais plus il y en a, plus la réaction sera rapide. D'après la statistique de Maxwell-Boltzmann dans un système ayant une température T , le nombre de particules ayant une énergie ϵ est proportionnel à $\exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$ [9] ou en fonction de l'énergie molaire,

$$\exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E}{N_A k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.153)$$

donc,

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} \propto \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.154)$$

qui correspond à la loi d'Arrhenius [14][15]. Ce qui donne finalement, pour l'équation de la cinétique d'adsorption [13][16],

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{p}{p_{eq}}\right) (\rho_{ss} - \rho_s) \quad (2.155)$$

C_a étant la constante de vitesse de la réaction.

2.2.3 Cinétique de désorption

On pourrait croire que la désorption obéit au même type d'équation que l'adsorption. Par contre, l'équation (2.155) ne convient pas pour la désorption. D'abord parce-que, selon cette équation, la vitesse de désorption augmenterait alors que la densité diminue et s'éloigne de celle de saturation. En fait, la vitesse devrait plutôt diminuer et s'annuler quand la densité est celle du composé métallique seul (ρ_0). Pour cela, il suffit de remplacer $\rho_{ss} - \rho_s$ par $\rho_s - \rho_0$. Mais aussi, quand la pression atteint 0, $\frac{\partial \rho_s}{\partial t} \rightarrow -\infty$, ce qui n'est pas réaliste et peut causer des erreurs. En fait, pour une température et une densité d'adsorbat données, la vitesse de désorption devrait avoir un maximum car la réaction ne se fait pas instantanément. Comme la réaction obéit à la loi d'Arrhenius, la vitesse maximale de la réaction devrait être

$$\left(\frac{\partial \rho_s}{\partial t}\right)_{max} = \frac{\partial \rho_s}{\partial t} \Big|_{p=0} = -C_{de} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (\rho_s - \rho_0) \quad (2.156)$$

C_{de} étant la constante de désorption. Évidemment, si $p = p_{eq}$,

$$\left. \frac{\partial \rho_s}{\partial t} \right|_{p=p_{eq}} = 0. \quad (2.157)$$

Si on fait l'approximation que la vitesse de désorption varie linéairement selon la pression, l'équation devient alors [16]

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = C_{de} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{p - p_{eq}}{p_{eq}} (\rho_s - \rho_0). \quad (2.158)$$

2.3 Impuretés

2.3.1 Transport des impuretés

Toutes les équations nécessaires pour modéliser le transport et l'adsorption d'hydrogène ont été présentées. Il reste donc les équations pour les impuretés. Comme pour l'hydrogène, les impuretés doivent obéir aux équations de transfert de masse et de chaleur. Pour le mouvement, comme les impuretés sont transportées avec l'hydrogène et qu'elles occupent le même volume en mouvement, leurs vitesses devraient être identiques donc, les impuretés n'ont pas leurs propres équations cinétiques. De plus, comme les impuretés sont à la même température que l'hydrogène et que leurs densités sont faibles par rapport à celle de l'hydrogène, ils n'ont pas non plus leurs propres équations de transfert de chaleur et ne requièrent pas de modifications de l'équation existante. La seule équation à ajouter est donc une équation de conservation de masse pour les impuretés :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon \rho_e) + \vec{\nabla} \cdot (\rho_e \vec{v}) = \dot{q}_m \quad (2.159)$$

ρ_e étant la masse volumique de la vapeur d'eau qui est l'impureté étudiée ici. Le terme source $\dot{q}_m$ sera cette fois lié à l'adsorption de l'eau. Dans le réservoir, ce terme sera nul mais il sera défini dans le filtre. À noter que le filtre au charbon activé est également un milieu poreux donc, les mêmes équations s'y appliquent.

2.3.2 Adsorption des impuretés

Le charbon activé lui-même est hydrophobe. Par contre, certains charbons activés contiennent des sites hydrophiles et peuvent donc adsorber de l'eau. Plusieurs modèles ont été proposés, certains plus complexes que d'autres [17]. Par contre, le modèle qui sera utilisé ici sera le modèle de Barton, basé sur le modèle semi-empirique de Dubinin-Serpinski. Ce modèle se base sur le principe que les molécules d'eau se fixent sur les sites hydrophiles mais aussi sur d'autres molécules d'eau déjà adsorbées (par liaison hydrogène). De plus, l'adsorption doit augmenter en fonction de la pression partielle p_e de la vapeur d'eau. Mais p_e ne peut pas dépasser la pression de saturation p_s sinon, la vapeur d'eau deviendrait liquide. Si on considère que l'adsorption de molécules d'eau sur les sites hydrophiles est proportionnelle à la pression relative $h = p_e/p_s$ nous aurons,

$$a = ca_0h$$

a étant l'adsorption (en mole de vapeur d'eau par unité de masse de charbon) sur les sites hydrophiles, a_0 est la concentration de ces sites et c est la constante d'adsorption. Si nous considérons aussi les molécules se fixant sur celles déjà adsorbées, l'équation devient

$$a = c(a_0 + a)h. \quad (2.160)$$

Cette équation est l'équation originale de Dubinin-Serpinski [17]. Dans cette équation, a peut être isolé.

$$a(1 - ch) = ca_0h \Rightarrow a = \frac{ca_0h}{1 - ch}. \quad (2.161)$$

On remarque que quand le produit ch atteint 1, a tend vers l'infini avec ce modèle. Ce modèle n'est donc pas valide pour une pression relative élevée. À pression élevée, le charbon activé doit finir par saturer. Pour tenir compte de ceci, une modification au modèle a été proposée [17],

$$a = c(a_0 + a)F(a)h.$$

$F(a)$ est une fonction dépendant de l'adsorption et indiquant la capacité d'adsorber d'autres molécules d'eau. Donc, quand le charbon activé ne contient pas d'eau, $F(0) = 1$ et quand il est saturé, $F(a) = 0$ (même si cet état peut ne pas être accessible à cause de la pression de saturation de l'eau). Si on considère une relation linéaire nous aurons,

$$F(a) = 1 - ka \quad (2.162)$$

où k est une constante de proportionnalité ayant une valeur positive. L'équation pour l'adsorption devient alors,

$$a = c(a_0 + a)(1 - ka)h \quad (2.163)$$

qui est la deuxième équation de Dubinin-Serpinski [17]. Cette équation tend toutefois à surestimer le taux d'adsorption au début et à le sous-estimer quand le charbon activé approche de la saturation. Notons également que

$$\frac{\partial F}{\partial a} = -k. \quad (2.164)$$

Donc, à faible adsorption, l'équation (2.163) ne se comporte pas comme l'équation (2.160). Pour avoir une équation plus proche de l'eq. (2.160) à faible adsorption, il faudrait avoir

$$\left. \frac{\partial F}{\partial a} \right|_{a=0} = 0. \quad (2.165)$$

Comme F va de 1 à 0, $\frac{\partial F}{\partial a}$ doit descendre dans les négatifs. Si on considère que la dérivée de F comme linéaire,

$$\frac{\partial F}{\partial a} = -\frac{ka}{2}. \quad (2.166)$$

La division par 2 est présente seulement pour des raisons pratiques. Donc,

$$F(a) = -\frac{k}{2} \int a da = C - ka^2 \quad (2.167)$$

et comme $F(0) = 1$, $C = 1$

$$F(a) = 1 - ka^2 \quad (2.168)$$

et l'équation pour l'adsorption devient

$$a = c(a_0 + a) (1 - ka^2) h. \quad (2.169)$$

Cette équation est la première équation de Barton [17]. Par contre, ce modèle ne représente toujours pas correctement l'adsorption près de l'état de saturation. En fait, selon ce modèle, la saturation théorique (en ne tenant pas compte de la saturation de la vapeur d'eau) se ferait lorsque

$$1 - ka^2 = 0 \Rightarrow ka^2 = 1 \Rightarrow a^2 = \frac{1}{k} \quad (2.170)$$

donc quand $a = 1/\sqrt{k}$. À ce point,

$$\frac{\partial F}{\partial a} = -\frac{ka}{2} = -\frac{\sqrt{k}}{2}. \quad (2.171)$$

À saturation, la dérivée devrait plutôt être nulle. De plus, pour un charbon activé poreux, l'effet de la saturation des pores devrait être négligeable loin de la saturation et se faire sentir à mesure que l'adsorption approche celle de saturation. Une bonne fonction pour tenir compte de ceci est une gaussienne de la forme

$$\exp [-k^2 (a - a_c)^2].$$

a_c est l'adsorption de saturation. À noter que cette quantité est très théorique puisque la vapeur d'eau sature avant que cette quantité ne soit atteinte. k est une quantité dépendant de l'endroit où l'effet de la saturation commence à se faire sentir. Cette fonction vaut 1 à saturation et 0 loin de la saturation. Donc, la fonction représentant l'effet de la saturation sur les liaisons hydrogène des molécules d'eau sera

$$1 - \exp [-k^2 (a - a_c)^2]. \quad (2.172)$$

Cette fonction vaut 0 à saturation (donc, les forces des liaisons hydrogène sont annulés) et 1 loin de la saturation (donc, aucun effet). L'équation d'adsorption sera alors

$$a = c \left(a_0 + a \left(1 - \exp \left(-k^2 (a - a_c)^2 \right) \right) \right) h. \quad (2.173)$$

Cette équation est également de Barton [18] et il s'agit de l'équation qui sera utilisée ici car elle modélise adéquatement l'adsorption de la vapeur d'eau par les charbons activés étudiés ici. Par contre l'inconvénient avec cette équation est qu'on ne peut pas trouver analytiquement une fonction représentant a dépendant de h . Il faudra donc trouver a pour certaines valeurs de h et faire de l'interpolation pour avoir une fonction continue et dérivable.

2.3.3 Pression partielle

L'adsorption dépend de la pression relative donc de la pression partielle de la vapeur d'eau donc, cette quantité doit également être déterminée. La pression partielle représente la contribution d'un composant à la pression totale. Aussi s'il n'y avait que la vapeur d'eau saturée à une température donnée, la pression serait la pression partielle de la vapeur d'eau [9][12]. Si nous faisons l'approximation d'un gaz parfait, l'expression reliant la pression partielle avec la masse volumique et la température sera

$$\rho_e = \frac{M_e p_e}{RT}. \quad (2.174)$$

2.3.4 Terme Source (Masse)

L'adsorption a de l'équation (2.173) est en mol/kg alors que la masse volumique ρ_e de l'équation (2.159) est en kg/m³. Il faut donc convertir les moles d'eau en kg et les kg de charbon activé en m³. Pour l'eau, il suffit de multiplier par la masse molaire M_e de l'eau (18 g/mol). Pour le charbon activé, il suffit de diviser par la masse volumique ρ_c du charbon et, comme le charbon activé est poreux, par $1 - \epsilon$ (donc, multiplier l'adsorption par ces quantités). Comme l'eau adsorbée se soustrait à la vapeur d'eau

de l'équation (2.159),

$$\frac{\partial}{\partial t}(aM_e\rho_c(1-\epsilon)) = -\dot{q}_m. \quad (2.175)$$

Mais comme seul a dépend du temps,

$$\dot{q}_m = -M_e\rho_c(1-\epsilon) \frac{\partial a}{\partial t}. \quad (2.176)$$

Chapitre 3

Modélisation des équations

Comsol fournit, via les modules de transfert de chaleur et de génie chimique, les équations de transfert de chaleur ainsi que la loi de Darcy. La loi de conservation de la masse est déjà incluse dans la loi de Darcy et l'équation pour la cinétique d'adsorption peut être définie manuellement avec la forme générale pour une équation aux dérivées partielles. Pour solutionner les équations, le logiciel a besoin de connaître les paramètres physiques (densité, viscosité, chaleur spécifique, ...), les termes sources, les conditions initiales et les conditions aux frontières pour chacune des équations. Notons que certaines propriétés physiques sont également fournies (viscosité, chaleur spécifique, ...) pour des matériaux comme l'hydrogène. Il est aussi important de savoir si on travaille en 0D (variables dépendant seulement du temps), 1D (dépendance en x), 2D (dépendance en x et y), 3D (dépendance en x , y et z) ou 2D axisymétrique (dépendance en r et z avec une condition de symétrie en $r = 0$). Comme le réservoir est cylindrique, il est approprié de travailler en 2D axisymétrique. Pour pouvoir définir le domaine de validité des équations ainsi que les conditions frontière, le modèle doit être défini par des géométrie particulières. Par exemple, il a été décidé de travailler avec un réservoir d'une longueur L de 25 cm et d'un rayon R_r de 5 cm. Le filtre sera testé pour des épaisseurs (e_{pp}) de 0.5, 1 et 1.5 cm. En 2D axisymétrique, ce modèle correspondra à deux rectangles (un pour le réservoir et un pour le filtre) (Figure 3.1). Ici, nous avons deux domaines de définition (le filtre et le réservoir) et un total de 7 frontières possibles (3 pour le filtre, 3 pour le réservoir et une frontière

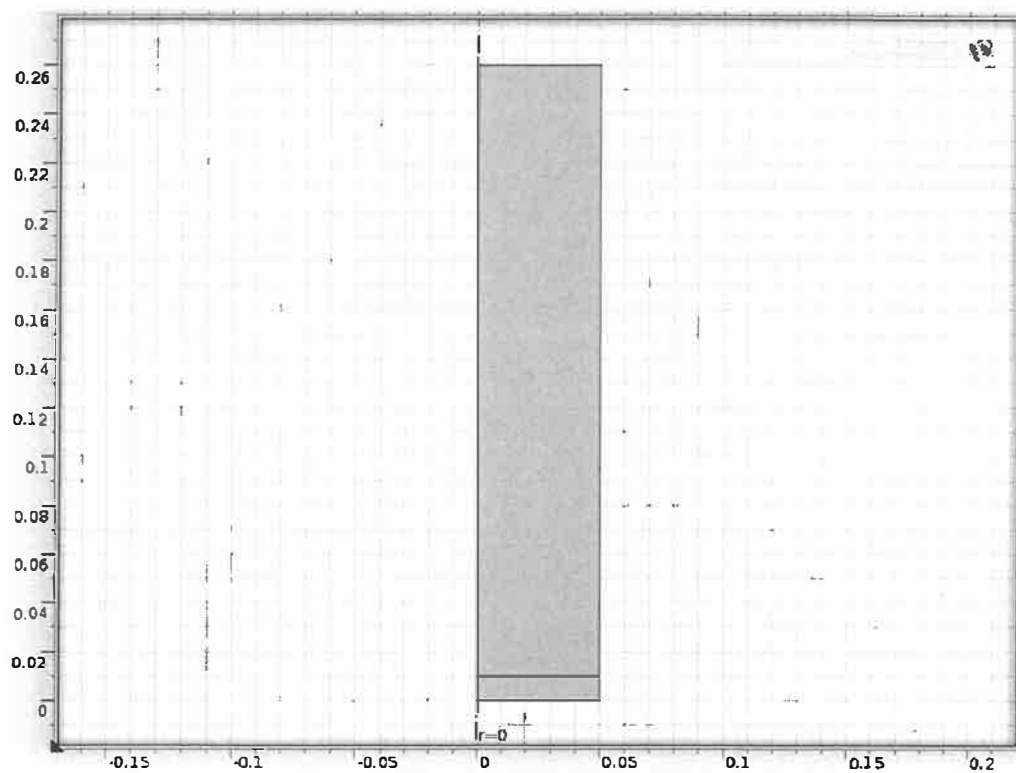


FIGURE 3.1 – Géométrie du réservoir (graduation en mètre)

commune au filtre et au réservoir). À noter que les frontières de $r = 0$ (pour le filtre et le réservoir) seront réservées pour les conditions de symétrie axiale et que, si une équation est définie pour le filtre et le réservoir, la frontière entre le filtre et le réservoir n'aura pas de condition puisque ce ne sera pas considéré comme une frontière pour cette équation. Par contre, les paramètres, termes sources et conditions initiales d'une équation peuvent toujours différer dans l'un ou l'autre des domaines.

3.1 Loi de Darcy (hydrogène)

Le module de la loi de Darcy modélise les équations (2.100) et (2.97). Dans ces équations, la variable dépendante est la pression p . Les paramètres physiques sont la masse volumique ρ , la porosité ϵ , la perméabilité κ et la viscosité μ . La viscosité de l'hydrogène est déjà définie dans Comsol. La porosité a été fixée à 0.5 (moitié gaz, moitié solide) et la masse volumique est donnée par l'équation (2.128). La constante des gaz parfait R est de 8.314 J/(mol · kg) et, pour l'hydrogène gazeux, la masse molaire M_g est de 2 g/mol. Pour la perméabilité, dans le réservoir, celle de l'hydrure (LaNi₅) est donnée par l'équation de Kozeny-Carman [13]

$$\kappa = \frac{d_p^2 \epsilon^3}{150 (1 - \epsilon)^2} \quad (3.1)$$

où d_p est le diamètre des grains et est fixé à 28.3 μm [13]. Dans le filtre, celle du charbon activé a été fixé à 10^{-10} m². Pour le terme source, il sera défini seulement pour le réservoir (donc, dans le filtre, ce sera 0). Dans le réservoir, la source de masse sera donnée par l'équation (2.99),

$$\dot{q}_m = - (1 - \epsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t}. \quad (3.2)$$

Le terme $1 - \epsilon$ a été mis à l'extérieure de la dérivée car la porosité est une constante. La valeur initiale pour la pression devrait normalement être 0 mais l'équation de cinétique d'adsorption est indéterminé pour une pression nulle. La pression initiale a donc été fixée à 0.1 bar. Pour les conditions frontières, à l'entrée du réservoir, on

considère qu'il y a un débit massique de 6 g/h. Il faut donc une condition aux limites de Neumann sur $\rho \vec{u}$ qui représente le flux massique ou le débit massique par unité de surface. Pour un débit de 6 g/h, cette condition sera

$$-\hat{n} \cdot \rho \vec{v} = (6 \text{ g/h}) / (\pi R_r^2) \quad (3.3)$$

$\hat{n}$ étant le vecteur normal sortant de la frontière. Par contre, avec cette seule condition, le réservoir se remplira indéfiniment et la pression ne cessera d'augmenter (en particulier quand l'hydrure sera saturé). Arrivée à une pression de 4 bar à l'entrée, le réservoir devrait arrêter de se remplir. Pour indiquer l'arrêt du débit, il est approprié d'utiliser une fonction de type escalier (qui peut être définie dans le logiciel Comsol). Dans ce type de fonction, nous pouvons définir ses valeurs avant et après la transition ainsi que l'endroit de la transition. Il est également possible de définir la taille de la zone de transition mais nous en parlerons un peu plus tard. Cette fonction n'est pas conçue pour travailler avec des unités de mesures. Il faut donc mieux définir la contrainte comme

$$-\hat{n} \cdot \rho \vec{v} = (6 \text{ g/h}) / (\pi R_r^2) * \text{step}(p/[4\text{bar}]) \quad (3.4)$$

et de définir la fonction step afin que la transition se fasse à la valeur 1 et que la fonction aie une valeur de 1 avant la transition et de 0 après. Mais la fonction escalier définie telle quelle ne sera pas continue. Comme la pression est censée augmenter dans le temps, la contrainte et la pression elle-même ne sera pas continue dans le temps. Donc, la dérivée temporelle ne sera pas définie lorsque la pression atteindra 4 bar, ce qui risque de causer des problèmes de convergence. C'est pour cette raison qu'il est utile de définir une zone de transition afin que la fonction soit lisse (continue et dérivable). Avant et après cette zone, la fonction doit être constante et prendre les valeurs qui y ont été définies. Dans la zone de transition, la fonction doit varier de la valeur définie avant la transition à la valeur définie après. Comme la fonction doit être lisse en plus d'être continue, et que la fonction est constante avant et après la transition, la dérivée doit être nulle aux extrémités de la transition. Par exemple, en

définissant la taille de la zone de transition à 0.1, notre fonction vaut 1 (valeur avant la transition) avant 0.95 et 0 après 1.05 (valeur après la transition). Entre 0.95 et 1.05, la fonction varie de façon continue de 1 à 0. Les dérivées doivent s'annuler aux points 0.95 et 1.05. Une condition de Dirichlet sur la pression aurait pu être mise à la place mais ceci aurait créé un gradient de pression trop élevé au début du remplissage et aurait fait remplir le réservoir trop rapidement en plus de problèmes de convergence à cause de la discontinuité. Ailleurs aux limites du réservoir, il ne doit pas y avoir d'écoulement. Ce qui se traduit par la condition

$$-\hat{n} \cdot \rho \vec{v} = 0. \quad (3.5)$$

Comme le modèle est axisymétrique, la condition pour $r = 0$ est automatiquement une condition de symétrie axiale. Pour la pression (qui est la variable dépendante), cette condition devrait être

$$\hat{n} \cdot \vec{\nabla} p = 0 \quad (3.6)$$

car la pression devrait être symétrique selon l'axe de rotation et la valeur sur l'axe ne peut être qu'un extremum. À noter que cette condition est similaire à celle pour l'absence d'écoulement. D'ailleurs cette dernière est équivalente si la masse volumique et la perméabilité sont non nulles (ce qui devrait être le cas). La figure 3.2 résume l'ensemble des contraintes.

3.2 Transfert de chaleur (Milieu poreux)

Le module de transfert de chaleur pour un milieu poreux modélise l'équation (2.112) avec

$$(\rho c_p)_{eq} = \theta_p \rho_s c_{ps} + (1 - \theta_p) \rho_g c_{pg}, \quad (3.7)$$

$$k_{eq} = \theta_p k_s + (1 - \theta_p) k_g \quad (3.8)$$

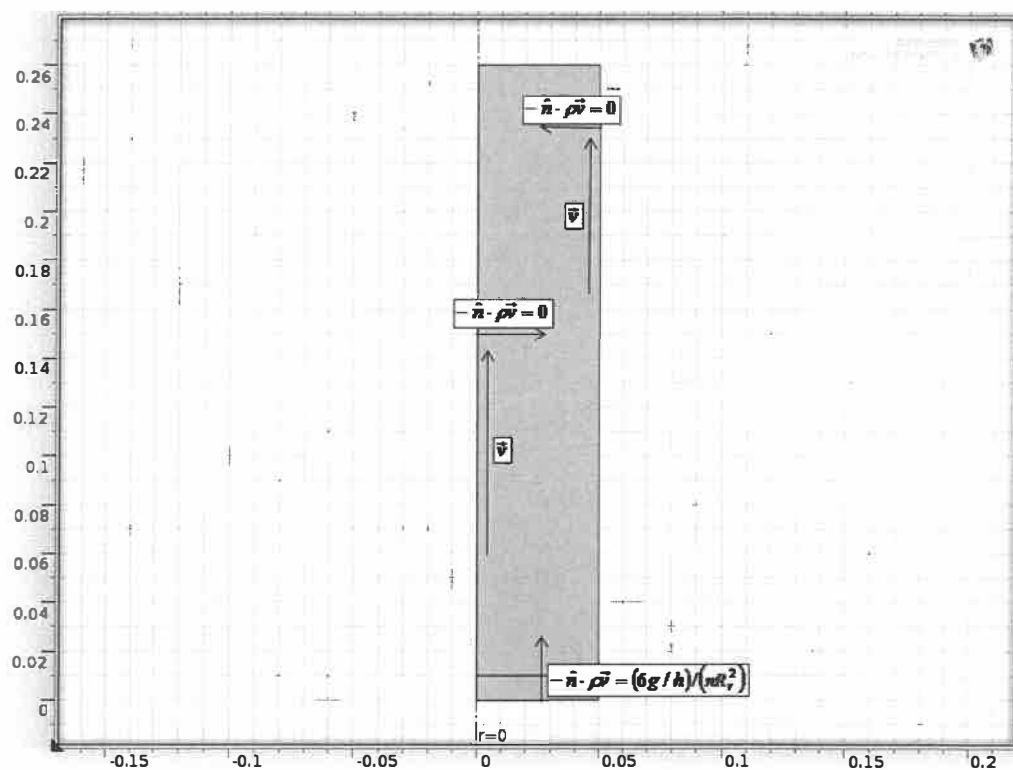


FIGURE 3.2 – Contraintes sur les écoulements

θ_p étant la fraction de volume occupée par la phase solide. La fraction occupée par la phase gazeuse étant ϵ ,

$$\theta_p = 1 - \epsilon.$$

Les deux dernières équations correspondent alors aux équations (2.103) et (2.107). De plus, la variable dépendante est la température T . θ_p , k_s , ρ_s et c_{ps} sont des propriétés du solide poreux alors que k_g , ρ_g , c_{pg} et $\vec{v}$ se rapportent aux gaz. Dans le réservoir, la conductivité thermique du LaNi_5 est de $1.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [13] donc, k_s est fixé à cette valeur. La masse volumique du LaNi_5 est la variable indépendante de l'équation de cinétique d'adsorption. La chaleur spécifique du LaNi_5 est de $419 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ [13] donc, c_{ps} est fixé à cette valeur. Dans le filtre, la conductivité thermique du charbon activé a été fixé à $0.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, la masse volumique à $2.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ et la chaleur spécifique à $710 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$. Pour le gaz, la masse volumique ρ_g est la même que dans la loi de Darcy alors que la conductivité k_g et la chaleur spécifique c_{pg} de l'hydrogène sont déjà définies dans Comsol. La vitesse $\vec{v}$ est également la même que celle de la loi de Darcy. Pour le terme source dans le réservoir (où se produit réaction entre l'hydrogène et le LaNi_5), il est donné par l'équation (2.120) et l'enthalpie de la réaction est de $30.8 \text{ kJ}/\text{mol}$. La température initiale a été fixée à la température de la pièce soit 293.15K et pour les conditions frontières, le réservoir est refroidi par un liquide à la température de la pièce pour éviter une surchauffe ou le ralentissement de la réaction à cause de la chaleur. Le gaz entrant est également considéré comme étant à la température de la pièce. Donc, il devra avoir une condition aux limites de Dirichlet sur toutes les frontières du réservoir pour T . Cette condition sera

$$T = 293.15\text{K}.$$

Comme le modèle est axisymétrique, pour $r = 0$, la condition sera automatiquement

$$\hat{n} \cdot \vec{\nabla} T = 0.$$

La figure 3.3 illustre ces contraintes.

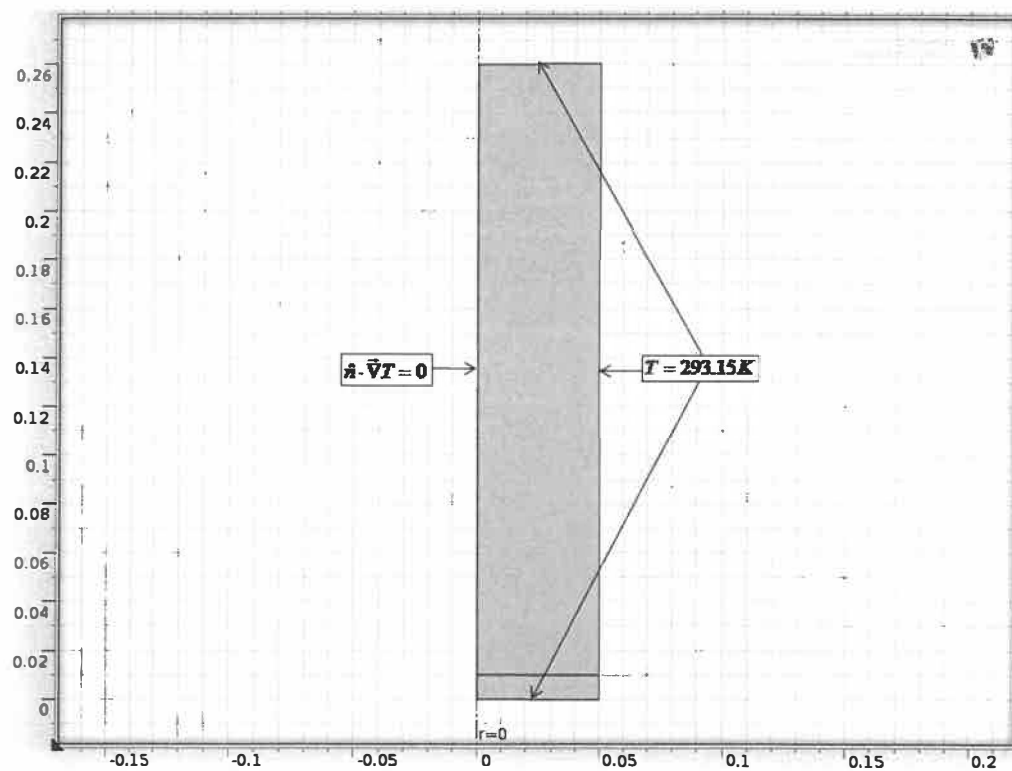


FIGURE 3.3 – Contraintes sur la température

3.3 Cinétique d'adsorption

Comme l'équation d'adsorption (2.155) n'est pas définie dans Comsol, nous devons utiliser la forme générale pour une équation aux dérivées partielles (PDE). La forme générale dans Comsol est

$$e_a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(-c \vec{\nabla} u - \vec{\alpha} u + \vec{\gamma} \right) + \beta \cdot \vec{\nabla} u + a u = f \quad (3.9)$$

avec $u = \rho_s$, $d_a = 1$, $a = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{p}{p_{eq}}\right)$ et $f = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{p}{p_{eq}}\right) \rho_{ss}$. p_{eq} est donné par l'équation (2.150) avec $p_0 = 1.5$ bar (La pression à l'équilibre est de 1.5 bar à température pièce). De plus $C_a = 60 \text{ s}^{-1}$ [13], $E_a = 30,8 \text{ kJ/mol}$, $R = 8.31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ et $\rho_{ss} = 8520 \text{ kg/m}^3$. Les autres termes sont nuls. Parmi les termes définis, d_a représente le terme de masse. Si e_a n'était pas nul, ce dernier représenterait le terme de masse et d_a serait le terme d'amortissement. Ce terme est un indicateur de l'inertie (de la réaction dans notre cas). a est le terme d'adsorption qui indique la vitesse d'adsorption par rapport à la quantité. f est le terme source. Si f était nul, ρ_s diminuerait au lieu d'augmenter et nous aurions physiquement une désorption au lieu d'une adsorption. Le terme source est donc là pour faire en sorte que l'adsorption soit nulle à $\rho_s = \rho_{ss}$ au lieu de $\rho_s = 0$. À noter qu'un terme source nul aurait plus de sens si nous nous intéressions à la quantité de gaz au lieu de la quantité de solide. L'équation elle-même est une équation différentielle de premier ordre avec seulement une dérivée temporelle. Donc, pour solutionner l'équation, nous aurons seulement besoin de la valeur initiale (la dérivée initiale et les conditions frontières seront inutiles). Et comme au début, il n'y a pas d'hydrogène adsorbée, la densité initiale du solide sera la densité ρ_0 du LaNi_5 ayant pour valeur 8400 kg/m^3 [13]. Même si nous n'avons pas besoin de condition frontière, la condition frontière par défaut est celle d'absence de flux. Comme pour l'équation de conservation de la masse l'expression à l'intérieur de la divergence (qui représente le flux) ne doit pas avoir de composantes perpendiculaire aux frontières touchées par cette condition.

$$-\vec{n} \cdot \left(-c \vec{\nabla} u - \vec{\alpha} u + \vec{\gamma} \right) = 0.$$

Mais les coefficients c , $\tilde{\alpha}$ et $\tilde{\gamma}$ sont tous nuls donc, la condition est toujours respectée. Et cette condition est également valide physiquement car l'hydrure ne sort pas des limites du réservoir. Bien que l'équation définie ainsi soit valide théoriquement, il y a quand même quelques problèmes. D'abord, la pression au début sera inférieure à la pression d'équilibre. Ce qui signifie que le système aura davantage tendance à désorber qu'à adsorber. Or, comme nous l'avons vu dans la théorie, l'équation n'est pas conçue pour tenir compte de la désorption, même si elle est minime. De plus, une fois que la pression dépasse la pression d'équilibre, l'adsorption commence. Mais l'adsorption fait aussi augmenter la température et la pression d'équilibre. Si la pression d'équilibre devient plus grande que la pression, le système repasse en désorption. Si la densité de l'hydrure passe au-dessus de la densité de saturation, le système passe également en désorption, ce qui peut permettre, cette fois, de corriger l'erreur car la densité ne peut pas dépasser la densité d'adsorption. Mais le plus gros problème survient quand la pression à l'équilibre passe au-dessus de la pression alors que la densité de l'hydrure passe au-dessus de la densité de saturation. À ce moment, le système n'est plus en désorption comme il devrait l'être, mais en adsorption et la simulation ne converge plus. Pendant le processus, il ne devrait pas avoir de désorption (ou très peu). Dans le cas où $\rho_s > \rho_{ss}$, simuler la désorption est utile, mais pas dans le cas où $p < p_{eq}$. Dans ce dernier cas l'adsorption devrait être plutôt nulle, comme pour $p = p_{eq}$. Pour cela, il suffit de multiplier les coefficients a et f par l'expression $p > p_{eq}$. Cette expression vaut 1 si $p > p_{eq}$ et 0 autrement. En fait, c'est le même comportement que les variables booléennes de certains langages de programmation comme le C. Il faut donc définir

$$a = (p > p_{eq}) * C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{p}{p_{eq}}\right), \quad (3.10)$$

$$f = (p > p_{eq}) * C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{p}{p_{eq}}\right) \rho_{ss}. \quad (3.11)$$

3.4 Loi de Darcy (vapeur d'eau)

Le choix du module pour les équations de la vapeur d'eau ((2.159) et (2.176)) a été un défi. À première vue, l'équation de la loi de Darcy à deux phases aurait été appropriée. Par contre l'équation telle que fournie par Comsol ne permet pas l'introduction d'un terme source. Il y a également les équations de transport d'espèces chimiques mais ces équations sont conçues pour des fluides incompressibles (comme les liquides). La forme générale d'équations différentielles ne permet pas d'introduire des variables comme la vitesse de la loi de Darcy (qui n'est pas une variable dépendante) ou la viscosité. Il reste donc l'option de définir une deuxième équation de la loi de Darcy. La variable dépendante pour cette équation est la pression donc, dans le cas de la vapeur d'eau, ce sera la pression partielle p_e qui servira de variable dépendante et ρ_e sera donnée par l'équation (2.174). La porosité ϵ est toujours fixée à 0.5 et pour l'eau, $M_e = 18$ g/mol. Pour le terme, source, il sera nul dans le réservoir mais dans le filtre, il sera donné par l'équation (2.176) où $\rho_c = 2.5$ g/cm³ et a est la fonction d'adsorption qui sera définie plus tard. Comme l'hydrogène contiendra 5 % de vapeur d'eau et que la condition à l'entrée du réservoir (pour l'hydrogène) est

$$-\hat{n} \cdot \rho \vec{u} = (6 \text{ g/h}) / (\pi R_r^2) * \text{step}(p/[4\text{bar}]). \quad (3.12)$$

La condition pour la vapeur d'eau sera

$$-\hat{n} \cdot \rho \vec{u} = 5/100 * (6 \text{ g/h}) / (\pi R_r^2) * \text{step}(p/[4\text{bar}]). \quad (3.13)$$

Pour la condition initiale,

$$\rho_e = 5/100 * \rho_g \Rightarrow \frac{M_e p_e}{RT} = \frac{5}{100} \frac{M_g p}{RT} \Rightarrow p_e = \frac{5}{100} \frac{M_g}{M_e} p = \frac{5}{100} \frac{M_g}{M_e} * [0.1\text{bar}]. \quad (3.14)$$

Les conditions aux autres frontières du réservoir et sur l'axe de symétrie sont les mêmes que pour l'hydrogène.

3.4.1 Perméabilité et viscosité

La perméabilité et la viscosité devront être définies de manière à ce que la vitesse de la vapeur d'eau soit le plus près possible de la vitesse de l'hydrogène. Si ces paramètres étaient les mêmes que pour l'hydrogène nous aurions,

$$\vec{u} = -\frac{\kappa}{\mu} \vec{\nabla} p_e. \quad (3.15)$$

Or, à l'état initial,

$$p_e = \frac{5}{100} \frac{M_g}{M_e} p, \quad (3.16)$$

donc, la vitesse de la vapeur d'eau serait

$$\vec{u}_e \approx -\frac{5}{100} \frac{M_g}{M_e} \frac{\kappa}{\mu} \vec{\nabla} p = \frac{5}{100} \frac{M_g}{M_e} \vec{u} < \vec{u}. \quad (3.17)$$

La vitesse est donc sous-estimée. En multipliant la perméabilité par p/p_e , nous obtenons une meilleure approximation de la vitesse à l'état initiale. Par contre, dans le cas général,

$$\vec{\nabla} p = \vec{\nabla} \left(\frac{p}{p_e} p_e \right) \quad (3.18)$$

et comme [10]

$$\vec{\nabla} (fg) = f \vec{\nabla} g + g \vec{\nabla} f, \quad (3.19)$$

$$\vec{\nabla} p = \left(\frac{p}{p_e} \right) \vec{\nabla} p_e + p_e \vec{\nabla} \left(\frac{p}{p_e} \right) \quad (3.20)$$

donc,

$$\vec{u} = -\frac{p}{p_e} \frac{\kappa}{\mu} \vec{\nabla} p_e - p_e \frac{\kappa}{\mu} \vec{\nabla} \left(\frac{p}{p_e} \right) = \vec{u}_e - p_e \frac{\kappa}{\mu} \vec{\nabla} \left(\frac{p}{p_e} \right). \quad (3.21)$$

Donc, il s'agit d'une bonne approximation si le gradient de p/p_e est négligeable. Par contre, comme le filtre adsorbe la vapeur d'eau, la pression de la vapeur d'eau diminuera plus vite que celle de l'hydrogène. Ce qui implique que le gradient de p/p_e sera positif. Donc, le deuxième terme aura tendance à diminuer la vitesse par rapport à l'approximation faite sur $\vec{u}_e$. Donc, cette approximation aura tendance, cette fois, à

surestimer la vitesse de la vapeur d'eau. Mais il vaut mieux surestimer la vitesse que la sous-estimer car la vitesse est directement liée au débit volumique donc, à la quantité d'eau se retrouvant dans le réservoir. En sous-estimant la vitesse, nous sous-estimons aussi la quantité d'eau entrant dans le réservoir alors qu'en surestimant la vitesse, la quantité d'eau est surestimée. Donc, pour être sûr qu'il n'y a pas une quantité significative d'eau entrant dans le réservoir, il vaut mieux surestimer. Donc, pour la vapeur d'eau, la perméabilité sera

$$\kappa = \frac{p}{p_e} \frac{d_p^2 \epsilon^3}{150 (1 - \epsilon)^2} \quad (3.22)$$

pour le réservoir et

$$\kappa = \frac{p}{p_e} * 10^{-10} \text{m}^2 \quad (3.23)$$

pour le filtre.

3.4.2 Adsorption

La fonction d'adsorption dépend de la pression relative de la vapeur d'eau $h = p_e/p_s$ avec $p_s = 3.1672$ kPa qui est la pression de saturation de la vapeur d'eau. Cette fonction obéit à l'équation (2.173). Pour l'ACC-5092-25 (Pouvant adsorber près de 50 mmol d'eau par gramme de charbon)[18], $a_c = 81.9$ mmol/g, $a_0 = 0.39$ mmol/g, $c = 1.62$ et $k = 0.0292$ g/mol. La variable a ne pouvant être isolée, il faut trouver des valeurs pour différentes pressions relatives (tableau 3.1 et figure 3.4) et faire de l'interpolation pour les valeurs intermédiaires (Comsol permet de créer des fonctions d'interpolation). Pour créer une fonction d'interpolation, il faut, en plus des valeurs de la fonction et de l'argument, le type d'interpolation et le type d'extrapolation. Pour l'interpolation, le choix est soit la valeur du point défini le plus proche, l'interpolation linéaire, une fonction cubique par morceaux ou les splines cubiques. Comme la fonction doit être dérivable, les splines cubiques sont le meilleur choix. Pour l'extrapolation, nous avons le choix entre des fonctions constantes, une extrapolation linéaire, la fonction la plus proche ou une valeur spécifique. Le cas où $h < 0$ est physiquement impossible. Si la variable passe sous zéro, ceci devrait être interprété comme une pression relative nulle et il ne devrait pas y avoir d'adsorption donc, $a = 0$ pour $h \leq 0$.

TABLEAU 3.1 – Quantité d'eau adsorbée (a) en fonction de la pression relative (h)

h	a (mmol/g)
0	0
0.1	0.0751
0.2	0.186
0.3	0.366
0.4	0.711
0.5	1.63
0.55	3.05
0.575	4.85
0.6	9.56
0.625	18.6
0.65	25.2
0.7	32.8
0.8	40.7
0.9	45.3
1	48.6

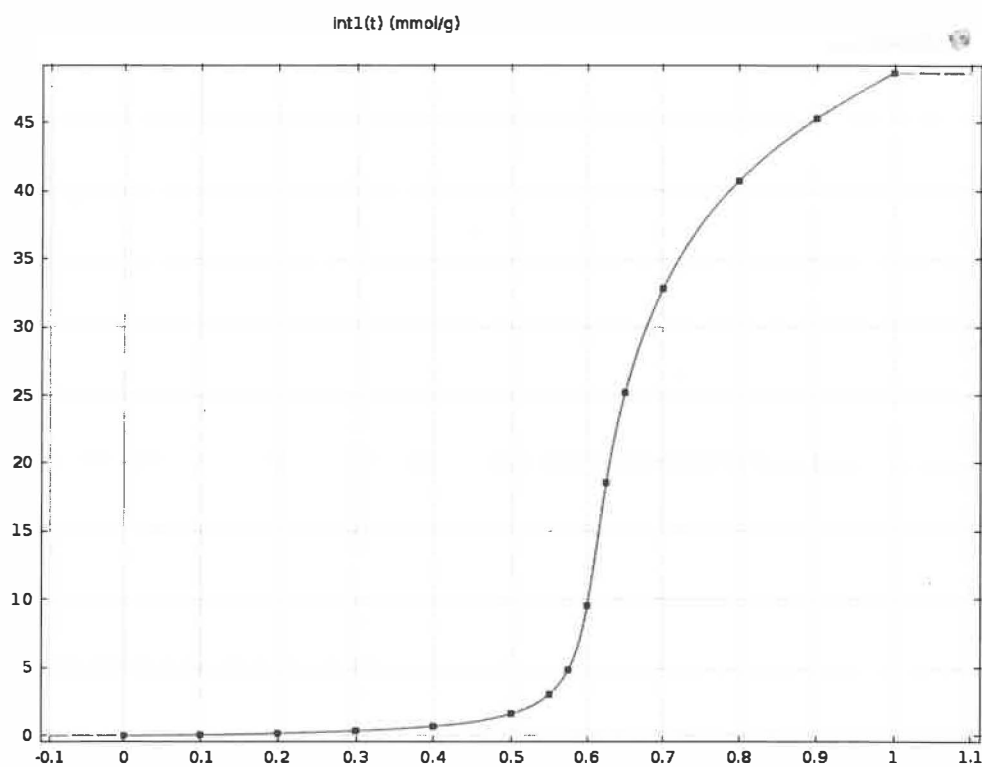


FIGURE 3.4 – Quantité d'eau adsorbée (a) en fonction de la pression relative (h) (graphique)

Si $h > 1$, une partie de la vapeur d'eau deviendrait liquide de manière à ramener la pression relative à 1 et le charbon activé ne pourra pas adsorber davantage de vapeur d'eau. Donc, pour $h \geq 1$, l'adsorption sera également constante. Donc, l'extrapolation constante sera le meilleur choix.

3.5 Maillage

Comme le logiciel utilise la méthode des éléments finis, un maillage doit aussi être défini. En 2 dimensions, le maillage peut être carré, triangulaire ou d'une autre forme. Comme la géométrie est rectangulaire, un maillage carré devrait convenir. La taille du maillage doit également être choisie. Pour avoir la meilleure précision, il vaut mieux choisir le maillage le plus fin possible (tant que les résultats convergent en un temps raisonnable). Le choix pour la taille du maillage a donc été le calibre extrêmement fin, ce qui correspond à des éléments dont la taille varie de 5.2×10^{-6} m à 2.6×10^{-3} m. Mais pour des fins de comparaison, un maillage un peu plus gros (Extra fin) avec des éléments variant de 1.95×10^{-5} à 5.2×10^{-3} et un maillage triangulaire ont également été testés. Les trois types de maillages sont illustrés par la figure 3.5.

3.6 Modélisation pour la désorption du réservoir

Le réservoir ne se videra pas par le filtre donc, pour la désorption du réservoir, seul la géométrie du réservoir sera nécessaire. De plus, comme il n'est pas censé avoir de la vapeur d'eau dans l'hydrogène stocké, nous n'aurons pas besoin de l'équation pour les impuretés, non plus. Nous aurons donc seulement besoin des équations de la loi de Darcy pour l'hydrogène, du transfert de chaleur et de l'équation de désorption (Comme on l'a vu dans la théorie, l'équation d'adsorption ne convient pas pour la désorption). La désorption obéit à l'équation (2.158) qui correspond à la forme générale d'un PDE dans Comsol avec

$$d_a = -1, \quad (3.24)$$

$$a = C_{de} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{p - p_{eq}}{p_{eq}} \quad (3.25)$$

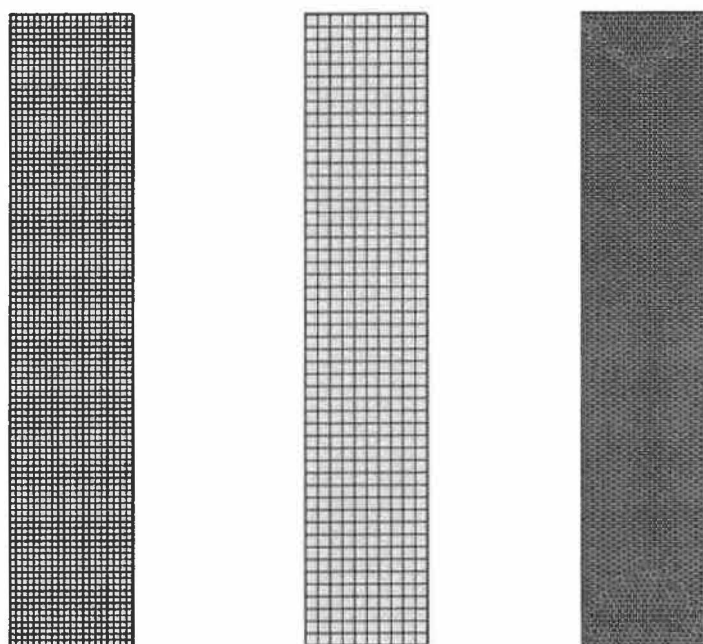


FIGURE 3.5 – Maillages carrés extrêmement fin, extra fin et triangulaire

et

$$f = C_{de} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{p - p_{eq}}{p_{eq}} \rho_0. \quad (3.26)$$

Cette fois-ci, $c_{de} = 9.57 \text{ s}^{-1}$. De plus, les conditions initiales pour la pression (loi de Darcy) et la masse volumique de l'hydrure (désorption) seront différentes. Pour la pression l'hydrogène est stocké à 4 bar donc, la valeur initiale pour la pression sera 4 bar. Pour la masse volumique, quand le réservoir est rempli, l'hydrure est à saturation donc, la valeur initiale sera la masse volumique de saturation (ρ_{ss}). Pour la température, ce sera toujours la température de la pièce mais à température pièce, la pression à l'équilibre n'est pas très élevée donc, il faudra chauffer le réservoir. Il a donc été décidé de chauffer le réservoir à 86 °C Pour modéliser ceci, il suffit de mettre les condition aux frontières du réservoir à 86 °C au lieu de la température de la pièce. De plus, la sortie du réservoir sera modélisée par une condition de Dirichlet de pression nulle.

3.7 Modélisation pour la désorption du filtre

Pour la désorption du filtre, seul la géométrie du filtre sera nécessaire. De plus, comme la désorption du filtre n'implique ni l'hydrogène, ni l'hydrure métallique, les équations de la loi de Darcy et de l'adsorption pour l'hydrogène ne seront pas nécessaires. Et comme le filtre sera à la température de la pièce et que l'équation pour la vapeur d'eau ne dépend pas de la température, seul l'équation de la loi de Darcy pour la vapeur d'eau sera nécessaire. Par contre, comme la vapeur d'eau n'est plus transportée par de l'hydrogène, la perméabilité sera celle du charbon activé et la viscosité sera celle de la vapeur d'eau ($1.02 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$). La sortie du filtre sera toujours modélisée par une condition de pression nulle. Pour la condition initiale, il serait logique de la mettre à la pression de saturation de l'eau (qui correspondrait à un filtre complètement saturé). Par contre, cette condition cause une erreur de convergence et, de toutes façons, le filtre n'atteindra jamais la saturation totale avec un remplissage. Comme l'entrée du filtre se situe à $z = 0$ et que le fond du filtre (qui se place à l'entrée du réservoir lors du remplissage) est à $z = \text{ep}$, la pression initiale devrait être nulle à

$z = 0$ et peut être saturé au fond ($z = epp$). Le plus simple est donc de mettre comme condition initiale

$$p_s * z / epp.$$

Chapitre 4

Résultats

Comsol peut fournir les résultats pour les variables (dépendantes des équations ou définies par l'utilisateur) ainsi que pour des expressions dépendantes de ces variables et les résultats peuvent être présentés sous forme de graphiques (spatial, temporel ou autres).

4.1 Remplissage du réservoir

Les quantités qui nous intéresseront pour le remplissage sont les quantités massiques totales d'hydrogène et d'eau ainsi que la quantité d'eau (toujours massique) se retrouvant dans l'hydrure. Pour obtenir ces quantités, il suffit d'intégrer les masses volumiques (gazeuses et adsorbées) de l'eau ou de l'hydrogène sur le volume désiré (en tenant compte de la porosité). Comsol permet de définir l'intégration d'une fonction sur une ou plusieurs géométries (le filtre et le réservoir, dans notre cas). Par contre, comme le modèle est en 2 dimensions, l'intégration se fera sur une surface (et non sur un volume). Comme le modèle est axisymétrique, l'intégration doit se faire sur r (distance avec l'axe de symétrie) et z et aucune quantité ne dépend de la coordonnée θ . Donc, les éléments de volume seraient représentés par des anneaux autour de l'axe de symétrie

$$dV = 2\pi r dS$$

donc, l'intégrale de volume sur la géométrie sera

$$\int_G \rho dV = 2\pi \int_G r \rho dS. \quad (4.1)$$

Donc, pour avoir l'intégrale de volume, il ne faut pas intégrer la fonction seule mais intégrer la fonction multipliée par $2\pi r$. De plus, bien que l'hydrogène gazeux et la vapeur d'eau peuvent se retrouver dans le filtre ou le réservoir, l'hydrogène adsorbé se trouve seulement dans le réservoir et l'eau adsorbée, seulement dans le filtre. Il est donc judicieux de définir une intégrale sur le réservoir et une autre intégrale sur le filtre. De toute façon, l'intégrale sur le réservoir sera nécessaire pour calculer la quantité d'eau dans l'hydrure. La quantité totale d'hydrogène devra donc être

$$\int_{\text{filtre}} \epsilon_f \rho_g dV + \int_{\text{res}} (\epsilon_r \rho_g + (1 - \epsilon) (\rho_s - \rho_0)) dV. \quad (4.2)$$

Pour la quantité totale d'eau,

$$\int_{\text{filtre}} (\epsilon_f \rho_e + (1 - \epsilon) M_e \rho_c a) dV + \int_{\text{res}} \epsilon_r \rho_e dV \quad (4.3)$$

et pour la quantité d'eau dans le réservoir

$$\int_{\text{res}} \epsilon_r \rho_e dV.$$

Avant de présenter les résultats, il est préférable de faire les tests pour différents types de maillage, afin de s'assurer que le maillage choisi est approprié. Nous avons donc testé pour les quantités d'eau dans le réservoir (pour un filtre de 1 cm) avec des maillages carrés extrêmement fins et extra fin ainsi qu'avec un maillage triangulaire extrêmement fin.

Les courbes de la figure 4.1 se superposent, ce qui signifie que la taille et la forme du maillage n'a pas d'effet sur les résultats finaux. Notons toutefois que c'est le maillage carré extrêmement fin qui a été retenu pour les simulations. Les quantités totales

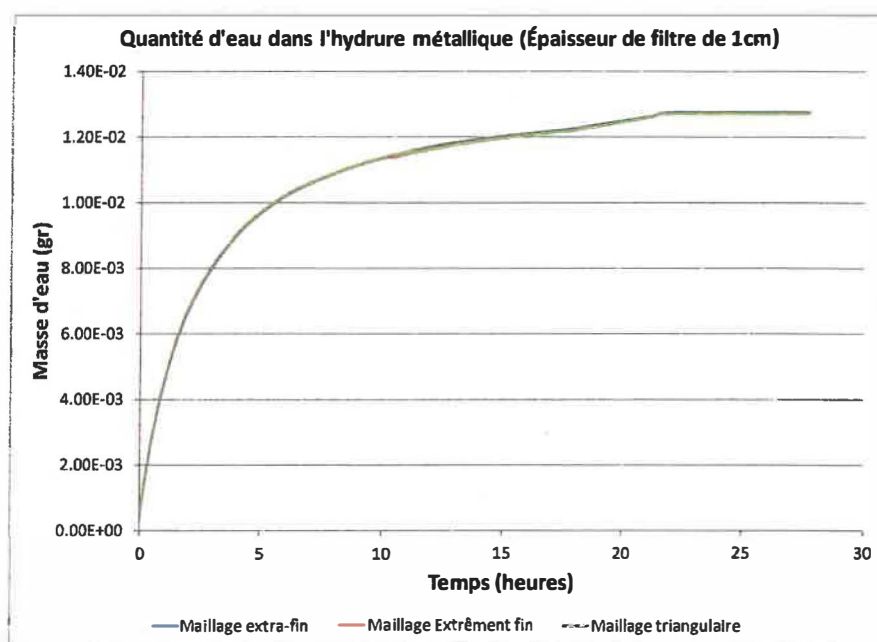


FIGURE 4.1 – Présence d'eau dans le réservoir pour différents types de maillages

d'hydrogène et d'eau peuvent être facilement prédites analytiquement et serviront surtout à vérifier si le modèle fonctionne correctement. La quantité d'eau dans le réservoir servira à vérifier si le filtre retient bien l'eau. Moins il y aura d'eau dans le réservoir, mieux ce sera. Comme le réservoir est cylindrique, son volume sera

$$V = \pi R_r^2 L, \quad (4.4)$$

la partie occupée par le gaz,

$$\epsilon V = \epsilon \pi R_r^2 L \quad (4.5)$$

et la partie occupée par l'hydrure,

$$(1 - \epsilon) V = (1 - \epsilon) \pi R_r^2 L. \quad (4.6)$$

Donc, à saturation, la quantité d'hydrogène adsorbé sera

$$(1 - \epsilon) \pi R_r^2 L (\rho_{ss} - \rho_0). \quad (4.7)$$

Pour $\epsilon = 0.5$, $R_r = 5$ cm, $L = 25$ cm, $\rho_{ss} = 8520$ kg/m³ et $\rho_0 = 8400$ kg/m³, la quantité d'hydrogène adsorbé sera environ 118 g. Pour l'hydrogène gazeux, la quantité sera

$$\epsilon \pi R_r^2 L \rho_g = \frac{\epsilon \pi R_r^2 L M_g p}{RT}. \quad (4.8)$$

Comme $M_g = 2$ g/mol, $R = 8.314$ J/(mol · K) et, quand le réservoir est à pleine capacité, $p = 4$ bar = 400 kPa et $T = 293.15$ K, la quantité d'hydrogène gazeux sera de 322 mg, qui est négligeable par rapport à la quantité d'hydrogène adsorbé. Comme le débit entrant de l'hydrogène dans le réservoir est de 6 g/h, le réservoir devrait prendre environ 20 heures pour se remplir.

Les courbes de la figure 4.2 montrent que le réservoir contient près de 120 g d'hydrogène et qu'il prend environ 22 heures pour se remplir et ce, peu importe l'épaisseur du filtre. Donc, le réservoir semble contenir la bonne quantité d'hydrogène mais prend un

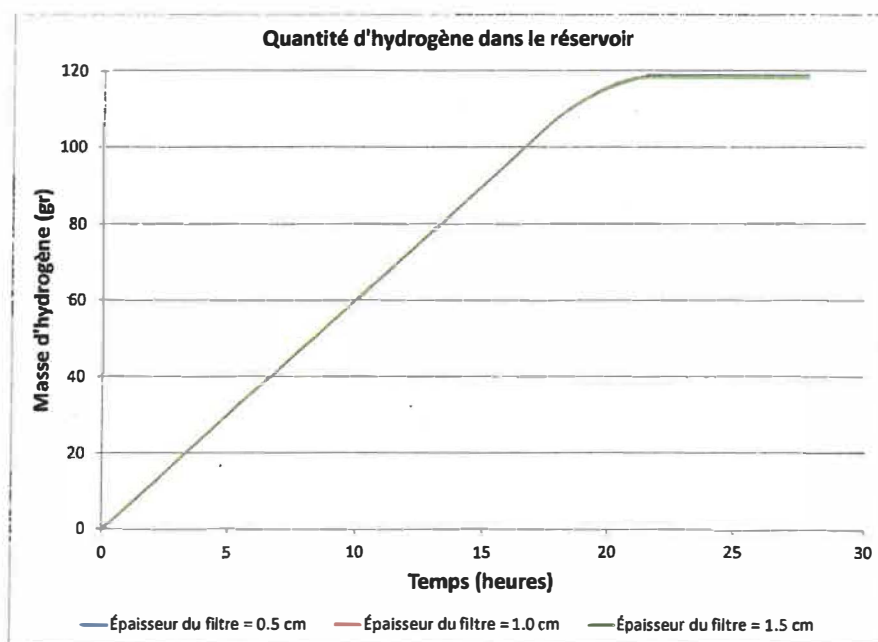


FIGURE 4.2 – Quantité totale d'hydrogène en fonction du temps (pour différentes épaisseurs de filtre)

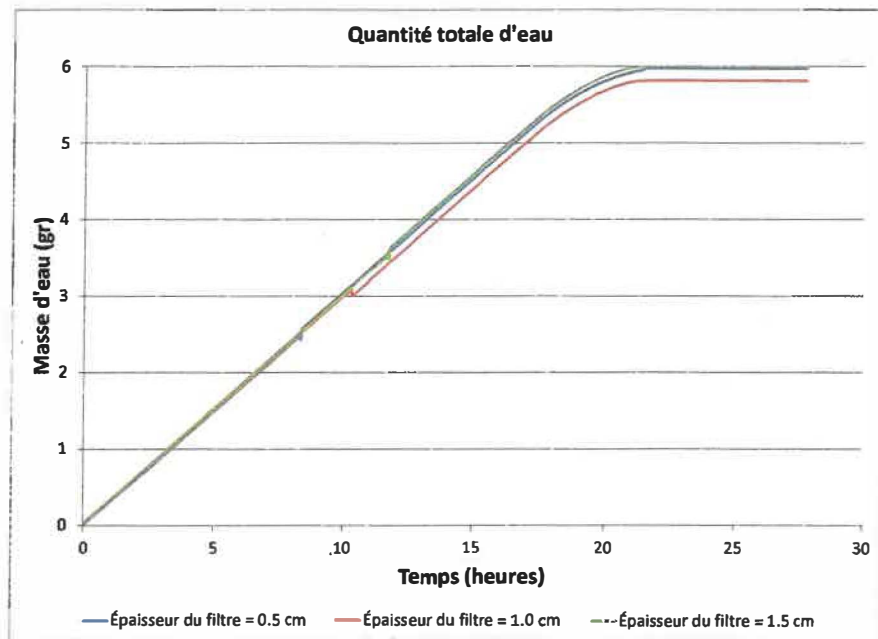


FIGURE 4.3 – Quantité totale d'eau en fonction du temps (pour différentes épaisseurs de filtre)

peu plus de temps pour se remplir. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le débit doit ralentir progressivement autour de 4 bar au lieu de s'arrêter brusquement (cf. *Loi de Darcy (modélisation)*). En effet, le remplissage est linéaire (donc, le débit est constant) au début mais la courbe fléchit autour de 20 heures (le temps que devrait prendre le réservoir pour se remplir) pour se stabiliser à près de 120 g d'hydrogène.

Pour la quantité totale d'eau, comme l'hydrogène entrant contient 5% de vapeur d'eau, la quantité totale d'eau (dans le réservoir et le filtre) devrait être de 5.9 g et suivre le même type de courbe.

Les courbes de la figure 4.3 montrent que près de 6 g d'eau se retrouve dans le réservoir ou le filtre. Donc, la bonne quantité d'eau est calculée. Par contre la quantité est légèrement moindre pour le filtre de 1 cm et les courbes font beaucoup de sauts.

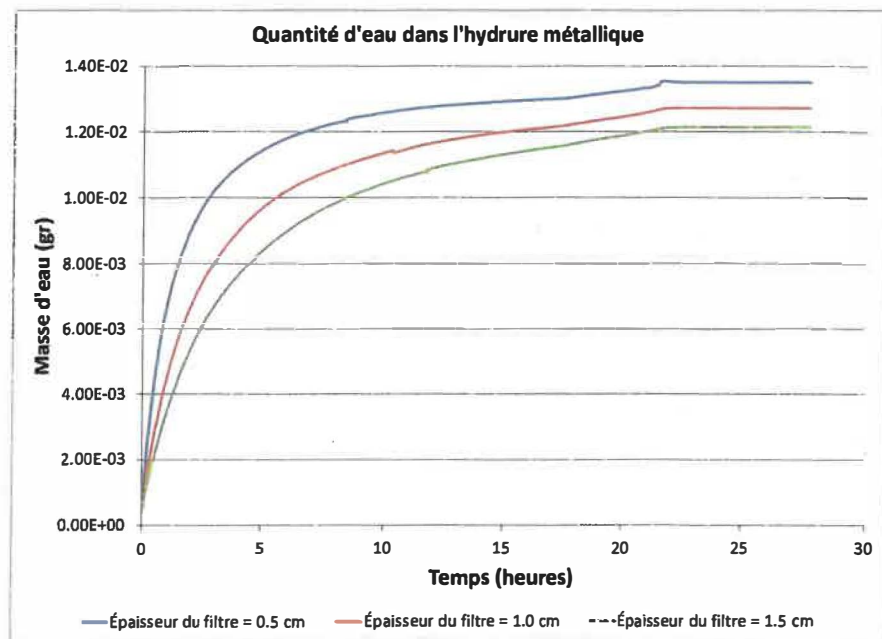


FIGURE 4.4 – Quantité d'eau dans l'hydrure en fonction du temps (pour différentes épaisseurs de filtre)

Ceci pourrait être dû au fait que l'équation pour les impuretés est non linéaire (la perméabilité dépend de la pression totale et de la pression partielle de l'eau).

Les courbes de la figure 4.4 montre que plus le filtre est épais moins il y a d'eau qui se retrouve dans l'hydrure métallique (ce qui est normal). La quantité d'eau est autour de 0.013 g, ce qui est peu. Donc un filtre mince retient assez bien l'eau. Mais il serait également bon de savoir ce qui se passe au niveau de la pression.

Selon la figure 4.5, il semble y avoir 4 phases. D'abord, la pression monte rapidement de 0.1 bar à 1.5 bar (la pression d'équilibre au début). Ensuite, la courbe est exponentielle. Il est fort probable qu'elle suive alors la pression à l'équilibre de l'hydrure (Du moins au début, quand l'hydrure n'est pas saturé). Une fois l'hydrure saturé, la pression devrait monter rapidement à 4 bar, mais la limite entre ces 2 phases

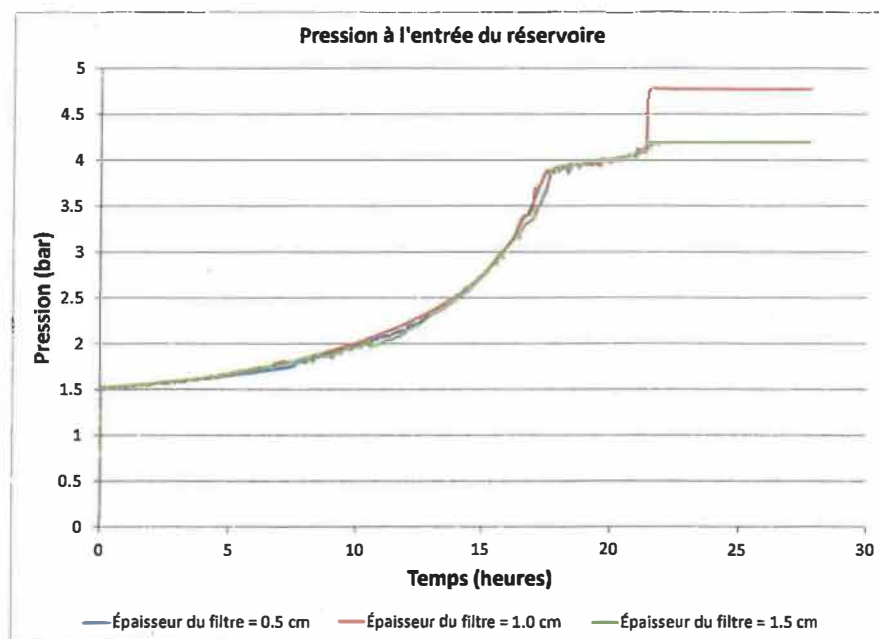


FIGURE 4.5 – Pression à l'entrée du réservoir

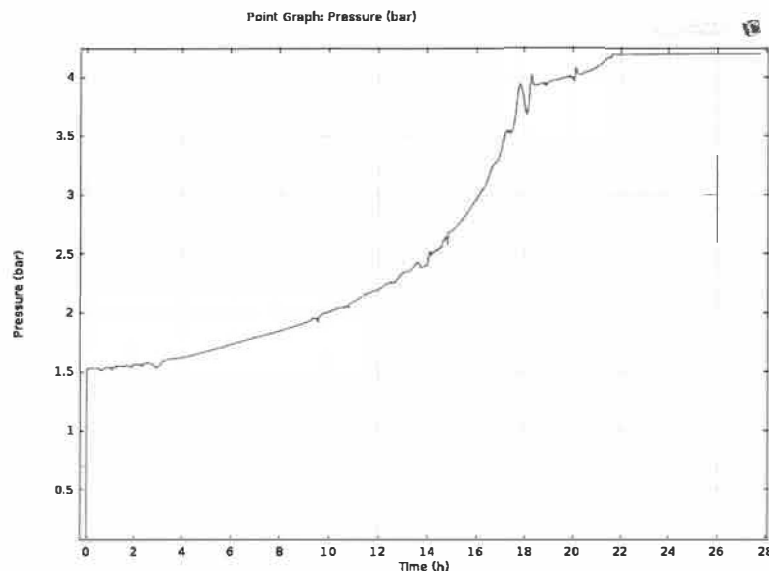


FIGURE 4.6 – Pression à l'entrée du réservoir pour un filtre de 1.01 cm

n'est pas visible sur le graphique. Ensuite, la courbe continue à monter mais plus lentement autour de 4 bar. Cette phase correspond à la période de transition quand la pression est autour de 4 bar et le remplissage ralentit progressivement. Le fait que la pression passe d'une phase où elle augmente très rapidement à une phase où elle devient presque constante pourrait expliquer la coupure sur le graphique. Dans la réalité, la courbe serait probablement plus arrondie. Ensuite, la pression se stabilise à un peu plus de 4 bar et le réservoir a alors fini de se remplir. Le réservoir avec le filtre de 1 cm se stabilise au dessus de 4.5 bar mais il s'agit probablement d'une anomalie numérique. Pour essayer de faire disparaître cette anomalie, nous avons fait aussi la simulation pour un filtre de 1.01 cm (juste un petit peu plus épais).

La courbe de la figure 4.6 ne comporte pas l'anomalie en question. Mis à part cette anomalie, les trois courbes se superposent donc l'épaisseur du filtre n'a pas (ou a très peu) d'influence sur la pression à l'entrée. Ceci est probablement dû au fait que l'hydrure a une perméabilité petite et que l'épaisseur du filtre est petite par rapport au réservoir donc, le filtre n'a pas une grande influence sur la pression. Mais que se passerait-il si nous avions un filtre beaucoup moins perméable (disons une perméabilité

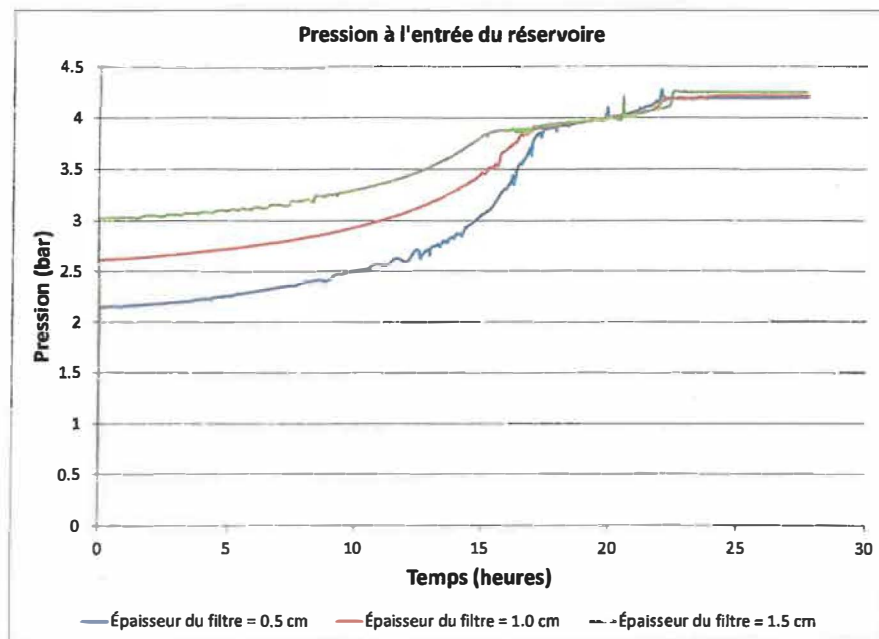


FIGURE 4.7 – Pression à l'entrée du réservoir pour un filtre d'une perméabilité de 10^{-15} m^2

de 10^{-15} m^2) ?

La figure 4.7 montre que pour une faible perméabilité, l'épaisseur du filtre a une influence sur la pression. Plus le filtre est épais, plus la pression à l'entrée sera élevée. Ce qui est normal, puisque la chute de pression sera plus élevée. Les courbes du graphique semblent avoir la même forme que celles du graphique de la figure 4.5 mais il y a tout de même deux différences notables. D'abord, lors du remplissage, la pression à l'entrée du filtre est plus élevée que la pression à l'équilibre. Ceci est une conséquence directe de la chute de pression dans le filtre qui n'est plus négligeable si la perméabilité est faible. Aussi, la période de transition à la fin du remplissage est plus longue, surtout pour le filtre de 1,5 cm. Ceci est toujours causé par la chute de pression qui fait en sorte que la pression à l'entrée du filtre atteigne les 4 bar plus rapidement.

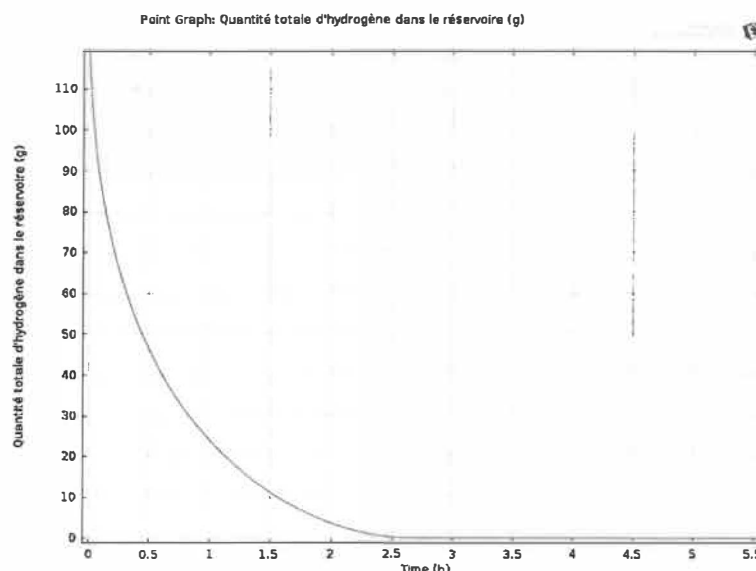


FIGURE 4.8 – Quantité totale d'hydrogène dans le réservoir lors de la désorption

4.2 Désorption du réservoir

La courbe de la figure 4.8 montre que le réservoir se vide en 3 heures soit 6 fois plus vite que le remplissage. Par contre, ceci ne veut rien dire puisque la vitesse de remplissage du réservoir (6 g/h) est arbitraire et la désorption ne se fera pas nécessairement à pression nulle. Ce qu'il faudrait plutôt noter est qu'il y a environ 120 g d'hydrogène au début (donc, la capacité du réservoir) et que le réservoir semble se vider de manière exponentielle avec un temps de demi-vie d'environ une demi-heure.

4.3 Désorption du filtre

4.3.1 Filtre de 0,5cm

La courbe de la figure 4.9 montre que le filtre met 50 secondes pour désorber et qu'il contient environ 14 g d'eau au début. Rappelons qu'après le remplissage du réservoir d'hydrogène, le filtre ne devrait contenir que 6 g d'eau. Donc, ceci est la désorption d'un filtre ayant accumulé plus du double en quantité d'eau. Si on désorbe le filtre d'eau après un seul remplissage, le filtre prendra donc encore moins de temps pour se vider. À noter également que le filtre se vide de manière pratiquement linéaire

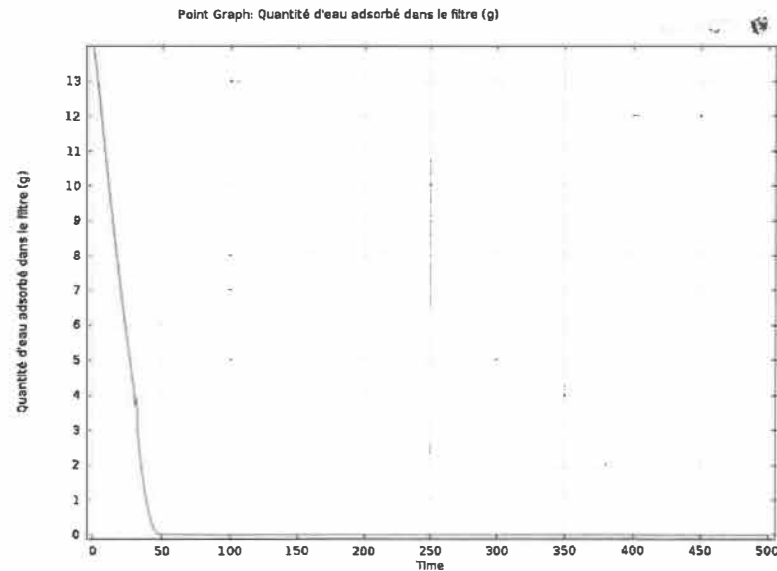


FIGURE 4.9 – Quantité totale d'eau dans le filtre (0,5 cm)

avec un taux de 0.28 g/s.

4.3.2 Filtre de 1cm

La courbe de la figure 4.10 montre que le filtre met 200 secondes pour se vider (donc, 4 fois plus de temps que le filtre de 0.5 cm) et qu'il contient 28 g d'eau au début (deux fois plus que le filtre de 0.5 cm). La désorption semble toujours linéaire avec un taux de 0.14 g/s soit la moitié de celui de filtre de 0.5 cm.

4.3.3 Filtre de 1,5cm

La courbe de la figure 4.11 montre que le filtre met environ 450 secondes pour se désorber (plus que le double du filtre de 1 cm) et qu'il contient un peu plus de 40 g d'eau au début (donc, près de trois fois plus que le filtre de 0.5 cm). À noter également que, bien que la désorption semble linéaire en grande partie, la zone non-linéaire est plus grande que pour les deux autres filtres. Le taux de désorption est cette fois de 0.09 g/s

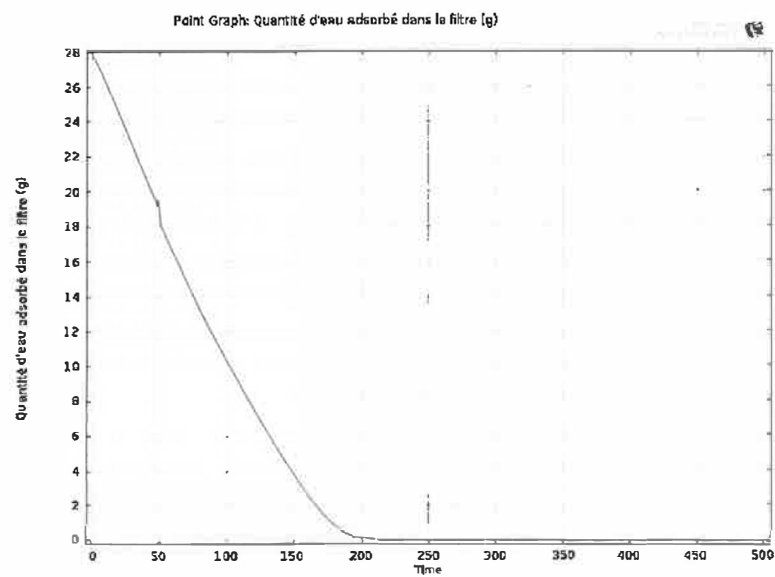


FIGURE 4.10 – Quantité totale d'eau dans le filtre (1 cm)

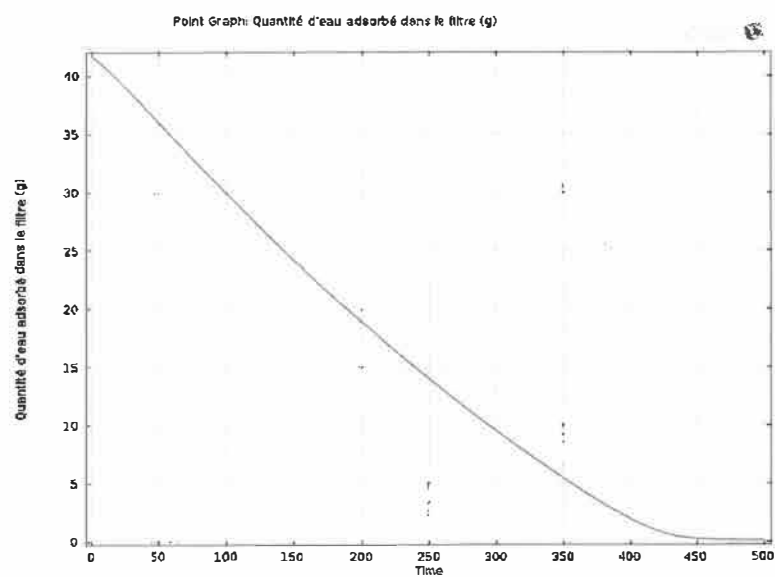


FIGURE 4.11 – Quantité totale d'eau dans le filtre (1,5 cm)

Chapitre 5

Conclusion

Dans ce travail, nous avons d'abord présenté la théorie et les équations régissant les transferts de masse et de chaleur dans le réservoir ainsi que l'adsorption. Ensuite, nous avons présenté la manière de modéliser les équations avec le logiciel Comsol Multiphysics. Dans le dernier chapitre, nous avons présenté et commenté les résultats pour les quantités d'hydrogène et d'eau dans le réservoir et le filtre. Nous avons observé qu'un filtre relativement mince arrive à filtrer de manière adéquate l'hydrogène contenant de la vapeur d'eau, que l'épaisseur d'un filtre ayant une perméabilité normale a peu d'influence sur la pression mais en a si la perméabilité est très basse, que la désorption du réservoir suit une fonction exponentielle et que la désorption du filtre suit une fonction linéaire. Par contre, dans la mesure où tous ces résultats ont été obtenus soit de manière théorique, soit par la simulation, ils devraient aussi être contre-vérifiés expérimentalement afin d'être certain qu'il s'agit de la réalité. Mais la simulation permet d'avoir une bonne idée du comportement quand il n'est pas possible de faire des prédictions théoriques et il s'agit d'un complément à l'étude théorique et à l'expérimentation. Par exemple, elle évite d'avoir à construire un grand nombre de prototypes de réservoir à hydrure coûteux, ce qui permet d'économiser temps et argent pour les expérimentations.

Bibliographie

- [1] C. C. Elam, C. E. G. Padr, G. Sandrock, A. Luzzi, P. Lindblad, and E. F. Hagen, "Realizing the hydrogen future : the International Energy Agency's efforts to advance hydrogen energy technologies," *International journal of hydrogen energy*, vol. 28, pp. 601–607, 2003.
- [2] K. Nath and D. Das, "Improvement of fermentative hydrogen production : various approaches," *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 65, pp. 520–529, 2004.
- [3] Y. Tao, Y. Chen, Y. Wu, Y. He, and Z. Zhou, "High hydrogen yield from a two-step process of dark- and photo-fermentation of sucrose," *International journal of hydrogen energy*, vol. 32, pp. 200–206, 2007.
- [4] L. T. Angenent, K. Karim, M. H. Al-Dahhan, B. A. Wrenn, and R. Domínguez-Espinosa, "Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater," *TRENDS in Biotechnology*, vol. 22, no. 9, 2004.
- [5] G. Batchelor, *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, first cambridge mathematical library ed., 2000.
- [6] L. Landau and E. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics Volume 6. Fluid Mechanics*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., third english ed., 1966.
- [7] I. Ryhming, *Dynamique des Fluides*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, deuxième ed., 2004.
- [8] I. Currie, *Fundamental Mechanics of Fluids*. McGraw-Hill Book Company, 1974.
- [9] F. W. Sears and G. L. Salinger, *Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley Publishing Company, third ed., 1975.

- [10] C. Pearson, *Handbook of Applied Mathematics*. Van Nostrand Reinhold Company, 1974.
- [11] J. O'Connell, *Thermodynamics, Fundamental for Application*. Cambridge University Press, first ed., 2005.
- [12] D. Orlander, *General Thermodynamics*. CRC Press, 2000.
- [13] A. Freni, F. Cipiti, and G. Cacciola, "Finite element-based simulation of a metal hydride-based hydrogen storage tank," *International journal of hydrogen energy*, vol. 34, no. 20, pp. 8574–8582, 2009.
- [14] K. Laidler, *The World of Physical Chemistry*. Oxford University Press, 1995.
- [15] K. Laidler, *Chemical Kinetics*. McGraw-Hill Book Company, second ed., 1965.
- [16] Y. Kitazato, K. Nakaso, and J. Fukai, "Effect of PCT curve on the predicted thermal response and overall reaction rate in metal hydride tank," 2007.
- [17] S. Furmaniak, P. A. Gauden, A. P. Terzyk, and G. Rychlicki, "Water adsorption on carbons - Critical review of the most popular analytical approaches," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 137, pp. 82–143, 2007.
- [18] M. P. Cal, M. J. Rood, and S. M. Larson, "Gas Phase Adsorption of Volatile Organic Compounds and Water Vapor on Activated Carbon Cloth," *Energy and Fuels*, vol. 11, pp. 311–315, 1997.