



Etude numérique d'un réacteur métal-hydrogène équipé d'un caloduc.

Insaf ZOMMIT, M. Houcine DHAOU, Faouzi ASKRI, Abdelmajid JEMNI, Sassi BEN

NASRALLAH

Laboratoire d'Etudes des Systèmes Thermiques et Energétiques, ENIM, Université de Monastir
Rue Ibn El Jazzar - Monastir - 5000,

Zommit_insaf@hotmail.fr, Abdelmajid.Jemni@enim.rnu.tn

Résumé : Le problème de stockage d'hydrogène reste toujours l'un des obstacles technologiques pour une large utilisation d'hydrogène en tant que vecteur d'énergie. Les méthodes conventionnelles de son stockage (compression et liquéfaction de gaz) sont encombrantes, coûteuse et soulèvent des questions de sécurité importantes. Plusieurs façons alternatives de stockage de l'hydrogène ont été étudiées dont la plus prometteuse celle des systèmes à hydrure métallique qui sont devenus un moyen sûr et efficace pour stocker et restituer l'hydrogène à fin de l'utiliser dans plusieurs applications stationnaires et mobile. Le processus de charge et de décharge de l'hydrogène dans des tels systèmes est accompagné d'un échange thermique important qui affecte la cinétique de la réaction d'hydruration. Plusieurs études numériques et expérimentales ont étudié la réduction du temps de charge et de décharge. Vue leurs performances thermiques, les caloducs ne cessent d'intéresser les chercheurs dans plusieurs domaines. On se propose dans cette communication d'étudier l'intégration d'un caloduc dans un réacteur métal-hydrogène afin d'y améliorer les transferts de chaleur et de masse. Nous avons pour cela intégré au système d'équations régissant les transferts de chaleur et de masse dans le réacteur, un modèle simple régissant les transferts dans un caloduc. Le code de calcul numérique établi est, dans un premier lieu, validé expérimentalement par rapport aux données trouvées dans la littérature. Ensuite il nous a permis d'étudier l'effet de l'intégration du caloduc sur les performances du réacteur en fonctions des différents paramètres de fonctionnement.

Mots clés : Stockage d'Hydrogène, Caloduc, transfert de chaleur et de masse.

1. Introduction :

Pour faire face au défi de réduire les émissions de gaz à effet de serre et favoriser l'utilisation de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie, de nombreuses équipes ont travaillé sur la modélisation des transferts de chaleur et de masse dans les hydrures métalliques lors des phénomènes de sorption de l'hydrogène par le métal. Les alliages de type AB₃ sont les plus souvent utilisés. En effet, ils absorbent et désorbent de l'hydrogène dans les conditions de température et de pression proche de l'ambiance. Les recherches menées portent sur l'amélioration de la capacité de stockage de l'hydrogène et sur le temps de charge et de décharge d'hydrogène par le métal.

Le problème bidimensionnel de stockage d'hydrogène a été étudié principalement par Jemni et Ben Nasrallah [1-2] qui considèrent le milieu poreux et le gaz comme une seule phase homogène. Ils ont également démontré que dans la plupart des cas, la convection à l'intérieur du réservoir ainsi que les variations de pression pouvaient être négligées. Par la suite plusieurs travaux ont cherché à améliorer les transferts de chaleur et de masse à fin de réduire le temps de stockage et de décharge d'hydrogène. Mellouli et Satya Sekhar [3-4] ont développé un modèle mathématique bidimensionnel décrivant l'influence de différentes configurations d'échangeurs de chaleur sur les transferts thermiques dans un réacteur contenant du LaNi₅. Dhaou et Andreasen ont étudié ce problème expérimentalement pour déterminer l'effet de l'ajout des ailettes dans le réacteur [5-6].

Pour améliorer les performances de stockage d'hydrogène, l'intégration d'un échangeur de chaleur dans le réservoir de stockage est un moyen efficace. En outre, l'utilisation de la chaleur sensible de l'eau de chauffage nécessite le chauffage et la circulation de l'eau d'où une consommation en énergie relativement importante. D'autre part, en cas de fuite du fluide chauffant dans le réacteur (à cause de l'usure de l'échangeur), les alliages métalliques peuvent être contaminés et perdent leur capacité de stockage de l'hydrogène.

Afin d'éviter les problèmes engendrés par l'utilisation d'un échangeur de chaleur et améliorer les échanges dans les réacteurs métal-hydrogène, il faudrait penser à exploiter d'autre technologie utilisant la chaleur latente d'un fluide. Les caloducs sont des candidats potentiels. En effet le caloduc est un excellent conducteur de chaleur. Il fonctionne en cycle fermé selon le principe évaporation-condensation avec retour de

liquide soit par capillarité soit par gravité. Son intérêt provient de la valeur élevée de la chaleur latente de changement de phase comparée à la chaleur sensible. Les caloducs ont été utilisés dans de nombreux domaines à cause de leur conductivité thermique élevée, tels que les microprocesseurs en informatique et les capteurs solaires [7-8].

Le but de ce travail est d'étudier l'intégration du caloduc dans le réacteur métal-hydrogène en vue d'y améliorer les transferts de chaleur et de masse et par conséquent son fonctionnement. Un modèle mathématique décrivant ces transferts a été développé. Ce modèle a été utilisé pour étudier le comportement d'un réacteur métal-hydrogène, avec et sans caloduc, sous différentes conditions de fonctionnement.

2. Modèle mathématique

Le réacteur étudié est composé de deux cylindres coaxiaux en acier inoxydable 316L. (Figure 1). Le cylindre central représente le caloduc. L'espace annulaire entre le caloduc et le cylindre extérieur est rempli d'une poudre de LaNi_5 . Au cours de l'absorption de l'hydrogène, la chaleur libérée (réaction exothermique) est extraite par le caloduc. Inversement, au cours de la désorption, ce caloduc fournit la chaleur nécessaire à la réaction de désorption de l'hydrogène (réaction endothermique). Deux thermocouples emplantés à mi-hauteur du réacteur (figure 1). Ils mesurent la température de la paroi du réacteur (T_p) et celle à l'intérieur de la poudre d'hydrure (T_i).

Pour mettre en équations les transferts de chaleur et de masse dans le réacteur métal-hydrogène, nous avons considéré les hypothèses suivantes :

- L'hydrogène est un gaz parfait
- Les paramètres thermo- physiques sont constants
- Les deux phases: solide et gazeuse, sont en équilibre thermique local dans le lit d'hydrure.
- Le transfert radiatif est négligeable dans le réacteur

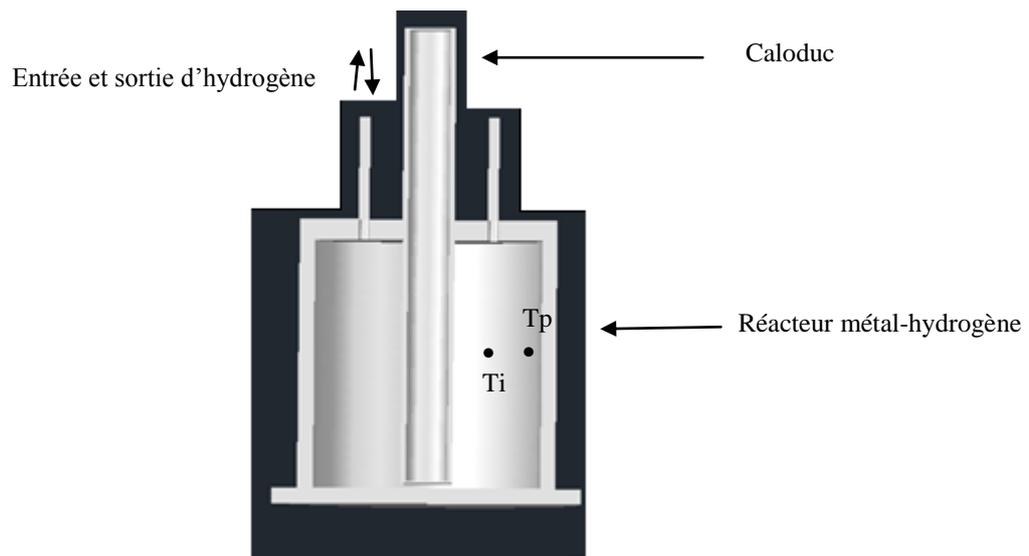


Figure1 : configuration du réacteur métal-hydrogène

2.1. Modèle du réacteur:

Compte tenu de ces hypothèses, les équations régissant les transferts de chaleur et de masse dans le réacteur, sont les suivantes:

Équation d'énergie :

$$(\rho c_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{eff} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \dot{m} \Delta H + \dot{m} T (C_{p_g} - C_{p_s}) \quad (1)$$

Avec :

$$(\rho c_p)_{eff} = \varepsilon \rho_g C_p + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{p_s} \quad (2)$$

$$(3)$$

$$\lambda_{eff} = \varepsilon \lambda_g + (1 - \varepsilon) \lambda_s$$

ρ_{eff} , $C_{p,eff}$, λ_{eff} et ε sont, respectivement, la densité effective, la chaleur spécifique effective, la conductivité thermique effective et la porosité de la poudre métallique.

Équation de conservation de masse

Pour l'hydrogène:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} = -\dot{m} \quad (4)$$

Pour l'hydrure :

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \dot{m} \quad (5)$$

Avec \dot{m} : est la masse absorbée d'hydrogène par unité de temps et de volume.

Cinétique de réaction et pression d'équilibre

La pression d'équilibre dépend du métal, de la température et de la concentration d'hydrogène. Pour le LaNi₅ la pression d'équilibre est donnée par:

$$P_e = f\left(\frac{H}{M}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (6)$$

Avec $f\left(\frac{H}{M}\right)$ est une fonction polynômiale déterminée expérimentalement d'ordre 9 :

La cinétique de la réaction pour le LaNi₅ est donnée par:

En cas de l'absorption :

$$\dot{m} = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{P_s}{P_e}\right) \frac{\rho_s}{M_s} \left\{ \left(\frac{H}{M}\right)_{ss} - \frac{H}{M} \right\} \quad (7)$$

Pour la désorption :

$$\dot{m} = C_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \frac{P - P_e}{P_e} \frac{\rho_s}{M_s} \left(\frac{H}{M}\right) \quad (8)$$

Avec $\left(\frac{H}{M}\right)$ est la concentration d'hydrogène dans le métal.

2.2. Modèle du caloduc:

Différents types de caloducs ont été modélisés pour étudier les phénomènes de transfert de la zone d'évaporation vers celle de condensation. En supposant que le temps de mise en régime du caloduc est les bref ; le modèle, obtenu par analogie électrique, est souvent considéré pour remonter à la résistance totale du caloduc. La figure 2 montre les différentes résistances schématisant les transferts dans un caloduc. Nous avons utilisé ce modèle pour calculer le coefficient de transfert de chaleur entre l'hydrure métallique et le milieu extérieur via le caloduc. Pour cela, nous avons pris en considération que les résistances traversables (Ria, Rwa, Rpa) sont négligeables par rapport celles radiales. Ces dernières sont données par :

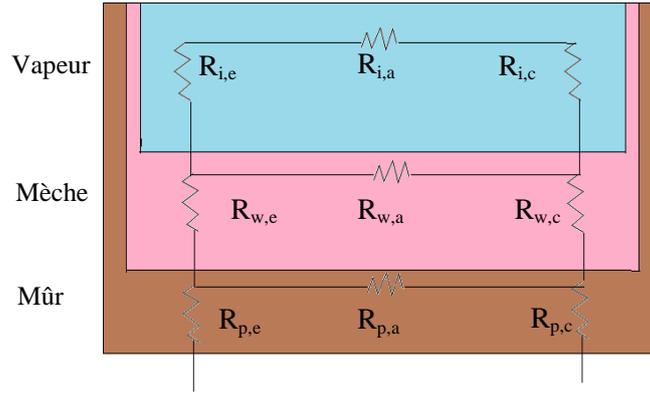


Figure2 : résistance thermique du caloduc

La résistance thermique à travers la paroi :

$$R_{p,e} = \left(\frac{\ln\left(\frac{d}{d_i}\right)}{2\pi l_e \lambda_p} \right) \quad (9)$$

Resistance thermique radiale à travers la mèche :

$$R_{w,e} = \left(\frac{\ln\left(\frac{d_{o,w}}{d_{i,w}}\right)}{2\pi l_e \lambda_{eff}} \right) \quad (10)$$

Resistance thermique entre la mèche et la zone de vapeur :

$$R_{i,e} = \frac{R_v T_{sat}^2}{h_{fg}^2 P_{sat} \left(\frac{d_i}{2}\right) l_e} \sqrt{\frac{R_v T_{sat}}{2\pi}} \quad (11)$$

Avec λ_{eff} est la conductivité thermique effective de la mèche. Elle est donnée par :

$$\lambda_{eff} = \frac{\lambda_l [(\lambda_l + \lambda_{ws}) - (1 - \gamma)(\lambda_l - \lambda_{ws})]}{(\lambda_l + \lambda_{ws}) + (1 - \gamma)(\lambda_l - \lambda_{ws})} \quad (12)$$

Connaissant ces résistances, on peut alors calculer la résistance thermique totale du caloduc R_{tot} , la densité de flux de chaleur évacuée du réacteur est alors donnée par :

$$Q = \frac{\Delta T}{R_{tot}} \quad (13)$$

Elle est également donnée par :

$$Q = h \times A \times \Delta T \quad (14)$$

Avec h est le coefficient de transfert de chaleur entre l'hydrure et l'ambiante extérieure à travers le caloduc. h est donné par :

$$h = \frac{1}{R_{tot} A} \quad (15)$$

Le système d'équations obtenu est ensuite résolu numériquement par la méthode de volume fini. Un maillage uniforme a été utilisé. Un code de calcul en Fortran a été développé simulant le fonctionnement du réacteur métal-hydrogène.

3. Résultats et discussion :

Nous avons utilisé le code développé pour étudier le stockage de l'hydrogène dans un réacteur de l'hydrure de LaNi5 avec et sans caloduc. Le modèle numérique développé a été tout d'abord validé en comparant les résultats numériques obtenus par rapport à ceux expérimentaux de Chung et al. [9]. La figure 3 montre que le modèle numérique peut prédire de façon assez satisfaisante les résultats expérimentaux.

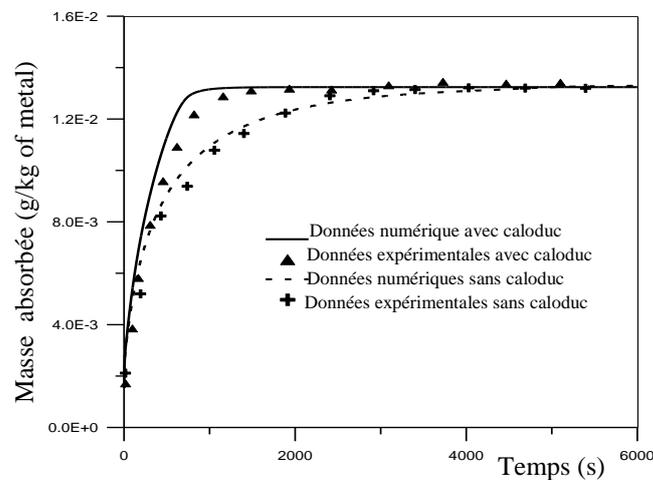


Figure 3 : validation du modèle numérique

Elle montre également que la cinétique de la réaction est nettement améliorée par l'intégration du caloduc dans un réacteur métal-hydrogène.

Une fois validé, le code développé a été utilisé pour étudier le comportement thermique du réacteur métal-hydrogène. Muni ou non d'un caloduc durant le processus d'absorption.

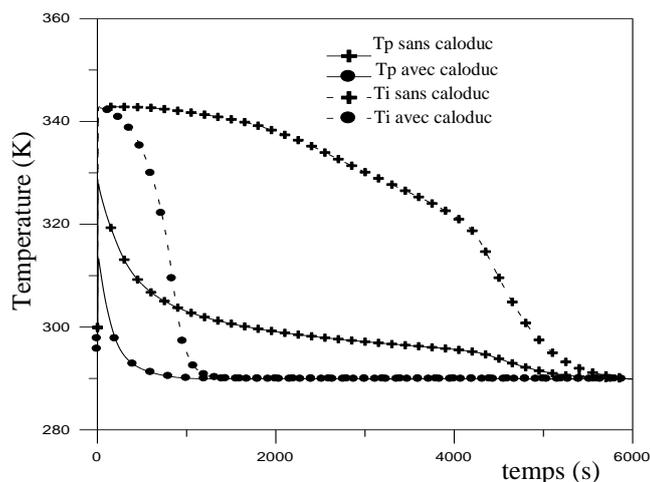


Figure 4 : L'évolution temporelle de température (avec et sans caloduc)

La figure 4 montre les profils de la température à l'intérieur du réacteur (Ti) et celle de la paroi (Tp) : avec et sans caloduc. Elle présente une élévation de la température au début, qui est dû au fait que la réaction d'absorption de l'hydrogène par le métal est exothermique. En fonction de temps, le métal tend vers la saturation

et la vitesse de la réaction diminue. Ce qui explique la chute de la température pour tendre vers l'équilibre. On note également que l'intégration d'un caloduc dans un réacteur favorise l'extraction de la chaleur produite dans le réacteur vers l'extérieur et par conséquent améliorer la cinétique de la réaction et réduire le temps nécessaire pour saturer le métal en hydrogène.

3.1. Effet du choix du fluide caloporteur

La figure 5 montre l'effet de fluide de fonctionnement du caloduc. Nous avons testé deux fluides (l'eau et de l'éthanol). On observe que le caloduc rempli d'eau évacue mieux la chaleur produite dans le réacteur (figure 5b). Ce qui explique l'amélioration de la cinétique d'absorption de l'hydrogène par le métal. Ceci est expliqué par le fait que l'eau présente une chaleur latente de vaporisation plus importante que celle de l'éthanol.

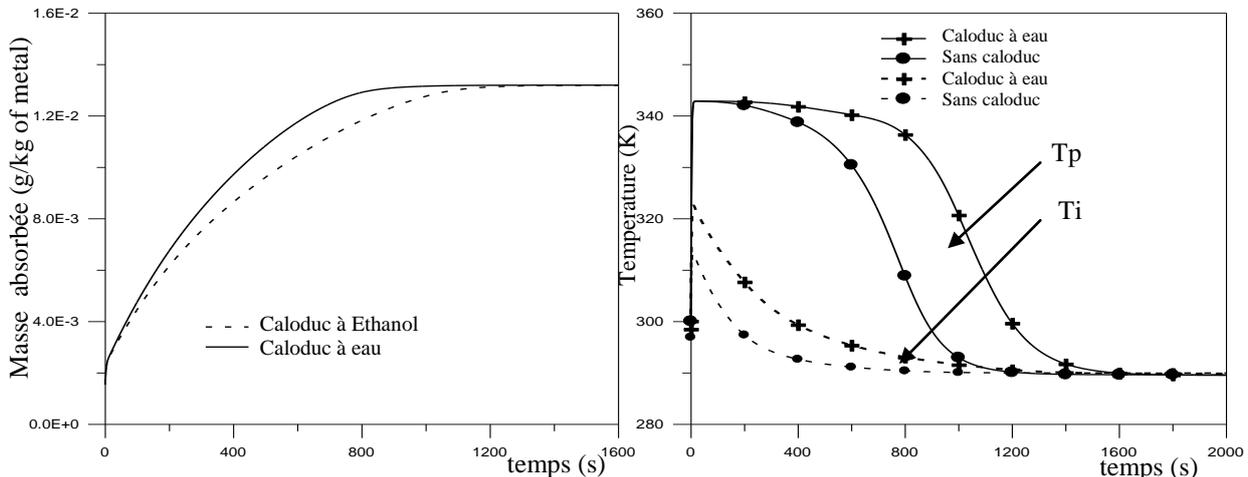


Figure 5: (a) Evolution temporelle de masse absorbée (b) Evolution temporelle de la température pour les deux types du fluide caloporteur (éthanol et eau)

4. Conclusion :

Dans cette étude, un modèle théorique a été développé pour étudier l'effet de l'intégration d'un caloduc dans un réacteur à hydrure métallique. Un code de calcul a été réalisé en Fortran. Ce code est validé par comparant les résultats numériques obtenus par rapport à ceux expérimentaux issus de la littérature. Il a servi ensuite pour étudier le comportement d'un réacteur métal-hydrogène, lors de l'absorption de l'hydrogène, en présence ou non d'un caloduc. Les résultats ont montré que l'intégration d'un caloduc dans un réacteur métal-hydrogène améliore ses performances. Le choix du fluide de fonctionnement du caloduc améliore les échanges de chaleur entre l'hydrure métallique et l'ambiance extérieure.

Nomenclature

A : surface (m^2)
Ca : Constante d'absorption s^{-1}
C_p : capacité thermique spécifique, $J kg^{-1}K^{-1}$
d : diamètre m
E_a : Energie d'activation $J mol^{-1}$
h : coefficient de transfert de chaleur $Wm^{-2}K^{-1}$
 $\left(\frac{H}{M}\right)$: Concentration d'hydrogène dans le métal
H_{fg} : chaleur latente
ΔH : enthalpie molaire de la réaction $Jmol^{-1}$,
ṁ : masse d'hydrogène absorbée (desorbed) $Kgm^{-3}s^{-1}$
P : pression d'hydrogène Pa
R_{i,j} : Résistance thermique KW^{-1}
R_{tot} : Résistance thermique totale KW^{-1}
ΔS : Entropie molaire de réaction $J mol^{-1}K^{-1}$
T : température, K
t : temps, s^{-1}

Greek symbols

ρ : Densité kgm^{-3}
ε : porosité
μ : viscosité, $Pa. s$

Subscripts

a : absorbé
c : condenseur
e : évaporateur
eff : valeur effective
i : intérieur
g : gaz (hydrogène)
l : liquide
o : extérieur
p : mûr
s : solide ($LaNi_5$)
sat : saturation
v : vapeur
w : mèche

Références

- [1] A. Jemni, S. Ben Nasrallah, J. Lamloumi, "Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor". *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.24, pp.631-644, 1999.
- [2] S. Ben Nasrallah, A. Jemni, "Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor". *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.22, pp.67-76, 1997.
- [3] S. Mellouli, H. Dhaou, F. Askri, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, "Hydrogen storage in metal hydride tank equipped with metal foam heat exchanger". *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.34, pp.9393-9401, 2009.
- [4] B. Satya Sekhar, M. Lototskyy, A. Kolesnikov, M.L. Moropeng, B.P. Tarasov, B.G. Pollet. Performance analysis of cylindrical metal hydride beds with various heat exchange options *Journal of Alloys and Compounds*. *Journal of Alloys and Compounds* ; Available online 29 January 2015
- [5] Experimental study of a metal hydride vessel based on a finned spiral heat exchanger H. Dhaou', A. Souahlia, S. Mellouli, F. Askri, A. Jemni, S. Ben Nasrallah *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 35, Issue 4, February 2010, Pages 1674–1680
- [6] G. Andreasen, M. Melnichuk, S. Ramos, H.L. Corso, A. Visintin, W.E. Triaca, H.A. Peretti. Hydrogen desorption from a hydride container under different heat exchange conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 38, pp 13352–13359 ; 2013
- [7] heat pipes in modern heat exchangers; Leonard L, Vasiliev; *Applied thermal engineering* volume 25, issue 1; January 2005; page 1:19
- [8] integrated development and modeling of heat pipe solar collector; Katharina Morawietz, Michael Hermann; *Energie procedia*; volume 48, 2014, pages 157:162
- [9] Experimental study on the hydrogen charge and discharge rates of metal hydride tanks using heat pipes to enhance heat transfer C.A. Chung, Su-Wen Yang, Chien-Yuh Yang, Che-Weu Hsu, Pai-Yuh Chiu ; *Applied Energy* ; 103 (2013) 581–587