

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des sciences de l'ingénieur**

**Département de mécanique**

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Energétique

**MODELISATION D'UN SYSTEME HYBRIDE  
PILE A COMBUSTIBLE /TURBINE A GAZ  
POUR LA PRODUCTION D'ELECTRICITE**

PAR

**Rabah TOUAIBI**

Devant le jury composé de :

Y. Benkedda	Maître de conférence, U.de BLIDA	Président
A. Khellaf	Directeur de recherche C.D.E.R., ALGER	Examineur
B. Boumeddane	Maître de conférence, U. de BLIDA	Examineur
N. Ait Messaoudene	Professeur, U.de BLIDA	Rapporteur

BLIDA, Mars 2005

## RESUME

Durant les dernières années, deux nouveaux axes du développement de l'énergie ont pris une grande importance dans le domaine de la production d'énergie électrique. Il s'agit des micro turbines avancées et des piles à combustible SOFC (solid oxide fuel cell).

Le présent travail est dédié à l'étude du potentiel thermodynamique de l'intégration d'une pile à combustible SOFC avec une turbine à gaz. Une telle installation hybride est destinée à la production d'énergie électrique (faible, moyenne, grande puissance ) avec la possibilité de cogénération de la chaleur. Pour améliorer le rendement du système (SOFC – GT) Un modèle mathématique à été élaboré, et nous avons étudié le système en ciblant les paramètres les plus influents sur le rendement.

L'un des résultats recherché est de déterminer les besoins en combustible de la pile SOFC en fonction de l'énergie produite. Les pertes électriques au niveau des cellules de la pile à combustible sont aussi considérées. La variation de la fraction du débit de combustible vers la pile à combustible est étudiée.

Les résultats montrent que le rendement du système hybride est nettement meilleur que celui d'une turbine à gaz seul. Toutefois et en raison des pertes électriques, le rendement atteint une valeur limite à partir d'une fraction du débit de combustible.

### **Mots Clefs :**

Pile à combustible, cogénération, turbine à gaz, hydrogène, système hybride.

## ABSTRACT

During the last years, two new axes of development of energy took a great importance in the field of the production of electrical energy. They are micro the advanced turbines and the fuel cells SOFC (solid oxide fuel cell).

This work is dedicated to the study of the thermodynamic potential of the integration of a fuel cell SOFC with a gas turbine. Such a hybrid installation is intended for the production of electrical energy (low, average, great power) with the possibility of cogeneration of heat. To improve the output of system (SOFC – TG) a mathematical model at worked out summer, and we studied the system by targeting the most influential parameters on the output.

One of resulted required is to determine the requirements out of fuel for pile SOFC according to produced energy. The electric losses on the level of the cells of the fuel cell are also considered. The variation of the fraction of the fuel flow towards the fuel cell is studied.

The results show that the output of the hybrid system is definitely better than that of a gas turbine alone. However and because of the electric losses, the output reaches a limiting value starting from a fraction of the fuel flow.

### **Key Words:**

Fuel cell, cogeneration, gas turbine, hydrogen, hybrid system.

## ملخص

في السنين الأخيرة يوجد محورين جديدين من اجل تطوير الطاقة ذات أهمية بالغة بالنسبة للمواضيع الأخرى في مجال توليد الطاقة الكهربائية، متمثلين في العنفات المتطورة و البطاريات ذات الوقود.

هذا البحث يدرس الجهد الترموديناميكي في إدماج بطارية ذات الوقود مع عنفة غازية، من اجل الحصول على محطات توليد الطاقة الكهربائية (ضعيفة، متوسطة، كبيرة القدرة). مع إمكانية إصدار حرارة. ولتحسين مردود النظام (بطارية ذات الوقود مع عنفة غازية) تم إنجاز نموذج رياضي مع أخذنا بعين الاعتبار المتغيرات التي لها تأثير كبير على المردود.

من بين النتائج التي نبحت عنها الحصول على الإحتياج في الوقود بدلالة الطاقة المنتجة، مع أخذنا بعين الاعتبار الضياع الكهربائي على مستوى البطاريات وقيمة الإنحراف في كمية الوقود الكاملة الموجهة إلى البطارية ذات الوقود مدروسة.

النتائج بينت بأن مردود النظام (بطارية – عنفة غازية) أحسن بكثير مقارنة بالعنفة الغازية لوحدها. و بسبب الضياع الكهربائي المردود وصل إلى قيمة حدية من خلال إستطاعة معينة.

## DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents pour leur encouragement durant mon cycle d'étude.

Mes frères Youcef, Belgacem, Younes.

Mes sœurs Fatima, Naima, Dalila, Kheira, Hanane.

Et tous mes amis. Mohamdi.F, Fodil.A, Abbas. M, Mami.Z, Benzakhroufa. K.

Lademi.A, Gouassmi.A.

## REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail je tiens à remercier mon dieu qui m'a donné la force à achever cette étude.

Je tiens à remercier vivement mon promoteur Monsieur N. Ait Messaoudene pour son assistance et son suivi tout au long de cette étude et leurs orientations durant la réalisation de ce modeste travail.

Je remercie Mr. Y. Benkhedda qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance, ainsi que Mr. Boumeddane, Mr A. Khellaf d'avoir pris de leurs précieux temps afin d'examiner ce travail et participer au jury.

Je remercie aussi mes professeurs qui ont contribué à ma formation durant l'année théorique.

Je remercie enfin tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'achèvement de ce mémoire.

## TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIERES	6
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	8
INTRODUCTION	10
1. GENERALITES SUR LES PILES A COMBUSTIBLE	14
1.1. Description de la pile à combustible	14
1.2. Les différents types de pile à combustible	19
1.3. Gestion du combustible	25
1.4. Gestion du Comburant	29
2. GENERALITES SUR LA PILE A OXYDE SOLIDE (SOFC)	30
2.1. Introduction	30
2.2. Caractéristiques générales de la pile SOFC	31
2.3. Le principe de fonctionnement	31
2.4. Les composants de la cellule SOFC	32
2.5. La température de fonctionnement	34
2.6. Les technologies développées	34
2.7. Les avantages et les inconvénients de la pile SOFC	37
2.8. Les applications stationnaires	39
3. MODELISATION MATHEMATIQUE DE LA PILE (SOFC)	40
3.1. Schéma de base de la pile SOFC	40
3.2. Bilans massiques et énergétiques	43
3.3. Hypothèses sur la pile SOFC	50
3.4. Tension et efficacité de la cellule	51
3.5. Les pertes électriques	52
3.6. La puissance de la pile SOFC	54
4. MODELISATION DU SYSTEME TG – PILE SOFC	55
4.1. Introduction	55
4.2. Système pile –turbine à gaz adopte	55
4.3. Puissances et rendement global	58

5.	RESULTATS ET INTERPRETATIONS	61
5.1.	Introduction	61
5.2.	Calculs de la pile à combustible SOFC	61
5.3.	Calculs du système hybride (SOFC- Turbine à gaz)	64
	CONCLUSION	78
	APPENDICES	80
	A. Liste des symboles et des abréviations	80
	B. organigramme	81
	REFERENCES	83



## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Schéma de principe d'une pile à combustible	1
		5
Figure 1.2	La pile PEMFC et ses composants	2
		2
Figure 1.3	La pile PAFC et ses composants	2
		3
Figure 2.1	Schéma de principe d'une cellule SOFC	3
		2
Figure 2.2	La technologie cylindrique de SOFC (air au centre, combustible à l'extérieur)	3
		5
Figure 2.3	Groupe des cellules cylindriques de SOFC (connexion en parallèle)	3
		6
Figure 2.4	Les technologies plane et monolithique de SOFC	3
		7
Figure 3.1	Schéma de fonctionnement de la pile SOFC	4
		1
Figure 3.2	Représentation du groupe SOFC	4
		2
Figure 4.1	Schéma de fonctionnement du système hybride (Pile SOFC/Turbine à gaz)	5
		7
Figure 5.1	Variation du potentiel en fonction de la densité de courant au niveau de la cellule SOFC	7
		0
Figure 5.2	Variation des pertes électriques en fonction de la température de la cellule SOFC	7
		0
Figure 5.3	Variation de la puissance électrique en fonction du débit de combustible (pour une seule cellule SOFC).	7
		1

Figure 5.4	Variation de la puissance électrique en fonction de la fraction du combustible F. (Pour une seule cellule SOFC)	7 1
Figure 5.5	Variation de la puissance électrique en fonction du débit de combustible (pour deux cellules SOFC)	7 2
Figure 5.6	Variation de la puissance électrique en fonction de la fraction du combustible F. (Pour deux cellules SOFC)	7 2
Figure 5.7	Variation de la puissance électrique en fonction du débit de combustible (Pour 10 cellules SOFC)	7 3
Figure 5.8	Variation de la puissance électrique en fonction de la fraction du combustible F. (Pour 10 cellules SOFC)	7 3
Figure 5.9	Variation de la puissance électrique en fonction du débit de combustible (Pour 20 cellules SOFC)	7 4
Figure 5.10	Variation de la puissance électrique en fonction de la fraction du combustible F. (pour 20 cellules SOFC)	7 4
Figure 5.11	Variation de la puissance électrique en fonction du débit de combustible (Pour 50 cellules SOFC)	7 5
Figure 5.12	Variation de la puissance électrique en fonction de la fraction du combustible F (Pour 50 cellules SOFC)	7 5
Figure 5.13	Variation de la puissance électrique en fonction du débit de combustible (Pour 100 cellules SOFC)	7 6
Figure 5.14	Variation de la puissance électrique en fonction de la fraction du combustible F (pour 100 cellules)	7 7
Figure 5.15	Variation du rendement du système hybride en fonction de la fraction du combustible (pour une seule cellule)	7 8
Figure 5.16	Variation du rendement du système hybride en fonction de la fraction du combustible (pour deux cellules)	7 8

Tableau 1.1	caractéristiques des piles à combustible suivant leur type	2
		0
Tableau 5.1	Variation des performances de la SOFC en fonction de la densité de courant	6
		4
Tableau 5.2	Dimensionnement pour les systèmes SOFC et SOFC- $\mu$ GT	6
		7

## INTRODUCTION

Les produits pétroliers constituent à ce jour les sources énergétiques les plus utilisées dans le monde, fournissant près de 80 % de l'énergie, et comptent parmi les moins coûteuses.

Cependant ces sources énergétiques ne sont pas intarissables: les besoins énergétiques mondiaux continuent à croître rapidement, en particulier dans les pays en voie de développement, alors que les réserves s'épuisent progressivement (les statistiques les plus pessimistes prévoient une pénurie certaine vers 2040). L'utilisation des combustibles fossiles donne lieu en outre deux inconvénients majeurs, l'émission de nombreux polluants et de gaz à effet de serre.

La pile à combustible se présente comme une source d'énergie électrique alternative. Elle met en jeu une réaction électrochimique entre un combustible comme l'hydrogène ou le méthanol et un comburant qui est généralement de l'oxygène pris dans l'air.

Dans une pile à combustible, la structure (électrode, électrolyte, et sites réactifs) ne réagit pas, et reste invariante avec le temps, il reste donc à fournir en permanence des réactifs, combustible et comburant, et à évacuer les produits de la réaction, eau, chaleur et électricité.

L'objectif de ce projet est de présenter les perspectives que l'on peut attendre de la technologie pile à combustible pour les applications stationnaires de production d'électricité.

Les piles à combustible connaissent depuis quelques années un regain d'intérêt de la part des laboratoires de recherche et d'un nombre croissant d'industriels. Leurs qualités intrinsèques semblent pouvoir apporter un certain nombre de réponses aux deux problématiques énergétiques essentielles que sont les émissions de gaz à effet de serre et l'épuisement inéluctable des ressources énergétiques.

Deux technologies parmi les cinq existantes sont retenues et étudiées pour leurs potentialités techniques et économiques : les piles à membrane échangeuse de protons fonctionnant à basse température (PEMFC) et les piles à oxyde solide fonctionnant à haute température (SOFC).

Parmi les travaux scientifiques portant sur les piles à combustibles, nous citons le travail de S.Campanari [1], [3] a présenté un nouveau système pour la production d'énergie électrique, c'est le couplage entre la pile à combustible et la turbine à gaz système, il a étudié aussi le potentiel thermodynamique de cette nouvelle technologie, afin d'obtenir de petites usines de capacité efficace qui développe l'énergie électrique. En même temps, il a traité l'application de quelques techniques pour éviter le problème de la pollution. Leur objectif est de trouver une meilleur configuration pour minimiser le CO<sub>2</sub>.

S.Campanari [3] a présenté une analyse thermodynamique de la pile a combustible SOFC de type tubulaire, et l'influence de quelques paramètres microscopiques de la cellule (épaisseur, porosité,... ) et l'influence du facteur d'utilisation sur les performances de la pile a combustible.

F.Zanon [6], qui a comparé les résultats théoriques et expérimentaux du point de vue l'influence de la densité de courant sur la tension délivrée par la pile à combustible.

A.F. Massardo. E.Lubelli [13] ont présenté les performances d'une technique utilisée pour la production d'énergie électrique, c'est le reformage interne au niveau de la pile à combustible. Les performances caractérisant le système ont expérimentaux déterminés.

Le présent travail est dédié à l'étude du potentiel thermodynamique de l'intégration d'une pile à combustible SOFC avec une turbine à gaz. Une telle installation hybride est destinée à la production d'énergie électrique (faible, moyenne, grande puissance ) avec la possibilité de cogénération de la chaleur. Pour améliorer le rendement du système (SOFC – GT) Un modèle mathématique à été élaboré, et nous avons étudié le système en ciblant les paramètres les plus influents sur le rendement. L'un des résultats recherché est de déterminer les besoins en combustible de la pile SOFC en fonction de l'énergie produite. Les pertes électriques au niveau des cellules de la pile à combustible sont aussi

considérées. La variation du taux de déviation de débit totale de combustible vers la pile à combustible est étudiée.

Les résultats montrent que le rendement du système hybride est nettement meilleur que celui d'une turbine à gaz seul. Toutefois et en raison des pertes électriques, le rendement atteint une valeur limite à partir d'une certaine puissance de la pile à combustible.

Le présent travail se divise en cinq chapitres. D'abord nous avons donné des généralités sur les piles à combustible, en particulier leurs descriptions et leurs composants et leurs types.

Dans les chapitres 02, 03, 04, nous avons présenté la pile à oxyde solide SOFC et leur principe de fonctionnement. Pour étudier le comportement de la pile SOFC nous avons établi un modèle mathématique général, et on a élaboré un programme de calcul en langage Fortran à fin de calculer les performances de la pile et nous avons présenté aussi le système pile à combustible SOFC/Turbine à gaz.

Concernant les résultats, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur l'efficacité de la production de l'énergie électrique, et la détermination des caractéristiques énergétiques et électriques du système SOFC/Turbine à gaz. Les résultats obtenus sont exposés et commentés dans le chapitre 05.

Historique : Dans les années 30 en Suisse, *Emil Baur* et *H. Preis* ont expérimenté des piles à combustible à haute température équipées d'un électrolyte à oxyde solide, en utilisant des matériaux tels que le Zirconium, l'Yttrium, le Cérium, le Lanthane et le Tungstène. Ils se trouvèrent face à des problèmes de conductivité électrique et de réactions chimiques secondaires incontrôlées. Puis dans les années 40, *O. K. Davtyan* en Russie a exploré la même voie, en ajoutant divers additifs, sans plus de succès.

Dans les années 50, divers centres de recherche aux Pays-Bas et aux Etats-Unis ont amélioré les connaissances sur la technologie des électrolytes solides. Dans les années 60, des chercheurs de Westinghouse ont réussi à faire fonctionner une cellule utilisant un oxyde de zirconium et un oxyde de calcium (1962).

C'est finalement au début des années 80 que les développements ont véritablement débuté (1983 chez Argonne National Laboratory, 1985 chez ECN, Pays-Bas et 1989 chez Ceramatec, USA, par exemple).

# CHAPITRE 1

## GENERALITES SUR LES PILES A COMBUSTIBLE

### 1.1. Description de la pile a combustible

Une pile à combustible permet de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique. A la différence des moyens traditionnels de production de l'énergie, son rendement ne dépend pas du cycle de Carnot. Par ailleurs, le combustible est fourni en continu à la différence des piles traditionnelles (pile au Zinc). On peut ainsi obtenir du courant de façon continue.

L'un des intérêts de la pile à combustible est que les températures sont d'un plus faible niveau que dans les turbines ou les moteurs à combustion. Ceci permet entre autres d'éviter la formation de NOx. Cependant à ce niveau de température, la plupart des carburants carbonés traditionnels sont trop peu réactifs et seul l'hydrogène convient. Le méthanol peut aussi être utilisé dans les piles directes à méthanol, mais leurs performances restent pour le moment inférieures à celles des piles à hydrogène.

Pour utiliser des combustibles de type méthane ou autres alcools, il faut des températures de fonctionnement bien plus élevées: 800 à 1000°C. La réalisation de piles fonctionnant à de telles températures est problématique et on préfère donc utiliser de l'hydrogène [4].

Une cellule élémentaire est constituée de 3 éléments (Figure 1.1), deux électrodes et un électrolyte. Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte. A l'anode, on amène le combustible (le plus souvent de l'hydrogène, parfois du méthanol). La cathode est alimentée en oxygène (ou plus simplement en air, enrichi ou non en oxygène).



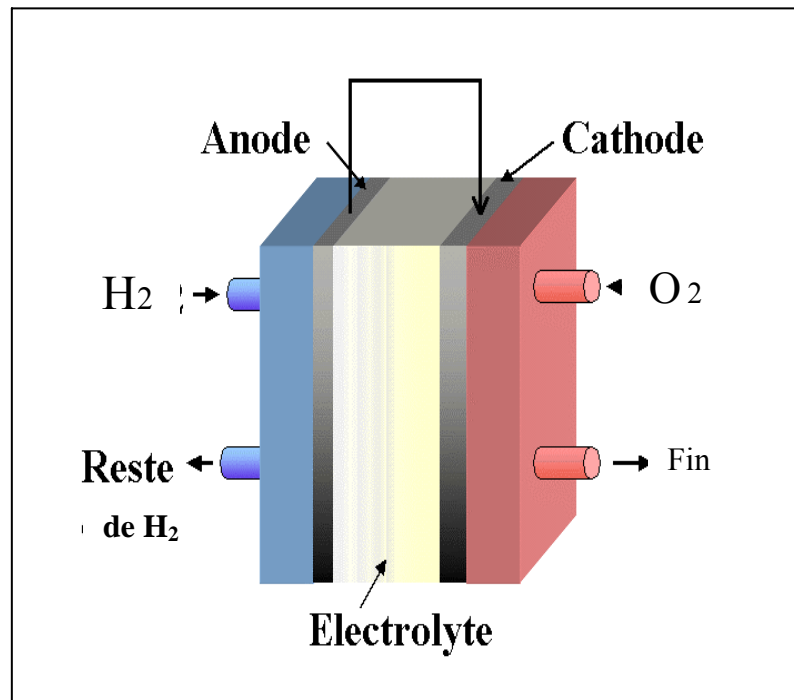


Figure 1.1 : Schéma de principe d'une pile à combustible

### 1.1.1 Energie mise en jeu

Un élément de pile à combustible réalise la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction (en fait l'enthalpie libre de réaction  $\Delta G$ ) en énergie électrique selon l'équation (équilibre électrochimique) [4] :

$$\Delta G + nFE_{eq} = 0 \quad \text{Où } \Delta G < 0 \quad (1.1)$$

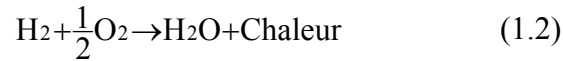
avec

$E_{eq}$  f.é.m (force électromotrice) de la pile à l'équilibre (c'est à dire à intensité de courant  $I$  nulle).

$n$  nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires (réaction de demi-pile).

$F$  nombre de faraday ( $F=96500$  C, c'est à dire la quantité d'électricité associée à une mole d'électrons).

Dans le cas de la pile hydrogène / oxygène (figure 1.1), la réaction chimique globale, associée à cette transformation, est la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène :



Avec  $\Delta G^0 = -237 \text{ KJ} / \text{molH}_2$  (état standard)

Cela correspond à une f.é.m, à l'équilibre à 25 °C (état standard).

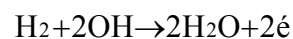
$$E_{\text{eq}} = \frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{237.1000}{2.96500} = 1,23$$

L'oxydation électrochimique de l'hydrogène est réalisée à une anode d'un matériau catalytique conducteur (à base de platine dispersé sur charbon actif, par exemple), constituant le pôle négatif de la pile :

- pour un électrolyte acide :

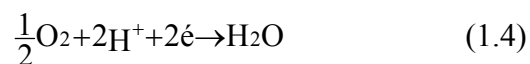


- pour un électrolyte alcalin :

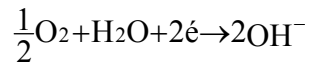


Tandis que la réduction électrochimique de l'oxygène se produit à une cathode catalytique conducteur (contenant également du platine dispersé), constituant le pôle positif de la pile :

- pour un électrolyte acide :



- pour un électrolyte alcalin :



Les réactions (1.3) et (1.4), qui mettent en jeu un transfert de charge (électrons) à l'interface électrode / électrolyte, s'appellent réactions électrochimiques.

Les deux compartiments anodique et cathodique sont séparés par un conducteur ionique, l'électrolyte, et une membrane empêchant les réactifs de se mélanger et les électrons de traverser le cœur de pile.

### 1.1.2. Rendements énergétiques

L'avantage essentiel d'une pile à combustible pour la production d'énergie électrique, par rapport à un moteur thermique couplé à un alternateur, réside dans le fait que le rendement de conversion est très élevé.

En effet, le rendement théorique maximal d'une machine thermique est donné par le théorème de Carnot :

$$\eta_r^{\text{thermique}} = \frac{W_r}{(-\Delta H)} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.5)$$

Avec  $W_r$  travail mécanique réversible fourni,

$\Delta H$  Enthalpie de réaction (c'est-à-dire que  $-\Delta H$  représente la chaleur de réaction à pression constante

$T_1, T_2$  températures absolues entre lesquelles fonctionne la machine.

Ce rendement est en générale très bas, ne dépassant pas 40 % pour les meilleures machines (turbine à gaz, par exemple), et est souvent inférieur à environ 30 % pour les moteurs à combustion interne.

Au contraire, le rendement d'une pile fonctionnant à température et pression constante dans des conditions réversible, c'est-à-dire à l'équilibre, est :

$$\eta_r^{\text{pile}} = \frac{W_e}{(-\Delta H)} = \frac{nFE_{\text{eq}}}{(-\Delta H)} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (1.6)$$

Avec :

$W_e$  : travail électrique fourni,

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.7)$$

Où  $T \cdot \Delta S$  représente la chaleur isotherme réversible échangée avec le milieu extérieur,  $\Delta S$  étant la variation isotherme d'entropie.

$\Delta H$  : enthalpie de réaction (c'est-à-dire que  $-\Delta H$  représente la chaleur de réaction à pression constante).

Ce rendement théorique réversible et en général très élevé.

Cependant, le rendement pratique d'une pile fonctionnant, qui débite sur une charge extérieure avec une densité de courant  $I$  est inférieur à ce rendement réversible, par suite de l'existence des surtensions (particulièrement à la cathode pour les piles  $H_2/O_2$  et des pertes ohmiques dues à la résistance  $R_e$  de l'électrolyte entre les deux électrodes.

On définit alors le rendement en potentiel  $\eta_e$  de la pile comme suite :

$$\eta_e = \frac{E(I)}{E_{\text{eq}}} \quad (1.8)$$

Ce rendement, toujours inférieur à l'unité, dépend de la densité du courant qui traverse la pile.

Enfin, quand on considère l'énergie et la puissance de la pile, il faut introduire le rendement faradique  $\eta_f$ , défini comme étant le rapport entre le courant débité  $I$  et le courant maximal  $I_m$  correspondant à la réaction globale de la pile, soit :

$$\eta_f = \frac{I}{I_m} = \frac{n_{\text{exp}}}{n} \quad (1.9)$$

Où  $n_{\text{exp}}$  est le nombre expérimental d'électrons effectivement échangés.

Au total, le rendement global de la pile est le produit des trois rendements précédents, soit :

$$\eta^{\text{pile}} = \frac{n_{\text{exp}} \cdot F \cdot E(I)}{(-\Delta H)} = \frac{n \cdot F \cdot E_{\text{eq}}}{(-\Delta H)} \cdot \frac{E(I)}{E_{\text{eq}}} \cdot \frac{n_{\text{exp}}}{n} \quad (1.10)$$

## 1.2. Différents types de pile à combustible

On compte actuellement 6 types de pile à combustible [5]:

- **AFC** (*Alkaline Fuel Cell*),
- **PEMFC** (*Proton Exchange Membranes Fuel Cell*),
- **DMFC** (*Direct Methanol Fuel Cell*),
- **PAFC** (*Phosphoric Acid Fuel Cell*),
- **MCFC** (*Molten Carbonate Fuel Cell*),
- **SOFC** (*Solid Oxide Fuel Cell*).

Ces piles se différencient selon la nature de leur électrolyte, le niveau de leur température de fonctionnement, leur architecture et les domaines d'application dans lesquels chaque type peut être utilisé. Par ailleurs, chaque pile a des exigences différentes en terme de combustibles.

Les domaines d'application pour les piles sont les suivants:

- les applications portables,
- les applications spatiales,
- les applications sous-marines,
- les groupes de secours,
- les applications automobiles (voiture et bus),
- la cogénération (industrielle ou groupements d'habitations),
- la production centralisée d'électricité

Tableau 1.1 résume les caractéristiques de tous les types de piles.

Tableau 1.1: Caractéristiques des piles à combustible suivant leur type :

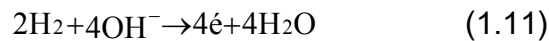
Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Nom</b>	Alcalin Fuel Cell	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	Direct Methanol Fuel cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxid Fuel Cell
<b>Electrolyte</b>	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et KCO <sub>3</sub> fondu dans une matrice LiAlO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> et Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Ions dans l'électrolyte</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Niveau de température</b>	60- 80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
<b>Combustible</b>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	Méthanol	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)
<b>Oxydants</b>	O <sub>2</sub> (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
<b>Domaines d'application</b>	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération Production centralisée d'électricité, Maritime	Cogénération Production centralisée d'électricité Automobile (APU), Maritime

### 1.2.1. Piles alcalines (Alcaline Fuel Cell, AFC)

La pile AFC a un électrolyte de type alcalin, en général de la potasse (ou hydroxyde de potassium) KOH (30 à 45% en masse, soit 8 à 12 moles/litre). Il s'agit donc d'un électrolyte liquide. Sa température de fonctionnement varie autour de 80-90°C, mais cette température peut être plus élevée pour un fonctionnement sous pression

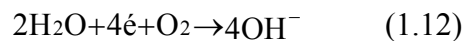
Les réactions à l'anode et à la cathode sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur au nickel (Nickel de Raney) ou au platine palladium, on a :



À la cathode, avec un catalyseur à base de charbon actif (argenté ou non), on

a:



### 1.2.2. Piles à membrane échangeuse de proton (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

Le cœur des piles de type PEMFC est constitué d'une membrane (l'électrolyte), des électrodes, des plaques de diffusion ainsi que des plaques bipolaires (Figure 1.2).

L'une des caractéristiques essentielles de chaque type de pile est son électrolyte. Pour les piles PEMFC, l'électrolyte est une membrane polymère ionique de type acide. Elles possèdent dans leurs structures polymérisées des groupements acides échangeurs de protons (d'où leur nom de Proton Exchange Membrane : PEM), généralement  $\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{COOH}$  permettant le transfert des protons de l'anode vers la cathode.

Comme tout électrolyte de pile à combustible, celui-ci doit présenter une très faible perméabilité aux gaz et un caractère isolant électrique.

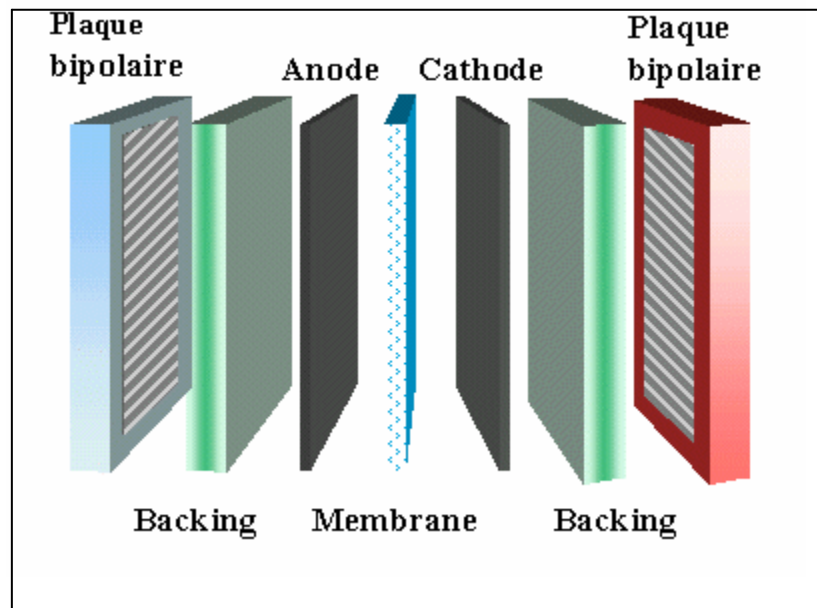
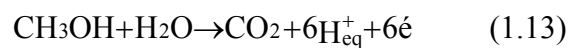


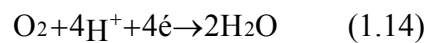
Figure 1.2 : La pile PEMFC et ses composants

### 1.2.3. Piles à méthanol direct (Direct Méthanol Fuel Cell, DM FC)

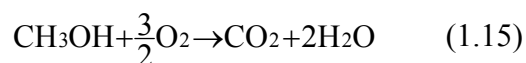
L'électrolyte de cette pile est généralement un acide fort pour rejeter les gaz carboniques produit par la réaction. Dans une pile à méthanol, le méthanol est oxydé à l'anode (électrode négative), selon la réaction électrochimique [5] :



et l'oxygène est réduit à la cathode (électrode positive) selon la réaction :



Donc la réaction globale est :

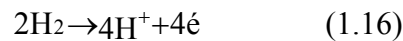




#### 1.2.4. Piles à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

L'électrolyte de ces piles est l'acide phosphorique ( $\text{PO}_4\text{H}_3$ ) (Figure 1.3). A la différence des piles AFC, l'électrolyte n'est pas circulant, mais maintenu grâce à une matrice poreuse. L'acide phosphorique est intéressant car il ne réagit pas avec le  $\text{CO}_2$ , ce qui permet l'utilisation de gaz issus du reformage et donc contenant du  $\text{CO}_2$ . La température de fonctionnement des PAFC se situe entre  $180^\circ\text{C}$  et  $210^\circ\text{C}$ ; Cette température est contrôlée grâce à un fluide (air, eau ou huile circulant dans des plaques de refroidissement intercalées entre les cellules) [5].

Les électrodes sont en carbone. Il s'agit de films minces (quelques dizaines de microns) réalisés à partir de charbon actif recouvert de platine. Le combustible à l'anode est l'hydrogène, chaque atome se dissocie sous l'influence du Platine en deux protons et deux électrons:



Du côté de la cathode, l'oxygène de l'air est oxydé selon

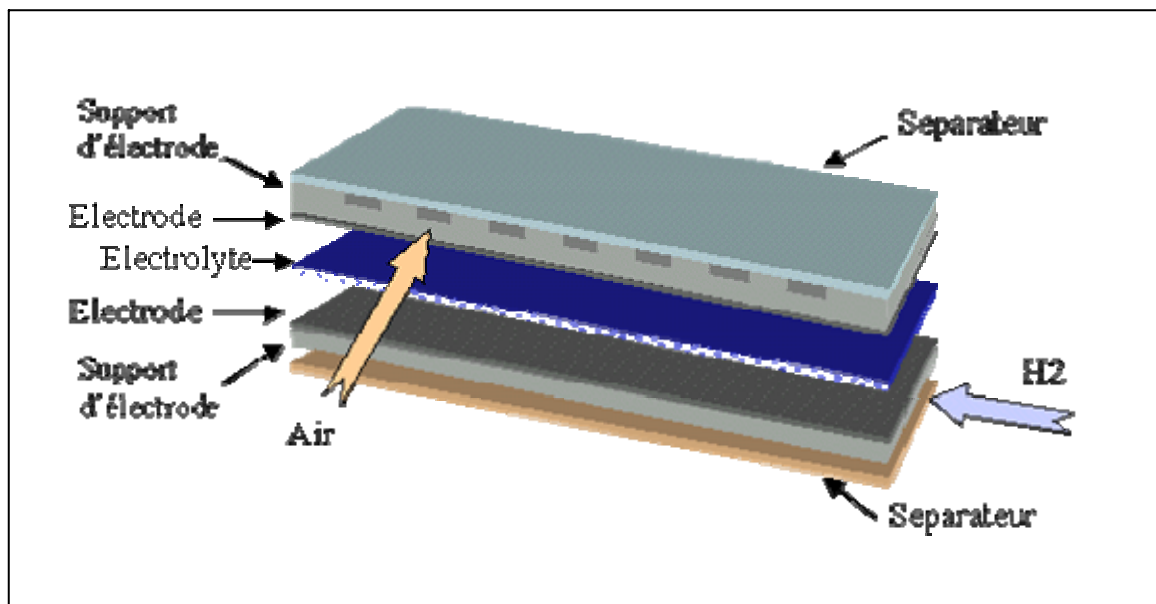
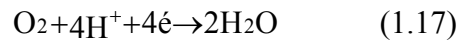


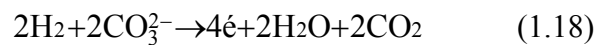
Figure 1.3 : La pile PAFC et ses composants

L'intérêt des PAFC réside aussi dans l'utilisation de la chaleur produite. Celle-ci est délivrée à une température avoisinant 85°C (de plus hautes températures sont possibles) et une température de retour de 40°C. Le rendement thermique de la pile dépend du niveau exact de ces deux températures.

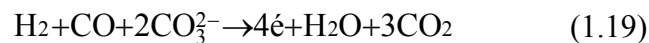
#### 1.2.5. Piles à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

L'électrolyte de ces piles est un mélange eutectique de carbonates de lithium et de potassium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{K}_2\text{CO}_3$ , 62% - 38%). Ces composés ont des propriétés très intéressantes telles qu'une bonne conductivité ionique entre 600 et 700°C, un point de fusion assez bas et leur non-toxicité. La température de fonctionnement se situe entre 600 et 660°C.

Dans ce type de pile, les ions traversant l'électrolyte sont les ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ .  
À l'anode, la réaction d'oxydation est:



Dans le cas où l'hydrogène serait produit par reformage à partir d'un autre dérivé hydrocarboné, du monoxyde de carbone est aussi présent dans le reformat, cette réaction prend alors la forme suivante:



Les propriétés chimiques et électrochimiques des carbonates alcalins fondus sont à l'origine de la spécificité et de l'intérêt des piles à combustible à carbonate fondu.

### 1.2.6. Piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell SOFC)

La pile à combustible à électrolyte solide peut être définie comme un système électrochimique multicouche de céramique fonctionnelle utilisant un combustible et comburant gazeux et fonctionnant au voisinage de 1000 C°. La cellule élémentaire comporte un électrolyte solide, une électrode à oxygène (cathode c) et une électrode à combustible (anode a).

Les caractéristiques de fonctionnement des piles SOFC, notamment la température, leur confèrent nombre d'avantages sur les générateurs électrochimiques classiques, par exemple :

- L'utilisation de catalyseurs coûteux (Pt, Ru ...) n'est pas nécessaire.
- Un rendement global de 50% peut être atteint.
- Les problèmes de maintenance, liés notamment à la perte d'électrolyte et à la corrosion des électrodes, ne se posent pas.
- Leur nature modulaire offre une plus grande flexibilité pour les capacités de production d'énergie électrique.

### 1.3. Gestion du combustible

On a vu précédemment que le combustible alimentant l'anode pour la réaction électrochimique est l'hydrogène. Deux solutions s'offrent donc à l'utilisateur :

- Il stocke l'hydrogène près de la pile et le consomme au fur et à mesure du besoin. C'est la solution la plus séduisante... sur le papier ; mais elle pose aujourd'hui de nombreux problèmes comme le mode de fabrication de l'hydrogène, son coût (économique et environnemental), son mode de stockage (hydrures, gazeux, liquide), et sa sécurité d'utilisation. Ce type de combustible est aujourd'hui largement utilisé au niveau des prototypes de démonstration pour sa facilité de mise en œuvre à ce stade, mais il a peu de chance d'être diffusé avant 15-20 ans au moins, quand tous les problèmes associés auront été résolus.

- Il fabrique l'hydrogène au fur et à mesure de son besoin à partir d'un combustible hydrogène (alcool comme le méthanol, ou hydrocarbure). Cette transformation s'effectue par des procédés de reformage bien connus de l'industrie pétrolière mais encombrants, chers et générateurs de polluants (en particulier CO et CO<sub>2</sub> et éventuellement soufre). Néanmoins, des reformeurs compacts et performants sont en cours de développement un peu partout et on peut penser qu'ils seront industriellement disponibles d'ici à 2-3 ans pour des applications stationnaires et mobiles. En particulier, les premiers véhicules légers qui seront réalisés en série à partir de 2005 seront très probablement équipés de ce type de stockage malgré le surcoût, simplement parce que leur sûreté sera facile à démontrer, sans parler d'une probable meilleure acceptabilité par le public. Pour ce qui concerne les piles à haute température, au-dessus de 400°C et en particulier la SOFC, il est plus facile d'intégrer à la pile elle-même une phase de reformage et donc d'utiliser directement un hydrocarbure classique comme le gaz naturel.

A cette solution de l'hydrogène les sceptiques associent souvent la pollution (non nulle) résultant de sa fabrication. Les divers types de reformeurs aujourd'hui envisagés ne produiront qu'à peine moins de CO<sub>2</sub> que la quantité actuellement rejetée par les moteurs thermiques. Mais pour réduire significativement -sinon éliminer- la production de CO<sub>2</sub> et ainsi -à terme- résoudre le problème de l'effet de serre, il n'existe que deux solutions paraissant réalistes aujourd'hui :

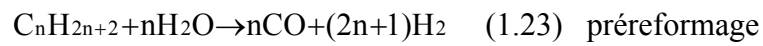
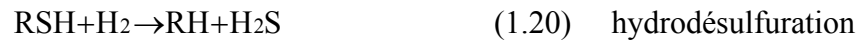
- Soit l'électrolyse de l'eau à partir d'électricité fournie par les énergies renouvelables
- Soit le reformage de combustibles issus de la biomasse, puisque -dans ce cas- l'équilibre du CO<sub>2</sub> est pratiquement nul, du fait de sa consommation par la photosynthèse nécessaire à sa production.

Le combustible directement utilisé par l'empilement dans la réaction électrochimique est l'hydrogène. Les seules exceptions sont les piles fonctionnant à hautes températures [MCFC et SOFC] qui ont également la possibilité d'utiliser le monoxyde de carbone (CO).

La transformation du combustible secondaire en hydrogène ou CO s'effectue soit totalement en dehors du système de la pile, soit dans la pile, dans une configuration qui permet d'optimiser les flux thermiques en utilisant la chaleur produite dans l'empilement.

Avant de transformer le combustible secondaire en combustible primaire, celui-ci doit être débarrassé de ses composants soufrés tels que l'odorant utilisé dans le gaz naturel, En effet, le soufre réagit avec le nickel présent dans le reformeur et dans les anodes des piles à combustible. Les combustibles secondaires suivants peuvent être utilisés comme source : gaz naturel, charbon, biomasse, gaz de décharge, diesel, méthanol [4].

Les réactions de traitement et de transformation du combustible sont les suivantes :



### 1.3.1. Désulfuration

Les composés soufrés sont très nocifs pour les parties de la pile contenant du nickel telles que le catalyseur de reformage. La réaction de ce composant avec le nickel produit une phase liquide de sulfure de nickel (NiS).

L'odorant du gaz naturel est un composant organique soufré (en France, le tétra hydro thiophène) qui est éliminé du combustible par une réaction avec de l'hydrogène sur un catalyseur à base de Co /Mo (réaction 1.20) suivi d'un piégeage du H<sub>2</sub>S produit dans une cartouche d'oxyde de zinc (réaction 1.21).

### 1.3.2. Préformage –reformage

La transformation d'hydrocarbure en hydrogène et monoxyde de carbone par l'eau est appelé reformage ou vaporeformage. Elle passe par une étape de préformage (réaction 1.23) pour les hydrocarbures supérieurs au méthane (éthane, propane, butane.)

Cette réaction à lieu en présence de vapeur d'eau (réaction 1.22) sur un catalyseur à base de nickel à 650-850 C°. En général, il est préférable d'avoir un excès de vapeur d'eau (de 2 à 4 fois la stœchiométrie nécessaire) pour empêcher la formation de coke par la réaction de boudouard (réaction 1.26)

Cette réaction est endothermique et nécessite un apport de chaleur. Cette chaleur peut être fournie directement par la réaction électrochimique pour les piles fonctionnant en reformage interne. Seules les piles fonctionnant à hautes températures telles que les MCFC et SOFC sont compatibles avec ce mode de fonctionnement.

Deux formes de reformage existent :

- a) le reformage interne direct s'effectue directement sur l'anode dans ce cas, la réaction est catalysée par le nickel utilisé comme matériau d'électrode. Ce mode est privilégié dans les SOFC.
- b) le Reformage Indirect, qui à lieu dans un compartiment séparé des électrodes, mais inclus dans l'empilement de la pile. Ce mode est privilégié dans les MCFC.

Le reformage peut également avoir lieu dans un réacteur chimique séparé de l'empilement électrochimique. Cette configuration est obligatoire pour les piles fonctionnant à une température inférieure à 650 °C avec du gaz naturel. Dans ce cas, la réaction a lieu sur une paroi métallique plane ou tubulaire contenant un catalyseur de nickel qui est chauffé soit par les gaz chauds en sortie de l'empilement, soit par combustion directe du combustible (combustion catalytique).

### 1.3.3. Réaction du gaz à l'eau

Cette réaction appelée « water gas shift réaction » en anglais (réaction 1.25). Elle permet de transformer le CO produit par la réaction de reformage en hydrogène par une réaction avec de l'eau. Elle se passe dans deux réacteurs consécutifs, qui sont respectivement à une température de 300-500 °C et 180-300°C, sur un catalyseur à base de fer/chrome et suivre/zinc. La concentration en CO à l'équilibre en sortie du réacteur et à basse température est comprise entre 0.5 % et 2%

### 1.4. Gestion du comburant

Le comburant de la pile à combustible est l'oxygène contenu dans l'air ou l'oxygène pur. Il est habituellement alimenté en sur stœchiométrie (sous consommation), car il peut également jouer le rôle de gaz de refroidissement. Il intervient donc dans le système de régulation thermique de la pile. L'air appauvri en oxygène, mais réchauffé par l'empilement, peut être utilisé dans le brûleur du reformeur de combustible [5], l'énergie thermique ainsi récupérée et utilisée pour réduire la consommation de combustible dans le reformeur et améliorer le rendement du système.

## CHAPITRE 2

### GENERALITES SUR LA PILE A COMBUSTIBLE A OXYDE SOLIDE

#### 2.1. Introduction

La pile à combustible à oxyde électrolyte solide (solid oxide fuel cell) : Peut être définie comme un système électrochimique multicouche de céramique fonctionnelle utilisant un combustible et un comburant gazeux et fonctionnant au voisinage de 1000 C°. La cellule élémentaire correspondante (figure 2.1) comporte un électrolyte solide, une électrode à oxygène (cathode c) et une électrode à combustible (anode a) [5].

L'association de plusieurs cellules élémentaires pour former une batterie nécessite l'utilisation des matériaux d'interconnexion (céramique ou métallique). Conducteurs électriques. Les caractéristiques de fonctionnement des piles à combustible SOFC, notamment la température, leur confèrent un nombre d'avantage sur les générateurs électrochimiques classiques, par exemple :

- L'utilisation de catalyseurs coûteux (Pt, Ru) n'est pas nécessaire.
- Un rendement global de 50% peut être atteint.
- Les problèmes de maintenance, liés notamment aux pertes d'électrolyte et à la corrosion des électrodes, ne se posent pas :
- Leur nature modulaire offre une plus grande flexibilité pour la capacité de production d'énergie électrique....



## 2.2. Caractéristiques générales de la pile SOFC

Ce type de pile à combustible est présenté dans le tableau descriptif des piles à combustible (tableau 1.1). Elle fait partie des piles dites à « électrolyte solide » fonctionnant à haute température, de 650 à 1000°C. Ce niveau de température est nécessaire pour que l'électrolyte solide utilisé (habituellement du Zirconium dopé à l'Yttrium) ait une conductivité ionique suffisante.

Ce niveau de température permet à ce type de pile d'être beaucoup moins sensible que les autres aux impuretés en tout genre, ce qui leur garantit, à terme, un grand avenir. Ce sont encore aujourd'hui les moins développées, malgré les efforts actuels, mais aussi celles sur lesquelles on fonde les plus grands espoirs.

Tout comme la pile MCFC, le haut niveau de température de fonctionnement permet une valorisation de la chaleur récupérée, via une turbine à gaz suivie éventuellement d'une turbine à vapeur, permettant ainsi d'augmenter sensiblement le rendement global d'un tel système hybride. Le rendement global peut ainsi atteindre 70% dans une configuration SOFC + turbine à gaz et 80% dans une configuration SOFC + turbine à gaz + turbine à vapeur. Ces valeurs peuvent encore être améliorées si on considère que les calories à basse température encore sont utilisables pour la distribution de chaleur. Il faut noter, par ailleurs, que la température élevée de fonctionnement permet un reformage direct à l'anode du gaz naturel. Cette caractéristique fait que la pile SOFC est parfois décrite comme une pile au gaz naturel alors qu'il s'agit bien d'une pile à hydrogène avec reformeur intégré à l'anode, et en fait, ce type de pile fonctionne tout aussi bien en hydrogène direct.

## 2.3. Le principe de fonctionnement

Le fonctionnement de la pile est basé sur une oxydoréduction électrochimique et contrôlée d'hydrogène et d'oxygène ( Figure 2.1) [5] avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon la réaction chimique globale universellement connue [5].

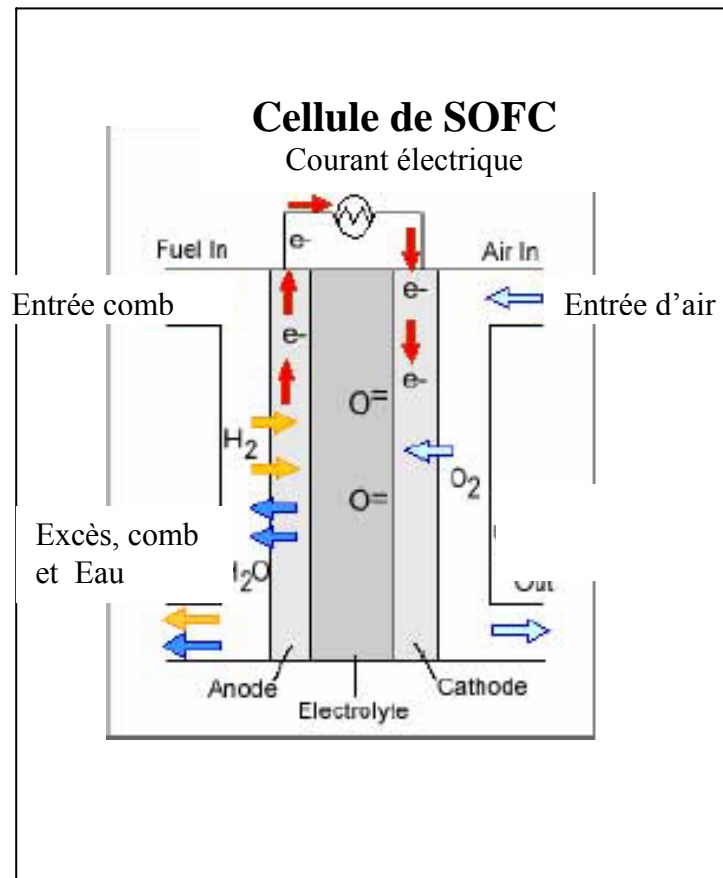
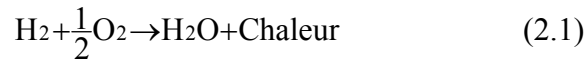


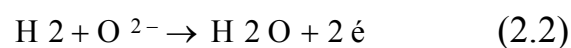
Figure 2.1 : Schéma de principe d'une cellule SOFC

## 2.4. Les composants de la cellule SOFC

### 2.4.1. Les électrodes

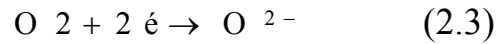
La réaction électrochimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte solide, conducteur des ions  $\text{O}^{2-}$ . Plus précisément, les réactions suivantes interviennent aux deux électrodes :

A l'anode :



Le matériau généralement utilisé à l'anode est du nickel poreux ou un mélange de nickel et d'oxyde de zirconium dopé à l'yttrium.

A la cathode :



Les matériaux de cathode fonctionnent en conditions très oxydantes (air ou oxygène + haute température), ceci interdit l'emploi de matériaux classiques et oblige à l'utilisation de matériaux nobles et/ou exotiques (oxydes semi-conducteurs, oxydes métalliques conducteurs), donc onéreux. Le matériau le plus utilisé à la cathode est un manganite de lanthane dopé au strontium.

Les résistances électriques aux électrodes sont les sources principales de pertes internes.

#### 2.4.2. Les plaques d'interconnexion ou plaques bipolaires

Elles ont pour fonction de collecter le courant et d'assurer la distribution de combustible et d'air. Les matériaux utilisés dépendent des technologies développées et du niveau de température souhaité. On peut utiliser de la chromite de lanthane dopé au magnésium pour les températures supérieures à 900°C. On utilise des alliages à base de chrome et de fer dans le cas de piles fonctionnant à une température inférieure à 750°C, ces plaques peuvent aussi être en aciers inoxydables [5]

#### 2.4.3. Catalyseur et l'électrolyte

Ce type de pile n'a pas besoin de catalyseur précieux. On utilise l'anode un composé céramique métallique (cermet Ni-Zr-O<sub>2</sub>), et à la cathode on utilise des composés de type La<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub>. L'électrolyte utilisé habituellement est du Zirconium dopé à l'Yttrium, avec une épaisseur de 100 à 200 µm. Si le maximum de conductivité est atteint avec un pourcentage de 8% d'oxyde d'Yttrium, la baisse progressive de conductivité avec le temps conduit à élever ce pourcentage jusqu'à 12%. Depuis quelques années, de nombreux travaux ont permis d'abaisser l'épaisseur de l'électrolyte solide à 10

µm. Des électrolytes à base de terres rares sont aussi étudiés pour abaisser la température de fonctionnement (oxydes de cérium et gadolinium, gallates de lanthanides).

### 2.5. La température de fonctionnement

Elle se situe traditionnellement autour de 1000°C mais la recherche de l'abaissement du coût et de l'amélioration de la tenue mécanique de la structure conduit les chercheurs à abaisser cette température autant que possible. Il faut tout de même la maintenir au-dessus de 650°C quand on souhaite utiliser, un hydrocarbure directement et procéder à un reformage interne (gaz naturel, par exemple).

Deux voies sont retenues pour abaisser la température :

- La recherche d'un électrolyte restant conducteur ionique à plus basse température. Cette recherche est contrariée par le fait que les électrolytes retenus (à base de terres rares) ont la fâcheuse propriété d'être suffisamment conducteurs électriques pour abaisser sérieusement les performances.
- La mise en œuvre de couches très minces avec l'électrolyte traditionnel (Zircone yttrié) pour en diminuer la résistance interne. C'est cette dernière technologie qui donne, jusqu'à maintenant, les résultats les plus prometteurs.

### 2.6. Les technologies développées

Deux technologies très différentes sont actuellement développées :

- la technologie tubulaire
- La technologie plane qui se subdivise en technologie classique et technologie monolithique.

### 2.6.1. La technologie tubulaire

Dans cette technologie, essentiellement développée par *Westinghouse Electric Corp.* et *Mitsubishi Heavy Industries*, un cylindre en céramique poreuse (environ 50% de porosité) fermé à une extrémité de diamètre de 15 à 20 mm et de longueur pouvant atteindre 1,5 m sert de support et est recouvert extérieurement de couches successives faisant office de cathode (avec son catalyseur), d'électrolyte et enfin d'anode (avec son catalyseur). Enfin, un dépôt (souvent obtenu par projection plasma) servant d'interconnecteur recouvre l'ensemble (Figure 2.2) [5]. L'intérieur du tube support sert à la distribution d'air, tandis que le combustible est amené par l'extérieur. Ce concept est très fiable et a été testé sur 100 000 heures. La dégradation de performances est voisine de 0,2%/1000 heures pour une alimentation en air. Dans cette technologie, la montée en température est voisine de 200°C/heure, ce qui nécessite 5 heures pour le démarrage. Les inconvénients majeurs de la technologie cylindrique sont de faible puissance spécifique et le coût élevé de fabrication.

Un des avantages de cette technologie est de pouvoir mettre les joints d'étanchéité dans une zone de température plus basse, réduisant ainsi les conséquences de contraintes mécaniques issues des contraintes thermiques et améliorant ainsi la fiabilité. Pour former une pile multicellulaire, les tubes sont placés en parallèle et connectés par des plaques de nickel (Figure 2.3)

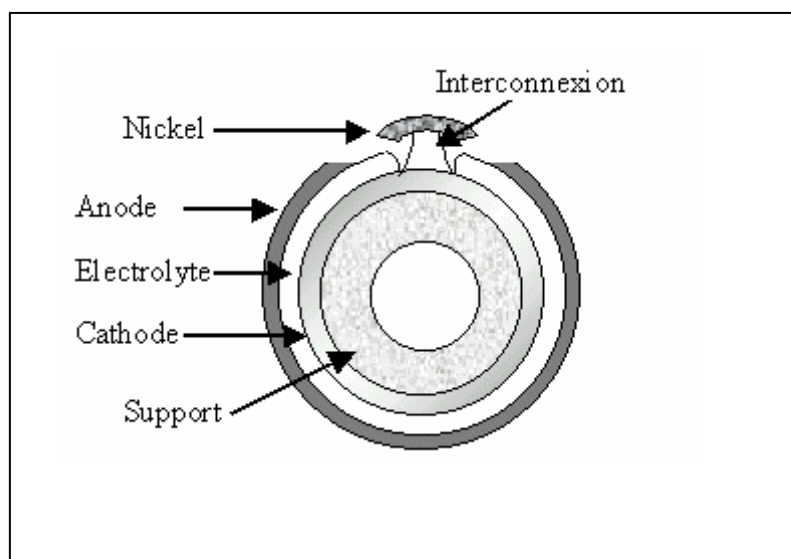


Figure 2.2 : La technologie tubulaire de SOFC  
(Air au centre, combustible à l'extérieur)

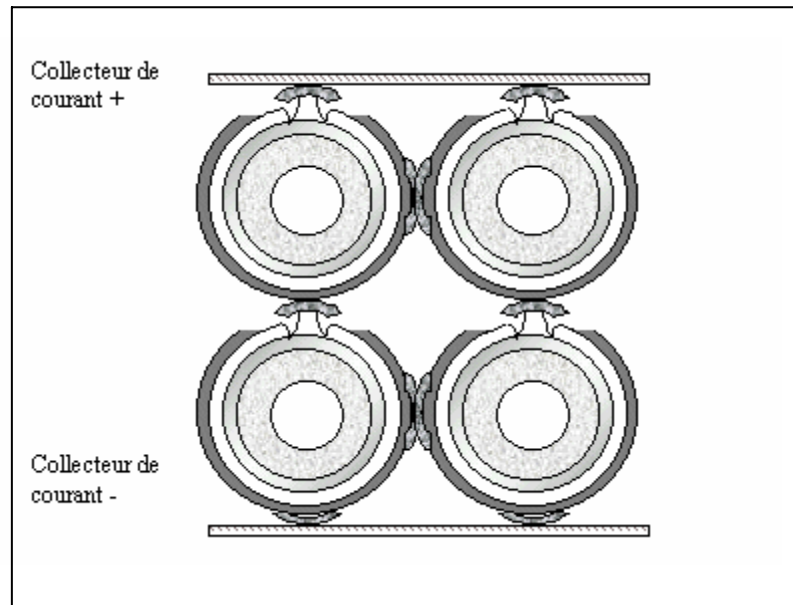


Figure 2.3 : Groupe de cellules tubulaires  
De SOFC (connexion en parallèle)

### 2.6.2. La technologie plane

Cette technologie est plus récente, comparée à la précédente. Dans cette configuration tous ses composants étant actifs (contrairement à la technologie cylindrique où certains composants, comme les supports de tube, ne sont pas actifs), ceci permet d'obtenir des blocs plus compacts avec un certain nombre d'améliorations. On a ainsi un abaissement de la masse, de l'encombrement, et des pertes thermiques conduisant à une montée plus rapide en température. Une des difficultés de cette technologie réside dans la mise au point de plaques d'interconnexion assurant à la fois une bonne conduction électrique, une bonne tenue mécanique (en particulier dans les transitoires de température), une bonne tenue à la corrosion et une bonne étanchéité. Dans cette optique, l'avantage majeur de parvenir à fonctionner dans une gamme basse des températures (aux environs de 700°C) permet de choisir des plaques d'interconnexion en métal et non en céramique, gagnant ainsi sur la tenue mécanique et le coût.

### 2.6.3. La technologie monolithique

Ce type de pile est représenté dans la (Figure 2.4. Cette technologie est une variante de la technologie plane ; elle en diffère par le fait que les composants se supportent mutuellement. La figure 4 montre les différences entre ces deux variantes.

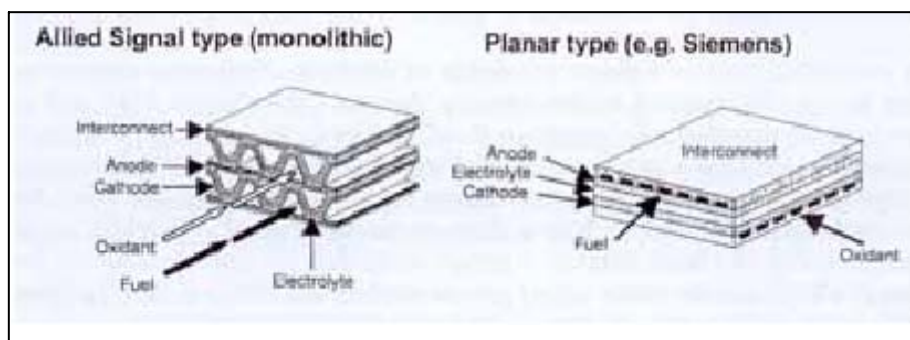


Figure 2.4 : Les technologies plane et monolithique de SOFC

## 2.7. Les avantages et les inconvénients de la pile SOFC

### 2.7.1 Avantages

Ces piles ont comme avantage principal de pouvoir fonctionner avec une large gamme de carburants : Hydrogène, monoxyde de carbone, gaz naturel, hydrocarbures liquides ou même charbon. Pour les divers hydrocarbures et le charbon, une conversion préalable en hydrogène est nécessaire (reformage) soit au sein de la pile comme pour les piles MCFC, soit dans un réacteur en amont. L'appoint d'eau aux hydrocarbures doit être suffisant pour éviter tout dépôt de carbone.

Une résistance au soufre, d'un ou deux ordres de grandeur supérieurs à celle des piles PAFC ou MCFC est également revendiquée pour les SOFC.

De plus, le fait de fonctionner à une température élevée supprime tout effet inhibiteur du CO. D'autre part, comme pour la pile MCFC, l'absence de métaux précieux permet de diminuer les coûts.

Enfin, la filière SOFC est celle qui présente le rendement électrique le plus élevé (55%) et le couplage avec une turbine à gaz peut permettre de pousser le rendement global jusqu'à 70%.

### 2.7.2 Inconvénients

Les piles SOFC sont handicapées par la baisse de la tension théorique aux températures de fonctionnement très élevées. On peut en effet calculer que, par rapport à une pile à carbonates fondus opérant à 650 C°, la tension d'une pile SOFC sera inférieure d'environ 100 mv. Toutes choses égales par ailleurs, ceci représenterait une perte de rendement théorique d'environ 6%.

Un autre problème rencontré avec les piles SOFC est la baisse progressive de conductivité du Zirconium dopé à l'Yttrium en fonction du temps. Certains travaux récents ont montré que si le maximum de conductivité est obtenu avec 8% d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quand l'électrolyte est neuf. Il en faut de 10 à 12% pour une bonne résistance au vieillissement.

Un autre problème, encore non résolu, concerne la formation d'oxydes et d'oxyhydroxydes de chromes (CrO<sub>3</sub>-CrO<sub>2</sub>OH et CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> qui peuvent s'évaporer. Le dépôt de ces oxydes sur les catalyseurs comme la formation de Cr<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> à la cathode par exemple et sur la membrane de Zirconium (électrolyte) peut les endommager.

Il semble que jusqu'à 800 C°, ces problèmes ne soient pas trop graves. Le dépôt d'environ 50µm de perovskite du type La<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> en surface du métal pourrait éviter cette évaporation de chrome.



## 2.8. Applications stationnaires

Dans le cas des applications stationnaires, on distingue:

- les applications domestiques (chaleur et électricité avec des puissances de quelques kW),
- la production de chaleur et d'électricité par cogénération,
- La production centralisée d'électricité avec couplage à une turbine à gaz ou à vapeur.

Grâce à leur température élevée, les SOFC peuvent atteindre de hauts rendements électriques. Bien qu'en théorie le rendement soit moins bon à haute température, il est possible de récupérer la chaleur produite soit pour l'utiliser pour de la cogénération, soit pour augmenter le rendement électrique par couplage à une turbine à gaz. Certains auteurs donnent alors des rendements globaux des installations de plus de 70%.

L'autre application stationnaire des SOFC est dans les petites applications domestiques de quelques KW. Dans ce cas, la chaleur produite peut être réutilisée pour les besoins en eau chaude ou le chauffage de l'habitation. Par rapport aux PEMFC qui sont leurs concurrentes directes dans ce domaine, les SOFC ont l'avantage de pouvoir utiliser directement de multiples carburants: du gaz naturel au charbon gazéifié en passant par la biomasse. Sulzer Hexis, l'une des entreprises les plus impliquées avec des SOFC conçues pour ce type d'application, vise un marché allant des habitations individuelles aux petits immeubles.

La pile SOFC représente la solution de l'avenir. Compact et réalisée entièrement à base de matériaux solides, sa haute température de fonctionnement, tout en assurant un bon rendement électrique, permettra de récupérer une chaleur de haute qualité. Cette chaleur est susceptible d'être utilisée pour de multiples usages de cogénération ou de production d'électricité à haut rendement dans des cycles combinés.

## CHAPITRE 3

### MODELISATION MATHEMATIQUE DE LA PILE (SOFC)

#### 3.1. Schéma de base de la pile SOFC

La littérature existante propose une approche basée uniquement sur l'empilement du stack, l'efficacité typique du stack de l'ordre de 54% pour un facteur d'utilisation du combustible de 85% [6]. [Campanari, 2001] propose un système fonctionnant à pression atmosphérique avec un compresseur à Gaz un rendement de 48% pour l'ensemble du système. Si on intègre les principaux auxiliaires (ventilateur, compresseur GAZ et échangeurs de préchauffage des réactants nécessaires au fonctionnement de la SOFC proposé par [Campanari], on obtient le schéma de fonctionnement montré dans la (Figure 3.1) avec une production électrique net sous forme de courant alternatif (incluant le rendement de conversion) de 103,8 KW. Ceci correspond à un rendement du système de 40%, et non pas de 48% comme suggéré.

[Costamaga, 2001] confirme par ailleurs à la fois les rendements de 50% de la cellule uniquement, et donc le rendement de 40% pour l'ensemble du système, et à la fois la difficulté d'obtenir une modélisation fiable et complète dans la littérature existante.

Nous sommes donc confrontés à un problème nécessitant des développements spécifiques en terme d'outils de modélisation et de représentation. Cette tâche qui ne peut être accomplie dans le cadre de présent travail dont les objectifs étaient d'utiliser les modèles existants. Il sera donc fait appel à des modèles globaux simplifiés pour la pile à combustible.

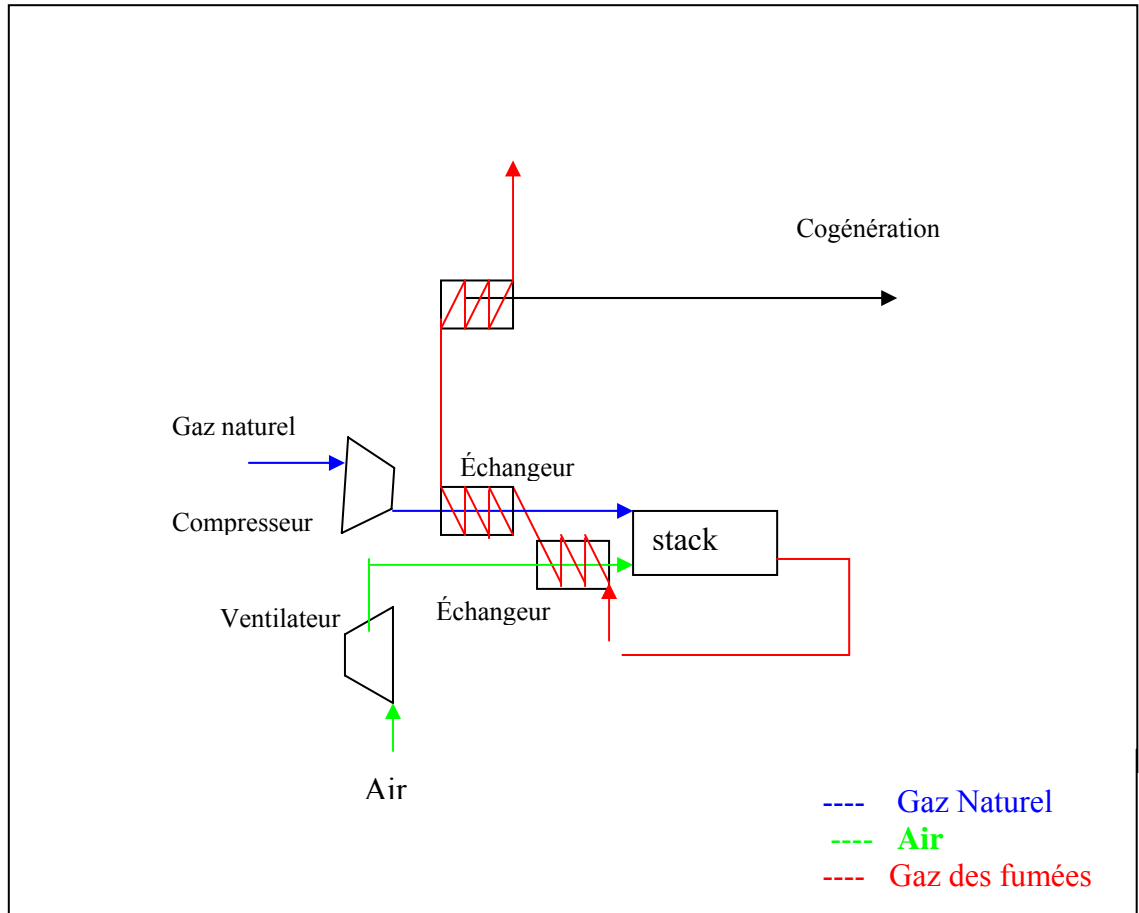


Figure 3.1 : Schéma de fonctionnement de la pile SOFC.

Les différents éléments de la pile SOFC tubulaire sont représentés dans la (Figure 3.2). Elle inclut le mélangeur, le reformeur, la cellule de carburant, et la chambre de post combustion.

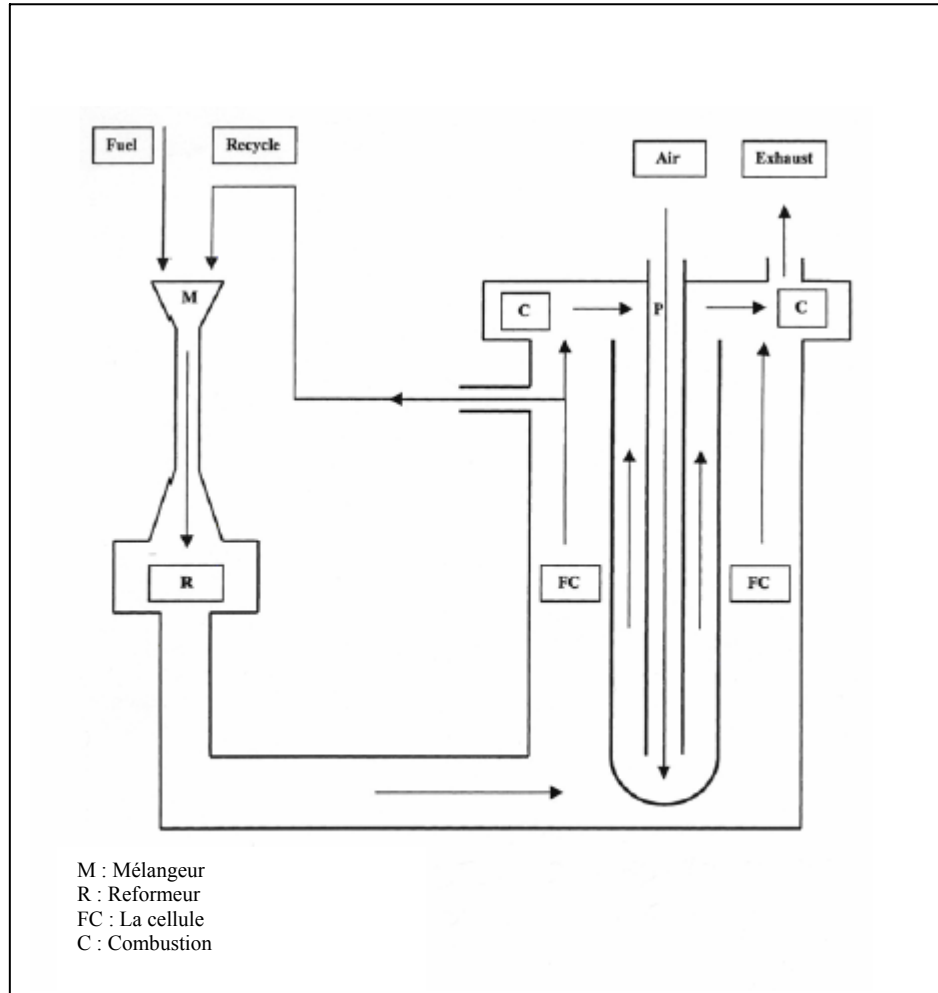


Figure 3.2 : Représentation du groupe SOFC

### 3.2 Bilans massiques et énergétiques

#### 3.2.1. Le mélangeur

Le mélangeur est un éjecteur, où le carburant frais et la fraction recyclée sont mélangés avant d'entrer dans le reformeur [6].

Le carburant réutilisé à une haute température de l'anode est composé de (CO,CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O CO), ces espèces chimiques sont les réactifs des réactions chimiques qui se produisent dans le prochain composant le reformeur.

Dans le présent travail le débit réutilisé est choisi afin d'obtenir un rapport de vapeur /carbone égale à 2. Cette condition assure d'éviter le problème du dépôt de carbone dans la pile SOFC.

Les équations (3.1) et (3.2) expriment la conservation de masse et d'énergie par le processus de mélange.

#### Bilan massique

Toutes les quantités du bilan (3.1) sont des débits molaires

$$\left[ \begin{array}{l} \text{CH}_4^e = \text{CH}_4^i1 + \text{CH}_4^i2 \\ \text{H}_2^i = \text{H}_2^i1 + \text{H}_2^i2 \\ \text{H}_2\text{O}^e = \text{H}_2\text{O}^i1 + \text{H}_2\text{O}^i2 \\ \text{CO}^e = \text{CO}^i1 + \text{CO}^i2 \\ \text{CO}_2^e = \text{CO}_2^i1 + \text{CO}_2^i2 \end{array} \right. \quad (3.1)$$

Avec CH<sub>4</sub> , CO , CO<sub>2</sub> , H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O : Débits molaires.

i : Entrée, e : sortie

1 s'applique au débit de carburant frais et 2 s'applique au débit réutilisé

### Bilan énergétique

$$\left[ C_{p_{CH_4^i}} \cdot CH_4^i + C_{p_{H_2^i}} \cdot H_2^i + C_{p_{H_2O^i}} \cdot H_2O^i + C_{p_{CO^i}} \cdot CO^i + C_{p_{CO_2^i}} \cdot CO_2^i \right] T^i = \left[ C_{p_{CH_4^e}} \cdot CH_4^e + C_{p_{H_2^e}} \cdot H_2^e + C_{p_{H_2O^e}} \cdot H_2O^e + C_{p_{CO^e}} \cdot CO^e + C_{p_{CO_2^e}} \cdot CO_2^e \right] T^e \quad (3.2)$$

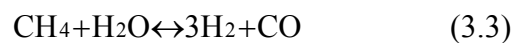
#### 3.2.2. Le reformeur

Dans le reformeur les hydrocarbures sont convertis en mélange de (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O CO) par le vaporeformage à l'aide de la vapeur contenue dans les gaz d'échappement partiellement recyclé.

La fraction recyclée est calculée pour obtenir un rapport donné de vapeur/carbone ( $\frac{S}{C}$ ). Cette fraction est définie comme étant le rapport entre le nombre de molécules de H<sub>2</sub>O et le nombre des atomes de carbone (C) des composants de combustible.

Les deux réactions de reformage et de conversion de CO sont écrites comme suite :

Réaction de reformage de CH<sub>4</sub> :



Réaction de conversion de CO :



La chaleur absorbée dans la réaction de reformage (endothermique  $\Delta H = 226$  KJ/mole à 760 C°) est plus grande que la chaleur libérée par la réaction de conversion de CO ( $\Delta H = - 34,3$  KJ/mole à 760 C°)

La chaleur nécessaire pour la réaction de reformage  $Q_{ref}$  peut être obtenue à partir du flux énergétique à l'entrée et la sortie [6].

Le rapport  $\frac{S}{C}$  est défini encore comme étant la fraction molaire de la vapeur dans les gaz d'échappement recyclés pour le méthane fourni.

Deux étapes de calcul de mélange et pré reformage (côté carburant) sont nécessaires.

Le calcul du mélange de carburant d'admission (à une température donnée) avec la fraction réutilisée de l'échappement de l'anode avec un équilibre d'enthalpie. Le recyclage de carburant est assuré par un éjecteur. Le carburant est complètement reformé à l'intérieur de la cellule de carburant selon les réactions de reformage et de conversion.

On considère que les réactions de reformation sont complètement développées grâce aux conditions de haute température et de l'effet catalytique des matériaux d'anode. La réaction de conversion de CO est supposée atteindre l'équilibre thermodynamique suivant la constante d'équilibre donné par [6].

$$K_{eq} = \frac{[H_2] \times [CO_2]}{[CO] \times [H_2O]} \quad (3.5)$$

On suppose par simplification, que le CO n'est pas oxydé directement mais seulement par la réaction de conversion de CO. On peut Donc calculer deux valeurs globales  $U_a$  et  $U_f$  pour les effets de recyclage de carburant par les équations (3.12) et (3.13).

Pour déterminer le nombre de moles de méthane ( $CH_4$ ) qui réagi dans la réaction, il est nécessaire de donner une valeur de pourcentage de méthane qui réagit dans le reformeur (par exemple 25 %)

La réaction de conversion est supposée atteindre l'équilibre thermodynamique avec la constante d'équilibre donné par :

$$K_{eq} = \frac{[P_{H_2}] \times [P_{CO_2}]}{[P_{CO}] \times [P_{H_2O}]} \quad (3.6)$$

$K_{eq}$  est calculé à la température de sortie du reformeur

Il est possible de calculer le nombre de moles de CO (Y) qui réagit dans la réaction de conversion.

Les équations (3.7) et (3.8) représentent la conservation de la masse et de l'énergie dans le reformeur.

$$X = P_{ref} \cdot CH_4^i$$

Où  $P_{ref}$  : pourcentage de reformation

$CH_4^i$  : Débit molaire du méthane

### Bilan Massique

$$\left[ \begin{array}{l} CH_4^e = CH_4^i - X \\ H_2^e = H_2^i + 3X + Y \\ H_2O^e = H_2O^i - X - Y \\ CO^e = CO^i + X - Y \\ CO^e = CO^i + X - Y \end{array} \right. \quad (3.7)$$

### Bilan énergétique

$$\left[ C_{pCH_4^i} \cdot CH_4^i + C_{pH_2^i} \cdot H_2^i + C_{pH_2O^i} \cdot H_2O + C_{pCO^i} \cdot CO^i + C_{pCO_2^i} \cdot CO_2^i \right] T^i + X(-\Delta H_{ref}) + Y(-\Delta H_{shif}) = \left[ C_{pCH_4^e} \cdot CH_4^e + C_{pH_2^e} \cdot H_2^e + C_{pH_2O^e} \cdot H_2O^e + C_{pCO^e} \cdot CO^e + C_{pCO_2^e} \cdot CO_2^e \right] T^e \quad (3.8)$$

Où  $C_p$  : chaleur spécifique

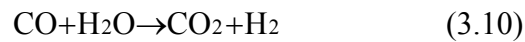
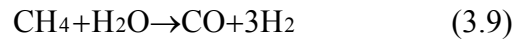
X : nombre de moles de  $CH_4$  reformé

Y : nombre de mols CO converti



### 3.2.3. Cellule de combustible

Les réactions considérées à l'intérieur de la cellule de combustible sont [6] :



Le carburant est complètement reformé à l'intérieur de la cellule. Ainsi le nombre de mole de méthane (X) qui réagit dans la réaction (3.9) est égale au nombre de mole de méthane à l'entrée de la cellule.  $X = \text{CH}_4^i$ .

Le deuxième membre de l'équation (3.6) inclut les pressions partielles des produits des réactions (3.9), (3.10) et (3.11). Ceci permet de calculer le nombre de moles de CO (Y) qui réagit dans la réaction (3.10).

Une nouvelle variable est présentée ici, le facteur d'utilisation de carburant, qui est défini comme suite : [7]

$$U_f = \frac{Z}{\text{H}_2^i + \text{CO}^i + 4\text{CH}_4^i} \quad (3.12)$$

Où 4 : représente le nombre de moles de H<sub>2</sub> produit par chaque mole de CH<sub>4</sub> (trois moles par la réaction de reformation et une mole par la réaction de conversion)

La variable Z est le nombre de mole de H<sub>2</sub> qui réagit dans l'équation (3.11)

Dans l'évaluation de performance de la cellule de carburant,  $U_f$  est une variable d'entrée donnée (habituellement 0.85) [7].

La cathode de la cellule est alimentée par le débit d'air, où le nombre de moles d'oxygène consommé dans la réaction (3.11) est  $\frac{Z}{2}$  afin de s'accorder avec le coefficient

stœchiométrique de la réaction (3.11). Le facteur d'utilisation de l'air peut donc être calculé par [7] :

$$U_a = \frac{Z}{O_2^i} \quad (3.13)$$

### Bilan massique

$$\left[ \begin{array}{l} CH_4^e = CH_4^i - X \\ H_2^e = H_2^i + 3X + Y - Z \\ H_2O^e = H_2O^i - X - Y + Z \\ CO^e = CO^i + X - Y \\ CO_2^e = CO_2^i + Y \end{array} \right. \quad (3.14)$$

Où Z : Nombre de mole de H<sub>2</sub>O formé.

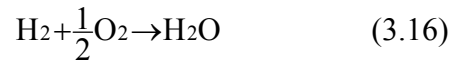
### Bilan énergétique

Le bilan énergétique inclut la puissance électrique et les changements d'enthalpie des réactions chimiques ( $\Delta H_{ref}$  de reformation,  $\Delta H_{shift}$  de conversion et  $\Delta H$  de réaction électrochimique) est permet de calculer la température de sortie des gaz [5].

$$\begin{aligned} & \left[ C_{pCH_4^i} \cdot CH_4^i + C_{pH_2^i} \cdot H_2^i + C_{pCO^i} \cdot CO^i + C_{pCO_2^i} \cdot CO_2^i + C_{pO_2^i} \cdot O_2^i + C_{pN_2^i} \cdot N_2^i \right] T^i - \\ & - W_{elec} + X(-\Delta H_{ref}) + Y(-\Delta H_{shif}) + Z \cdot (-\Delta H) = \\ & \left[ C_{pCH_4^e} \cdot CH_4^e + C_{pH_2^e} \cdot H_2^e + C_{pH_2O^e} \cdot H_2O^e + C_{pCO^e} \cdot CO^e + C_{pCO_2^e} \cdot CO_2^e + \right. \\ & \left. C_{pO_2^e} \cdot O_2^e + C_{pN_2^e} \cdot N_2^e \right] T^e \end{aligned} \quad (3.15)$$

### 3.2.4. Chambre de post combustion

Les deux flux anodique et cathodique se rencontrent à la sortie de la cellule où une réaction de combustion se produise.



Dans cette réaction, la quantité d'hydrogène H<sub>2</sub> laissée dans le mélange est complètement consommée. Le nombre de moles d'hydrogène brûlé est  $w = \text{H}_2^i$ .

La chaleur produite dans la réaction (3.9) est employée pour préchauffer la circulation d'air arrivant dans la cellule. Le flux d'air passe ainsi par condition 3 (à l'admission de la chambre de post-combustion) (figure 3.2).

Les bilans massiques et énergétiques (3.17) et (3.18) laissent la température et la composition du mélange sortant du groupe de SOFC à calculer.

#### Bilan massique

$$\left[ \begin{array}{l} \text{H}_2^e = \text{H}_2^i - w \\ \text{H}_2\text{O}^e = \text{H}_2\text{O}^i + w \\ \text{CO}^e = \text{CO}^i \\ \text{CO}_2^e = \text{CO}_2^i \\ \text{N}_2^e = \text{N}_2^i \\ \text{O}_2^e = \text{O}_2^i - \frac{w}{2} \end{array} \right. \quad (3.17)$$

Ou  $w$  : Nombre de moles de O<sub>2</sub> utilisé.

### Bilan énergétique

$$\begin{aligned}
 & \left[ C_{p_{CH_4}} \cdot CH_4^i + C_{p_{H_2}} \cdot H_2^i + C_{p_{CO}} \cdot CO^i + C_{p_{CO_2}} \cdot CO_2^i + \right. \\
 & \left. C_{p_{O_2}} \cdot O_2^i + C_{p_{N_2}} \cdot N_2^i \right] T^i + w(-\Delta H) = \\
 & \left[ C_{p_{H_2}} \cdot H_2^e + C_{p_{H_2O}} \cdot H_2O^e + C_{p_{CO}} \cdot CO^e + C_{p_{CO_2}} \cdot CO_2^e + \right. \\
 & \left. C_{p_{O_2}} \cdot O_2^e + C_{p_{N_2}} \cdot N_2^e \right] T^e \quad (3.18)
 \end{aligned}$$

### 3.3. Hypothèses sur la pile SOFC

- 1- tous les composants du groupe SOFC sont adiabatiques.
- 2- le flux cathodique est composé de O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>.
- 3- le flux anodique est composé de CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O
- 4- la température est uniforme dans tous les composants de la pile
- 5- la réaction de conversion de CO est à l'équilibre dans le reformeur et dans la pile SOFC
- 6- le pourcentage du méthane qui réagit dans le reformeur (Pref) est une variable d'entrée, tandis que dans la pile SOFC la réaction de réformation est complète
- 7- les réactions électrochimiques dans la pile sont cinétiquement contrôlées.
- 8- les températures des gaz à la sortie des reformeurs et de la pile SOFC sont égales à la température de reformeur et de la pile respectivement.
- 9- le carburant (méthane) et le flux de carburant réutilisé entrent dans le réacteur après passage dans le mélangeur.

### 3.4. Tension et efficacité de la cellule

Le calcul de la tension de la cellule est effectué en fonction de la densité de courant, la température de fonctionnement, la pression de fonctionnement (la valeur moyenne des pressions d'admission et de sortie) et de la composition des réactifs et produits.

Le calcul de la valeur de tension  $V_c$  de la cellule est exécuté par ces corrélations suivantes, elles sont dérivées par l'équation de Nernst [5].

Avec l'équation (3.11) il est donc possible de calculer  $Z$  afin d'obtenir le courant électrique de la cellule [7].

$$I = 2.F.Z \quad (3.19)$$

Ou  $Z$  : le nombre de moles d'hydrogène ( $H_2$ ) qui réagit  
 $F$  : constante de Faraday (96500 C)

Dans la pile de SOFC, le calcul des courbes caractéristique de courant électrique – tension commence par l'évaluation du potentiel de circuit ouvert de la cellule (équation 3.20) (potentiel de Nernst idéal).

$$V_{OC} = \frac{V_{OCE} + V_{OCI}}{2} \quad (3.20)$$

Sachant que :

$$V_{OCE} = -\frac{\Delta G^0}{2.F} + \frac{R.G.T}{2.F} \ln \frac{P_{H_2}^e \cdot (P_{O_2})^{0.5}}{P_{H_2O}^e} \quad (3.21)$$

$$V_{OCI} = -\frac{\Delta G^0}{2.F} + \frac{R.G.T}{2.F} \ln \frac{p_{H_2}^i \cdot (p_{O_2})^{0.5}}{p_{H_2O}^i} \quad (3.22)$$

Quelques auteurs calculent le potentiel du circuit ouvert de la cellule en utilisant les pressions partielles des espèces chimiques à la sortie de la cellule.

En suivant cette suggestion. La performance de cellule calculée avec le modèle n'est pas conforme aux courbes expérimentales. Une autre solution est donc considérée, en fait la

tension de la cellule diminue de l'admission à la sortie de la cellule en raison du changement des pressions partielles de l'espèce chimique. Une valeur moyenne entre la tension de l'admission ( $V_{oci}$ ) et la tension de sortie ( $V_{oce}$ ) est retenue comme le potentiel de circuit ouvert de la cellule (Equation 3.20) [5].

### 3.5. Les pertes électriques

#### 3.5.1. Les pertes ohmiques

Dans la littérature, les pertes ohmiques sont calculées par l'équation d'ohm qui nécessite l'évaluation du chemin des électrons dans chaque élément de la cellule (anode, électrolyte, cathode et interconnexion). Cette méthode n'a pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants, afin d'avoir un modèle donnant des résultats conformes aux courbes expérimentales, les pertes ohmiques sont calculées comme suit. Une résistance ohmique de l'électrolyte est d'abord calculée en utilisant l'équation d'ohm ( $R = \rho \cdot \frac{L}{A}$ ) [6]

Où  $\rho$  : la résistance spécifique

$$R_{OHM,élect} = 0,00294 \cdot \frac{I_{elec}}{A_{élect}} \cdot \exp\left(\frac{10350}{T^e}\right) \quad (3.23)$$

En Supposant comme Hirschenhofer et al (1998), dans une cellule tubulaire la contribution à la polarisation ohmique d'électrolyte est de 12 %, donc les pertes ohmiques sont écrites comme suite [5] :

$$R_{OHM} = R_{OHM,élect} \cdot \frac{100}{12} \quad (3.24)$$

### 3.5.2. Pertes d'activations

Les pertes d'activations dues à la cinétique lente d'électrode sont données par :

$$R_{ACTIV} = \frac{R_{ACTIV,A}}{A_A} + \frac{R_{ACTIV,C}}{A_C} \quad (3.25)$$

Avec  $A$  : surface de la cellule

Où,  $R_{ACTIV,A}$  sont donnée par :

$$\frac{1}{R_{ACTIV,A}} = 2.13 \cdot 10^4 \cdot \frac{2.F}{R.G.T} \left( \frac{P_{H2}}{P_0} \right)^{0.25} \cdot \text{EXP} \left( \frac{-E_A}{R.G.T} \right) \quad (3.26)$$

$$\frac{1}{R_{ACTIV,C}} = 1.49 \cdot 10^6 \cdot \frac{4.F}{R.G.T} \left( \frac{P_{H2}}{P_0} \right)^{0.25} \cdot \text{EXP} \left( \frac{-E_C}{R.G.T} \right) \quad (3.27)$$

### 3.5.3. Les pertes de concentration

Les pertes de concentration se produisent quand la diffusion des réactions par les électrodes est plus lente que la réaction électrochimique. Elles peuvent être négligées dans ce travail car la température de fonctionnement de la cellule est élevée. La diffusion est donc très efficace.

Puis les pertes totales sont obtenues par l'équation (3.28).

$$R_{TOTAL} = R_{OHM} + R_{ACTIV} \quad (3.28)$$

$$V_{IRR} = R_{TOTAL} I \quad (3.29)$$

Le comportement courant –tension de la pile est évalué par la soustraction des pertes globale de tension de potentielle thermodynamique, équation (3.30)

$$V=V_{oc}-V_{IRR} \quad (3.30)$$

### 3.6. La puissances de la pile SOFC

La puissance délivrée par la pile SOFC est écrite comme suite [2] :

$$W_{SOFC}=V.I \quad (3.31)$$



## CHAPITRE 4

### MODELISATION DU SYSTEME HYBRIDE (Turbine à gaz – Pile SOFC)

#### 4.1. Introduction

L'excédent de chaleur et de combustible dégagé par la pile à combustible SOFC en fonctionnement peut être utilisé par une turbine à gaz ou une turbine à vapeur dans un système hybride combiné (turbine à gaz.- pile à combustible SOFC)

Parmi les configurations utilisées dans un système hybride (turbine à gaz.- pile à combustible SOFC).

#### 4.2. Système pile –turbine a gaz adopte

##### Fonctionnement du système :

La présente étude s'intéresse à une installation de production d'énergie électrique (Figure 4.1). Dans une cette installation, la turbine fonctionne en régime permanent sous la poussée de gaz issus de la combustion du gaz naturel dans de l'air comprimé. La turbine entraîne à la fois l'alternateur et le compresseur qui alimente la pile à oxyde solide SOFC en air comprimé. La pile SOFC remplace la chambre de combustion

Les paramètres de fonctionnement des différents éléments du système sont donnés comme suit :

**Compresseur:** le compresseur admet de l'air à partir de l'atmosphère ( $p_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 15^\circ\text{C}$ ) et le comprime jusqu'à la pression  $p_1 = 4.5 \text{ atm}$ . La compression est supposée adiabatique, le rendement isentropique de la compression est  $\eta_{isen,c} = 0,87$ .

**Pile à oxyde solide SOFC:** dans la pile SOFC, le méthane ( $\text{CH}_4$ ) est brûlé de manière isobare et adiabatique dans un grand excès d'air comprimé issu directement du compresseur.

En réalité, on observe une légère chute de pression dans la chambre de combustion liée aux pertes de charges.

**Turbine:** les gaz issus de la combustion se détendent adiabatiquement dans la turbine en fournissant du travail. La pression, en sortie de turbine est  $p_3 = 1,1 \text{ atm}$ . Le rendement isentropique de la détente est  $\eta_{\text{isen,t}} = 0,90$ .

**Echappement:** les gaz issus de la turbine sont rejetés dans l'atmosphère par une canalisation, ils se mélangent à l'atmosphère ou on peut récupérer cette énergie thermique pour la cogénération.

Le rendement isentropique d'un compresseur est défini par:  $\eta_C = \frac{W_{\text{isen}}}{W_{\text{réel}}}$  où  $W_{\text{réel}}$  est le travail utile reçu par l'unité de masse de gaz au cours de la compression adiabatique réelle;  $W_{\text{isen}}$  est le travail que recevrait l'unité de masse du gaz au cours de la même variation de pression supposée réversible.

Le rendement isentropique d'une turbine est défini par:  $\eta_t = \frac{W_{\text{réel}}}{W_{\text{isen}}}$  où  $W_{\text{réel}}$  est le travail utile reçu par l'unité de masse de gaz au cours de la détente adiabatique réelle.  $W_{\text{isen}}$  est le travail que recevrait l'unité de masse du gaz au cours de la même variation de pression supposée réversible.

L'air est considéré comme un gaz parfait avec une constante massique  $r = 287 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ , de chaleur spécifique  $C_p = 1,000 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ . Sa masse molaire est de 29,0 g.

Le gaz naturel est considéré comme du méthane pur de formule  $\text{CH}_4$ , de pouvoir calorifique 50000 kJ/kg, Sa masse molaire est de 16,0 g.

Le fonctionnement du système hybride (pile SOFC- turbine à gaz) est représenté dans la Figure 4.1 comme suit :

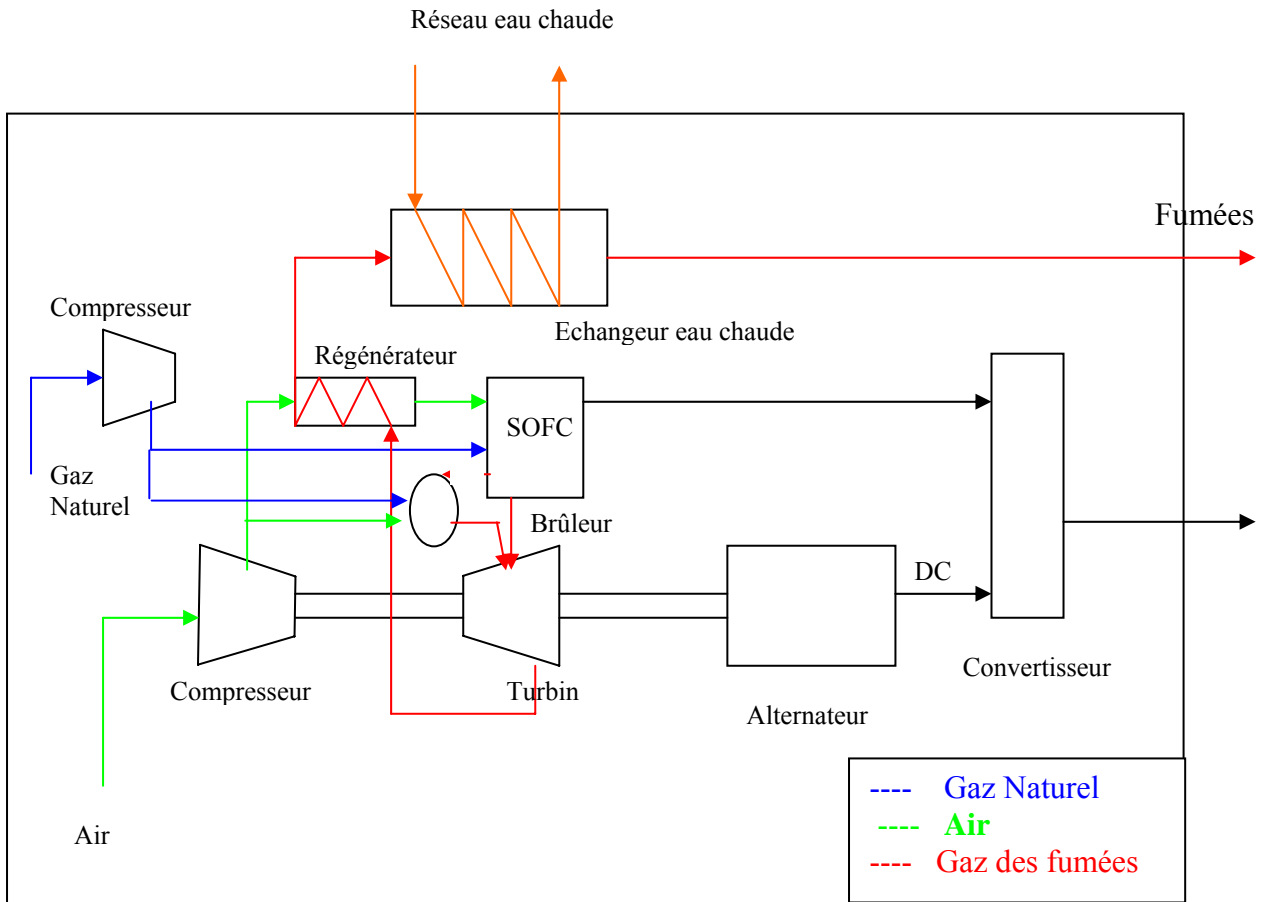


Figure 4.1: Schéma de fonctionnement du système hybride

(Pile SOFC/Turbine à gaz)

La pile à combustible est pressurisée et est employée comme chambre de combustion pour la turbine à gaz. Un brûleur peut être ajouté pour optimiser le système en brûlant les gaz non utilisés par la pile. Les piles SOFC sont les seules qui sont adaptées à ce mode de fonctionnement par leur possibilité de fonctionner à haute pression et à haute température.

### 4.3. Puissances et rendement global

#### 4.3.1. La puissance de la turbine à gaz

La puissance d'une turbine à gaz et son rendement thermique dépendent essentiellement :

- Du rapport de compresseur d'air.
- De la température de fonctionnement, c'est-à-dire de la température de la pile à combustible.
- Des rendements isentropiques du compresseur d'air et de la turbine.

Le rendement de ces derniers est important, donc la puissance utile récupérée par la turbine à gaz est écrite comme suit [2].

$$W_{GT} = W_t \cdot \eta_{isen,t} - W_c \cdot \eta_{isen,c} \quad (4.1)$$

Les rendements réels comptes –tenus de l'évolution de la technologie, sont voisins de 85% à 91%.

La récupération de l'énergie thermique à l'échappement se fait par l'intermédiaire d'un fluide auxiliaire tel que la vapeur d'eau pour véhiculer la puissance thermique récupérée.

#### 4.3.2. Puissance de la pile SOFC

La puissance délivrée par la pile SOFC est écrite comme suite [2] :

$$W_{SOFC} = V \cdot I \quad (4.2)$$

Où  $V$  : la tension nette de la pile

$I$  : l'intensité du courant

### 4.3.3. Rendement global

Le rendement global est le rapport entre la puissance totale et la puissance calorifique du combustible [2]

$$\eta_{\text{sys}} = \frac{W_{\text{GT}} + W_{\text{SOFC}}}{(\dot{m}_{\text{GT}} + \dot{m}_{\text{SOFC}}) \cdot \text{PC}} \quad (4.3)$$

Avec

$\text{Pc}$  : pouvoir calorifique

$\dot{m}_{\text{GT}}$  : Débit massique du combustible au niveau de la turbine à gaz.

$\dot{m}_{\text{SOFC}}$  : Débit massique du combustible au niveau de la pile SOFC.

### 4.3.3. Rendement global

Le rendement global est le rapport entre la puissance totale et la puissance calorifique du combustible [2]

$$\eta_{\text{sys}} = \frac{W_{\text{GT}} + W_{\text{SOFC}}}{(\dot{m}_{\text{GT}} + \dot{m}_{\text{SOFC}}) \cdot \text{PC}} \quad (4.3)$$

Avec

$\text{Pc}$  : pouvoir calorifique

$\dot{m}_{\text{GT}}$  : Débit massique du combustible au niveau de la turbine à gaz.

$\dot{m}_{\text{SOFC}}$  : Débit massique du combustible au niveau de la pile SOFC.

## 4.4. La résolution numérique

Le système d'équations algébriques a été résolu numériquement par un programme de calcul nommé SOFC-GT a été élaboré afin de déterminer les performances du système hybride.

Tout d'abord on calcule la tension idéale délivrée par la pile à combustible SOFC, puis on détermine la tension des pertes électrique jusqu'à la convergence (une minimisation

total des pertes électriques) et on prend en considération la température de l'électrolyte  $T_{elec}$ .

On calcule aussi les performances du système hybride avec une variation du débit de combustible jusqu'à ou la fraction du combustible. ( $F=1$  ).

L'organigramme de calcul est schématisé dans l'appendice B.

## CHAPITRE 5

### RESULTATS ET INTERPRETATIONS

#### 5.1. Introduction

Les calculs effectués sont limités à la détermination des performances nominales.

Le but principal recherché est de déterminer l'influence de quelques paramètres de fonctionnement sur le rendement global du système hybride. Il s'agit notamment la variation de la puissance du système en fonction du débit de combustible et la fraction du débit de combustible vers la pile à combustible SOFC. Cette fraction est définie comme étant le rapport entre le débit de combustible qui passe dans la pile SOFC et le débit total de combustible qui est délivré par le compresseur.

Cette étude étant une étude préliminaire, nous avons pris le parti de modéliser des différents éléments du système d'une façon globale et simplifiée, sans entrer dans une modélisation détaillée qui ferait appel à des équations différentielles qui inclurait beaucoup plus de paramètres. Cette approche peut être assimilée d'une approche "boîte noire" où on ne s'intéresse qu'aux changements des données de sortie en fonction des données d'entrée

#### 5.2. Calculs de la pile à combustible SOFC

Le programme de calcul de la pile à combustible SOFC est destiné à :

- Calculer la puissance électrique fournie par la pile.
- Calculer la composition et le débit du fluide sortant de l'anode, en prenant en compte le reformage interne à température de pile imposée.

Les données d'entrée sont :

- La composition de gaz entrant et son débit molaire.
- La température interne de pile.
- La pression de travail.
- La surface active.

Ce programme représente ce que l'on estime nécessaire de traiter le problème des pertes électriques (ohmiques, concentrations, activation) dans le cas d'une SOFC pour pouvoir être utilisé dans un simulateur plus évolué en effectuant des calculs de type thermodynamique sur une installation de production d'énergie. Dans ce travail la température de pile est imposée de manière découplée, ce qui sur le plan physique correspond à une régulation de température extérieure. Un certain nombre d'éléments concernant la thermique n'ont pas été introduit (raison pour laquelle le programme est simplifié).

5.2.1. Calcul de la tension et du rendement global :

La tension de la pile dépend de :

La pression.

La température

La composition du combustible

Il ne semble pas que l'on dispose à l'heure actuelle de modèle déterministe pour l'influence de ces variables.

Les données disponibles fournissent une courbe caractéristique courant / tension (mesurée) pour un état de références que l'on complète par l'influence de variation des paramètres de référence. Les données fournies par campanari sont extraites de Hirschenhofer [7].



Après cette référence, les données sont comme suit :

Pression de pile 1 bars

Température 1000C°

Composition 98% CH<sub>4</sub>, 2% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

Taux d'utilisation du combustible 85%

Taux d'utilisation de l'air 25%

La configuration traitée n'est pas la même et le combustible sortant n'est pas recyclé ; Campanari ne fournit pas toutes les données nécessaires pour produire ses calculs. Voici quelques résultats présentés sous forme de tableaux dont le but est de fournir une illustration des résultats de Campanari.

### 5.2.2 Variation de la densité de courant pour un taux d'utilisation de 85% cote combustible

On fait varier la densité de courant, qui est une donnée d'entrée du programme. Dans la pratique. C'est une donnée imposée par la charge. Les régulations agissent alors pour imposer un taux d'utilisation du combustible, autrement dit pour imposer le débit d'alimentation (nota : dans notre calcul, on ne traite que l'alimentation cotée anode, c'est à dire en combustible)

Température : 1000C°

Débit anode asservi au courant (pour avoir un taux d'utilisation constant).

Teneurs en entrée (%) :

H<sub>2</sub> : 1,7 H<sub>2</sub>O : 31,7 CH<sub>4</sub> : 32,3 CO : 5,7 CO<sub>2</sub> : 22,3 N<sub>2</sub> : 6,3

Ces données sont reflètent la composition du débit entrant dans la pile selon campanari.

Surface active : 1000 cm<sup>2</sup>

Tableau 5.1 : Variation des performances de la SOFC en fonction de la densité de courant.

I (mA)	V(Volt)	Wsofc (w)	Débit molaire Anode (mol/s)	Rendement %	Taux d'util Anode Uf (%)
100	0,607	60,7	0,00367	32,69	85
200	0,5573	111,5	0,00734	30,04	85
300	0,5171	151,4	0,01101	27,9	85
400	0,4785	191,4	0,01468	25,81	85

Le potentiel thermodynamique théorique est donc de 1,23 V. Cependant, la tension en circuit ouvert ( $I=0$ ) varie en réalité entre 0,9 et 1,1 V. Cette première réduction est liée aux irréversibilités des réactions électrochimiques. Notamment de la réduction de l'oxygène à la cathode. De plus, pour les faibles densités de courant des contre réactions sur les électrodes, dont l'importance est liée à leur cinétique, génèrent des surtensions d'activation. Ensuite, pour les moyennes densités, ce sont les pertes liées aux résistances électroniques et ioniques internes qui diminuent la tension entre électrodes.

Enfin, pour les hautes densités de courant, c'est la cinétique de diffusion des GAZ à travers les électrodes qui devient le Facteur limitant. Ce phénomène est d'autant plus précoce si l'on utilise de l'air à la place d'oxygène pur (les 80 % d'azote passif gêne l'accès des sites réactifs aux 20 % d'oxygène actif). A partir d'une certaine quantité de courant demandée, l'alimentation en molécules d'oxygène ne peut plus suivre, et la tension chute rapidement (voire figure 5.1).

### 5.3. Calculs du système hybride (SOFC- Turbine à gaz)

#### 5.3.1. Performances du système hybride

Il apparaît que le fonctionnement à plus haute pression améliore grandement le rendement électrique. Par exemple, un fonctionnement à 3bars permet d'améliorer le rendement du cœur de pile de 3 %, et aussi pour les PEMFC (la problématique est la même), dès que l'on monte en pression, la consommation du compresseur d'air devient

prépondérante, et il est nécessaire d'évacuer de l'énergie thermique. De la même façon que pour la solution PEMFC, la solution naturelle réside en l'utilisation de turbocompresseur. Différents cycles sont alors possibles. L'un des plus couramment présentés, car l'un des plus simples à mettre en œuvre, correspond à la substitution dans le cycle de brayton pour turbine à gaz de la chambre de combustion par le SOFC. Par ailleurs, il apparaît expérimentalement qu'une PEMFC de dizaines de KW travaillant à pression atmosphérique ou légère surpression (de type ventilateur) n'est pas envisageable et il est alors indispensable de recourir à une compression de l'air pour vaincre les pertes de charge du cœur de pile.

Dés lors que la compression est nécessaire, la récupération par turbine devient indispensable pour garantir le rendement électrique et la solution turbocompresseur devient incontournable.

Si aujourd'hui, en laboratoire il est possible de faire fonctionner des SOFC atmosphériques, il semble raisonnable d'envisager que les mêmes phénomènes et contraintes vont se produire et que seule la solution avec turbo compression soit envisageable pour un système SOFC. Enfin, la plupart des projets annoncés sur le sujet concernent un système hybride SOFC micro turbine. Cela pourrait être un signe à confirmer que la solution SOFC seule ne sera pas viable industriellement (au –de là de l'avantager rendement électrique plus important).

Le fonctionnement du système SOFC- $\mu$ TAG est représenté dans la (Figure : 4.1)

L'installation correspondante produit 400KW électrique à partir de la SOFC et 135KW électrique à partir de la micro turbine. La production thermique est alors de 160KW thermique.

La consommation de gaz est de 600 kW correspondant à un rendement électrique de 67,55% net (prenant en compte la présence d'auxiliaires et notamment le compresseur de gaz naturel consommant approximativement 2kw). Le rendement de la turbine à gaz est de 22,66%.

Le rendement global du système est 50% avec une température des fumées disponible pour la cogénération est alors de 23,5 C° sous 1 bar et correspond aux conditions en sortie de générateur.

Il est possible d'envisager le fonctionnement sans échange de préchauffage, diminuant alors le rendement électrique, mais augmentant aussi grandement la qualité de la chaleur produite (les fumées étant alors à environ 650 C°)

Les performances d'un système constitué d'une unique SOFC sont déterminées à partir de [campanari, 2001] et [campanari, 2000]

La récupération de chaleur nécessitée par le préchauffage des différents gaz amène à une température des fumées de l'ordre de 218 C°, c'est-à-dire ne permettant de produire une chaleur de plus faible qualité que le système Hybride. Le rendement thermique correspondant est de 40%. L'utilisation de la combustion de gaz naturel pour préchauffer les réactants diminuerait d'autant plus (incluant la consommation électrique de la chaudière) le rendement électrique de l'installation.

La valorisation de la chaleur consiste en un préchauffage des retours de réseau dans le cas de réseau surchauffé (comme en France) ou une valorisation directe sur le réseau pour les réseaux basse température comme dans les pays anglo-saxons.

Nous considérons donc un fonctionnement à pleine charge de l'unité de cogénération par SOFC Toute l'année.

Il s'agit donc d'une unité de production électrique décentralisée avec valorisation de la chaleur produite. Cette unité est exploitée par un opérateur énergétique.

Nous considérons une offre modulaire de base de 500 KW électrique. Le nombre de modules retenus permet de répondre aux besoins de dimensionnement envisagés.

Sur la base des courbes de charge de consommation électrique et de production thermique, on envisage trois types de dimensionnement possibles sur le réseau de chaleur :

A- Autoconsommation de l'électricité produite en moyenne sur l'année (avec tampon du réseau)

Le module est dimensionné sur la capacité d'autoconsommation électrique du site. La Quantité de chaleur résultante est valorisée.

B- besoin min de chaleur 1Mw-revente au réseau de toute la production électrique

Le module est dimensionné sur le besoin minimum de chaleur. Ce fonctionnement ne peut d'envisager que pour des réseaux basse température puisque dans le cas contraire seul un préchauffage est possible.

La production électrique est exportée sur le réseau de distribution.

C – besoin de chaleur 5MW-revente au réseau de toute la production électrique

idem que ci-dessus mais en considérant un talon thermique plus important.

Les dimensionnements amènent au choix des systèmes suivants :

Tableau 5.2: Dimensionnement pour les systèmes SOFC et SOFC- $\mu$ GT

	SOFC-GT			SOFC		
	Elect	Therm	Nb module	Elect	therm	Nb module
A	0,5 MW	0,16 MW	1	0,5 MW	0,5 MW	1
B	3,1 MW	1 MW	6	1 MW	1 MW	2
C	15,6 MW	5 MW	5	5 MW	2 MW	10

### 5.3.2. Comparaison des performances énergétiques

Le rendement électrique équivalent suivant les définitions utilisées dans le chapitre II est alors de :

- 50 % pour le module de cogénération SOFC-GT.
- Et 67,55% pour le module de cogénération SOFC.

Le rendement électrique équivalent est meilleur pour le système hybride. Par ailleurs, les possibilités de développement avec valorisation de la chaleur sont plus importantes puisque d'une part la température disponible est légèrement plus élevée, d'autre part, la quantité de chaleur correspondante à production électrique équivalente est inférieure.

Cependant, ce rendement global n'est pas envisageable qu'avec la valorisation de l'ensemble de chaleur ce qui dans les cas de dimensionnement retenus engendre un besoin très important pour la chaleur basse température. Ce besoin de chaleur à relativement basse température est rarement présent dans les sites présentant une consommation importante d'électricité ou alors dans les centres de production électrique.

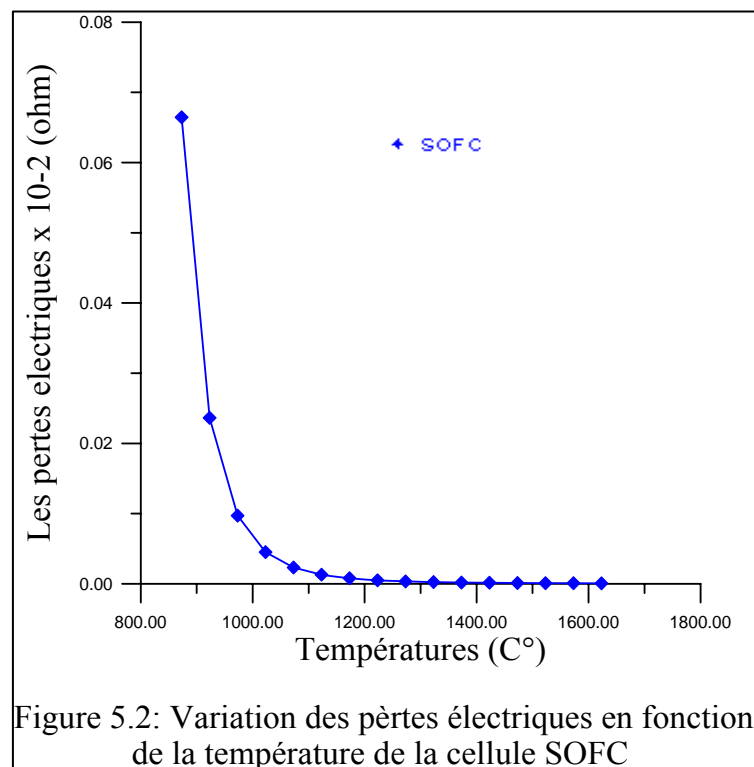
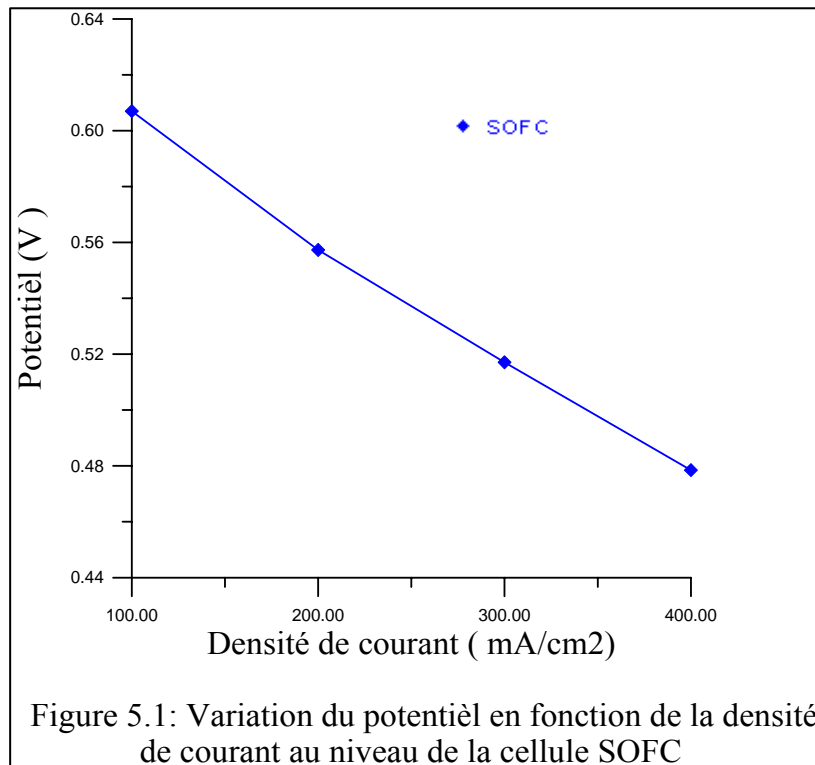
Il est alors envisageable de ne pas préchauffer les réactants pour favoriser la valorisation externe de la chaleur à haute température produite. Un rapide calcul amène à déterminer que le rendement électrique dans le cas de la SOFC serait alors amené à environ 20% pour un rendement thermique 'environ 60% avec une chaleur produite à 830 C°

La figure 5.2 représente l'évolution des pertes électriques totales (ohmiques, activation, concentration) en fonction de la température de la pile SOFC. On constate que les pertes électriques diminuent avec l'augmentation de la température de la pile SOFC. Donc on peut conclure que pour augmenter l'efficacité de cela, il faut augmenter la température de fonctionnement de la pile SOFC.

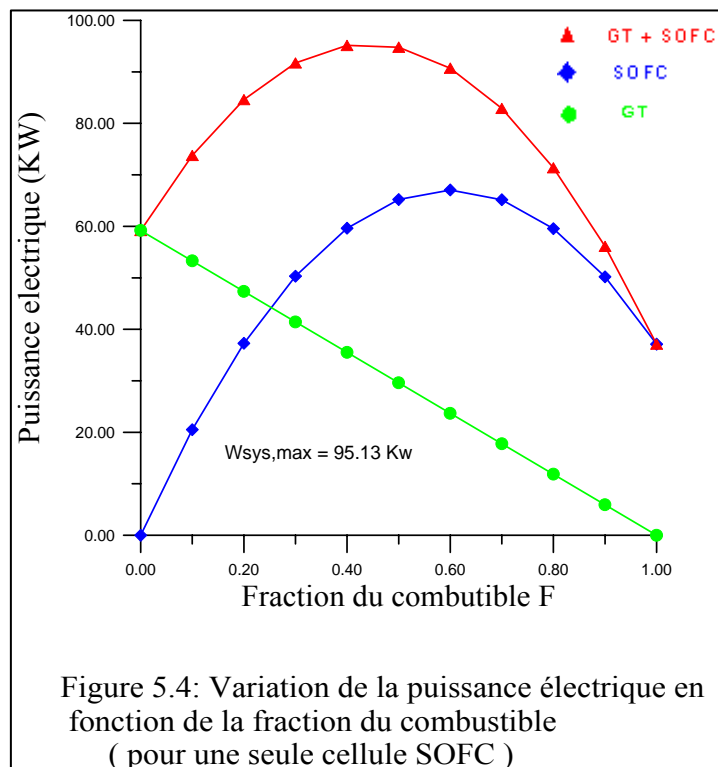
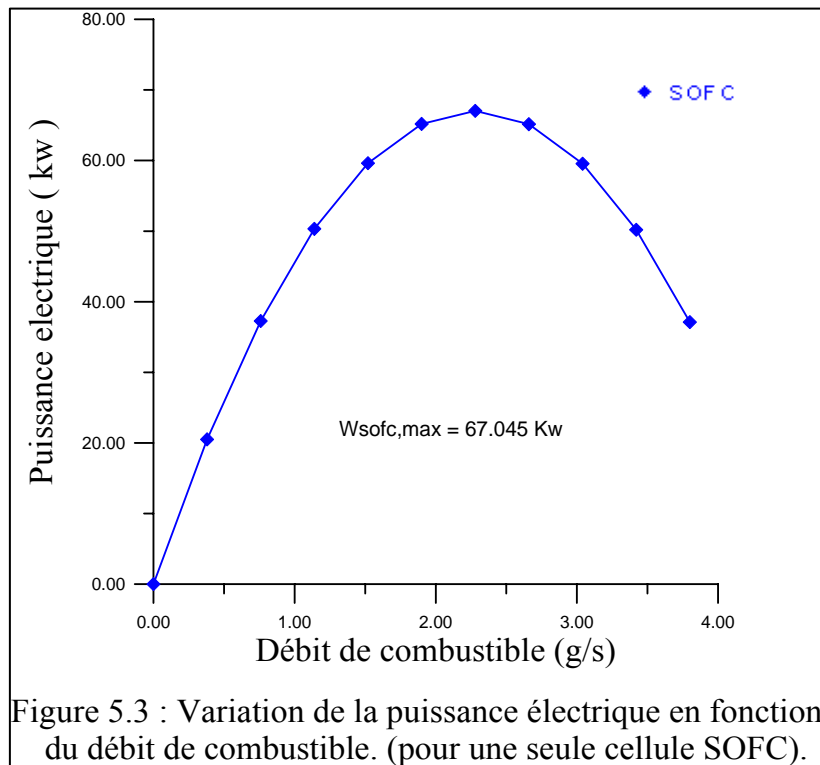
Les figures 5.3, 5.5, 5.7, 5.9, 5.11, 5.13 représentent la variation de la puissance produite par la pile SOFC en fonction du débit de combustible, ceci montre que la puissance de la pile SOFC augmente avec l'augmentation du débit de combustible, mais après certains débits la puissance va diminuer, donc on peut dire que la pile SOFC nécessite un débit de combustible bien déterminé pour être efficace.

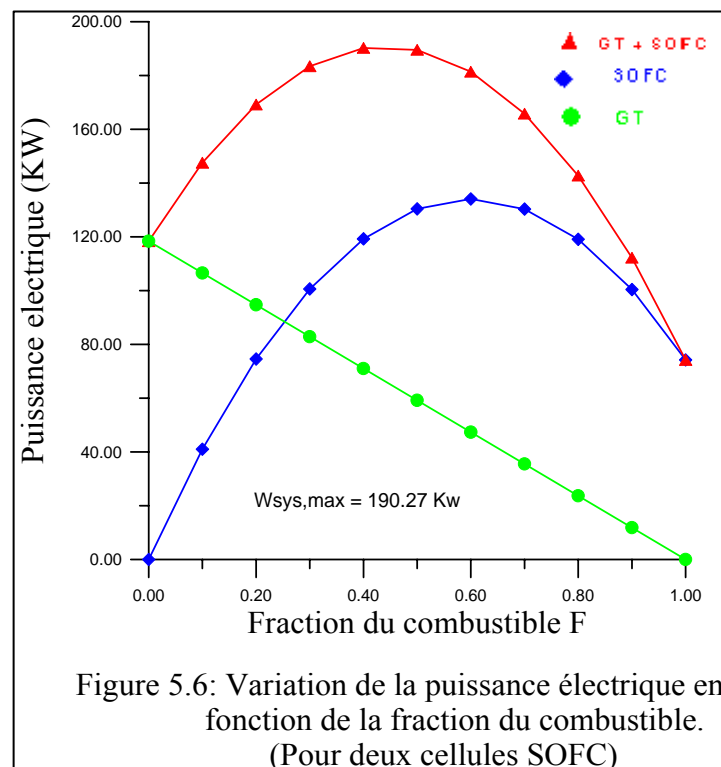
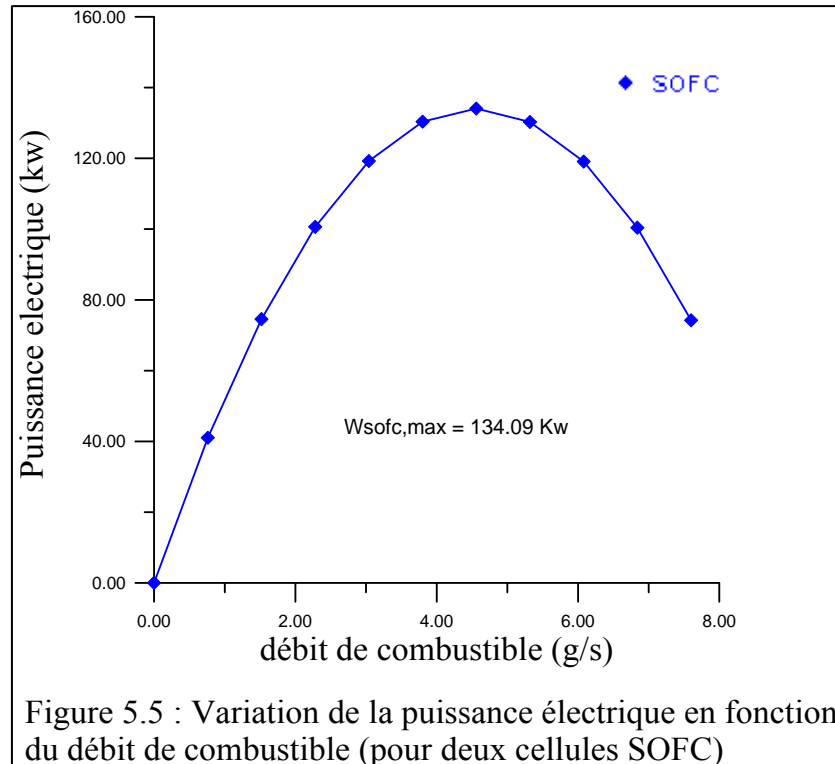
Les figures 5.4, 5.6, 5.8, 5.10, 5.12, 5.14 représentent aussi la variation de la puissance électrique en fonction de la fraction du débit de combustible, mais avec plusieurs nombre de cellule, dans ces figures on constate que la puissance augmente avec l'augmentation du nombre de cellule. Et on constate aussi que la va diminuer a partir de certaine fraction de débit de combustible, 60% pour la pile SOFC et 40% pour le système hybride (GT –SOFC).

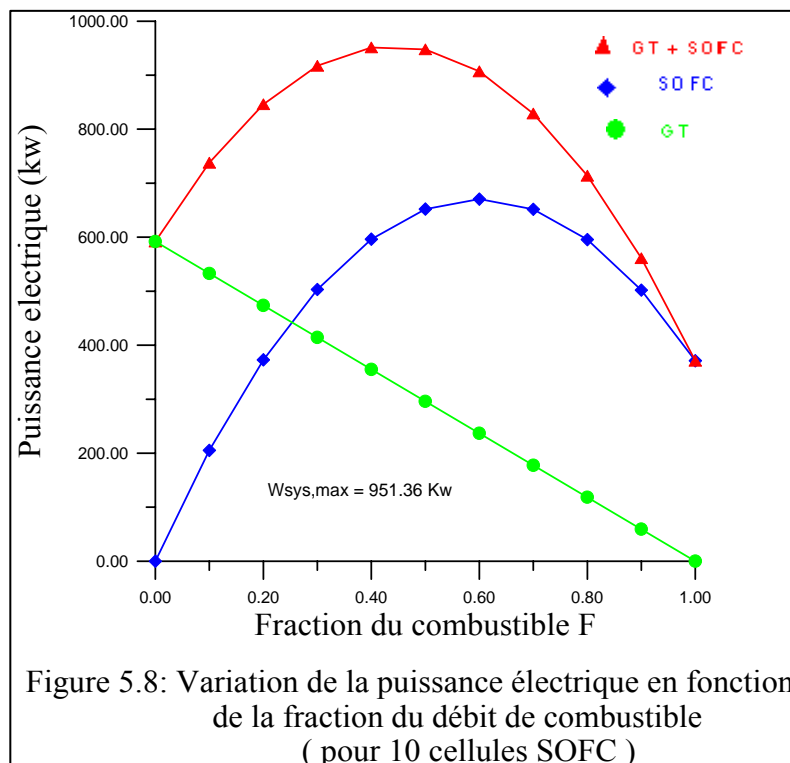
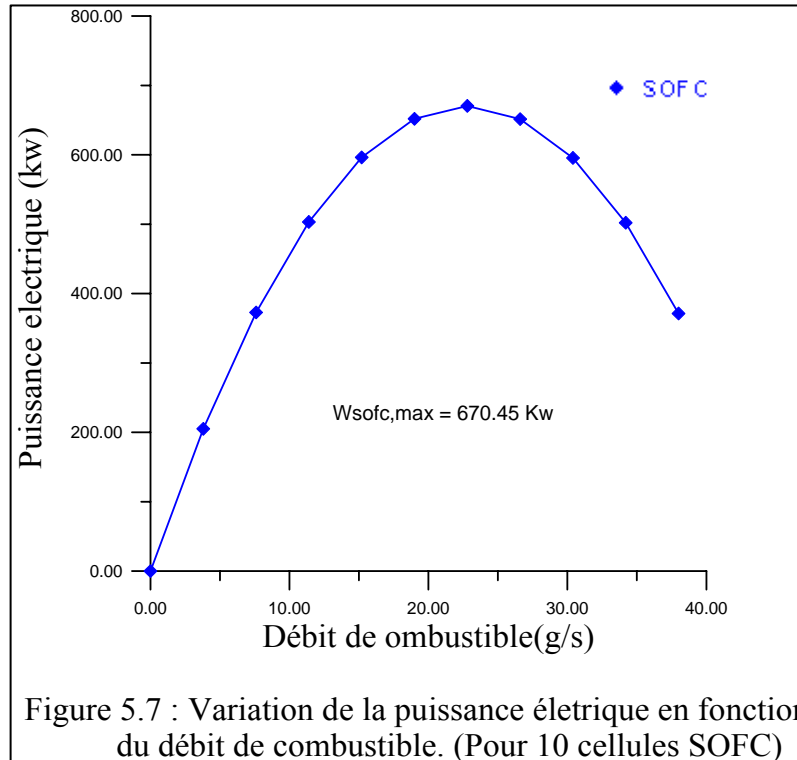
Les figures 5.15, 5.16 représentent aussi la variation du rendement du système hybride en fonction de la fraction du débit de combustible, mais avec plusieurs nombre de cellules, on remarque que ces courbes ont la même allure. Et constate aussi que le rendement atteint la valeur maximale pour une fraction de combustible de 40%.

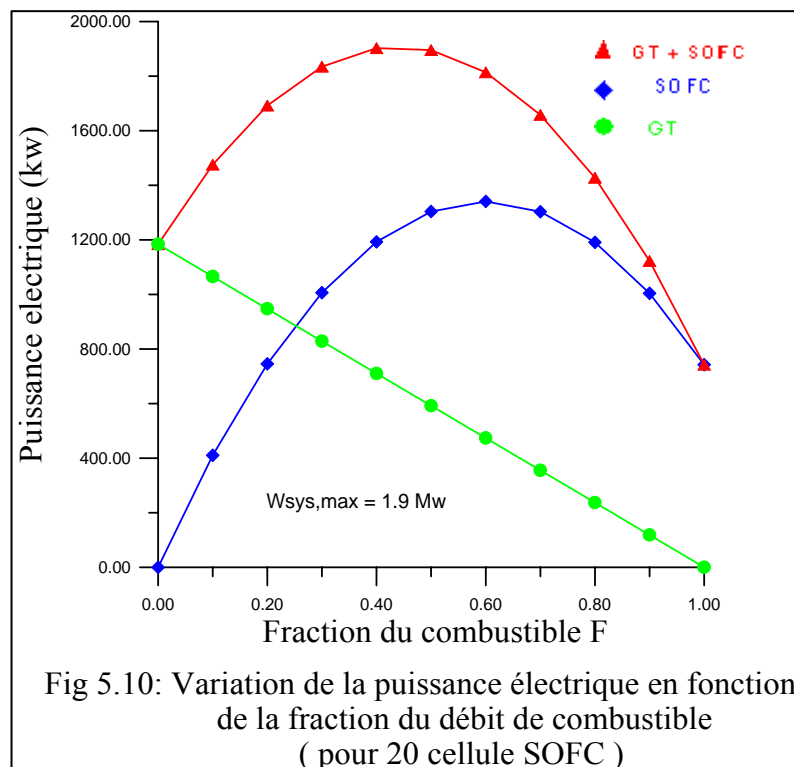
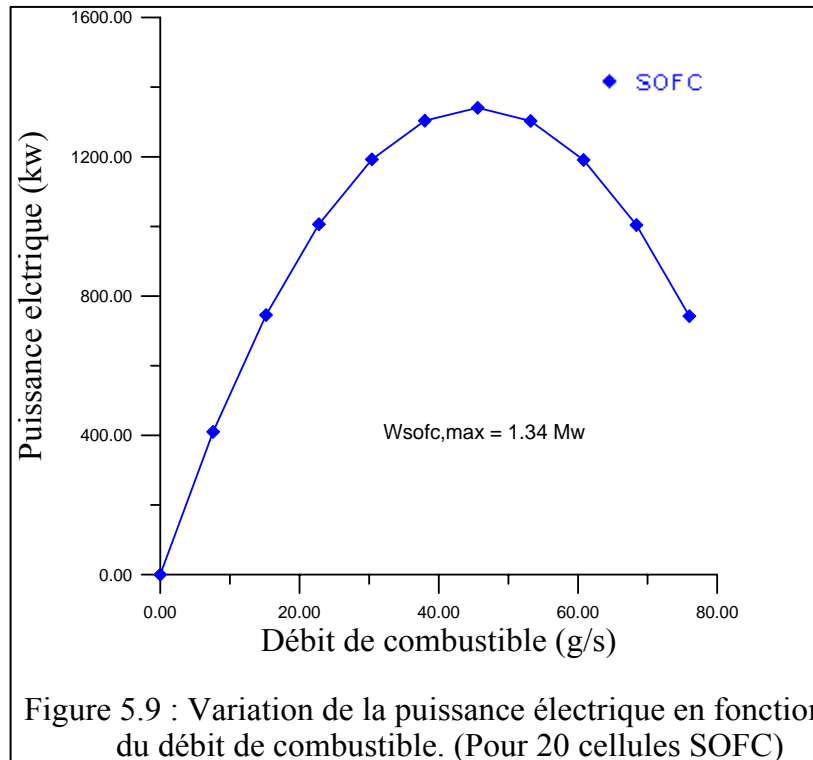


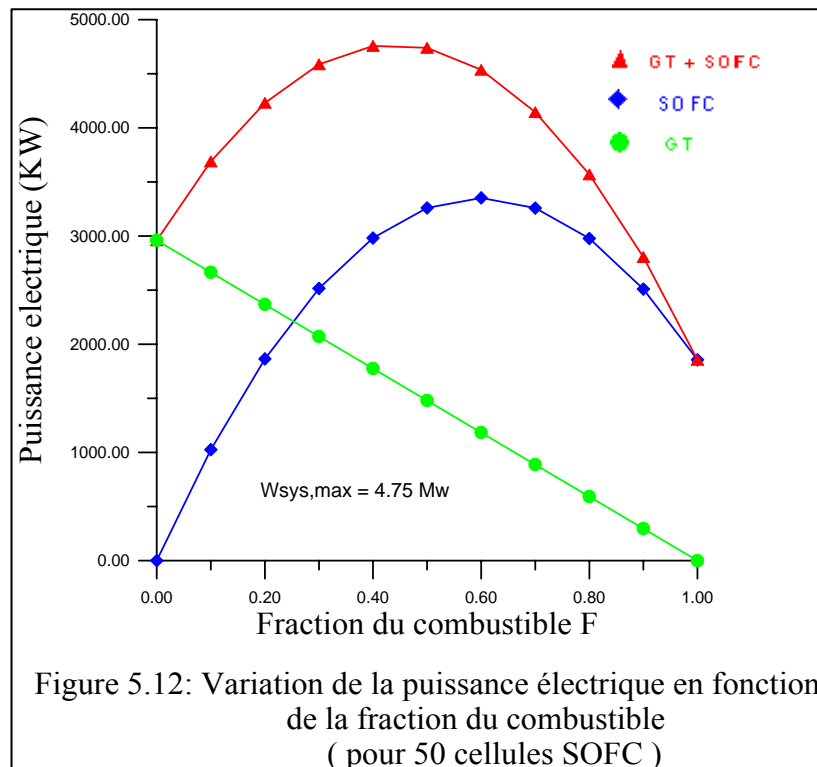
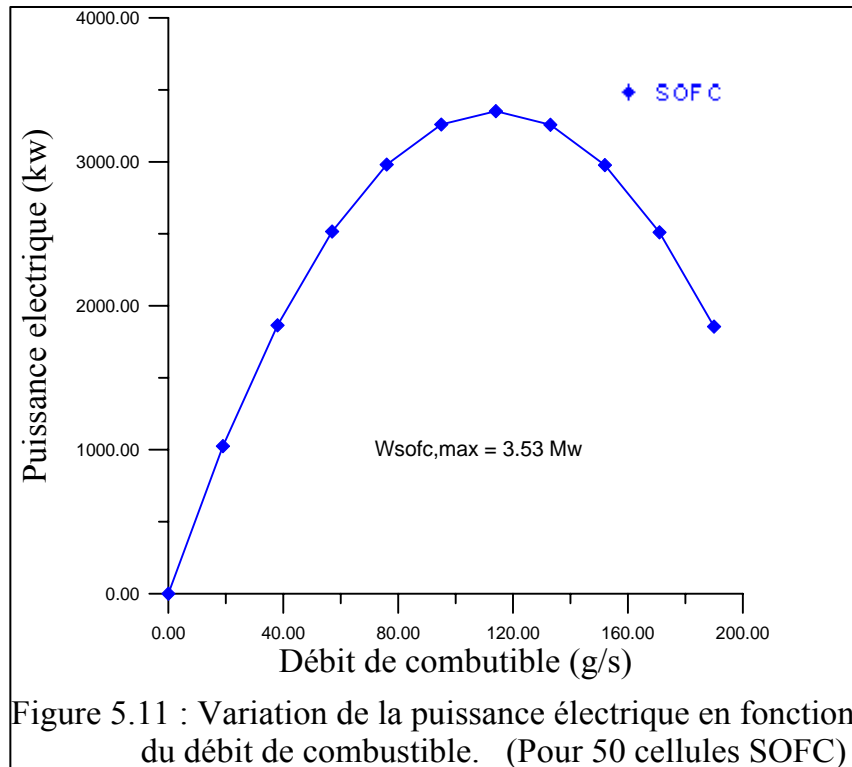


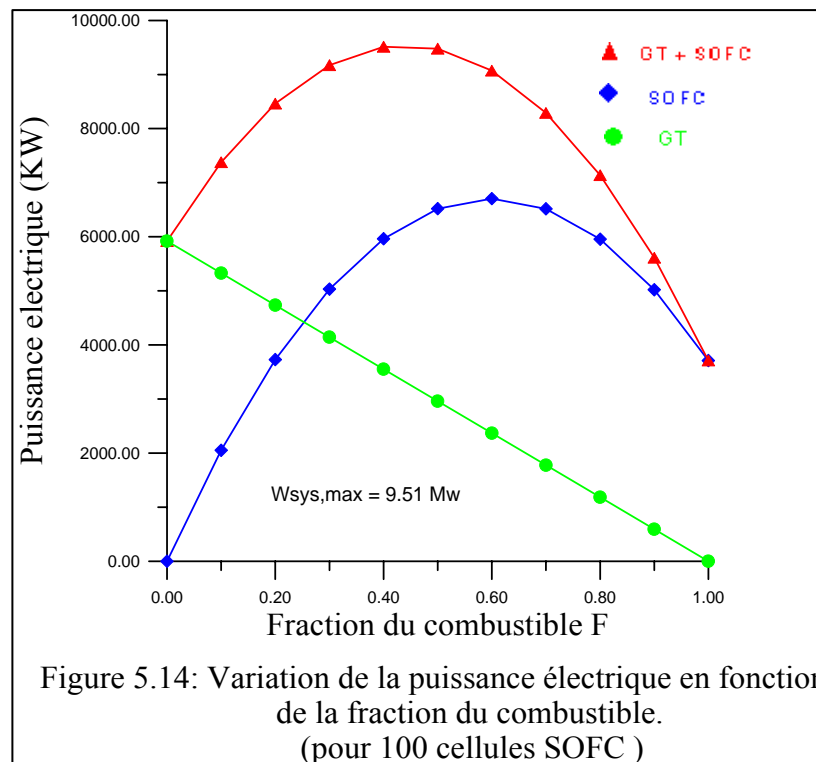
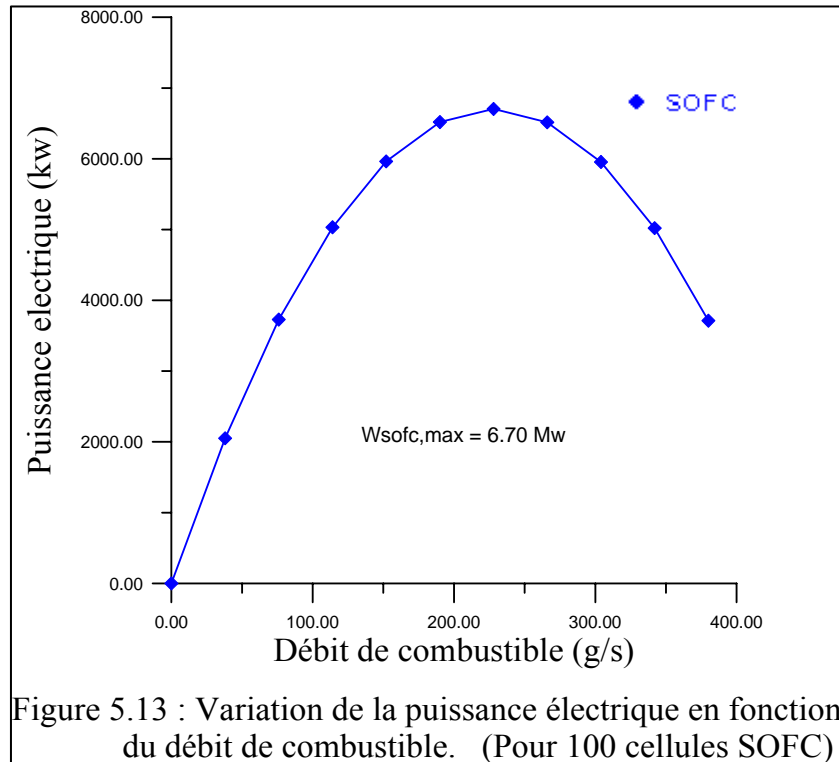


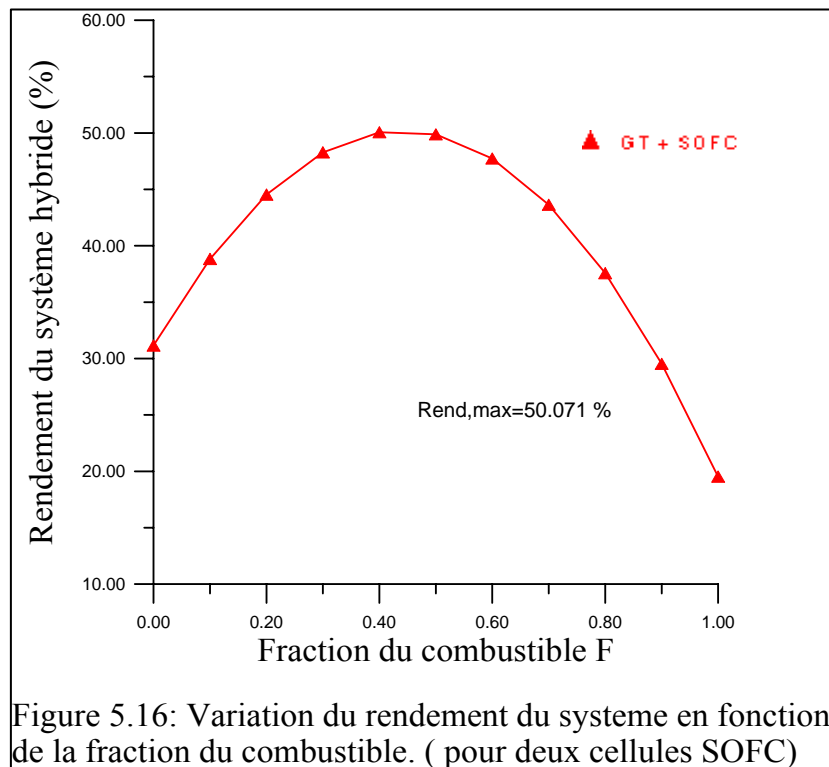
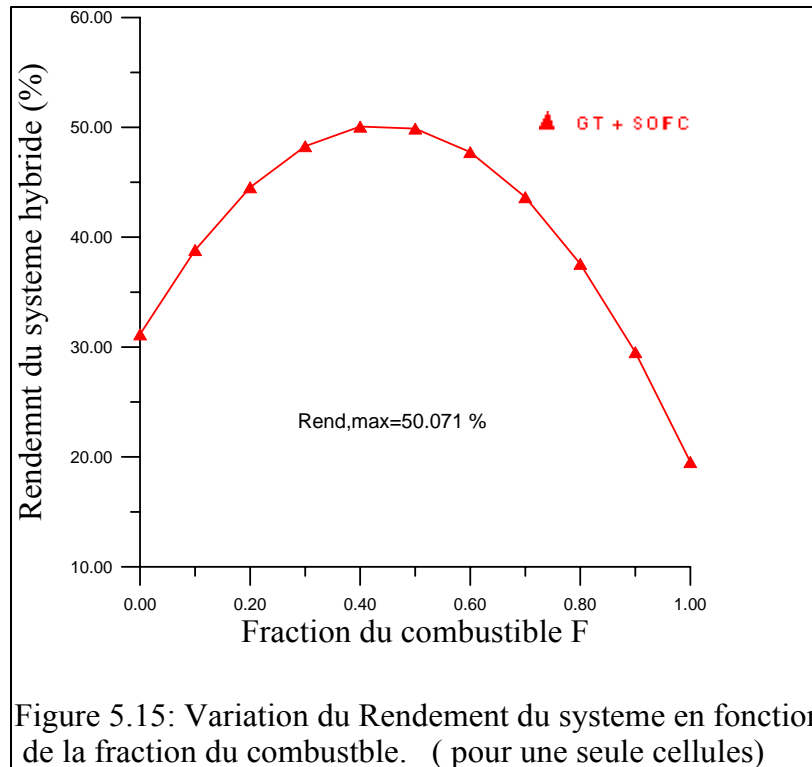












## CONCLUSION

Les piles à combustible sont souvent présentées comme la solution du futur dans le domaine de la production de l'énergie électrique.

Le système GT-SOFC est un système relativement plus simple est utilisé pour la production de l'énergie électrique, notamment dans la configuration où la pile SOFC remplace la chambre de combustion de la turbine à gaz. Des niveaux de maintenance moins élevés pourraient alors être atteints, il s'agit d'apriorité résultant d'une étude préliminaire, une étude complémentaire sur la conception du système est nécessaire pour valider ce point. D'un point de vue technique d'une part et du point de vue de l'approvisionnement en matériaux d'autre part.

L'avenir des SOFC, à plus long terme, pourrait, sous réserve de la résolution des problèmes fondamentaux actuels, s'avérer plus aisé comparativement notamment parce qu'intrinsèquement aucun matériau ne serait fortement coûteux dans les constitutions du système.

Concernant le SOFC, les importants effets sur le SOFC pourraient se justifier uniquement sur les performances techniques envisageables, et en particulier sur le rendement électrique, et sur les potentialités intrinsèques de réduction de coût. Les systèmes GT-SOFC pourraient ainsi trouver une place, et une rentabilité satisfaisante. Cependant, cette technologie nécessite encore un important effort de recherche et développement.

Les niveaux de température considérés disponibles pour la cogénération amènent à une disproportion entre la capacité électrique et la qualité de la chaleur produite. Les systèmes SOFC et GT-SOFC produisent en réalité une chaleur qui est tout à fait comparable à celle disponible sur un système de type turbine à gaz. Des lors, cette chaleur peut être valoriser pour des petites unités correspondant à des besoins thermiques relativement faible, mais cela pose un problème pour des unités de taille très importantes. Il les cependant possible d'envisager de préserver la qualité de la chaleur en sortie de la



SOFC (ou en sortie de la turbine) pour la cogénération, mais cela est alors réalisé au détriment du rendement électrique qui se trouve alors fortement dégradé. L'argument principal des SOFC n'est alors plus valable.

Donc cette étude nous a permis de noter les conclusions suivantes :

- Le fonctionnement optimal de la pile SOFC est étroitement lié aux pertes électriques (ohmiques, concentration, diffusion). Concernant les pertes électriques, la pile SOFC doit être placée dans une température de fonctionnement plus élevée pour augmenter la puissance électrique.
- Un autre paramètre ayant une influence sur les performances de la pile SOFC est le choix du débit de combustible utilisé.
- L'efficacité du système hybride (GT-SOFC) est améliorée par l'augmentation de la température de fonctionnement de la pile SOFC. La valeur de la température étant limitée par la structure technique de l'électrolyte qui est dans notre cas un électrolyte solide (céramique).
- Pour assurer un fonctionnement optimum de la pile SOFC, il faut ajuster le débit en hydrogène et en oxygène d'une part et les sous produits eau et chaleur générés d'autre part.
- Pour augmenter la puissance du système il faut augmenter le nombre de cellules de la pile SOFC.

Enfin on peut conclure que les performances du système hybride (GT-SOFC) est nettement meilleur que celui d'une turbine à gaz seule ou une pile (SOFC) seule. Une telle installation hybride est destinée à la production d'énergie électrique (faible, moyenne, grande puissance ) avec la possibilité de cogénération de la chaleur.

## APPENDICE A

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

A	: surface de la cellule	m <sup>2</sup>
W	: puissance électrique	W
E <sub>eq</sub>	: force électromotrice	V
n	: nombre d'électrons échangés	...
F	: constante de faraday	C
R	: constante molaire des gaz	J/mole.k
T	: température thermodynamique	°K
I	: courant	A
η	: Rendement	%
C <sub>p</sub>	: chaleur spécifique	J/mole.k
PC	: pouvoir calorifique	KJ/kg
$\dot{m}$	: Débit massique	kg/s
P	: pression	bar
U	: facteur d'utilisation	%
$\Delta G$	: L'enthalpie libre	KJ/mole

OHM : ohmique

ACTIV : activation

GT : turbine à gaz

SOFC : solid oxide fuel cell

e : outlet.

i : inlet.

Ca : cathode

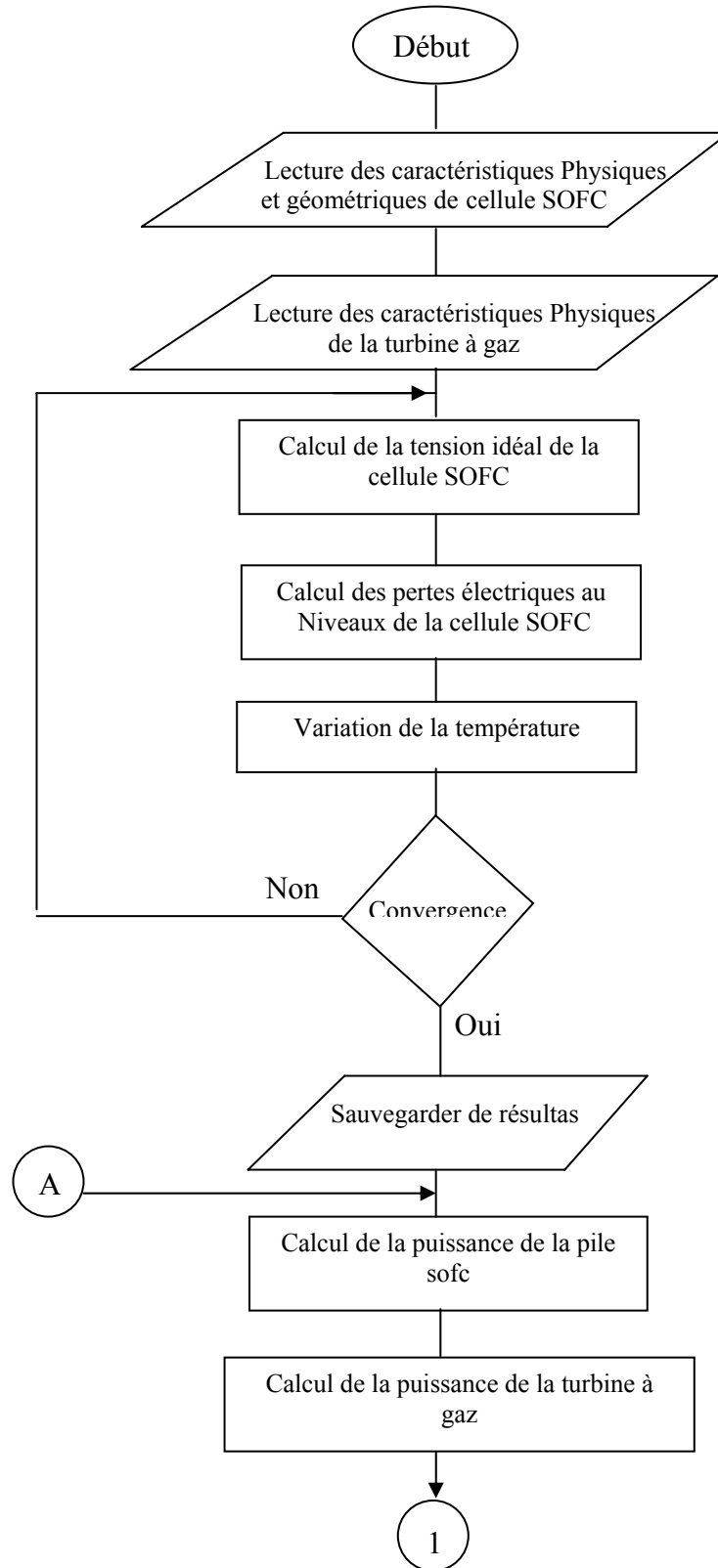
An : anode

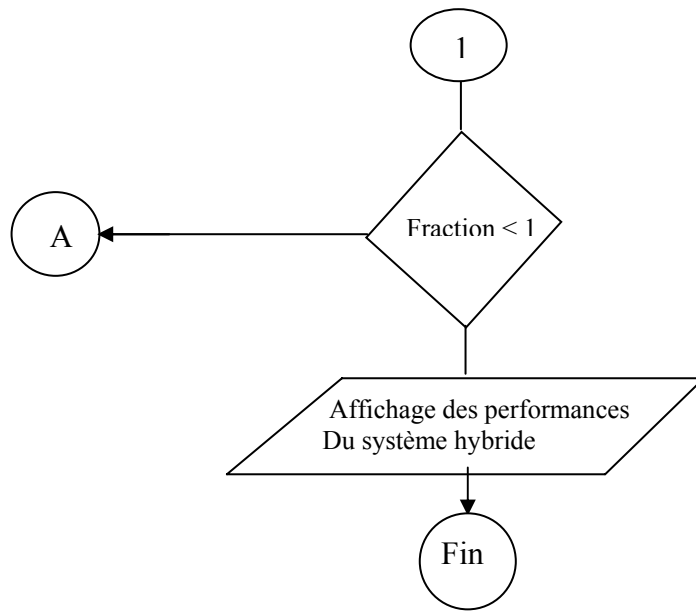
Elet : électrolyte

Sys : système

## APPENDICE B

## ORGANIGRAMME





## REFERENCES

1. Campanari, S. and Macchi, E., “Thermodynamic analysis of advanced power cycles based upon solid oxide fuel cells, gas turbines and rankine bottoming cycles”, ASME paper 98-GT-585.
2. Shinji, K. and Nobuhide. K., “performance evaluation of gas turbine-Fuel cell hybrid micro generation system”, ASME paper GT-2002-30111.
3. Campanari, S., “potential of solid oxide Fuel cells (SOFC) based cycles in low –CO<sub>2</sub> Emission power Generation”, ASME paper 2000-GT-580.
4. Appleby, A.J. and Foulke, F., “fuel Cell handbook” New York (1989).
5. Jean Jacques, B., “Systèmes de piles à combustible pour la cogénération” rapport réalisé pour le compte de l’ADEME. , (1998).
6. Federico, Z., “a tubular solid oxide fuel cell model ”, Master thesis (2001)
7. Campanari, S., “Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module ”, *Journal of power sources*, (2001), vol. 92, pp. 26-34.
8. Campanari, S. and Macchi, E., “the combination of SOFC and microturbine for civil and industrial cogeneration ”, accepted for publication at ASME Turbo Expo (1999), Indianapolis, USA.
9. Grubmeir, H. Naoumidis, A. and Stochmiol, G., “CPP/A Of interfaces applied to the solide oxide fuel cell ” *Fresenius J Anal chem.* (1995) 355: 393-398.
10. Liu, p, Luo, A.R. Sanger. And chuang, K., “performance of a solide fuel cell utilizing hydrogen sulfide as fuel”, *Journal of power source* 94 (2001).20-25.
11. Olivier, M., “évaluation et analyse technico-économique des systèmes pile à combustible” (2001).
12. Campanari, S., “Full load and part-load performance prediction for integrated SOFC and microturbine systems” (2000).

13. Massardo, A.F. and Lubelli, F., “Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell-Gas Turbine Combined Cycles (IRSOFC-GT)” *Journal of Engineering for gas turbine and power* (2000), vol. 92, pp. 26-34.
14. Richard, S. and Gordon, J. V.,” *thermodynamique appliquée*”.
15. Kreith, F., “ *transmission de la chaleur et thermodynamique*” (1967).
16. Ain.M., “*Savez –vous parler fortran*” (1993).
17. Ouahes, R. and Dvallez, B., “*Chimie générale*”.
18. ceram, J.Am., “ *Céramique fuel cells*” *SOC*, 76[3] 563-88 (1993).
19. Philippe, S. Fridrique, N. and Claude, L., “*Piles à combustible*” *Technique de l’ingénieur, traité Génie électrique. Vol. D3 340*, pp.1-28
20. Jens, p. and Azra, s., “*Design and off-Design predictions of a combined SOFC and Gas turbine system*”. *Papers-american society of mechanical engineers 2001-GT-379*.
21. Norman, F. Besselte, I. and William, J., “*Prédiction of on.design and off –design performance for a solid oxide fuel cells power module* ” *Energy convers. Mgmt vol.37, no.3.pp.281-293* (1996).