

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de génie mécanique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Energétique

Etude Thermodynamique d'un Système Hybride Pile à
Combustible Solide Oxyde - Turbine à Gaz
(SOFC - TG)

Par

BOUAICHAOUI Sofiane

Devant le jury composé de

NACEUR.M.W	Maître de conférence. U.S.D Blida	Président
Y. BENKEDDA	Professeur. U.S.D Blida	Examineur
A. BENAOUA	Maître de conférence. U.S.D Blida	Examineur
N.AITMASSAOUDENE	Professeur. U.S.D Blida	Promoteur

Blida, Décembre 2007

Résumé

Le but de notre étude est de réaliser une modélisation thermodynamique d'un système hybride (SOFC+TG) pour la production d'énergie électrique avec possibilité de cogénération de chaleur.

Le travail est subdivisé en deux parties, la première partie est dédiée à la modélisation de la pile à combustible à oxyde solide (SOFC). Le modèle bidimensionnel stationnaire avec une géométrie planaire et reformation interne du gaz naturel utilisé comme combustible est adopté à cause de la haute densité de courant par rapport aux autres géométries (tubulaire,...). Des hypothèses simplificatrices sont adoptées pour calculer les pertes électriques (pertes ohmiques, pertes d'activation et les pertes de concentration) ainsi que le transfert de chaleur par convection, rayonnement et par conduction. Le modèle électrochimique, le bilan massique et le bilan thermique sont présentés en détail. Les conditions aux limites imposées et les paramètres d'entrée du modèle sont aussi présentés. Le système d'équations obtenu est résolu par la méthode de Newton Raphson. Le programme numérique réalisé en fortran 90 donne le champ de température dans la cellule, les températures de sortie des gaz, les flux molaires des gaz (combustible et air) et le rendement de la cellule. La deuxième partie est consacrée à la modélisation du système hybride. Le système se compose d'une pile à combustible (SOFC), d'un compresseur, d'une turbine à gaz, d'une chambre de combustion, des récupérateurs de chaleur et d'un convertisseur de courant. Les résultats montrent que le rendement du système hybride est plus important que celui d'une pile à combustible seule ou une turbine à gaz seule et qu'il existe un taux d'utilisation de l'un par rapport à l'autre, qui est représenté par la fraction de combustible consommée par la pile SOFC, pour lequel le rendement est optimal. Le débit d'air, le débit de combustible, la température et la pression de la pile sont les paramètres les plus influents sur les performances du système.

Mot clés : SOFC ; TG ; hydrogène ; reformation interne ; système hybride

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو انجاز نموذج ترموديناميكي لنظام ذو بطارية ذات وقود و عنفة غازية لإنتاج الطاقة الكهربائية مع إمكانية إصدار الحرارة. إذ ينقسم البحث إلى قسمين، القسم الأول مخصص لنمذجة البطارية ذات

حيث يتميز النموذج بشكل هندسي مسطح ثنائي الأبعاد مع إمكانية التحويل الداخلي للغاز الطبيعي إلى هيدروجين. وتم اختياره على أساس شدة التيار الكهربائي العالية. و وضعنا فرضيات لحساب مختلف أنواع الضياع الكهربائي و كذلك التبادل الحراري بأنواعه الثلاثة. أيضا تم التطرق بالتفصيل إلى النموذج الكهروكيميائي، الحراري والكتلي مع الأخذ بعين الاعتبار الشروط النهائية و المعطيات المتعلقة بمتغيرات النموذج. و جملة المعادلات المحصلة عليها تم حلها باستعمال طريقة رقمية. البرنامج الرقمي المنجز يعطي تغيرات درجة الحرارة في البطارية، شدة التيار الكهربائي و المردود...الخ.

أما القسم الثاني فهو مكرس لنمذجة النظام ذو البطارية ذات الوقود و العنفة الغازية إذ بينت النتائج أن مردود النظام ذو البطارية و العنفة الغازية هو أكثر أهمية مقارنة بالبطارية ذات الوقود أو العنفة الغازية لوحدهما. و قد توصلنا إلى أن العوامل التالية: كمية الهواء، كمية الوقود، درجة الحرارة و الضغط لها تأثير على هذا النظام.

الكلمات المفاتيح: بطارية ذات وقود، عنفة غازية، هيدروجين، نظام هجين، التحويل الداخلي.

Abstract

The purpose of our study is to achieve a thermodynamic modelling of a hybrid system (SOFC+TG) for the electrical production energy with possibility of heat cogeneration. This Work is subdivided in two parts; the first being dedicated to the modelling of the solid oxide fuel cell (SOFC). A two-dimensional, steady state model with a planar geometry and internal reformation of natural gas used as combustible is adopted because of its high current density compared to other geometries (tubular,...). Simplifying assumptions are assumed to calculate the electric losses (ohmic losses, activation losses and concentration losses) as well as the convective heat transfer, radiation and conduction. The electrochemical model, the mass balance and the heat balance are presented in detail. The boundary conditions imposed and the inlet parameters of the model are also presented. The system of equations obtained is solved by Newton Raphson method. The numerical program carried out in Fortran 90 gives the field of temperature in the cell, the exhaust gas temperatures, gases molar flows (combustible and air) and the cell efficiency. The second part is devoted to the modelling of the hybrid system. The system is composed of fuel cell (SOFC), compressor, turbine, combustion chamber, heat recuperators, pre-reformer and current converter. The results show that the hybrid system efficiency is more important than fuel cell alone or a gas turbine alone and there is an utilisation ratio of the one compared to the other, represented by the fuel fraction consumed by the cell SOFC, for which the efficiency is optimal. The air flow, the fuel flow, the temperature and the pressure of the fuel cell are the parameters more influencing on the system performances.

Key word: SOFC; TG; hydrogen; internal reforming; hybrid system.

REMERCIEMENTS

C'est avec un grand plaisir que je réserve ces lignes en signe de gratitude et de reconnaissance à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude et reconnaissance à Mon Professeur et directeur de thèse Mr **N.AITMASSAOUdene**. J'ai toujours éprouvé un réel plaisir à travailler avec lui, ses conseils ont été pour moi d'une aide très précieuse.

Je remercie Mr **ABDI**, chercheur à l'institut de génie mécanique, pour ses conseils judicieux et sa grande disponibilité.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en participant à l'évaluation de ce travail, en l'occurrence Mrs :

- Dr. **NACEUR.M.W**, M.C à l'institut de chimie industriel.
- Dr. **Y. BENKEDDA**, Pr. à l'institut de génie mécanique.
- Dr. **A. BENAOUda**, M.C à l'institut national d'Aéronautique.

Je souhaiterais également remercier le Directeur du Département de Génie Mécanique et tous mes enseignants pour m'avoir permis de concrétiser ce mémoire dans les meilleures conditions.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

DÉDICACE

À mes très chers parents

À mes frères et sœurs

À mes tantes et oncles

À ma grande mère

À tous mes amis

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	
REMERCIEMENTS.....	
TABLE DES MATIÈRES.....	
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS	
INTRODUCTION	13
1. GENERALITES SUR LES PILES À COMBUSTIBLE.....	16
1.1 Introduction.....	16
1.2 Historiques des piles à combustible.....	16
1.3 Principe de fonctionnement.....	19
1.4 Technologies des piles à combustible.....	20
1.5 Performances électrique des piles à combustibles.....	27
1.6 Comparaison du rendement d'une PAC avec celui d'un moteur thermique.....	31
1.7 Variations des performances des PAC.....	31
1.8 Perspectives d'utilisation des PAC.....	35
1.9 Avantages et inconvénients des PAC.....	38
2. LES PILES A OXYDE SOLID (SOFC).....	41
2.1 Introduction.....	41
2.2 Caractéristiques générales.....	41
2.3 Principe de fonctionnement.....	42
2.4 Les composantes de la pile SOFC.....	43
2.5 Les technologies développées.....	45
2.6 Utilisation des SOFC.....	47
2.7 Utilisation de combustible.....	48

3. MODELISATION DE LA PILE A OXYDE SOLID (SOFC).....	52
3.1 Introduction.....	52
3.2 Modèle de la pile à combustible SOFC.....	52
3.2.1 Modèle électrochimique.....	54
3.2.2 Bilan massique.....	59
3.2.3 Bilan thermique.....	60
3.2.4 Les performances de la pile à combustible.....	62
3.2.5 Les propriétés thermo physique du modèle.....	63
3.2.6 La procédure numérique.....	65
4. MODELISATION DU SYSTEME HYBRIDE (SOFC-TG).....	71
4.1 Introduction.....	71
4.2 Description du système hybride.....	71
4.3 Processus de simulation.....	73
4.4 Modélisation des composantes du système hybride.....	73
4.5 Puissance et Rendement global.....	75
4.6 Hypothèses du système hybride	77
5. RESULTATS ET INTERPRETAION.....	79
5.1 Résultats de la pile à combustible SOFC.....	79
5.2 Validation du modèle.....	91
5.3 Etude paramétrique de la cellule.....	92
5.4 Résultats du système hybride.....	96
CONCLUSION.....	103
RECOMMANDATIONS.....	104
REFERENCES.....	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Expérience de Sir W. Grove en 1839.....	16
Figure1.2	Pile à combustible du programme Gemini.....	17
Figure1.3	Principe de la réaction catalytique dans l'électrode volumique.....	20
Figure1.4	principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC.....	21
Figure1.5	Entrées/sorties d'une pile à combustible.....	27
Figure1.6	Rendement et puissance d'une pile à combustible.....	30
Figure1.7	Comparaison de rendement d'une PAC et d'un moteur thermique.....	31
Figure1.8	Utilisation portable.....	35
Figure1.9	Utilisation stationnaire.....	36
Figure1.10	comparaison du volume occupé par 5 kg d'hydrogène suivant le mode de stockage	37
Figure1.11	Schéma d'une voiture fonctionnant avec une pile à combustible...	37
Figure2.1	Schéma de principe d'une cellule SOFC.....	42
Figure2.2	La technologie tubulaire.....	45
Figure2.3	La technologie plane (rectangulaire et circulaire).....	46
Figure2.4	La technologie monolithique.....	47
Figure2.5	schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible avec reformage externe.....	49
Figure3.1	Géométrie plane d'une conception à un écoulement croisé.....	53
Figure3.2	Modélisation des pertes ohmique de l'interconnexion.....	56
Figure3.3	Processus du transfert de chaleur dans une cellule élémentaire...	62
Figure3.4	Conduction thermique dans une cellule élémentaire.....	65
Figure3.5	Schéma électrique.....	65
Figure3.6	Maillage utilisée en différences finies.....	68
Figure3.7	Organigramme pour le calcul de la cellule.....	70

Figure 4.1	Schéma d'une TG avec une pile SOFC.....	72
Figure 4.2	Algorithme de calcul pour système hybride.....	78
Figure 5.1	Distribution de température de la cellule.....	81
Figure 5.2	Distribution de courant électrique dans la cellule.....	83
Figure 5.3	Distribution de température de l'air dans la cellule.....	84
Figure 5.4	Distribution de température de combustible dans la cellule.....	85
Figure 5.5	Gradient de température entre T_s et T_{air}	86
Figure 5.6	Gradient de température entre T_s et T_f	86
Figure 5.7	Distribution du méthane dans la cellule.....	87
Figure 5.8	Distribution de l'hydrogène dans la cellule.....	88
Figure 5.9	Distribution de CO dans la cellule.....	88
Figure 5.10	Distribution de CO2 dans la cellule.....	89
Figure 5.11	Distribution de H2O dans la cellule.....	89
Figure 5.12	Distribution de O2 dans la cellule.....	90
Figure 5.13	Distribution de N2 dans la cellule.....	90
Figure 5.14	Variation de courant électrique et la puissance en fonction de la tension.....	92
Figure 5.15	Influence de pression sur les performances de la cellule.....	93
Figure 5.16	Influence de T_{air} et T_f sur les performance de la cellule.....	94
Figure 5.17	Influence du débit de combustible et de l'air sur le rendement, l'utilisation combustible et la température.....	95
Figure 5.18	variation de la puissance en fonction du débit de combustible.....	96
Figure 5.19	Variation de la puissance en fonction du nombre de cellule.....	96
Figure 5.20	comparaison des la puissances dans les modèle 2D et 3D	96
Figure 5.21	Schéma d'une turbine à gaz simple.....	97
Figure 5.22	Schéma d'une turbine à gaz avec récupérateur.....	98
Figure 5.23	Schéma d'une pile SOFC-TG.....	101

TABLEAUX

Tableau 1.1	Différentes technologies de piles à combustibles.....	21
Tableau1.2	Variation de (ΔG) _f de la réaction H ₂ /O ₂ pour différentes températures.....	29
Tableau1.3	Rendement et tension d'une pile PEM à différentes températures.....	31
Tableau 3.1	Les dimensions de la cellule.....	53
Tableau 3.2	Conductivités électroniques et matériaux des composants	54
Tableau 3.3	Conditions aux limites.....	69
Tableau 4.2	Hypothèses de base pour la pile SOFC.....	77
Tableau 4.3	Hypothèses pour les autres composants du système.....	77
Tableau 5.1	Performances de la cellule.....	88
Tableau 5.2	Validation du modèle	91
Tableau 5.3	Performances de la cellule en fonction de la tension.....	92
Tableau 5.4	Comparaison des piles atmosphérique et pressurisée.....	97
Tableau 5.5	Performance d'une turbine a gaz simple.....	98
Tableau 5.6	Performance d'une turbine à gaz avec récupérateur.....	99
Tableau 5.7	performances du système hybride.....	100
Tableau 5.8	propriétés des gaz du système hybride (SOFC-TG).....	102

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

Nomenclature

A_{act}	Surface active [m^2]
A	Surface d'échange [m^2]
C_p	Chaleur spécifique a pression constant [kJ/mol]
D_h	Diamètre hydraulique [m]
E	Potentiel de Nernst [V]
F_i^j	Flux molaire [mol / s]
F	Constante de faraday [Colomb]
ΔG	Energie libre [kJ / mol]
ΔH	Enthalpie [kJ / mol]
ΔS	Entropie [kJ / mol]
h	Coefficient de transfert de chaleur convective [$W.m^{-2}.k^{-1}$]
I	Courant électrique [A]
k	Conductivité thermique [$W.m^{-1}.k^{-1}$]
PCI	Pouvoir calorifique inférieur [kJ / mol]
P_{el}	Puissance électrique [W]
P	Pression [bar]
Q	Chaleur générée [W]
T_a	Température d'air [$^{\circ}K$]
T_f	Température de combustible [$^{\circ}K$]
T_s	Température de solide (cellule) [$^{\circ}K$]
σ	Constante de Stefan–Boltzmann [$W.m^{-2}.k^{-4}$]
ρ	Résistance spécifique électrique [Ωm]
r_{C4H}	Taux de reformation [$mol.s^{-1}$]
η	Rendement
ε	Emissivité
Nu	Nombre de Nuesselt

Index

an	Anode
ca	Cathode
e	electrolyte
con	conversion
ref	reformation
f	combustible
a	air
PAC	pile a combustible
SOFC	solid oxide fuel cell
Electro	Electrochimique
AEC	Anode Electrolyte Cathode
IC	Interconnexion

INTRODUCTION

La consommation mondiale croissante en énergie primaire, et la raréfaction prévue à moyen terme des combustibles fossiles et leur impact non négligeable sur l'environnement, font de l'hydrogène, l'un des vecteurs énergétique les plus en vue pour remplacer à long terme les énergies fossiles.

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de notre univers, c'est un carburant non polluant, non toxique et dont la combustion ne rejette que de l'eau. Il est léger et énergétique, sa densité d'énergie (120 MJ/kg) est élevée comparée à celle de l'essence (45 MJ/kg). Seule son explosivité, dans des conditions particulières (milieu confiné) pourrait pose des problèmes.

Mais quel vecteur d'énergie ne présente aucun risque ? Parmi tous les vecteurs existants ou imaginables, l'hydrogène est le plus sûr dès lors, que certains paramètres sont bien identifiés et contrôlés.

La pile à combustible, élément électrochimique permettant de convertir l'énergie de l'hydrogène en électricité et chaleur, est le moyen par excellence pour utiliser ce vecteur énergétique.

Les piles à combustible offrent l'opportunité d'obtenir des rendements en électricité qui peuvent atteindre les 60%, et par la suite une réduction à la fois de la consommation des sources d'énergie primaire, de l'impact sur l'environnement et de la quantité de chaleur produite qu'il faut valoriser ou évacuer.

Elles se prêtent bien à la production décentralisée d'électricité, ce qui présente des conditions meilleures pour la valorisation de la chaleur qui accompagne cette production.

Les piles à combustible qui fonctionnent à des températures élevées comme les (SOFC) ont la possibilité de cogénération.

Etat de l'art

Dans les dernières années, beaucoup de travaux de recherche et développement relatifs à la modélisation des piles à combustible à oxyde solide ont été publiés par de grandes instituts à travers le monde.

Parmi les travaux portant sur les piles à combustible à oxyde solide, nous citons les travaux suivants (voir références) :

A.Selimovic [1] a développé un modèle bidimensionnel et tridimensionnel avec une géométrie plane pour l'implanter dans le simulateur Aspen plus.

J.Palsson [2] a utilisé le modèle de A.Selimovic pour implanter dans le simulateur Aspen plus. Un système hybride (SOFC-TG) de 500KW de puissance a été simulé. Il trouve que la pression de compresseur, la tension et la température de la pile sont les paramètres les plus influençant sur les performance du système.

S.Campanari [3] a développé un modèle thermodynamique de géométrie tubulaire, alimenté par le gaz naturel et de reformation interne.

Le modèle calcule les propriétés thermodynamiques et la composition chimique à la sortie de l'anode et la cathode.

Van Schie N [4] a réalisé sept configurations différentes de SOFC et de turbine à gaz qui sont modélisés dans « Aspen plus » et analysés des performances du système en variant plusieurs paramètres.

Massardo, A.F and Lubelli, F [5] ont développés un modèle simple stationnaire de reformation interne. Quelques données de paramètre sont rapportées et les résultats de l'analyse pourraient être intéressants.

R.Touabi [6] a présenté une étude thermodynamique de l'intégration d'une pile à combustible SOFC de technologie tubulaire avec une turbine à gaz. Un système hybride est destiné à la production d'énergie électrique avec la possibilité de cogénération de la chaleur.

Travail réalisé

Dans le présent travail on s'intéresse particulièrement au développement d'un modèle d'une pile à combustible à oxyde solide pour l'intégrer dans une turbine à gaz. Une telle installation est destinée à la production d'énergie électrique avec la possibilité de cogénération de la chaleur. Le code « Aspen Plus » est utilisé comme simulateur pour déterminer les performances du système (SOFC-TG) hybride.

L'objectif de l'étude thermodynamique est d'évaluer la puissance et le rendement global et voir l'influence de certains paramètres (pression, température, débit, combustible,.....) sur ces derniers.

Après une présentation générale des piles à combustible dans les chapitres I et II, on décrit la structure générale du modèle adopté de la pile SOFC dans le chapitre III. Dans le chapitre IV, on analyse de façon détaillée le fonctionnement d'un système hybride pile SOFC – TG fonctionnant au gaz naturel. Finalement on s'est intéressé à l'analyse des résultats (chapitre V) obtenus de la pile SOFC et le système hybride SOFC-TG.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES PILES À COMBUSTIBLES

1.1 Introduction

Ce chapitre présente brièvement les piles à combustible et leur historique, à travers Plusieurs exemples d'installations. Nous décrivons le principe de fonctionnement de la pile à combustible. Nous présentons ensuite en détails les piles à combustible. Nous exposons les avantages et les inconvénients des différentes piles, leur type d'application et leur durée de vie.

1.2 Histoire des piles à combustible

En 1806, Sir Humphry Davy réalisait l'électrolyse de l'eau distillée et obtenait de l'hydrogène et de l'oxygène en consommant de l'électricité. Cependant, c'est Christian Friedrich Schoenbein le premier qui, en 1838, observe le principe des piles. Dans son expérience, il utilise un tube en U avec deux électrodes de platine. Grâce à un courant électrique, il parvient à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène. En coupant l'alimentation, il constate que les gaz produisent à un courant électrique en sens inverse du premier.

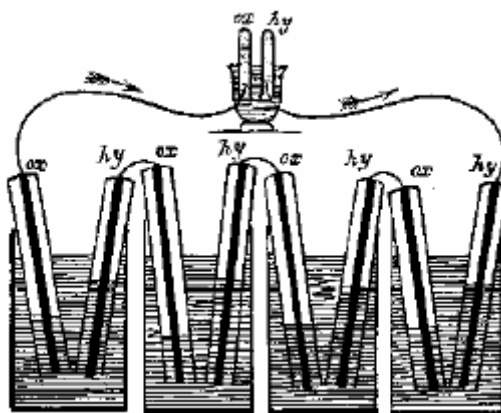


Figure 1.1 : Expérience de Sir W. Grove en 1839 [7].

William Robert Grove a rencontré Schoenbein lors d'une conférence à Birmingham en 1839. Les deux hommes sympathisèrent et se mirent au courant de leurs recherches. En 1839, Grove réalise sa célèbre expérience avec une pile à combustible : il s'agissait d'une cellule hydrogène oxygène avec des électrodes en platine et de l'acide sulfurique utilisé comme électrolyte (figure 1). Il est également le concepteur d'un électrolyseur de 50 cellules pouvant produire de l'oxygène et de l'hydrogène à partir d'un courant électrique.

Après quelques améliorations apportées à cette expérience, celle-ci tombe presque dans l'oubli au profit des machines thermiques, des accumulateurs et des piles électriques en vogue à cette période là. Cinquante ans plus tard, en 1889, L. Mond et C. Langer apporte des perfectionnements notamment avec l'introduction de catalyseurs (platine) ou d'électrolytes pouvant être contenus dans des matrices poreuses en plâtre et en amiante. Ils baptisent cette technologie pile à combustible. En 1921, E. Baur met en évidence l'importance de la cinétique. Il met au point une cellule fonctionnant à haute température (1000°C), avec une anode de carbone, de l'oxyde de fer comme cathode, et des carbonates alcalins comme électrolytes. Mais c'est en 1956 que F.T. Bacon et J.S. Frost démontrent la faisabilité d'un groupe de puissance de 6 kW qui engendre une certaine effervescence surtout dans le secteur de la recherche spatiale où des réalisations technologiques des piles sont effectuées par la NASA pour l'alimentation électrique des programmes Gemini en 1963 (piles de type PEMFC de General Electric, figure.1.2), Apollo en 1968 (piles AFC de Pratt et Whitney) et des navettes spatiales qui sont d'ailleurs toujours employées à ce jour.

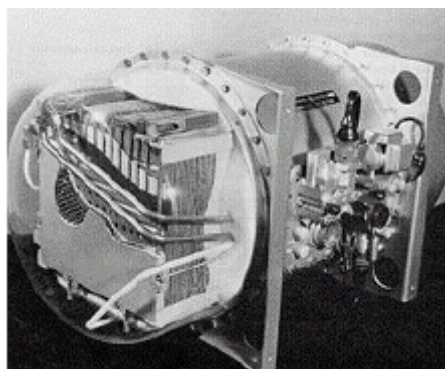


Figure1.2 : Pile à combustible du programme Gemini [7].

Des applications dans des programmes de la marine ont aussi vu le jour où une pile de 20 kW fut utilisée par l'U.S. Navy dans un sous-marin au milieu des années 60 [8]. Les premiers pas dans des applications embarquées de piles à combustible dans des véhicules furent réalisés aux Etats Unis grâce à la construction d'un tracteur électrique avec une pile de type AFC de 15 kW en 1960. Puis en 1966, avec une pile de type AFC de 6 kW associée à des batteries plomb/acide, une Austin A40 à propulsion électrique a été réalisée avec une autonomie de 300 km. Celle-ci a fonctionné pendant 3 ans en effectuant plus de 16000 km [7].

La décennie 70 a essentiellement vu le développement et l'amélioration des différents composants constituant la pile à combustible et ses périphériques. D'ailleurs, c'est à cette période qu'apparaît la membrane Nafion qui est actuellement l'électrolyte le plus utilisé dans les piles de type PEMFC. De nombreux travaux sont alors menés pour l'emploi du méthanol, de l'essence, du gaz naturel et de l'éthanol comme combustible pour les véhicules à pile embarquée avec reformeur ainsi que du charbon, d'hydrocarbures légers pour la fabrication d'hydrogène par reformage pour des applications stationnaires [9]. En 1977, une installation de 1 MW est mise en place à New York suivie d'une installation de 4,5 MW [9].

La décennie 80 a vu s'intensifier une activité de recherche et de développement Outre-Atlantique où la firme canadienne Ballard a été créée en 1987. Cette dernière, ayant fortement contribué au développement des piles PEM, est aujourd'hui leader dans le domaine de la pile à combustible. Parallèlement en Europe, on n'y croit pas trop et les travaux de recherche ralentissent.

C'est vers le début des années 90 que renaît l'intérêt pour les piles à combustible. En effet, l'industrie commença à reconnaître le potentiel commercial de ces dernières grâce aux progrès technologiques réalisés sur les membranes, les catalyseurs, le reformage, etc. Plusieurs prototypes de véhicules électriques et installations stationnaires voient le jour.

Aujourd'hui les industriels considèrent la pile à combustible comme une alternative attrayante aux sources d'énergie classiques. En effet, plusieurs études technico-économiques ont apporté des éclairages sur le potentiel de chacune des

techniques de piles à combustible comparées aux moyens classiques que sont les moteurs thermiques et les turbines à gaz en cogénération. Au terme de ces études, il se confirme principalement que l'hypothèse qui pèse sur l'avenir des piles à combustible est la capacité des constructeurs à baisser les coûts de production et à améliorer leur durée de vie. On avance qu'à 1000 €/kW, elles ont, en stationnaire, un réel avenir [9].

1.3 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est décrit par une réaction chimique. Cette réaction chimique est une oxydoréduction électrochimique. Elle fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'électricité, de l'eau et de la chaleur, selon la réaction chimique globale suivante:



Cette réaction s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) qui seront les conducteurs électroniques, séparées par un électrolyte solide qui sera le conducteur protonique. Plus précisément, les réactions suivantes interviennent aux deux électrodes :

A l'anode : couple H^+/H_2 (électrolyte acide)



A la cathode : couple O_2/H_2O



Ces réactions d'oxydation de l'hydrogène (à l'anode) et de réduction de l'oxygène (à la cathode) s'effectuent à l'interface électrolyte/électrode en présence d'un catalyseur (platine).

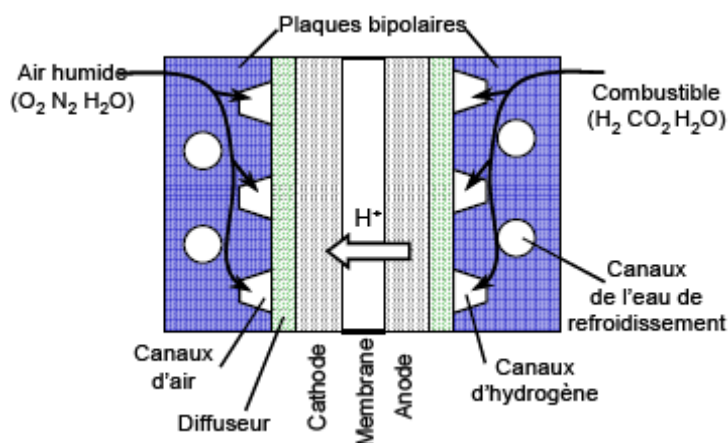


Figure 1.4 : Schéma d'une cellule de PEMFC [10].

1.4 Technologies des piles à combustible

En règle générale, les piles à combustible sont classifiées selon le type d'électrolyte utilisé, à l'exception des piles de type DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) qui n'est autre qu'une pile PEM utilisant du méthanol comme carburant qui est directement envoyé à l'anode.

La deuxième caractéristique utilisée pour classifier les piles à combustible est leur température de fonctionnement. On distingue les piles à basse température qui englobent quatre technologies à savoir les piles alcalines ou AFC (Alkaline Fuel Cell), les piles à membrane échangeuse de protons ou PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), les piles à méthanol direct ou DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) et les piles à acide phosphorique ou PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). Les piles haute température fonctionnent entre 600 et 1000°C. Deux technologies ont été développées, les piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) et les piles à oxyde solide ou SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Le tableau 1.1 présente les différentes technologies de piles à combustible et leurs principales caractéristiques.

1.4.1 La pile alcaline (AFC)

Les piles AFC ont l'avantage d'avoir le meilleur rendement de toutes les piles à combustible, mais elles travaillent correctement seulement en utilisant des gaz très purs ce qui est considéré comme un inconvénient majeur pour de nombreuses applications.

Utilisée depuis le début des années 1940, cette pile se retrouve également à bord des vaisseaux spatiaux habités de la NASA depuis les trente dernières années. Fonctionnant à des températures variant de 120 à 150°C, les réactions mises en jeu sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur au nickel ou au platine palladium, on a la réaction:



Et à la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, à argent ou au platine or, on a la réaction:



Dans ce cas, l'électrolyte utilisé est une solution de KOH (généralement en concentration de 30 à 40%), qui est un électrolyte conducteur d'hydroxyde (OH⁻). Comparé aux piles à électrolyte acide, cet électrolyte a l'avantage, d'accélérer la réduction de l'oxygène, ce qui en fait un système intéressant pour certaines applications spécifiques.

L'électrolyte peut réagir avec le dioxyde de carbone pour former un composé de carbonate, ce qui réduit énormément le rendement de la pile à combustible. En effet, le CO₂ contenu dans l'air réagit avec l'électrolyte dans la réaction suivante:



Les catalyseurs sont habituellement une combinaison de nickel et d'un métal inactif, comme l'aluminium, permettant ainsi de réduire le coût global du système. Le magnésium métallique ou des composés de graphite sont utilisés pour les plaques bipolaires qui sont les connecteurs permettant de construire un assemblage (ou stack) en reliant plusieurs piles en série.

1.4.2 Piles à membrane électrolyte polymérique (PEMFC)

Ce type de pile a été mis au point pour les missions spatiales Gemini (NASA) dans les années 1960, mais fût ensuite vite remplacé par des AFC, faute de rendement suffisant. Cette technologie a connu des progrès énormes dans les années 1980, notamment avec l'arrivée de nouvelles membranes de types Nafion (fabriquées par la société Dupont de Nemours), permettant d'envisager le recours à la technologie des piles à combustible pour la généralisation des applications. La PEMFC fonctionne à une température d'environ 80°C, de façon à maintenir l'eau à l'état liquide dans la membrane. Les réactions suivantes se produisent:

À l'anode, on a:



Et à la cathode, on a:



L'électrolyte est une membrane polymérique mince qui permet le passage des protons (H^+). Un catalyseur à base de platine est utilisé aux électrodes. Le monoxyde de carbone peut être absorbé sur ce catalyseur s'il n'est pas éliminé pendant le procédé de purification, d'où une diminution de l'efficacité de la pile à combustible. De nombreux centres de recherche sont à la recherche de catalyseurs plus robustes et moins chers, et d'électrolytes polymériques échangeur d'ions plus efficaces et également moins coûteux.

Les plaques bipolaires peuvent être faites à partir de feuilles de graphite, de composites ou de métaux à base de carbone.

1.4.3 La pile à acide phosphorique (PAFC)

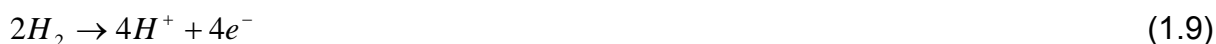
La pile à combustible à acide phosphorique est le système le plus avancé dans le développement et la commercialisation. Elle est principalement utilisée pour des applications stationnaires, en tant que générateur électrique. Des centrales électriques de type PAFC, avec une puissance fournie comprise entre 5 et 20 MW,

ont été installées dans différents endroits dans le monde pour fournir de l'électricité, du chauffage et de l'eau chaude à certains villages, usines ou hôpitaux.

Les avantages des PAFC sont sa facilité de fabrication, sa stabilité thermique et chimique et la faible volatilité de l'électrolyte aux températures de fonctionnement (entre 150 et 220 °C). Ces facteurs ont facilité le développement commercial de ce type de système.

Les réactions qui se produisent dans une PAFC sont les mêmes que dans le cas des PEMFC, avec des températures de fonctionnement variant de 150 à 220 °C, on a donc

À l'anode:



Et à la cathode:



Les composants de ces deux dernières piles à combustible (PAFC et PEMFC) sont très semblables, sauf pour ce qui est de l'électrolyte. Dans le cas des PAFC, l'électrolyte est de l'acide phosphorique (aussi un électrolyte conducteur de protons), un liquide, alors qu'il s'agit d'un polymère solide dans le cas des PEMFC. Au début du développement des PAFC, on a utilisé l'acide phosphorique en solution afin de limiter la corrosion de certains constituants de la pile. Mais avec les progrès faits dans les matériaux utilisés pour la construction des piles, la concentration en acide est maintenant de 100%. L'acide est généralement stabilisé dans une matrice à base de SiC.

La forte concentration en acide augmente la conductivité de l'électrolyte et réduit la corrosion du support des électrodes en carbone.

Comme dans le cas des PEMFC, cette pile utilise des électrodes de carbone, avec un catalyseur à base de platine, qui permettent la diffusion des gaz. Les plaques bipolaires sont deux plaques poreuses séparées par une mince feuille de graphite pour former un substrat côtelé dans lequel l'électrolyte peut être stocké. On procède actuellement à l'essai d'autres catalyseurs pour ce type de piles à combustible: fer cobalt, titane, chrome, zirconium.

1.4.4 La pile à méthanol direct (DMFC)

Il ne faut pas confondre cette pile avec les piles qui utilisent du méthanol (ou éthanol) comme source d'hydrogène par le reformage externe (la pile à méthanol indirect).

La DMFC est une PEMFC utilisant du méthanol comme carburant, le méthanol est alors directement en contact avec l'anode, à laquelle les réactions suivantes se produisent (à des températures de fonctionnement ne dépassant jamais 80°C):

À l'anode on a:



Et à la cathode on a:



Il est important de noter que dans une DMFC, ce sont les protons qui se déplacent de l'anode à la cathode et non les molécules de méthanol. Tout comme c'est le cas chez la PEMFC, cette pile à combustible utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions, cependant ces membranes ne sont pas avantageuses pour bloquer le passage du méthanol. Le mouvement des protons dans la membrane est associé à la teneur en eau de la membrane.

Le méthanol et l'eau ayant des propriétés comparables (moment dipolaire), les molécules de méthanol sont aussi bien transportées vers la cathode que les molécules d'eau par un processus de drag osmotique. A la cathode, le méthanol cause un mélange de potentiels dû à l'interférence entre les réactions d'oxydation du méthanol et de réduction de l'oxygène. Cela a pour effet une baisse des performances de la pile.

La traversée du méthanol à travers la membrane dépend de plusieurs facteurs, les plus importants étant la perméabilité (et donc proportionnel à l'épaisseur) de la membrane, la concentration en méthanol, la température de fonctionnement, et les performances de l'anode elle-même. La membrane est un facteur très important dans le problème de la traversée du méthanol ; une membrane fine permet d'avoir une résistance de la pile moins importante, mais elle tend à avoir une plus grande perméabilité au méthanol. Une membrane épaisse est donc avantageuse dans le cas des piles au méthanol.

Comme pour les PEMFC, les plaques bipolaires sont faites de graphite, de métal ou de matériaux composites. Le catalyseur à l'anode est composé d'un mélange de ruthénium et de platine qui empêche l'empoisonnement par le monoxyde de carbone, qui est l'intermédiaire dans la réaction (1.11).

1.4.5 La pile à oxyde solide (SOFC)

Voir le chapitre II

1.4.6 La pile à carbonates fondus (MCFC)

Le développement des piles à combustible à carbonates fondus a débuté dans le milieu du vingtième siècle. Les avantages et les inconvénients de ce type de pile sont sensiblement les mêmes que dans le cas des SOFC. La température élevée améliore énormément la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et rend ainsi inutile l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs.

Les systèmes à base de piles MCFC peuvent atteindre des rendements supérieurs à 50%, voir supérieurs à 70% lorsqu'ils sont combinés à d'autres générateurs. De plus, les MCFC peuvent utiliser une large gamme de carburant (grâce au reformage interne), et ne sont pas sensibles à la contamination par CO ou CO₂ comme c'est le cas pour les piles à basses températures.

Les réactions ayant lieu dans ce type de piles sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur fait d'un alliage nickel chrome / nickel aluminium, on a la réaction:



Et à la cathode, avec un catalyseur d'oxyde de nickel, on a:



Ici, du dioxyde de carbone et de l'oxygène sont consommés la cathode et l'ion de carbonate (CO₃²⁻) voyage de la cathode à l'anode.

L'électrolyte est fait d'un mélange de carbonates de métaux alcalins (carbonates de lithium, de potassium et de sodium) retenus par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium (LiAlO₂). Les plaques bipolaires sont faites d'acier inoxydable recouvert de nickel du côté de l'anode. Le choix des matériaux est extrêmement important, en raison de la nature hautement corrosive de l'électrolyte et de la température de fonctionnement très élevée.

1.5 Performances électrique des piles à combustibles

On rappelle ici quelques lois de la thermodynamique nécessaires à la compréhension des caractéristiques externes des piles à combustible.

1.5.1 Energie libre de Gibbs, tension à vide

Généralement, un bilan d'énergie nécessite la connaissance de l'énergie apportée à un système et de celle qu'il fournit. Dans le cas des piles à combustible, l'énergie fournie est électrique et thermique et est facilement quantifiée. L'énergie apportée représente l'énergie chimique contenue dans les gaz entrant dans la pile (figure 1.5). Cependant, la définition de cette énergie peut présenter quelques ambiguïtés.

Pour une réaction électrochimique, on se base sur l'énergie libre de Gibbs qui représente l'énergie disponible pour un travail externe en négligeant celui effectué par des changements de pression ou de volume [7]. En effet, ces derniers n'interviennent pas dans la conversion d'énergie dans la pile à combustible puisque la réaction électrochimique a lieu à pression et température constantes.

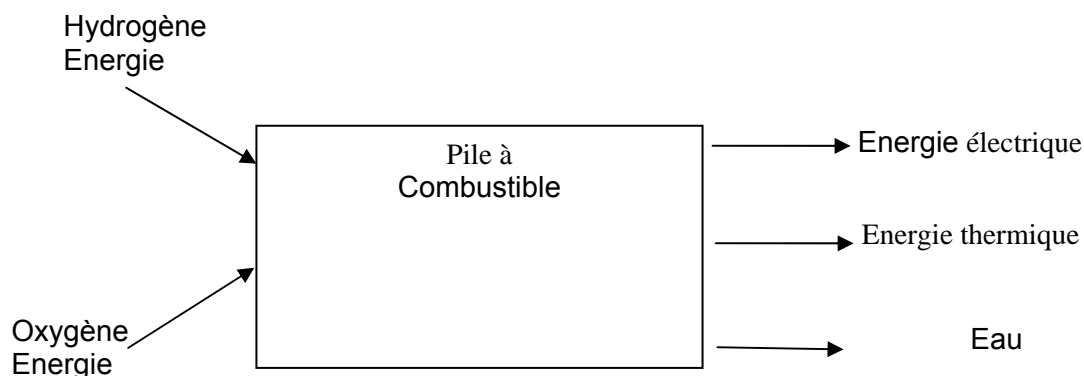


Figure1.5 : Entrées/sorties d'une pile à combustible [7]

Pour une réaction chimique, l'énergie ressemble à un potentiel et ce qui entre en compte, ce sont les variations d'énergie.

C'est la variation de l'énergie de Gibbs de formation G_f de la réaction chimique entre produits et réactifs qui est importante. Elle s'exprime par :

$$\Delta G_f = G_{f,produits} - G_{f,reactifs} \quad (1.18)$$

Si l'on considère la réaction hydrogène/oxygène de la pile on a :



$$\Delta g_f = (g_f)_{H_2O} - (g_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(g_f)_{O_2} \quad (1.20)$$

L'utilisation de Δg_f dépend de la température et de l'état liquide ou gazeux des produits (tableau 1.2) :

Tableau 1.2 : Variation de $(\Delta G)_f$ de la réaction H₂/O₂ pour différentes températures [9].

Température (°C)	ΔG_f (kJ/mole)
25 (eau liquide)	-237,2
80 (eau liquide)	-228,2
100 (eau gazeuse)	-225,2
200 (eau gazeuse)	-220,4
1000 (eau gazeuse)	-177,4

Le travail électrique maximal (W_{el}) obtenue par une pile à combustible fonctionnant à température et à pression constante est donné par la variation de l'énergie libre de Gibbs de la réaction électrochimique (1.1) :

$$W_{el} = \Delta g_f = -n.F.E \quad (1.21)$$

D'où

$$E = -\frac{\Delta g_f}{n.F} \quad (1.22)$$

n est le nombre d'électrons participant à la réaction, F est la constante de Faraday et vaut 96487 coulombs et E la tension à vide d'une cellule idéale, à température et pression données. Les réactions électrochimiques données au tableau 1.2 produisent de l'énergie électrique et de la chaleur. Dans ce cas, le travail électrique maximal disponible pour une source de carburant est donné par l'équation suivante :

$$\Delta g_f = \Delta h_f - T\Delta s_f \quad (1.23)$$

Où s_f représente la variation de l'entropie de formation, h_f est la variation de l'enthalpie de formation et T est la température.

$T.\Delta s_f$ est la quantité de chaleur produite par la pile. Les réactions où la variation d'entropie est négative génèrent de la chaleur.

1.5.2 Rendement d'une cellule

Le rendement d'une conversion d'énergie est défini comme étant la quantité d'énergie électrique produite relative à la variation de l'enthalpie (communément référencée à l'énergie thermique) qui est dégagée lorsqu'un réactant réagit avec un oxydant :

$$\eta = \frac{\text{Energie utile}}{\Delta h_f} \quad (1.24)$$

Dans le cas idéal d'un convertisseur électrochimique tel que les piles à combustible, la variation de l'énergie libre de Gibbs de formation Δg_f de la réaction est disponible comme énergie électrique utile à la température de conversion. Le rendement d'une pile à combustible s'exprime donc par :

$$\eta = \frac{\Delta g_f}{\Delta h_f} \quad (1.25)$$

Dans la réaction hydrogène/oxygène de la pile PEM, deux cas sont à considérer :

- lorsque la formation de H₂O est sous forme liquide, on a $\Delta h_f = -285,84$ kJ/mole
- lorsque la formation de H₂O est sous forme de vapeur, on a $\Delta h_f = -241,83$ kJ/mole

Dans le premier cas, on appelle cette valeur pouvoir calorifique supérieur (PCS), dans le deuxième cas pouvoir calorifique inférieur (PCI). La différence des deux valeurs représente la chaleur latente de vaporisation.

Le tableau 1.3 donne les valeurs du rendement et la tension à vide correspondante à différentes températures en considérant la valeur PCS.

Tableau 1.3 : Rendement et tension d'une pile PEM à différentes températures [7].

TEMPÉRATURE (°C)	E (V)	η (%)
25 (eau liquide)	1,23	83
80 (eau liquide)	1,18	80
100 (eau gazeuse)	1,17	79
200 (eau gazeuse)	1,14	77
1000 (eau gazeuse)	0,92	62

Si l'on suppose que la pile transforme toute l'énergie disponible dans les gaz en électricité, on a :

$$E = -\frac{\Delta h_f}{2.F} \quad (1.26)$$

La valeur maximale de la tension à vide est égale à 1,48 V en utilisant le PCS et elle est égale à 1,25 V.

On peut donc exprimer le rendement électrique d'une pile à combustible par le rapport entre cette tension et la tension effectivement délivrée :

$$\eta = \frac{V}{1.48} \quad (1.27)$$

Il est aisé de constater que lorsque la tension d'une cellule est élevée, on obtient un meilleur rendement électrique. Cependant, cela correspond à de faibles densités de puissance figure.1.6

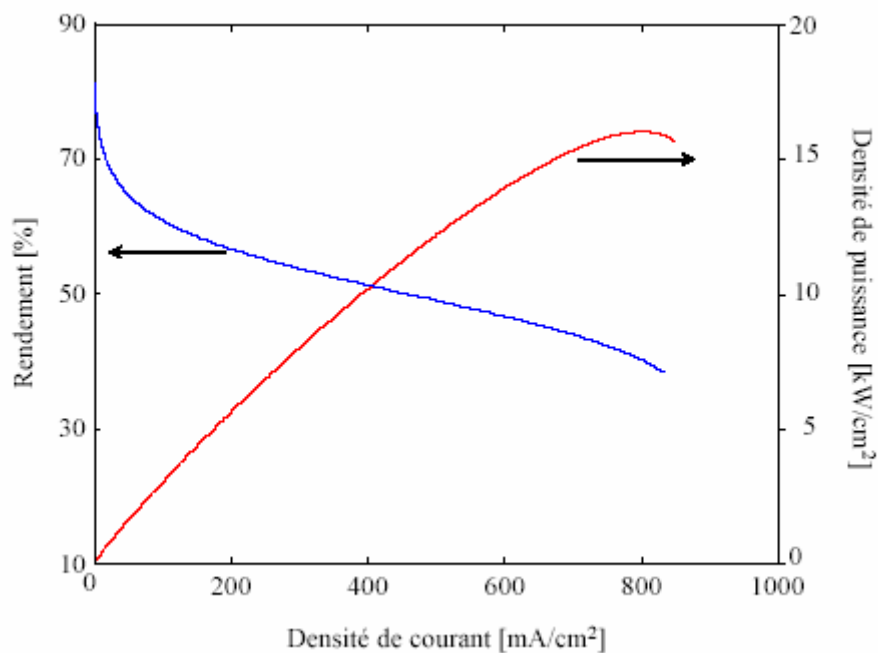


Figure1.6 : Rendement et puissance d'une pile à combustible [9].

On voit à partir de ces courbes que le mode d'utilisation d'une pile à combustible peut être différent selon l'application [7]. Pour des applications embarquées, on aura tendance, afin de limiter le poids et le volume du système, à travailler avec des densités de puissance importantes. La pile fonctionne alors près de sa limite, et, sa durée de vie s'en ressent.

Par contre, pour des applications stationnaires, on privilégie la durée de vie, on travaille donc à des densités de courant et de puissance plus réduites et à meilleur rendement.

1.6 Comparaison du rendement d'une PAC avec celui d'un moteur thermique

On mentionne souvent que les piles à combustible ont un meilleur rendement que les moteurs thermiques car elles ne sont pas sujettes aux limitations du cycle de Carnot et donc, ne sont pas soumises au deuxième principe de la thermodynamique. Néanmoins, cela n'est pas toujours vrai, en particulier à températures élevées (figure.1.7).

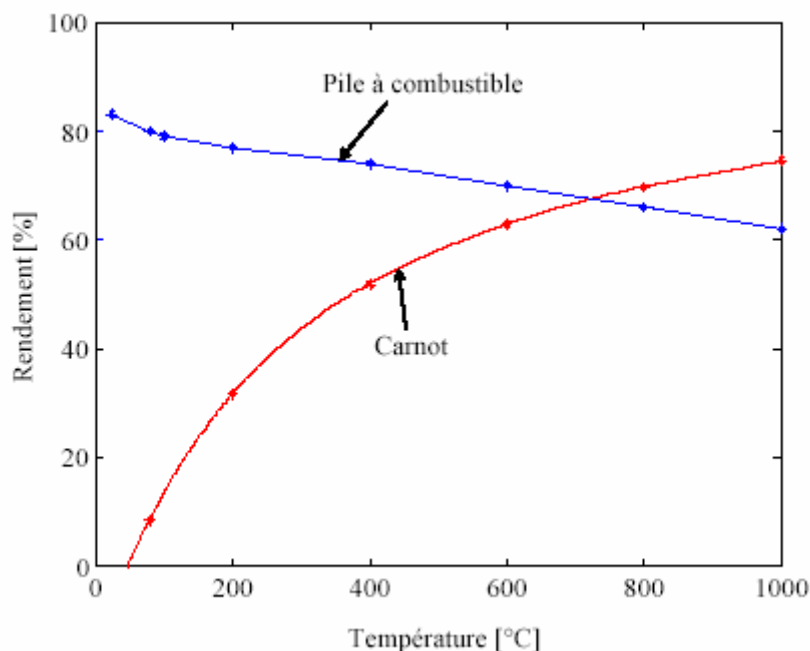


Figure1.7 : Comparaison de rendement d'une PAC et d'un moteur thermique [9].

1.7 Variations des performances des PAC

Les performances des piles à combustible peuvent être affectées par plusieurs variables de fonctionnement (température et pression, utilisation des réactifs, densité du courant) et autres facteurs (impureté des gaz, vieillissement) qui influencent le potentiel théorique de la cellule.

1.7.1 Equation de Nernst

De manière générale, le bilan d'une réaction s'écrit :



On définit l'activité des gaz par :

$$a = \frac{P}{P^0} \quad (1.29)$$

Où P et P⁰ représentent respectivement la pression partielle du gaz et la pression standard.

La variation de l'énergie libre de Gibbs de la réaction s'exprime par [7] :

$$\Delta g = \Delta g_0 - RT \cdot \ln \left(\frac{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}{a_C^\zeta} \right) \quad (1.30)$$

Où R est la constante universelle des gaz égale à 8,314 J.mole⁻¹. °k⁻¹. Δg₀ est la variation de l'énergie de Gibbs aux conditions standards.

En substituant (1.22) dans (1.30) on obtient :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}{a_C^\zeta} \right) \quad (1.31)$$

Cette dernière équation est la forme générale de l'équation de Nernst. Elle indique la dépendance de la tension à vide avec la pression, à température constante. Ainsi, la tension théorique d'une cellule augmente lorsque l'activité des réactifs augmente et l'activité des produits diminue.

Toute électrode mettant en présence les formes oxydée et réduite d'un couple redox (reducteur-oxydant), possède ce que l'on appelle un potentiel d'électrode. Ce dernier s'obtient grâce à la loi de Nernst qui le relie à l'activité des réactifs et produits de la réaction électrochimique ayant lieu à l'électrode. Les performances idéales d'une pile à combustible sont déterminées grâce à l'évaluation de ce potentiel sur chaque électrode pour chaque technologie de pile à combustible.

Dans le cas où on a la réaction (1.19), l'équation précédente devient :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (1.32)$$

Souvent, les pressions de (1.32) sont des pressions partielles qu'on peut mettre sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} P_{H_2} &= \alpha.P \\ P_{O_2} &= \beta.P \\ P_{H_2O} &= \delta.P \end{aligned} \quad (1.33)$$

Où α , β et δ sont des constantes qui dépendent des concentrations en hydrogène, oxygène et eau. P est la pression de fonctionnement de la pile où généralement, on travaille à pression identique au niveau de l'anode et de la cathode (de par la fragilité de la membrane).

L'équation (1.32) s'écrit alors :

$$E = E^0 + \frac{RT}{2.F} \ln\left(\frac{\alpha.\beta^{\frac{1}{2}}}{\delta}\right) + \frac{RT}{4.F} \ln(P) \quad (1.34)$$

1.7.2 Variation de la pression et de la température

L'équation de Nernst donnée par (1.21) indique que la tension de la pile à combustible augmente en fonction de la pression de fonctionnement d'après le terme $\frac{RT}{4.F} \ln(P)$.

Si la pression change de P_1 à P_2 , la variation de la tension est égale à :

$$\Delta V = \frac{RT}{4.F} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (1.35)$$

Cependant, des travaux ont montré que l'augmentation de la pression pour les piles à combustible fonctionnant à basses températures a un effet plus significatif que ce qui est prédit par l'équation (1.35). Cela s'explique par le fait que l'augmentation de la pression engendre en même temps une diminution des pertes au niveau des électrodes, particulièrement à la cathode [11].

L'effet de la température sur le potentiel idéal de la pile à combustible peut être analysé en considérant le changement de l'énergie libre de Gibbs donné par (1.8) en fonction de la température :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta s}{n.F} \quad (1.36)$$

La variation de l'entropie de la réaction H₂/O₂ étant négative (diminution du nombre de mole), le potentiel de la pile diminue lorsque la température augmente d'un rapport de 0,84 mV/°C en supposant que le produit de la réaction est de l'eau liquide [11].

1.7.3 Utilisation des réactifs

Au fur et à mesure que les produits de la réaction augmentent, la pression partielle des réactifs diminue. D'après (1.33), les valeurs α et β diminuent et δ augmente. Ainsi, le terme $\frac{RT}{2.F} \ln\left(\frac{\alpha.\beta^{\frac{1}{2}}}{\delta}\right)$ de (1.34) diminue, ce qui engendre une diminution du potentiel.

1.7.4 Composition des gaz

L'utilisation d'oxygène pur à la place de l'air comme comburant a un effet sur le potentiel de la pile. Dans ce cas, la variation de la tension est égale à :

$$\Delta V = \frac{RT}{4.F} \ln\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (1.37)$$

Cependant, aux basses températures, cette dernière équation n'est pas vérifiée expérimentalement. A titre d'exemple, si l'on remplace une alimentation en air ($\beta = 0,21$) par de l'oxygène pur ($\beta = 1$) pour une pile PEM fonctionnant à 80 °C, la tension devrait augmenter de 0,012 V. Expérimentalement on observe une augmentation 4 fois plus importante [9]. Ceci s'explique par le fait que les performances au niveau de la cathode sont améliorées en utilisant de l'oxygène pur.

1.8 Perspectives d'utilisation des PAC

Les PAC peuvent en principe être utilisées dans tous les secteurs industriels concernés par la production d'énergie électrique ou mécanique. Ces utilisations peuvent être regroupées en trois classes :

- Utilisation **portable** telle que le téléphone, ordinateur. . etc.
- Utilisation **stationnaire** dans la génération de la chaleur et de l'électricité.
- Utilisation dans le **transport** (voiture, bus et véhicules de transport).

1.8.1 Utilisation portable

Les applications portables concernent essentiellement l'alimentation des ordinateurs portables et des téléphones mobiles avec de l'électricité. Les piles DMFC et les PEMFC qui chargent des petites batteries assurent l'alimentation en énergie de ces appareils mobiles, connaissent une très forte croissance. Elles sont plus performantes que les batteries au Lithium.



Ordinateur alimenté par une PAC Téléphone portable alimenté par une PAC

Figure1.8 : Utilisation portable [12]

1.8.2 Utilisation stationnaire

Les utilisations stationnaires des PAC concernent la production décentralisée et centralisée de l'électricité avec des puissances allant jusqu'à des centaines de MW. Les piles MCFC et les SOFC constitueront les bases de cette production future.

Les tendances vers une production décentralisée de l'électricité plus importante, renforcent les utilisations stationnaires des PAFC, MCFC et les SOFC. Ces tendances résultent entre autres de la nécessité d'une stabilité plus grande du réseau, surtout à ses extrémités, et d'une meilleure qualité du courant. L'intégration

d'une petite ou moyenne unité de production d'électricité au bout du réseau ou chez un consommateur, permet une meilleure garantie des performances du réseau et du courant à ces niveaux. Ainsi ce mode de production commence à intéresser de nombreux producteurs et consommateurs d'énergie dans le monde.

La figure 1.9 présente la première expérimentation française d'application des PAC. L'unité utilisée est de type PAFC alimentée par le gaz naturel. Elle fonctionne en cogénération avec une puissance de 200 kW électrique et 220 kW thermique. Cette installation qui a démarré en mars 2000, alimente en électricité et en chaleur l'équivalent de 200 foyers.



Figure 1.9 : Utilisation stationnaire [12]

1.8.3 Utilisation dans le transport

L'utilisation des PAC dans le domaine de transport est l'une des raisons qui a poussé à développer cette technologie. Mais l'utilisation de l'hydrogène pour alimenter les piles à combustible dans les voitures se trouve confrontée à des contraintes sévères de volume et de coût de stockage.

Les piles PEMFC et les PAFC sont les mieux adaptées à ce type d'utilisation. Toutefois l'utilisation de l'hydrogène liquéfié ou comprimé jusqu'à 700 bars peut assurer une autonomie avec un volume acceptable. Par exemple une quantité de 5 kg d'hydrogène peut assurer une autonomie de 500 km [12]. Les autres modes de

stockage, l'absorption dans les hydrures métalliques et l'adsorption dans des nano tubes de carbone sont aussi envisagés, mais ils sont des dispositifs trop lourds. La figure 1.10 montre une comparaison entre les volumes occupés par 5 kg d'hydrogène selon le mode de stockage.



Figure 1.10 : comparaison du volume occupé par 5 kg d'hydrogène suivant le mode de stockage [12]

La figure 1.11 schématise les différentes parties d'une voiture fonctionnant à PAC. L'ensemble du système comprend un stack de piles à combustible qui sont montées en série pour la production d'électricité, un réservoir de combustible et un reformeur pour générer l'hydrogène (ou un gaz riche en H_2 et un moteur électrique pour fournir l'énergie de traction.

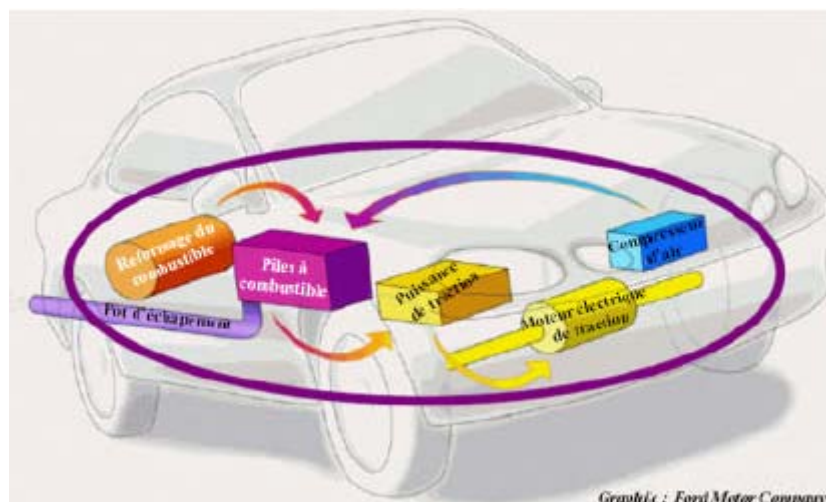


Figure 1.11 : Schéma d'une voiture fonctionnant avec une pile à combustible [12]

L'efficacité de fonctionnement des voitures à PAC est améliorée en économisant jusqu'à 50% du combustible et en réduisant les émissions des gaz à effet de serre. D'après plusieurs études, la technologie des PAC dans le transport ne deviendrait financièrement rentable qu'à partir de 2010. Et la technologie utilisée dans ces applications sera essentiellement de type PEMFC.

1.9 Avantages et inconvénients des PAC

Les raisons pour lesquelles les piles à combustible sont souvent présentées comme la solution du futur pour la production d'électricité stationnaire et embarquée, Sont :

- Un bon rendement électrique, même à charge partielle ;
- Une faible émission de polluants (en fonction du combustible utilisé) ;
- Une architecture modulaire et compacte ;
- De faibles émissions sonores ;
- L'absence de pièce mobile.

Le rendement électrique varie en général entre 20 % et 65 % pour la pile seule. Il faut cependant tenir compte du système complet avec tous les auxiliaires : compresseurs, pompes, échangeurs, reformeur, etc. Le fonctionnement sous pression ou en sur stoechiométrie en combustible et en air améliore cette valeur. Une spécificité des piles est que le rendement électrochimique augmente à charge partielle, contrairement à celui des machines thermiques (turbines à gaz, moteurs...).

Les piles à combustible sont présentées comme un atout pour la lutte contre la pollution, en particulier pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Les émissions produites par un système énergétique dépendent fortement du combustible employé et de son origine. Les polluants à considérer sont : les gaz à effet de serre, en particulier le CO₂ et le CH₄, le CO, les NO_x (oxydes d'azote), les particules carbonées, le SO₂, et les poussières [10]. Les véhicules et les installations utilisant de l'hydrogène sont classés « zéro émissions ». Ceux qui ont un reformeur sont des « basses émissions » ou « ultra basses émissions ». Globalement, du puit à la source, on peut avoir un très large spectre de résultats selon la façon de produire l'hydrogène. Cependant, on obtient les plus faibles émissions lorsque le véhicule ou

l'installation utilise une pile fonctionnant à l'hydrogène, celui-ci étant produit par électrolyse à partir d'électricité renouvelable. En revanche, les contraintes pour l'environnement peuvent être plus élevées si l'électricité provient d'une centrale thermique ou nucléaire, même si dans ces deux derniers cas, les rejets sont de natures très différentes.

Les piles sont constituées de cellules élémentaires connectées en parallèle ou en série. Il est possible d'adapter le nombre de cellules et leur surface active pour obtenir une gamme de puissance allant de quelques kilowatts à plusieurs mégawatts. Pour les applications portables, les piles ont une densité volumique de puissance supérieure aux piles classiques ou aux batteries avec un temps de recharge plus court.

Les piles à combustible sont silencieuses. Seuls certains auxiliaires comme les compresseurs, les pompes ou les ventilateurs produisent un léger bruit. Les véhicules à pile à combustible et les installations stationnaires s'intègrent donc parfaitement dans un environnement urbain ou résidentiel.

Par contre, Les inconvénients associés aux piles à combustible sont liés à leur manque de développement :

- Coût trop élevé de production et de maintenance ;
- Durée de vie trop faible ;
- Gestion thermique délicate ;
- Disponibilité insuffisante de l'hydrogène.

Le plus gros problème actuellement reste le prix. Pour les applications automobiles, le prix des piles est de 50 à 100 fois supérieur à celui des moteurs à combustion interne. Le surcoût n'est que de 20 % à 50 % pour les applications stationnaires [10] : il se répartit entre la pile proprement dite, le reformeur et l'onduleur CC/CA.

La plupart des piles à combustible ne sont encore que des prototypes et nous avons peu de renseignement sur leur durée de vie, si ce n'est qu'elle reste insuffisante. Les objectifs sont quelques milliers d'heures pour l'automobile contre 40 000 heures ou plus pour les applications stationnaires. On trouve dans la littérature plusieurs exemples de piles testées pour leur fiabilité et leur durée de vie : un système de cogénération avec une pile SOFC de Siemens - Westinghouse d'une puissance électrique de 100 kW a fonctionné environ 17 000. Plusieurs systèmes PEMFC de Plug Power ayant une puissance électrique de 5 kW ont fonctionné environ 12 000 h et des petites installations AFC d'Orbiter Fuel Cell ont fonctionné 15 000 h [10].

La pile à combustible doit être intégrée au reste du système. Dans le cas des applications automobiles, il faut évacuer la chaleur générée par la pile ou éventuellement l'utiliser pour le reformage ou pour l'habitat. Cela impose donc un système de refroidissement efficace mais simple. Pour les applications stationnaires, il s'agit de valoriser au maximum la chaleur : cela dépend beaucoup du type de pile employée et du type d'application.

Utiliser de l'hydrogène à grande échelle suppose que l'on ait réglé les problèmes liés à son stockage et à sa distribution. Tout autre combustible que l'hydrogène impose l'utilisation d'un reformeur, une contrainte importante en espace, en poids et en temps de démarrage du véhicule. On oppose souvent l'hydrogène au méthanol, à l'essence et à l'éthanol. Pour les applications stationnaires, l'utilisation du gaz naturel semble logique, car il est peu polluant (s'il ne contient pas de soufre) et il est l'un des seuls combustibles pour lesquels on ait déjà un infrastructure de distribution.

CHAPITRE 2

LES PILES SOFC

2.1 Introduction

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 y 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).

2.2 Caractéristiques générales

La pile SOFC 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 de la zircone dopée 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.

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 peut ainsi atteindre 70% dans une configuration SOFC + turbine à gaz et 80% dans une configuration SOFC + turbine à gaz + turbine à vapeur ... sans compter les calories à basse température encore 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 que, dans ces conditions, ce type de pile fonctionne tout aussi bien en hydrogène direct .

2.3 Principe de fonctionnement

Il s'agit (voir figure 2.1) d'une oxydoréduction électrochimique et contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon la réaction chimique globale universellement connue :

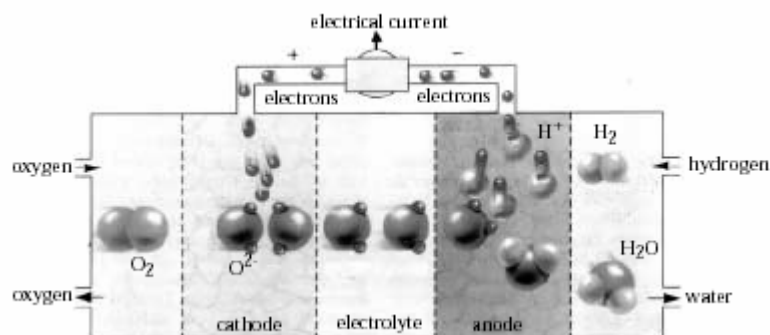


Figure 2.1 : Schéma de principe d'une cellule SOFC [13].

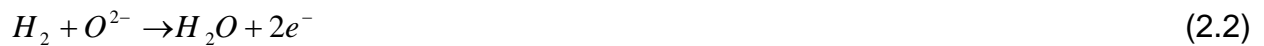
2.4 Composantes de la pile SOFC

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 O^{2-} .

Plus précisément, les réactions suivantes interviennent aux deux électrodes :

à 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.

à la cathode



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

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

2.4.2 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 : ce peut être du chromite de lanthane dopé au magnésium (pour les températures supérieures à 900°C), ou 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 être en aciers inoxydables.

2.4.3 Le catalyseur et l'électrolyte

Ce type de pile n'a pas besoin de catalyseur précieux.

A l'anode : un cermet Ni-Zr-O₂,

A la cathode : un composé de type La_xSr_{1-x}MnO₃.

L'électrolyte utilisé Habituellement est du zirconium dopé à l'yttrium, il est à 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'au 12%.

Depuis quelques années, de nombreux travaux ont permis d'abaisser cette épaisseur à 10 μm. Des électrolytes à base de terres rares sont aussi étudiés pour abaisser la température (oxydes de cérium et gadolinium, gallates de lanthanides).

2.4.4 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, tout en la maintenant au dessus de 650°C quand on souhaite utiliser un hydrocarbure 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 étant contrariée par le fait que les électrolytes retenus (à base de terres rares) ont la fâcheuse propriété d'être suffisamment conducteurs électroniques pour abaisser sérieusement les performances.

- La mise en œuvre de couches très minces avec l'électrolyte traditionnel (Zircone yttrium) pour en diminuer la résistance interne. C'est cette dernière technologie qui donne, jusqu'à maintenant, les résultats les plus prometteurs.

2.5 Les technologies développées

Deux technologies différentes sont actuellement développées [11], La technologie tubulaire et la technologie plane qui se subdivise en technologie classique et technologie monolithique.

2.5.1 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) fermée 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, d'anode (avec son catalyseur) et enfin, un dépôt (souvent obtenu par projection plasma) servant d'inter connecteur (voir figure2.2). 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, il a été testé sur 100000 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 un démarrage.

Les inconvénients majeurs de la technologie cylindrique sont la faible puissance spécifique et le coût élevé de fabrication.

Un des avantages de la technologie cylindrique est de pouvoir mettre les joints d'étanchéité dans une zone à température plus basse, réduisant ainsi les conséquences de contraintes mécaniques issues des contraintes thermiques et améliorant ainsi la fiabilité.

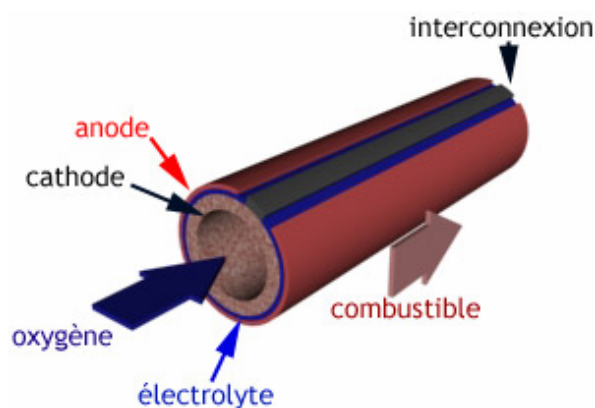


Figure2.2 : La technologie tubulaire [14]

2.5.2 La technologie plane et monolithique

Cette technologie (plane) est plus récente, comparée à la précédente. Tous ses composants étant actifs (contrairement à la technologie cylindrique où certains composants, comme les supports de tube, ne sont pas actifs), elle permet d'obtenir des blocs plus compacts conduisant aux améliorations suivantes :

Abaissement de la masse, de l'encombrement, des pertes thermiques et donc une montée plus rapide en température. Une difficulté 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. C'est un des avantages majeurs de parvenir à fonctionner dans la gamme basse des températures (vers 700°C), car cela permet de choisir des plaques d'interconnexion en métal et non en céramique, gagnant ainsi sur la tenue mécanique et le coût.

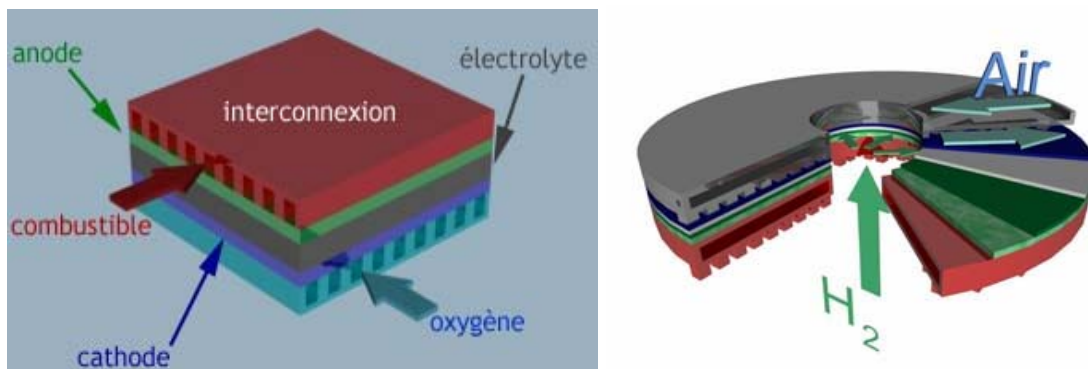


Figure2.3 : structure planaire (deux variantes : rectangulaire et circulaire) [14]

Le dernier type de PAC/SOFC est l'assemblage monolithique. il fut présenté dès 1984 par le Argonne National Laboratory. Cette structure est plus compacte que ses concurrentes, et présente donc une plus grande densité de puissance par unité de volume.

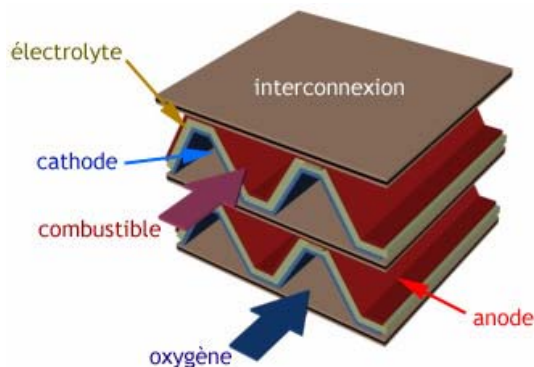


Figure2.3 : structure monolithique [14]

2.6 Utilisation des SOFC

2.6.1 Applications stationnaires

Dans le cas des applications stationnaires, on distingue :

- Les applications domestiques (chaleur et électricité, quelques KW).
- La production de chaleur et d'électricité par cogénération.
- La production centralisée d'électricité par couplage avec une turbine à gaz.

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 avec une turbine à gaz: certains auteurs donnent alors des rendements 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 [11].

2.6.2 Applications automobiles

Dans le domaine automobile, on pense à utiliser la SOFC, mais pas en combinaison avec le moteur électrique et le système de traction: elle servirait plutôt d'APU (Auxiliary Power Unit) pour produire le courant nécessaire à des besoins croissants en électricité des voitures modernes comme la climatisation, le chauffage... et pourrait ainsi fonctionner même à l'arrêt. Dans ce cas, on peut utiliser directement de l'essence qui sera simplement reformée.

2.7 Utilisation de combustible

De nombreux combustibles sont envisageables pour alimenter les piles de type SOFC. Ils peuvent être classés en trois catégories :

- Ceux qui font actuellement l'objet du grand nombre de travaux (le gaz naturel ou l'essence).

- Ceux qui ont servi pour des études de faisabilité (les gaz liquéfiés, le gazole, le gaz d'incinération des déchets ménagers).

- Ceux qui définissent de nouvelles voies de recherche, tels que le bio-gaz, les combustibles issus de la biomasse comme le méthanol, l'éthanol, le gaz de synthèse (mélange d'oxyde de carbone et l'hydrogène obtenue par thermolyse de la biomasse ou de déchets organique divers, etc.).

Actuellement, ces combustibles sont utilisés indirectement après une phase de reformage destinée à produire l'hydrogène effectivement consommé par la pile.

Cette étape de transformation a lieu dans le reformeur externe à la pile (figure.2.5).

Cependant, l'utilisation directe de ces combustibles dans la pile même, par reformation interne, permettrait non seulement une amélioration des rendement mais aussi une simplification et une réduction de volume de système.

Le reformage interne devient aussi une pièce maîtresse et un enjeu technologique majeur dans le développement futur de ce type de pile à combustible [11].

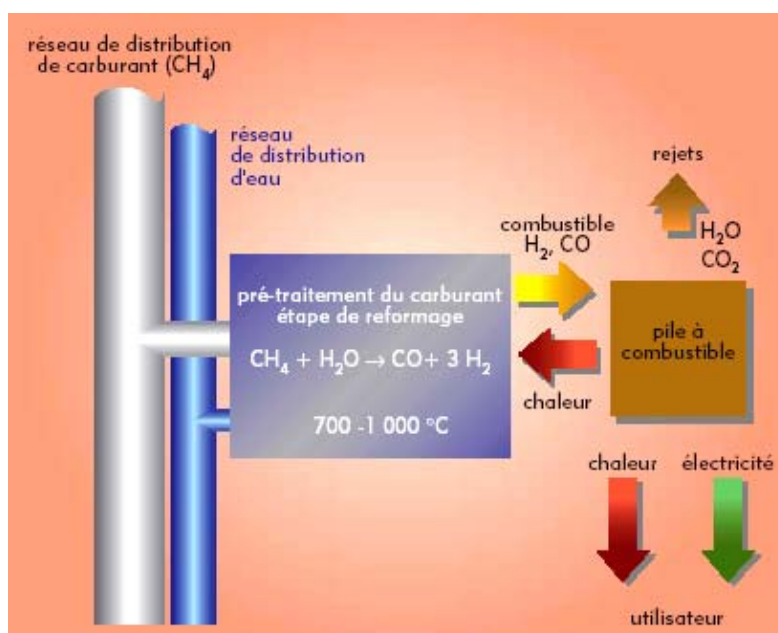


Figure 2.5 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible avec reformage externe [14].

2.7.1 Reformage interne

L'utilisation d'un hydrocarbure tel que le gaz naturel dans une pile à combustible conduit à envisager une production d'électricité directement à partir de l'oxydation électrochimique du méthane suivant la réaction (2.4), très attractive puisqu'elle produit 8 électrons.

Avec les matériaux d'anode actuels, cette réaction est toutefois très lente et induit de fortes pertes de rendement de la pile. Tous les prototypes de SOFC fonctionnant au gaz naturel aujourd'hui font donc intervenir une étape supplémentaire de conversion du gaz en hydrogène dite étape de reformage.

Dans le cas des SOFC qui fonctionnent à haute température, cette étape de reformage peut se faire directement au sein de l'anode de la pile à combustible : c'est le reformage interne.

Trois réactions permettent de produire de l'hydrogène à partir du méthane, la réaction d'oxydation partielle (2.5), la réaction de vaporeformage (2.6) et la réaction de craquage (2.7).

La dernière réaction (2.7) est bien sur à éviter puisqu'elle produit un dépôt de carbone dans l'anode et l'empoisonne progressivement. Entre 800 et 1000 °C, la réaction d'oxydation partielle apparaît délicate à contrôler notamment pour éviter la réaction d'oxydation complète (2.4), qui ne produit pas d'hydrogène. La réaction de vaporeformage est donc la plus utilisée industriellement dans les reformeurs externes. Cette réaction constitue d'ailleurs un avantage spécifique à la SOFC : c'est en effet la seule pile à ce jour capable de consommer le monoxyde de carbone (CO) ainsi produit

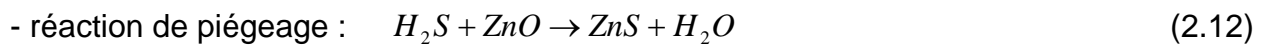
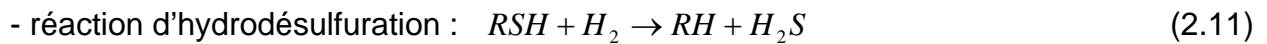
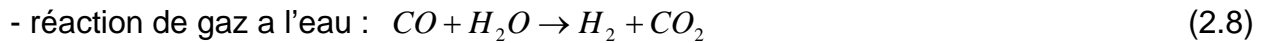
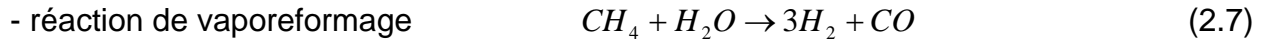
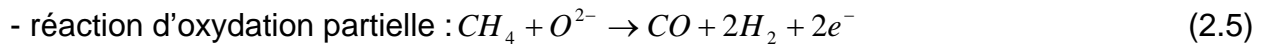
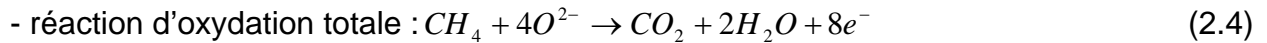
2.7.1.1 Caractéristiques de reformage interne

A la réaction principale de vaporeformage que l'on souhaite exploiter viennent se superposer des réactions secondaires. Certaines favorisent le fonctionnement de la pile, comme la réaction exothermique de gaz à l'eau (2.8) qui produit de l'hydrogène ou la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (2.9) qui contribue au rendement électrochimique de la pile. D'autres, en revanche, nuisent à son fonctionnement, notamment celles qui produisent du carbone et empoisonnent progressivement l'anode (réactions (2.7) et (2.10)).

Les reformeurs externes comme les compartiments anodiques des piles à reformage interne fonctionnent donc aujourd'hui dans des conditions qui permettent d'éviter ces deux dernières réactions (du point de thermodynamique et cinétique), c'est-à-dire en introduisant le gaz avec une forte pression partielle de vapeur d'eau ($P_{H_2O} \cong 2 P_{CH_4}$).

La réaction de vaporeformage étant très endothermique, elle n'est activée que pour des températures supérieures à 800 °C et limite donc le domaine des températures de fonctionnement des SOFC. En outre, il est essentiel d'assurer une répartition homogène sur toute la surface de l'anode des sites actifs contribuant à la réaction. En effet, un renforcement local de cette réaction s'accompagnerait d'une chute locale de la température et pourrait favoriser, d'une part le dépôt de carbone et, d'autre part, la fissuration du matériau céramique constitutif de l'anode. Enfin, même pour des températures supérieures à 800 °C, sa cinétique relativement lente rend nécessaire l'emploi de catalyseurs. Le reformage interne impose donc une dispersion du catalyseur de la réaction dans le matériau d'anode.

Les différentes réactions intervenant d'une pile de type SOFC fonctionnant avec du méthane :



2.7.2 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 de gaz naturel est un composant organique soufré qui est éliminé par une réaction d'hydrodésulfuration sur un catalyseur à base de Co / Mo (réaction (2.11)) suivi d'un piégeage du H₂S produit dans une cartouche d'oxyde de zinc (réaction (2.12)).

CHAPITRE 3

MODELISATION DE LA PILE SOFC

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons, en détail les différentes étapes conduisant à la modélisation de la pile à combustible. Tous d'abord on a choisi un modèle (cellule) bidimensionnel stationnaire avec une géométrie plane de reformation interne et d'une conception d'écoulement croisé. Pour ce modèle choisi des hypothèses simplificatrices sont imposées. Par la suite nous présentons, le modèle électrochimique, les bilans massiques et les bilans thermiques, ainsi que les conditions aux limites et les paramètres d'entrée considérées, et on finit par la description de la procédure numérique.

3.2 Modèle de la pile à combustible SOFC

Pour des besoins de comparaison et de disponibilité de données, la cellule étudiée dans les références [1, 15] est considérée.

On considère que la cellule est alimentée en combustible (CH_4 , H_2O , CO , CO_2 et H_2) par un pré reformeur et l'air est utilisé comme oxydant dans la chambre de combustion (cathode).

Les principales hypothèses du modèle sont :

- Les chutes de pression le long des canaux de gaz sont de l'ordre de 20 mbar.
- La structure de la cellule est mince et sa température est homogène dans chaque cellule élémentaire.
- La résistance de contact entre les cellules élémentaires est négligeable.
- L'échange de chaleur par rayonnement entre le solide et les canaux de gaz est négligeable.
- Reformation interne.
- Condition de stationnarité.
- Transfert de chaleur par rayonnement avec l'extérieur

La figure 3.1 montre la construction de la pile à combustible SOFC.

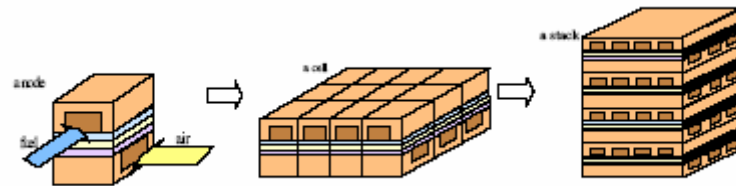


Figure 3.1 : Géométrie plane de la pile SOFC.

Les dimensions du modèle choisi sont indiquées sur le tableau 3.1.

Tableau 3.1: Les dimensions de la cellule [15].

Nombre de canaux d'air et le combustible	26 x 26
Largeur, longueur de la pile (mm)	98.8 x 98.8
Largeur, longueur de la cellule (mm)	3.8 x 3.8
Largeur, hauteur de canal (combustible) (mm)	2.8 x 0.4
Largeur, hauteur de canal (air) (mm)	3 x 1.5
Epaisseur de l'interconnecte (mm)	2
Epaisseur de l'anode (mm)	0.04
Epaisseur de la cathode (mm)	0.04
Epaisseur de l'électrolyte (mm)	0.15

Les conductivités électriques spécifiques de la structure de la cellule sont données dans le tableau 3.2 ainsi que les matériaux considérés

Tableau3.2 : Conductivités électroniques des composants et leurs matériaux [1, 15].

Composantes de la cellule	Conductivité	matériel
Anode	$\sigma_a = \frac{95 \times 10^6}{T_s} \exp\left(\frac{-1150}{T_s}\right)$	NI-YSZ
cathode	$\sigma_c = \frac{42 \times 10^6}{T_s} \exp\left(\frac{-1200}{T_s}\right)$	LSM
électrolyte	$\sigma_e = 3.34 \times 10^4 \exp\left(\frac{-10300}{T_s}\right)$	YSZ
interconnecte	$\sigma_i = \frac{9.3 \times 10^6}{T_s} \exp\left(\frac{-1100}{T_s}\right)$	LSM

3.2.1 Modèle électrochimique

3.2.1.1 Tension de cellule

Le travail électrique W_{el} maximum fourni par la pile à température et pression constante est donné par la variation d'énergie libre ΔG de la réaction (3.1) :



$$W_{EL} = \Delta G = -nFE \quad (3.2)$$

Où n : nombre d'électron participant à la réaction.

F : constante de faraday.

E : tension réversible de la cellule donnée par l'équation de Nernst :

$$E = \frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} \times \log\left(\frac{\sqrt{P_{O_2}} \times P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (3.3)$$

Où ΔG : énergie de Gibbs

P : pression partiel des espèces

R : constante universel des gaz parfait

L'énergie de Gibbs dépend de la température de la réaction et peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta G = A + T \log T + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5$$

(3.4)

Où A, B, C, D, E et F sont des constantes.

3.2.1.2 Modélisation des pertes

La tension utilisable lorsque la pile est parcourue par un courant raisonnable, s'éloigne de l'équilibre à cause des pertes irréversibles. De nombreuses sources contribuent à des pertes irréversibles dans une pile à combustible SOFC.

Les pertes appelées souvent polarisation proviennent principalement de trois sources [1] :

- La polarisation d'activation.
- La polarisation ohmique.
- La polarisation de concentration.

Ces pertes entraînent une chute de tension V_{cell} , par rapport à une pile de potentiel idéal

$$V_{cell} = E - V_p \quad (3.5)$$

Où V_p pertes (ohmique, activation et concentration)

Pertes ohmiques

Les pertes ohmiques sont due principalement à l'électrolyte et peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte et en améliorant sa conductivité ionique. On peut diviser les pertes ohmiques en deux parties suivantes :

- pertes au niveau de AEC (V_{AEC})
- pertes au niveau d'interconnexions (V_{IC})

$$V_{ohm} = V_{AEC} + V_{IC} = I \times \sum_1^3 R_K + I \times R_{IC} \quad (3.6)$$

Où I : courant local de la cellule.

R_K : représente la résistance de l'anode, la cathode et l'électrolyte.

R_{IC} : résistance de l'interconnecte.

L'électrolyte et les électrodes obéissant à la loi d'ohm.

$$R_K = \frac{\rho_K \cdot L}{A_K} \quad (3.7)$$

Où A : surface active

L : longueur de la couche AEC

ρ : Résistance spécifique électrique ($\rho = \frac{1}{\sigma}$)

Le problème se pose pour le calcul de la résistance électrique de l'interconnexion à cause de la complexité de sa géométrie.

La méthode de Solhaim et al [1] est utilisée pour effectuer ce calcul.

Ils ont divisé la géométrie de la cellule voir (figure 3.2) en trois parties rectangulaires et ont exprimé la résistance de chaque partie en fonction de la géométrie et de la résistance spécifique de l'IC.

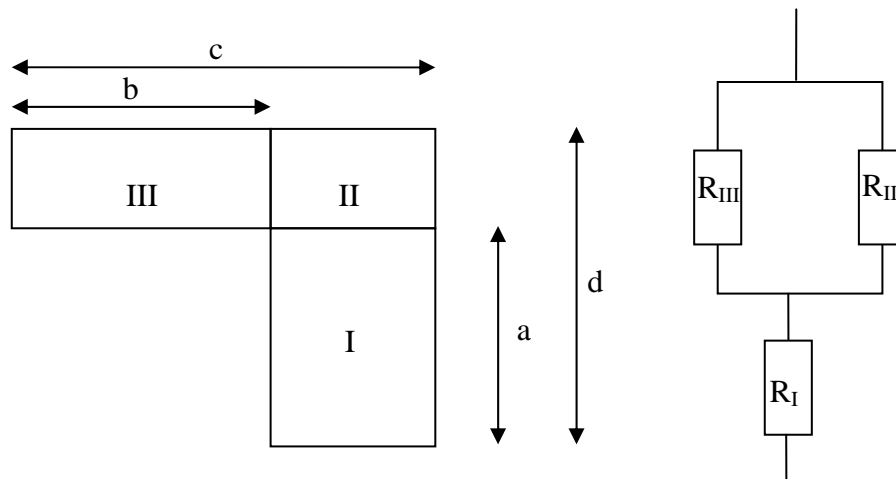


Figure 3.2 : Modélisation des pertes ohmiques de l'interconnexion [1].

Le calcul est fait sur la moitié de l'IC en raison de sa symétrie.

Pour calculer la résistance des parties I et II on utilise l'équation (3.7)

$$R_I = \frac{2 \cdot \rho_{IC} \cdot a}{z \cdot (c - b)} \quad (3.8)$$

$$R_{II} = \frac{2 \cdot \rho_{IC} \cdot (d - a)}{z \cdot (c - b)} \quad (3.9)$$

Pour la troisième partie, l'équation (3.7) est modifiée en introduisant une fonction empirique f :

$$R_{III} = \frac{\rho_{IC}}{z} f\left(\frac{b}{(d-a)}\right) \quad (3.10)$$

Où

$$f\left(\frac{b}{(d-a)}\right) = \frac{1}{0.41 \times \left(1 - \exp\left(-1.2 \times \frac{b}{(d-a)}\right)\right)} \quad (3.11)$$

La résistance de l'IC à l'anode est exprimé comme suit :

$$R_{IC,anode} = R_I + \frac{1}{\frac{1}{R_{II}} + \frac{1}{R_{III}}} \quad (3.12)$$

On utilise la même méthode pour déterminer la résistance de l'IC à la cathode.

La résistance totale est donnée par l'équation (3.13) :

$$R_{IC} = \frac{R_{IC,anode} + R_{IC,cathode}}{2} \quad (3.13)$$

Pertes d'activations

Dans le cas d'une réaction électrochimique ou les pertes d'activations sont plus importants.

On peut exprimer la chute de tension due à la polarisation d'activation par l'équation semi empirique, appelée l'équation de Tafel [1,11].

$$\eta_{act} = \frac{R.T}{\beta.n.F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (3.14)$$

Avec

β : Coefficient de transfère d'électrons, sa valeur est 0.5 [1].

i_0 : densité de courant échangé.

D'autre par,

on peut exprimer la polarisation d'activation par l'équation suivante [15, 16] :

$$\eta_{act} = 2.83.10^{-8} \frac{I}{A_{act}} \exp\left(\frac{8360}{T}\right) \quad (3.15)$$

Pertes de concentrations

Dans une électrode, lorsque il y a une perte de potentiel due à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactants, on a alors la formation d'un gradient de concentration. De nombreux facteurs peuvent contribuer à la polarisation de concentration, à savoir la faible diffusion du gaz à travers les électrodes poreuses, la dissolution des réactants ou des produits dans l'électrolyte, la diffusion des réactifs ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte ou l'inverse. A des densités de courants élevées, la faible vitesse de transport des réactifs ou des produits vers le site de la réaction est la contribution majeure à la polarisation de concentration. On peut exprimer ces pertes par l'équation suivante [11]:

$$V_{CON} = \frac{RT}{2.F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (3.16)$$

Avec :

i_L courant limite donné par l'équation (3.17) :

$$I_L = \frac{n.F.D.C_B}{\delta} \quad (3.17)$$

Où δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion, C_B la concentration de l'espèce dans la solution et D le coefficient de diffusion

Ces pertes peuvent être négligées dans ce travail car la température de fonctionnement de la cellule est plus élevée.

Le courant local de la pile est donné par:

$$I = \frac{E - (V_{ohm} + \eta_{act})}{\sum_1^2 R_i} \quad (3.18)$$

3.2.2 Bilan massique

Puisque la température de fonctionnement de la cellule est élevée, le méthane est reformé à l'intérieur de la pile (reformation interne), d'après une réaction endothermique.



Le taux de reformation de cette réaction, selon Rechenauer et Achenbach [1, 2, 15,17] est donné par l'expression suivante :

$$r_{CH_4} = K \times P_{CH_4} \times A_{act} \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.20)$$

Où r_{CH_4} est le taux de reformation (mol/s)

A_{act} : surface active (m²).

P_{CH_4} : pression partielle du méthane (bar).

E_a : énergie d'activation de 82 KJ / mol

K : facteur pré-exponentiel de 4274 (mol.m⁻² .bar⁻¹ s⁻¹)

Le monoxyde de carbone produit par la reformation du méthane réagit avec la vapeur d'eau pour former l'hydrogène et le dioxyde de carbone.

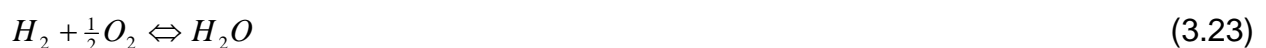


La réaction (3.21) est très rapide et supposée toujours être à l'équilibre. La constante d'équilibre de celle-ci est donnée par le polynôme suivant :

$$\log k_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (3.22)$$

Où A, B, C, D et E sont des constantes obtenues à partir de [1,15]

Le monoxyde de carbone, le méthane et l'hydrogène peuvent théoriquement participer aux réactions électrochimiques, mais pour simplifier le calcul on ne considère que la réaction de l'hydrogène.



Les trois réactions précédentes (3.19), (3.21) et (3.23) donnent lieu à sept équations molaires.

$$F_{CH_4}^S = F_{CH_4}^E - r_{CH_4} \quad (3.24)$$

$$F_{CO}^S = F_{CO}^E + r_{CH_4} - F_{CO} \quad (3.25)$$

$$F_{CO_2}^S = F_{CO_2}^E + F_{CO} \quad (3.26)$$

$$F_{H_2}^S = F_{H_2}^E + 3r_{CH_4} - F_{H_2} + F_{CO} \quad (3.27)$$

$$F_{H_2O}^S = F_{H_2O}^E - r_{CH_4} - F_{CO} + F_{H_2} \quad (3.28)$$

$$F_{O_2}^S = F_{O_2}^E - 0.5F_{H_2} \quad (3.29)$$

$$F_{N_2}^S = F_{N_2}^E \quad (3.30)$$

Le nombre de moles consommées F_{CO} est calculé une fois que la constante d'équilibre de la réaction (3.21) déterminée :

$$kp = \frac{F_{H_2}^S \times F_{CO_2}^S}{F_{CO}^S \times F_{H_2O}^S}$$

$$F_{CO} = k_p \cdot \frac{F_{H_2O}^S \cdot F_{CO}^S}{F_{CO_2}^S} + F_{H_2} - r_{CH_4} - F_{H_2}^E \quad (3.31)$$

Le flux molaire d'hydrogène de la réaction (3.23) est directement lié au courant local (loi de Faraday).

$$F_{H_2} = \frac{I}{2 \times F} \quad (3.32)$$

Le flux molaire d'oxygène est aussi lié au courant local, il représente la moitié d'hydrogène consommé.

3.2.3 Bilan thermique

Les températures du combustible, de l'air et la température et de la partie solide doivent être déterminées pour chaque cellule élémentaire.

La génération de chaleur et le processus de transfert de chaleur dans le modèle sont :

- le dégagement de chaleur et l'absorption résultant de la réaction électrochimique.
- Le transfert de chaleur par convection entre les gaz et le solide.
- Le transfert de chaleur par conduction.

- Le transfert de chaleur par rayonnement.

3.2.3.1 Bilan thermique des gaz

La température le long du sens d'écoulement de la cellule varie à cause de l'échange de chaleur par convection entre les parois du canal et les gaz [1, 2].

Les bilans thermiques pour le combustible et l'air sont donnés par les équations (3.33) et (3.34) :

$$\sum F_i^e \times cp_i^e \times T_f^e - \sum F_i^s \times cp_i^s \times T_i^s + A_f \times h_f \times (T_s - T_f^s) = 0 \quad (3.33)$$

$$\sum F_i^e \times cp_i^e \times T_a^e - \sum F_i^s \times cp_i^s \times T_i^s + A_a \times h_a \times (T_s - T_a^s) = 0 \quad (3.34)$$

Avec :

C_p : chaleur spécifique des espèces ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

F_i : flux molaire des espèces ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)

A : surface d'échange (m^2).

h : coefficient de transfert de chaleur convective ($\text{W} / \text{K} \cdot \text{m}^2$)

3.2.3.2 Bilan thermique de la partie solide

On prend un volume de contrôle de la cellule et on fait un bilan thermique pour une géométrie bidimensionnelle en coordonnées cartésiennes [1] (voir figure.3.3)

Le bilan est donné par l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k_i \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_j \frac{\partial T}{\partial y} \right) + h_f \times A_f \times (T - T_f) + h_a \times A_a \times (T - T_a) = Q_T \quad (3.35)$$

Avec :

K_i et k_j sont respectivement les conductivités thermiques de l'anode et la cathode

Q_T : terme de source donné par l'équation suivante :

$$Q_T = -r_{CH_4} \times \Delta H_{ref} - F_{CO} \times \Delta H_{cov} - F_{H_2} \times (\Delta H_{electrochimique} + 2 \times V \times F) \quad (3.36)$$

La quantité de chaleur générée par la cellule est due aux réactions (3.19), (3.21) et (3.23).

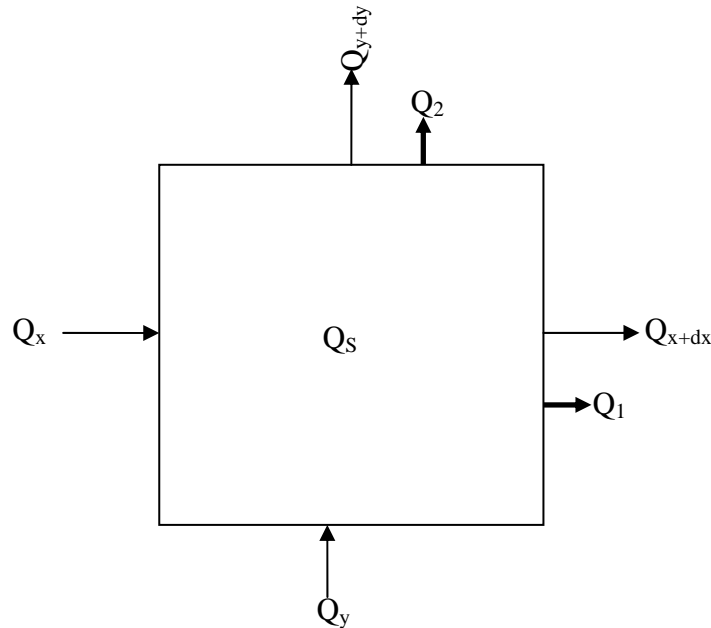


Figure 3.3 : Processus de transfert de chaleur dans une cellule élémentaire.

3.2.4 Les performances de la pile à combustible

La puissance utilisable de la cellule est le produit des courants locaux et la tension de la cellule.

$$P_u = \sum I \times V \quad (3.37)$$

- La puissance absorbée est définie comme étant la somme des produits de pouvoir calorifique et le débit molaire de l'hydrogène, méthane et le monoxyde de carbone.

$$P_a = F_{H_2} \cdot PCI_{H_2} + F_{CH_4} \cdot PCI_{CH_4} + F_{CO} \cdot PCI_{CO} \quad (3.38)$$

- Le rendement de la cellule est donné par l'équation suivante :

$$\eta_{pile} = \frac{P_u}{P_a} \quad (3.39)$$

Avec :

PCI : pouvoir calorifique inférieur d'hydrogène kj/mol.

F_{H_2} : débit molaire d'hydrogène consommé par la pile (mol/s).

P_u : puissance utilisable (W).

P_a : puissance absorbée (W).

La puissance électrique brute de l'empilement se calcule par l'équation suivante [2] :

$$P_{pile} = N_{cell} \times V_{cell} \times I \times S_{pile} \quad (3.40)$$

Avec :

P_{pile} : la puissance électrique brute du stack (W).

N_{cell} : le nombre de cellules de l'empilement.

V_{cell} : la tension de cellule (v).

Densité de courant (A/m^2).

S_{pile} : surface active des cellules (m^2).

La tension de la cellule (V_{cell}) et le courant électrique (I) sont liés par la caractéristique tension/courant de la pile, il reste donc trois variables indépendantes à ajuster de façon à obtenir la puissance souhaitée. Les contraintes liées à l'application vont nous permettre de faire les choix nécessaires.

Il est intéressant d'avoir la tension $U_{stack} = N_{cell} \times V_{cell}$ la plus élevée et donc le courant $J = I \times S_{pile}$ le plus faible possible car cela limite les pertes dans la cellule.

Pour satisfaire cette contrainte, il est possible :

- D'augmenter le nombre de cellules jusqu'à la limite technologique
- D'augmenter la tension par cellule, en diminuant la densité de courant donc en augmentant la surface de cellule.

3.2.5 Propriétés thermo-physique du modèle

3.2.5.1 Chaleur spécifique à pression constante

La chaleur spécifique des espèces est donnée par le polynôme suivant :

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (3.41)$$

Où a, b, c, d et e des constantes obtenues à partir de [11].

3.2.5.2 Coefficient de transfert de chaleur par convection

Le coefficient de transfert de chaleur convective du combustible et de l'air est donné par l'expression suivante :

$$h = \frac{Nu \times \alpha}{D_h} \quad (3.42)$$

Avec :

Nu : Nombre adimensionnel de Nusselt

α : Conductivité thermique [W/m.K]

D_h : Diamètre hydraulique [m].

Le régime d'écoulement est supposé entièrement laminaire, le nombre de Nusselt utilisé par Vayenas et al [1] et Ahmed et al [15] est constant.

$$Nu_{air} = 3.32$$

$$Nu_{combustible} = 5.31$$

Le diamètre hydraulique des canaux est donné par :

$$D_h = \frac{4 \times A}{P} \quad (3.43)$$

$$D_{h,air} = 0.001953m$$

$$D_{h,combustible} = 0.0007m$$

3.2.5.3 Conductivités thermiques des gaz

La conductivité thermique de l'air, α_{air} égale à 0.0715 à 1000 °C.

La conductivité thermique du combustible est calculée par l'expression suivante :

$$\alpha_{combustible} = \frac{F_{CH_4} \times \alpha_{CH_4} + F_{H_2} \times \alpha_{H_2} + F_{H_2O} \times \alpha_{H_2O} + F_{CO} \times \alpha_{CO} + F_{CO_2} \times \alpha_{CO_2}}{F_{CH_4} + F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2}} \quad (3.44)$$

Avec :

$$\alpha_{H_2} = 0.519$$

$$\alpha_{CO} = 0.081 \text{ [W/m.K]}$$

$$\alpha_{CO_2} = 0.082 \text{ [W/m.K]} \quad \text{à } 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\alpha_{CH_4} = 0.253 \text{ [W/m.K]}$$

$$\alpha_{H_2O} = 0.120 \text{ [W/m.K]}$$

3.2.5.4 Conductivité thermique de l'interconnexion

En utilisant l'analogie électrique (voir figure.3.5), nous pouvons déterminer les conductivités thermiques k_i et k_j de la manière suivante [15] :

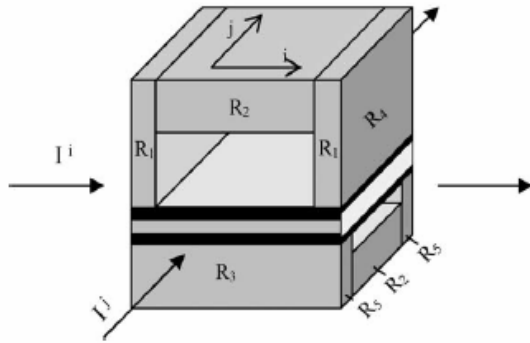


Figure 3.4 : Conduction thermique dans une cellule élémentaire

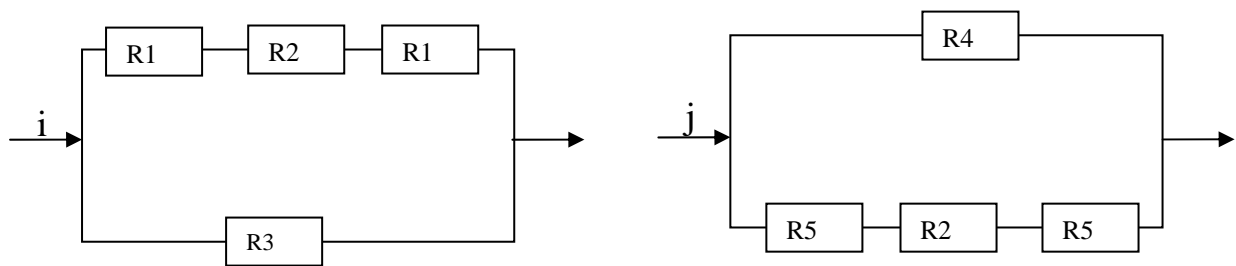


Figure 3.5 : Schéma électrique.

$$R_{eq,i} = \left((R_3)^{-1} + (2R_1 + R_2)^{-1} \right)^{-1} \Rightarrow k_i = \frac{1}{R_{eq,i}} = 0.008 [W / K]$$

$$R_{eq,j} = \left((R_4)^{-1} + (2R_5 + R_2)^{-1} \right)^{-1} \Rightarrow k_j = \frac{1}{R_{eq,j}} = 0.0087 [W / K]$$

3.2.6 Procédure numérique

La résolution mathématique du modèle consiste à résoudre simultanément les équations de bilan massique et de bilan thermique de chaque cellule unitaire.

Les équations sont parfois implicites et exigent un algorithme numérique correspondant pour obtenir des résultats.

Les équations (3.24), (3.25), (3.26), (3.27), (3.28), (3.29), (3.31), (3.33), (3.34) et (3.35) forment un système d'équation non linéaire de 10 équations à 10 inconnus (I).

$$\left. \begin{aligned}
F_{CO}^S &= F_{CO_2}^E + r_{CH_4} - F_{CO} \\
F_{CO_2}^S &= F_{CO_2}^E + F_{CO} \\
F_{H_2O}^S &= F_{H_2O}^E - r_{CH_4} - F_{CO} + F_{H_2} \\
F_{H_2}^S &= F_{H_2}^E + 3.r_{CH_4} - F_{H_2} + F_{CO} \\
F_{CH_4}^S &= F_{CH_4}^E - r_{CH_4} \\
F_{O_2}^S &= F_{O_2}^E - 0.5F_{H_2} \\
F_{CO} &= k_p \cdot \frac{F_{CO}^S \times F_{H_2O}^S}{F_{CO_2}^S} + F_{H_2} - r_{CH_4} - F_{H_2}^E \\
\sum_{i=1}^5 (F_i^e \times cp_i^e) \times T_f^e - \sum_{i=1}^5 (F_i^s \times cp_i^s) \times T_f^s + A_f \times h_f \times (T_s - T_f^s) &= 0 \\
\sum_{i=1}^2 (F_i^e \times cp_i^e) \times T_a^e - \sum_{i=1}^5 (F_i^s \times cp_i^s) \times T_a^s + A_a \times h_a \times (T_s - T_a^s) &= 0 \\
k_i \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k_j \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + A_f \times h_f \times (T - T_f) + A_a \times h_a \times (T - T_a) - Q_T &= 0
\end{aligned} \right\} \text{(I)}$$

Avec :

$F_{CO}^S, F_{CO_2}^S, F_{H_2O}^S, F_{H_2}^S, F_{CH_4}^S, F_{O_2}^S, F_{CO}, T_f, T_a$ et T sont les inconnus du système (I).

Ce dernier peut être écrit sous la forme suivant :

$$\left. \begin{aligned}
 f_1 &= F_{CO}^S - F_{CO2}^E - r_{CH4} + F_{CO} = 0 \\
 f_2 &= F_{CO2}^S - F_{CO2}^E - F_{CO} = 0 \\
 f_3 &= F_{H2O}^S - F_{H2O}^E + r_{CH4} + F_{CO} - F_{H2} = 0 \\
 f_4 &= F_{H2}^S - F_{H2}^E - 3.r_{CH4} + F_{H2} - F_{CO} \\
 f_5 &= F_{CH4}^S - F_{CH4}^E + r_{CH4} = 0 \\
 f_6 &= F_{O2}^S - F_{O2}^E + 0.5F_{H2} = 0 \\
 f_7 &= F_{CO} - k_p \cdot \frac{F_{CO}^S \times F_{H2O}^S}{F_{CO2}^S} - F_{H2} + r_{CH4} + F_{H2}^E = 0 \\
 f_8 &= \sum_{i=1}^5 (F_i^e \times cp_i^e) \times T_f^e - \sum_{i=1}^5 (F_i^s \times cp_i^s) \times T_f^s + A_f \times h_f \times (T_s - T_f^s) = 0 \\
 f_9 &= \sum_{i=1}^2 (F_i^e \times cp_i^e) \times T_a^e - \sum_{i=1}^5 (F_i^s \times cp_i^s) \times T_a^s + A_a \times h_a \times (T_s - T_a^s) = 0 \\
 f_{10} &= k_i \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k_j \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + A_f \times h_f \times (T - T_f) + A_a \times h_a \times (T - T_a) - Q_T = 0
 \end{aligned} \right\} \text{(II)}$$

3.2.6.1 Discrétisation de l'équation d'énergie

L'équation d'énergie est une équation différentielle aux dérivées partielles qui nécessite d'être discrétiser, dans le but de la transformer en une équation algébrique.

La mise en équation à l'aide des différences finies comporte les étapes suivantes :

- on définit un maillage couvrant le domaine (cellule) et sa frontière.
- En tout nœud intérieur au domaine, on exprime les dérivées partielles à l'aide des différences finies.
- On exprime les valeurs de la température en tout point sur la frontière en tenant compte des conditions aux limites.

Dans un premier temps, on définit le maillage qui coïncide la frontière du domaine :

On choisi n+1 pas sur x ($\Delta x = \frac{x}{n+1}$) et m+1 pas sur y ($\Delta y = \frac{y}{m+1}$).

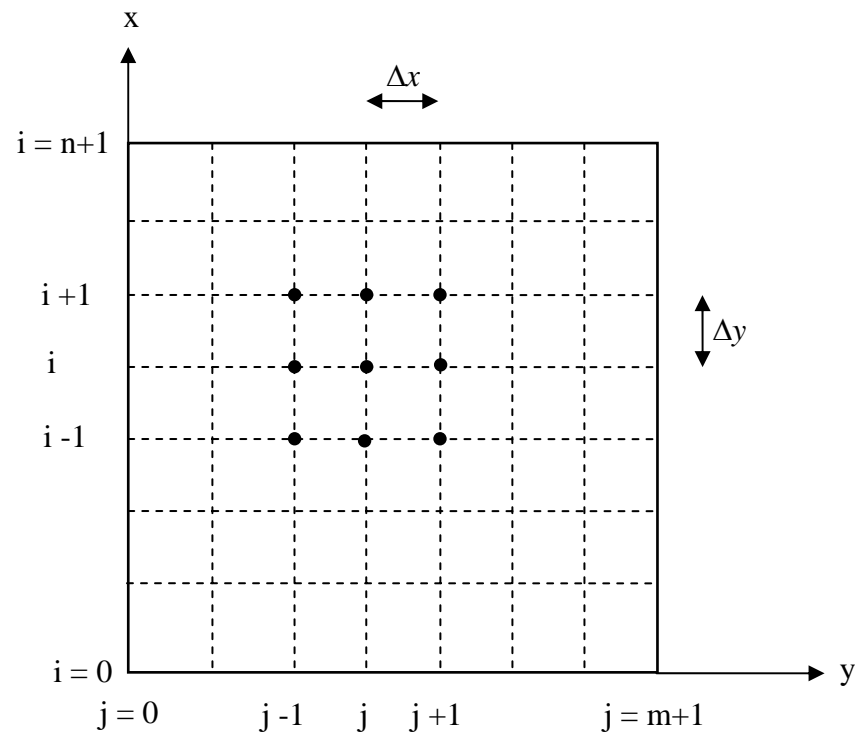


Figure 3.6 : Maillage utilisé en différences finies.

Pour chaque noeud intérieur du domaine, on exprime l'équation d'énergie à l'aide des différences finies, ce qui permet d'exprimer de la manière suivante :

$$k_i(2T(i, j) - T(i-1, j) - T(i+1, j)) + k_j(2T(i, j) - T(i, j-1) - T(i, j+1)) + h_f \times (T(i, j) - T_f(i, j)) + h_a \times (T(i, j) - T_a(i, j)) = Q_T$$

On vérifie bien que cette équation fait intervenir les points aux frontières.

($i = 0$ à $i = n + 1$ et $j = 0$ à $j = m + 1$)

Le tableau 3.3 indique les conditions aux limites portant sur les quatre faces du domaine (cellule).

Tableau 3.3 conditions aux limites.

Géométrie	Frontière suivant l'axe x	Frontière suivant l'axe y
cellule	$x = 0, -k \frac{\partial T}{\partial x} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_f^4)$	$y = 0, -k \frac{\partial T}{\partial y} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_f^4)$
	$x = 10, -k \frac{\partial T}{\partial x} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_f^4)$	$y = 10, -k \frac{\partial T}{\partial y} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_f^4)$

La méthode de Newton - Raphson a été choisie comme approche pour résoudre le système d'équation obtenu (II). Ce système est linéarisé et peut être écrit sous la forme suivant :

$$J \times \Delta x = -F$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\partial f_1}{\partial x_{10}} \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ \frac{\partial f_{10}}{\partial x_1} & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\partial f_{10}}{\partial x_{10}} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \Delta x_{10} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} f_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ f_{10} \end{bmatrix} \quad (\text{II})$$

Où x_1, x_2, \dots et x_{10} sont $F_{CO}^S, F_{CO2}^S, F_{H2O}^S, F_{H2}^S, F_{CH4}^S, F_{O2}^S, F_{CO}, T_f, Ta$ et T respectivement

Ce système linéaire est résolu par la méthode de Gauss Jordan pour obtenir les Δx_i .

Les détails de calcul sont présentés dans l'organigramme (figure 3.7).

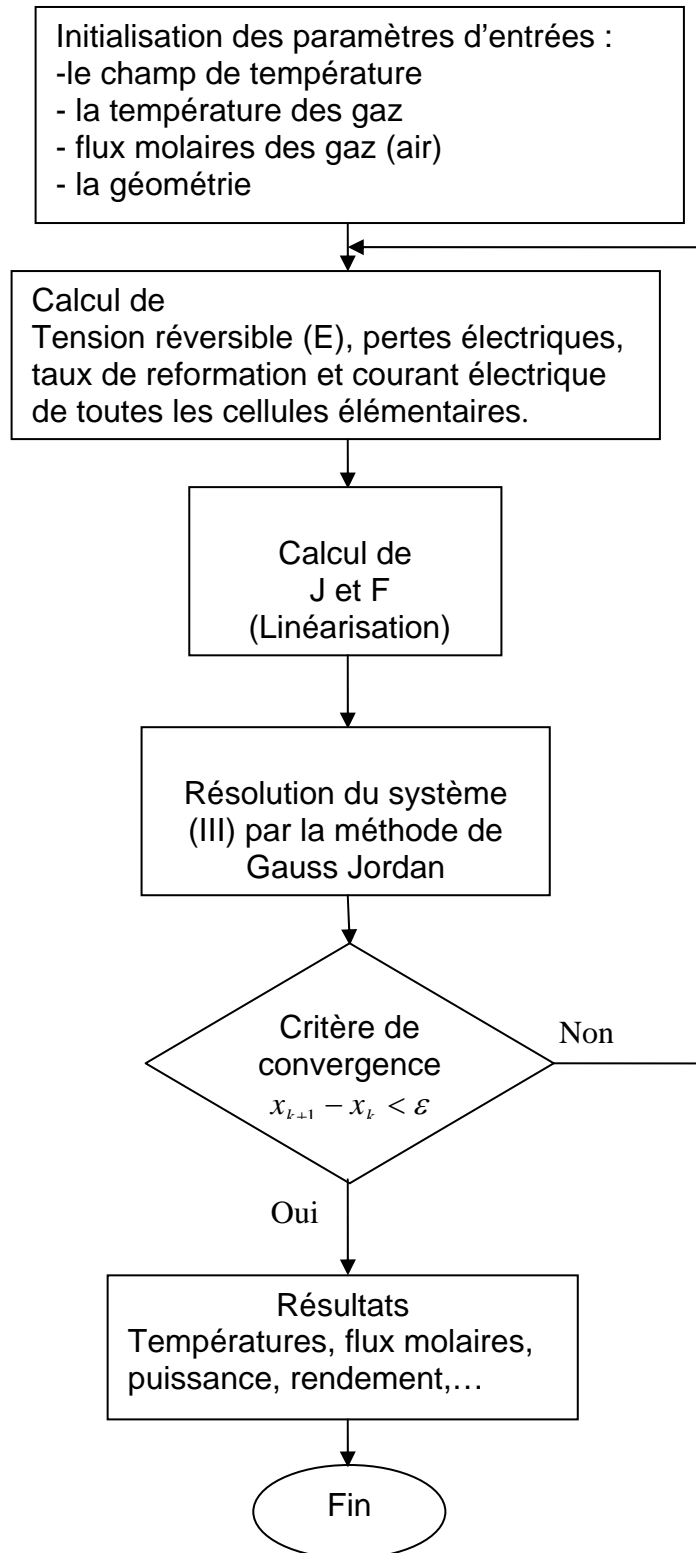


Figure 3.7 : Organigramme pour le calcul de la cellule.

CHAPITRE 4

MODELISATION DU SYSTEME HYBRIDE SOFC-TG

4.1 Introduction

La pile à combustible (SOFC) peut fonctionner à des pressions élevées et produire des gaz d'échappement à des températures considérables.

Ces caractéristiques de fonctionnement montrent l'intérêt de l'intégration d'une turbine à gaz pour augmenter les performances de ce système.

La pile à combustible SOFC (chapitre 3), la turbine à gaz et les autres composants du système hybride sont décrits en détail dans ce chapitre.

4.2 Description du système hybride

La configuration du système hybride de production d'énergie électrique est représentée dans la figure 4.1. C'est en fait le même système que celui présenté dans [1,2].

Elle est composée d'une pile à combustible de type SOFC, d'une chambre de combustion, d'une turbine, d'un compresseur, de récupérateurs, d'un alternateur et d'un convertisseur statique.

Une partie du travail mécanique fourni par la turbine est utilisée pour entraîner le compresseur, l'autre partie est transformée en énergie électrique. Le courant produit par la pile SOFC est continu donc un convertisseur statique est nécessaire pour le convertir en alternatif. La quantité des gaz non utilisée provenant de la pile SOFC est déterminée par les conditions de fonctionnement de la pile à combustible, les gaz résiduels (méthane, monoxyde de carbone et hydrogène) réagissent avec un excès d'air dans la chambre de combustion. Ces produits de combustion à haute pression sont détendus dans la turbine à gaz pour produire de l'énergie mécanique qui est convertie en énergie électrique par le générateur. Les gaz d'échappement sortant de la turbine passent par les récupérateurs pour la pré-reformation externe du méthane, et pour le préchauffage du combustible, de l'air et de l'eau.

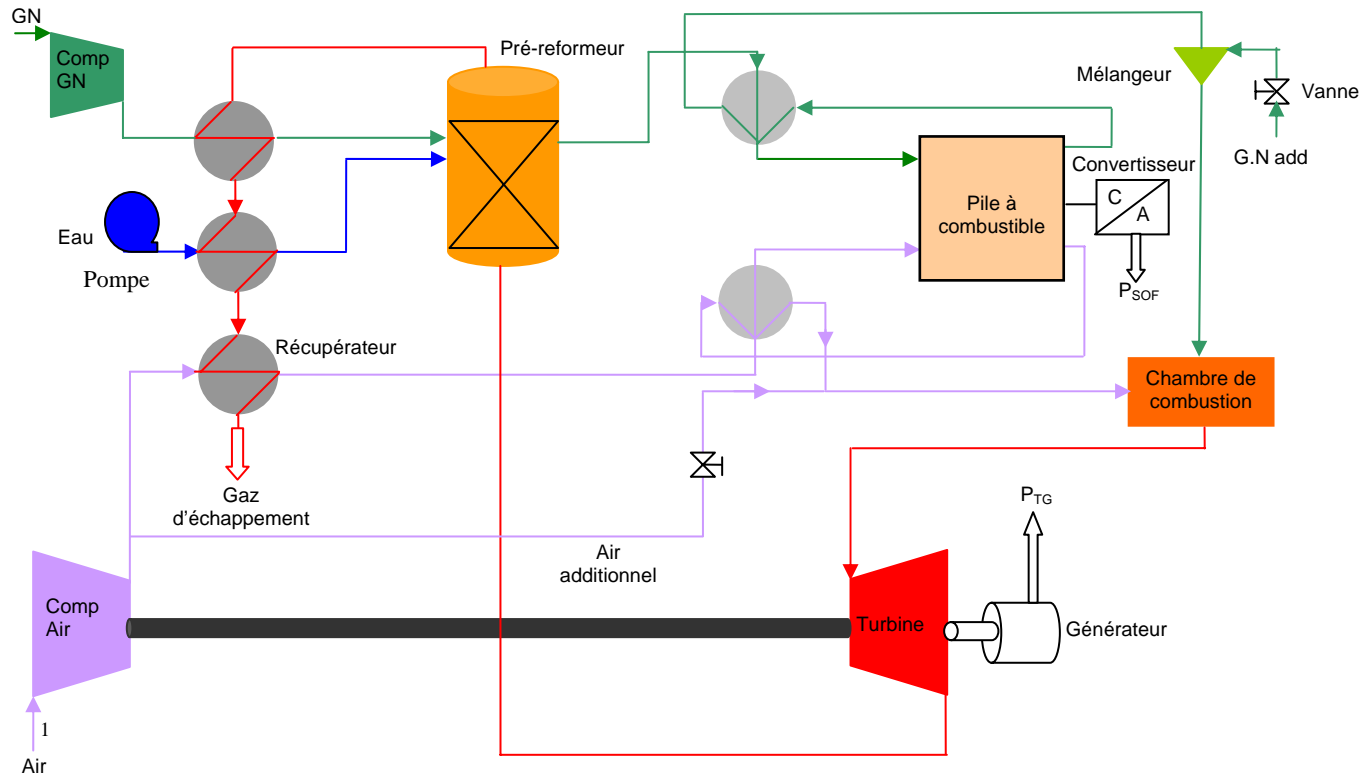


Figure 4.1 : Schéma d'un système hybride turbine à gaz avec une pile SOFC [1.2]

4.3 Processus de simulation

Pour déterminer les différents paramètres du système hybride SOFC -TG. Le simulateur **Aspen Plus** (11.1), a été utilisé. **Aspen Plus** est un programme commercial de bilan de chaleur et de matière conçu pour des applications mettant en jeu le processus chimique, il fournit à l'utilisateur des dispositifs tels qu'une interface graphique, une bibliothèque des modèles (turbine, compresseur, réacteur, récupérateur,...), des bases de données de propriété physique et thermodynamique et un solveur séquentiel pour la chaleur et les équations de bilan de matière. Pour les composants non conventionnels comme la pile SOFC, il y a une option appelée (**user model**), cette dernière va permettre l'intégration du modèle SOFC dans le processus de simulation. Cette méthode a été utilisée par Jens Palsson [2]. Pour plus de détail voir manuel **Aspen plus** [18]. Comme la procédure est difficile (manque de documentation), une méthode alternative a été utilisée voir la figure 4.2.

4.4 Modélisation des composants du système hybride [2]

4.4.1 Pile SOFC

La pile à combustible utilisée est composée d'un empilement de plusieurs cellules (**stack**). Le modèle adopté étant bidimensionnel, les performances d'un empilement de N cellules est directement proportionnel à N. les détails de la modélisation de la pile sont présentés dans le chapitre 3.

4.4.2 Compresseur et Turbine

Le compresseur et la turbine sont modélisés par le modèle **Compr**. Le modèle **Compr** peut servir pour un compresseur polytropique, un compresseur isentropique ou une turbine isentropique. Pour le compresseur de notre système de simulation, un modèle isentropique est utilisé avec les caractéristiques suivantes : Rapport de pression, rendement isentropique et mécanique. Pour la turbine, un modèle isentropique est utilisé en lui indiquant la pression de sortie, ainsi que le rendement isentropique et mécanique.

Les résultats du modèle **Compr** (compresseur et turbine) sont la puissance et les conditions de sorties des gaz, telles que la pression et la température.

4.4.3 Chambre de Combustion

La chambre de combustion de la turbine à gaz est modélisée par le modèle **Rstoic**. Ce dernier est un réacteur stoechiométrique utilisé dans le cas où la cinétique des réactions est inconnue, la stoechiométrie et le taux de conversion sont connus pour chaque réaction. Toutes les réactions qui se produisent dans le réacteur et leur stoechiométrie doivent être indiquées.

D'autre part, la pression, la température ou la chaleur calorifique doivent être spécifiés.

Les réactions de combustion suivantes sont considérées avec un rendement de combustion de 99%.



4.4.4 Echangeurs de chaleur

Les échangeurs de chaleur sont modélisés par le modèle **HeatX** de type contre-courant à haute température et à basse température. Si la géométrie de ce bloc est inconnue, le modèle **HeatX** peut exécuter des calculs simplifiés (shortcut mode) c à d calcul de la chaleur et du bilan massique. Pour notre cas la méthode de raccourci (**shortcut mode**) a été utilisée.

4.4.5 Pré reformeur

Le reformeur utilisé est un réacteur chimique (**Rstoic**) alimenté par le gaz naturel qui est considéré comme du méthane pur (CH₄) et que de la vapeur surchauffée. Le taux de reformation est fixé à 30% de CH₄ [1, 2, 15]. Le combustible obtenu par les deux réactions de reformation et de conversion est composé de méthane, d'eau surchauffée, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'hydrogène.

Les paramètres d'entrée du reformeur sont :

- La température d'entrée des réactifs
- La quantité de chaleur nécessaire à la réaction de reformation (chaleur échangée entre les gaz d'échappement et le réacteur).
- Le taux de reformation (CH_4) et de conversion (CO).

Les paramètres de sortie sont :

- Fraction molaire des produits ($\%\text{CH}_4$, $\%\text{H}_2$, $\%\text{CO}$, $\%\text{H}_2\text{O}$ et $\%\text{CO}_2$)
- La température de sortie des produits.

4.4.6 Convertisseur et Alternateur

La pile a combustible produit un courant électrique continu, si il est connecté à un réseau de distribution d'électricité, le courant doit être transformé en courant alternatif. Ceci peut se produire dans un convertisseur DC/AC, ce qui a habituellement un rendement presque constant (95%).

Le travail mécanique produit par la turbine est toujours transformé en courant électrique en utilisant un générateur électrique. Si la vitesse de rotation est constante et correspond à la fréquence du réseau, le générateur peut être directement relié à celui-ci. La plupart des générateurs ont un rendement de conversion de 95%.

4.5 Puissance et Rendement global

La puissance délivrée par la turbine à gaz et son rendement dépendent essentiellement :

- Du rapport de compresseur d'air.
- De température de fonctionnement (température de la pile a combustible)
- Des rendements isentropiques du compresseur et de la turbine.

La puissance effective est calculée par l'équation suivante :

$$P_{TG} = P_T - P_C \quad (4.4)$$

Où P_T et P_C sont les puissances de la turbine à gaz et du compresseur respectivement calculés par **Aspen Plus**.

Le rendement thermodynamique du cycle est donné par:

$$\eta_t = \frac{P_{TG}}{Q} \quad (4.5)$$

Où Q est la puissance calorifique donnée par :

$$Q = m_{TG} \cdot PCI \quad (4.6)$$

La puissance électrique de la turbine à gaz est donnée par l'équation :

$$P_{el} = \eta_{alt} P_T \quad (4.7)$$

Où η_{alt} est le rendement de l'alternateur.

La puissance électrique délivrée par la pile à combustible est donnée comme suit :

$$P_{sofc} = N \cdot V \cdot I \eta_{DC/AC} \quad (4.8)$$

Où

$\eta_{DC/AC}$: Rendement de convertisseur.

V : tension nette de la pile (v).

I : intensité de courant (A).

N : nombre de cellule.

La puissance totale du système est donnée par :

$$P_{TOT} = P_{SOFC} + P_{TG} - P_{AUX} \quad (4.9)$$

Où P_{AUX} est la puissance fournie à la pompe et au compresseur du méthane.

Le rendement électrique du système est le rapport entre la puissance totale et la puissance calorifique du combustible [2, 6].

$$\eta_{el} = \frac{P_{TOT}}{(m_{TG} + m_{sofc}) PCI} \quad (4.10)$$

Avec :

PCI : Pouvoir calorifique inférieur.

m_{TG} : Débit massique additionnel au niveau de la turbine à gaz.

m_{SOFC} : Débit massique au niveau de la pile à combustible.

Le rendement total est donné par l'équation suivante :

$$\eta_{TOT} = \frac{P_{TOT} + Q_H}{(m_{TG} + m_{SOFC}) PCI} \quad (4.11)$$

Où Q_H est La chaleur fournie au système de chauffage.

4.6 Hypothèses du système hybride

Le tableau 4.1 et 4.2 récapitulent les principales hypothèses du système hybride (SOFC - TG). La majorité des hypothèses ont été pris de [1, 2, 19, 20].

Tableau 4.1 : Hypothèses de base pour la pile SOFC (ces valeurs sont obtenus après l'exécution de programme **SOFC2D**).

Paramètres	valeurs
Tension de cellule (V)	0.7
Rendement de la pile (1 bar et 1173 K)	46
Température de sortie des gaz (K)	1300
Température minimale de la pile (K)	1089
Rapport vapeur/ carbone	2.5
Rendement du convertisseur (%)	95

Tableau 4.2 Hypothèses pour les autres composantes du système.

Paramètres	Valeurs
Nombre de cellule	40000
Gradient de température pour récupérateur (BT) (K)	30
Température et pression d'entrées d'air (K, bar)	288 1
Température et pression d'entrées GN (K, bar)	288 1
Rendement compresseur (%)	81
Rendement de turbine et pression sortie (% , bar)	84 1
Température de sortie de pré reformeur (K)	900
Gradient de Température des récupérateurs (HT) (K)	en fonction de T SOFC
Perte de chaleur dans la chambre de combustion (kW)	0 (Adiabatique)
Débit du méthane additionnel (mol / s)	0.8
Gaz naturel	100% CH ₄

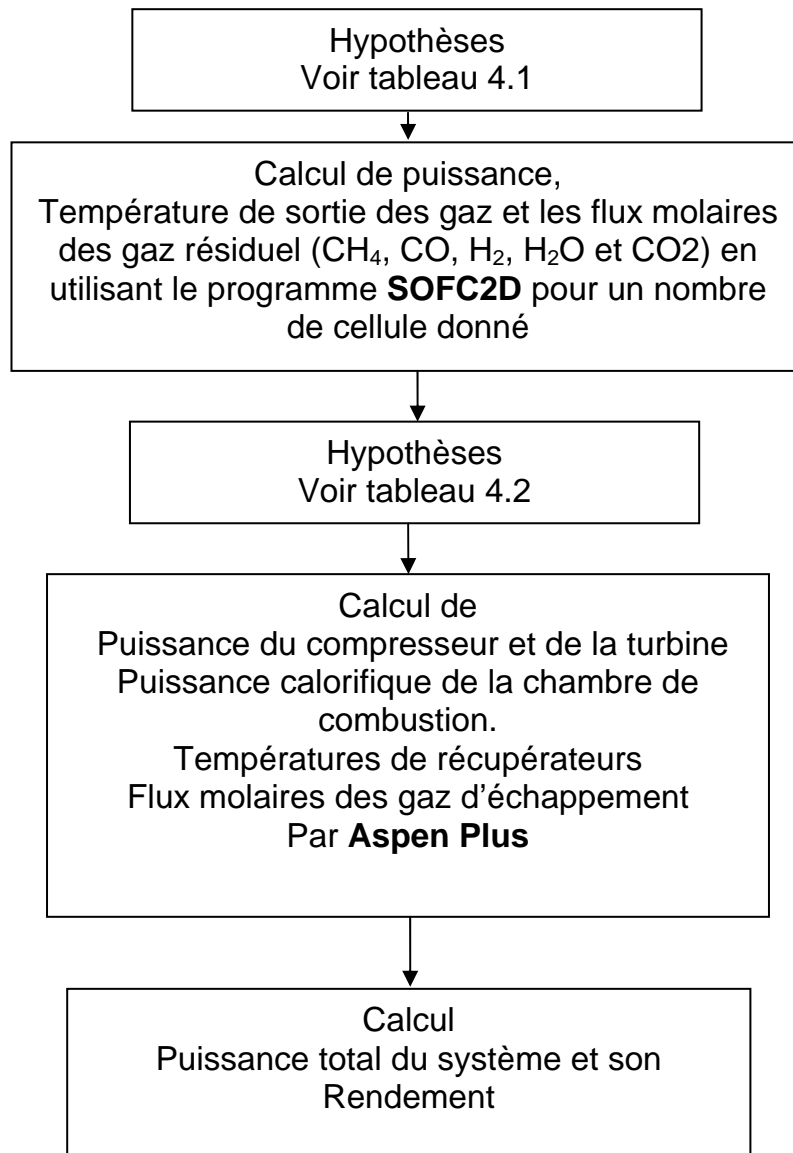


Figure 4.2 Organigramme de calcul du système hybride.

CHAPITRE 5

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Introduction

Ce chapitre a pour objectif la présentation des performances d'une cellule de la pile SOFC et du système hybride (SOFC-TG), illustrés de graphes et de tableaux et réaliser une étude paramétrique pour voir l'influence de quelques paramètres sur les performances.

5.1 Résultats de la pile à combustible SOFC

Le programme de calcul (SOFC2D) de la cellule nous a permis de déterminer les variables suivantes :

- Puissance et rendement de la cellule.
- Température de la cellule.
- Température de sortie des gaz.
- Flux molaire des gaz.

Le programme exige les données d'entrées suivante :

- Température d'entrée du combustible et de l'air.
- Champ de température initial de la cellule.
- Débit de combustible et d'air.
- Géométrie de la cellule.
- Tension de la cellule.
- Pression de fonctionnement d'anode et de cathode.
- Propriétés thermo physique des gaz et de la cellule.

Le tableau ci-dessous donne les principaux résultats de calcul qui sont la puissance, la densité de courant, le rendement et la température maximale et minimale de la cellule.

Tableau 5.1 : Performances de la cellule.

	paramètres	valeurs
Entrées	Tension (V)	0.7
	Pression (bar)	1.0
	Tf (°K)	1173
	Ta (°K)	1173
	Flux molaire du combustible (mol/s)	17.84 E-05
	CH ₄ (%)	17.10
	H ₂ (%)	26.26
	H ₂ O (%)	49.34
	CO (%)	2.94
	CO ₂ (%)	4.36
	Flux molaire de l'air (mol/s)	290.1 E-05
	O ₂ (%)	21
	N ₂ (%)	79
	sorties	Densité de courant électrique maximal (A.m ²)
Densité de courant électrique minimal (A.m ²)		363.58
Puissance (W)		19.61
Rendement (%)		46
Température de la cellule maximale (K)		1501.82
Température de la cellule minimale (K)		1092.87

5.1.1 Champ de température dans la cellule

La figure 5.1 représente le champ de température bidimensionnel dans la cellule. Nous pouvons constater que la température maximale se trouve dans la zone de sortie d'air et proche de la sortie du combustible. Ceci est lié à la progression de la réaction électrochimique d'une part et à l'évacuation de la chaleur par les cotés d'une autre part.

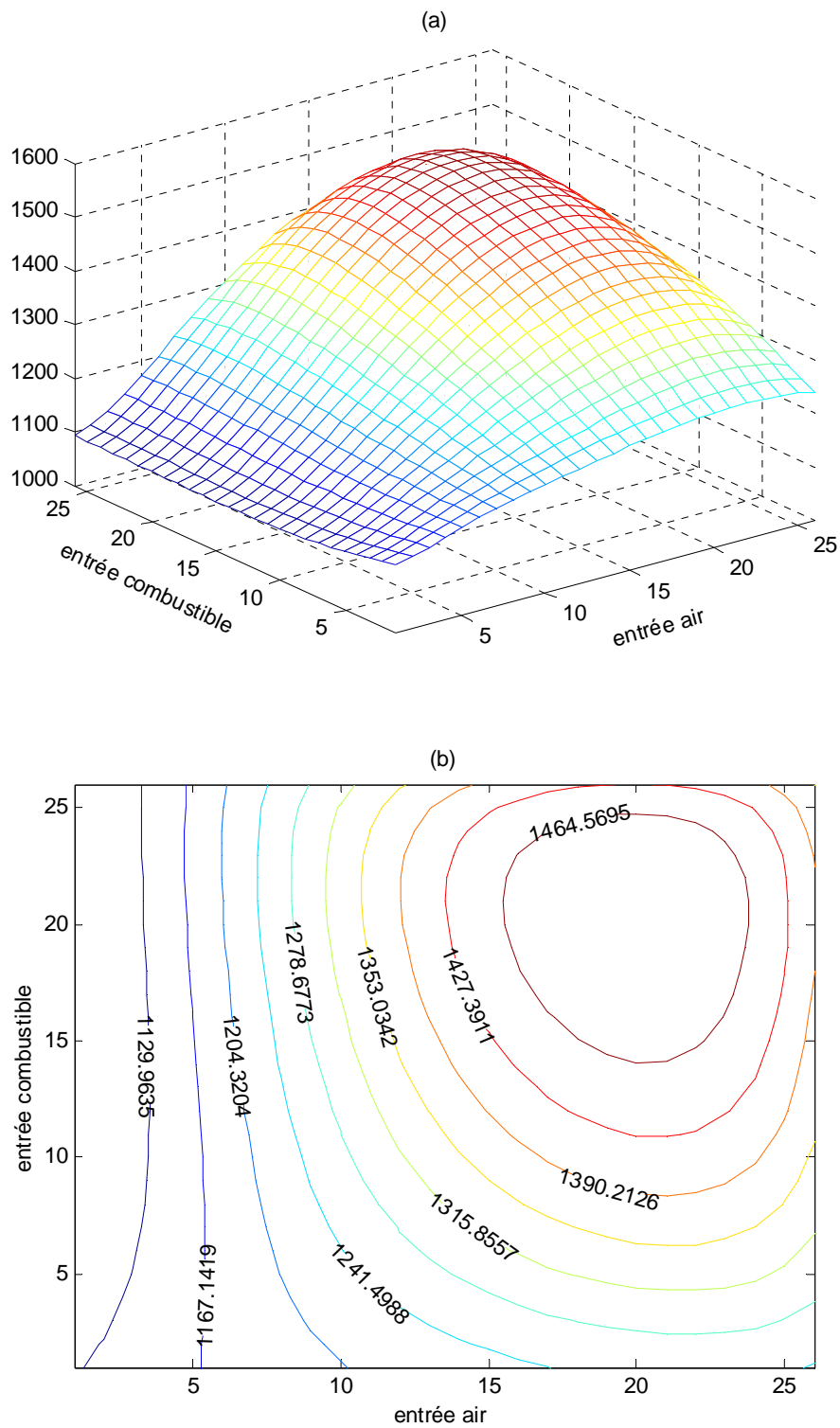


Figure 5.1 : Distribution de température de la cellule

(a) représentation en 3D (T_s , x , y)

(b) représentation par un champ d'isothermes

5.1.2 Champ de densité de courant électrique dans la cellule

La figure 5.2 montre la distribution de courant électrique dans la cellule. Nous pouvons constater que la densité de courant est influencée surtout par la température (par les pertes) et la quantité d'hydrogène (par l'équation de Nernst). Donc le maximum se trouve entre le point max de l'hydrogène et le point max de la température.

5.1.3 Champ de température des gaz

La figure 5.3 et 5.4 représentent le champ de température du combustible et de l'air dans la cellule. Nous pouvons constater que la distribution de température du combustible et de l'air est similaire à celle de température de la cellule. Ceci revient à l'échange de chaleur par convection entre la cellule et les gaz (combustible et air).

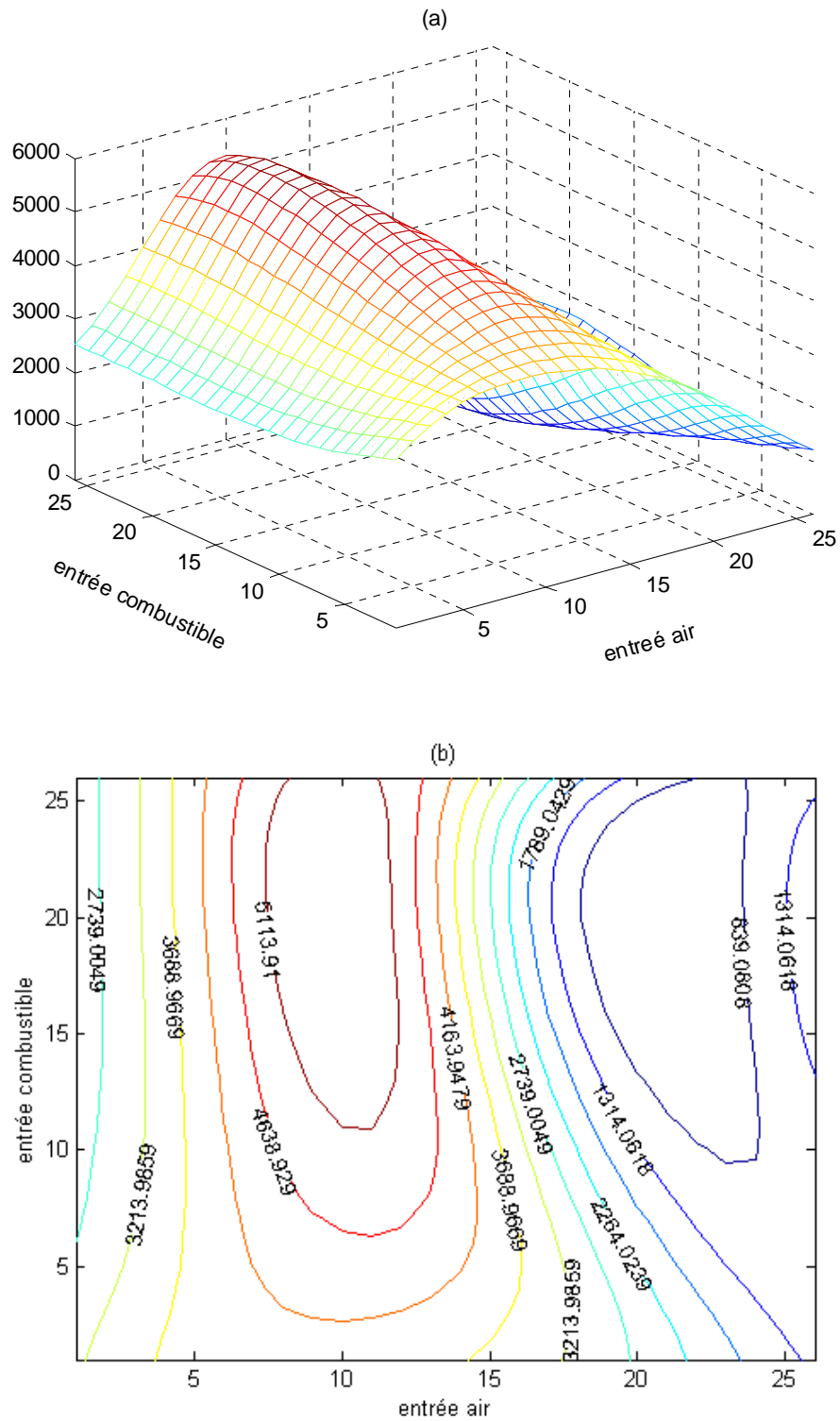


Figure 5.2 : Distribution de courant électrique dans la cellule.

(a) représentation en 3D (I , x , y)

(b) représentation par un champ d'isodensité

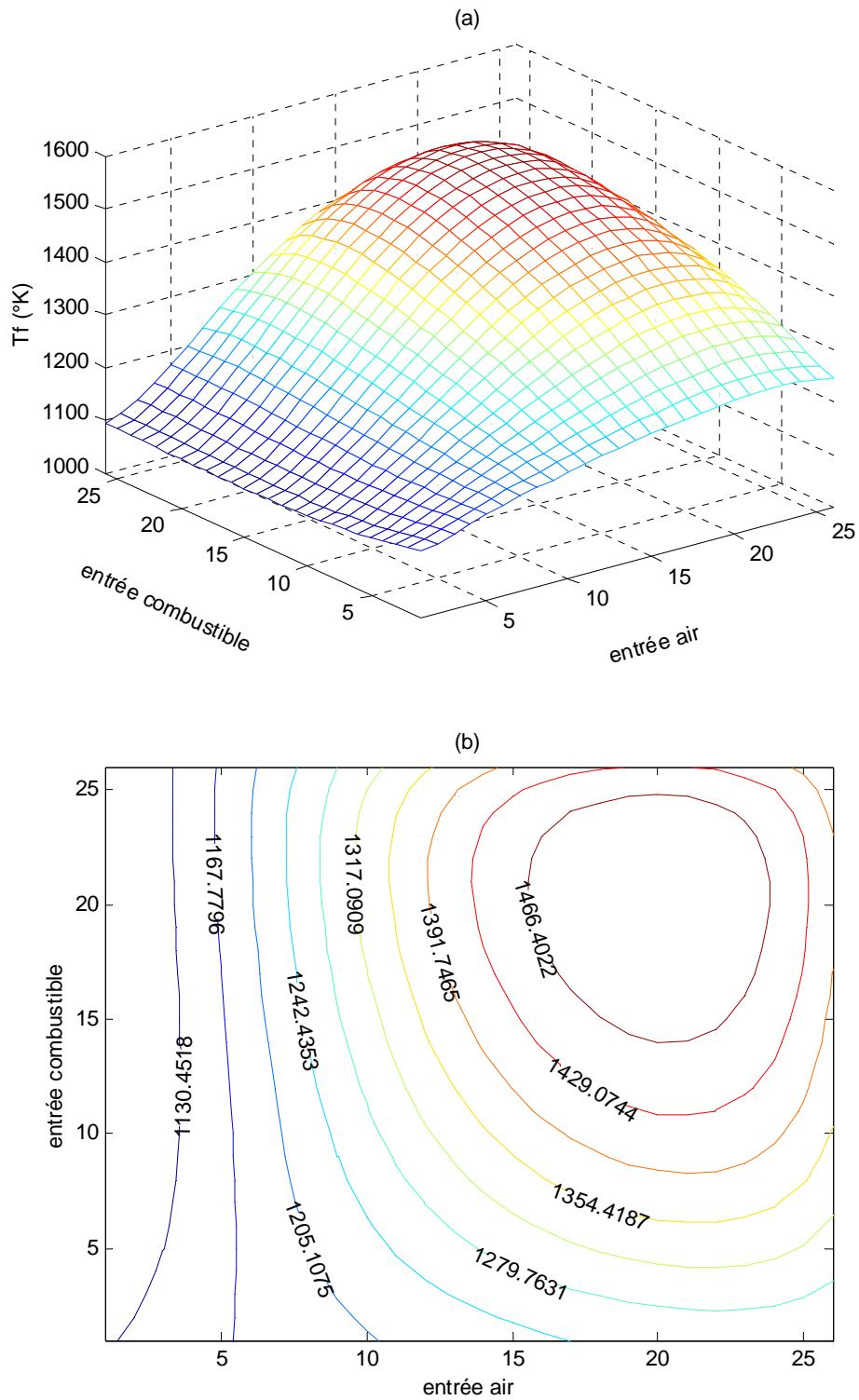


Figure 5.3 : Distribution de température de l'air dans la cellule.

(a) représentation en 3D (T_f , x , y)

(b) représentation par un champ d'isothermes

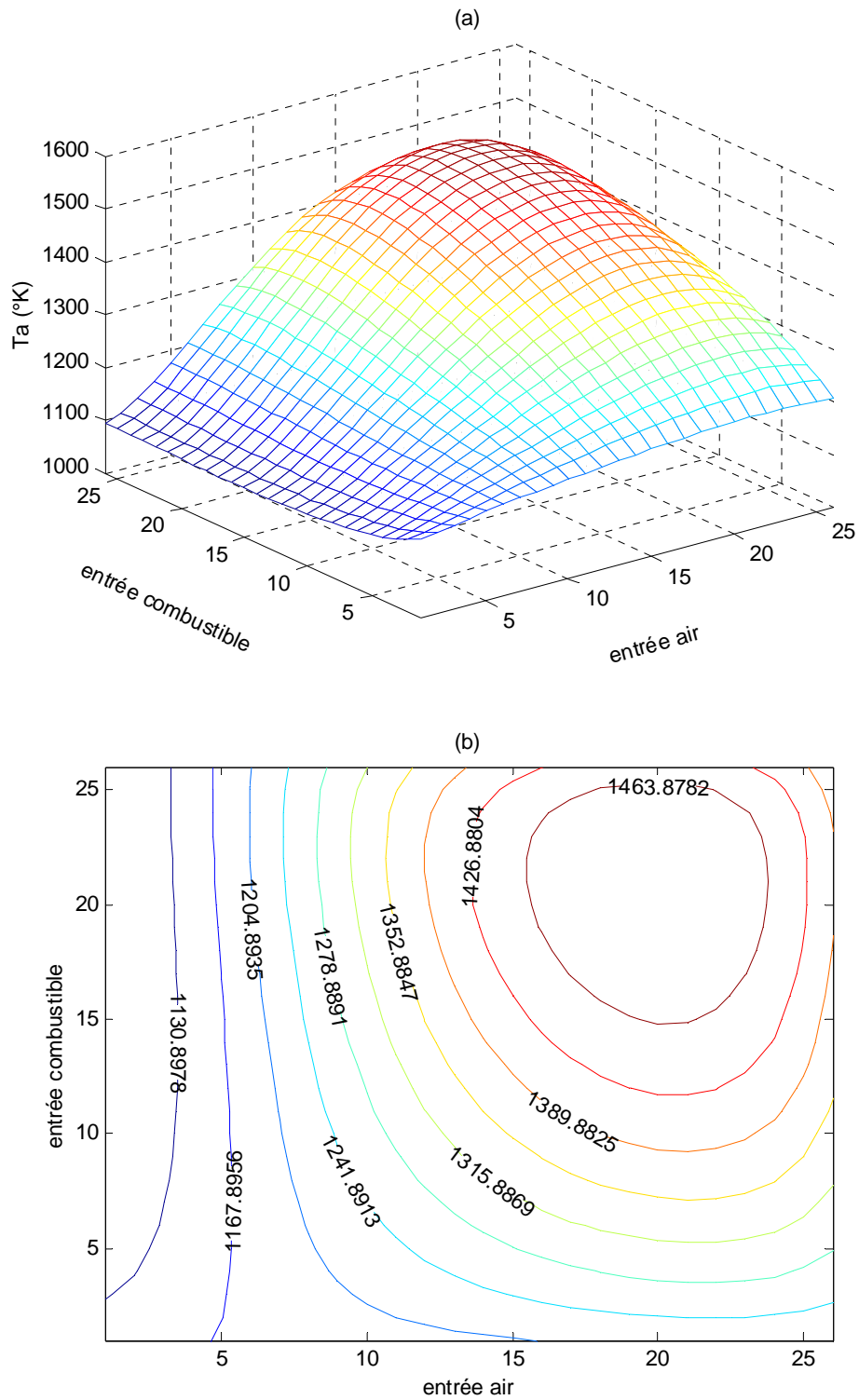


Figure 5.4 : Distribution de température de combustible dans la cellule.

(a) représentation en 3D (T_a , x , y).

(b) représentation par un champ d'isothermes.

Les deux figures 5.5 et 5.6 représentent le gradient de température ($T_s - T_a$) et ($T_s - T_f$) respectivement. D'après les deux figures ci-dessous, la température maximale de combustible est plus importante que la température maximale de l'air. Ceci est dû à la réaction électrochimique (dégagement de chaleur), la géométrie des canaux (diamètres hydrauliques différents) et le débit molaire des gaz.

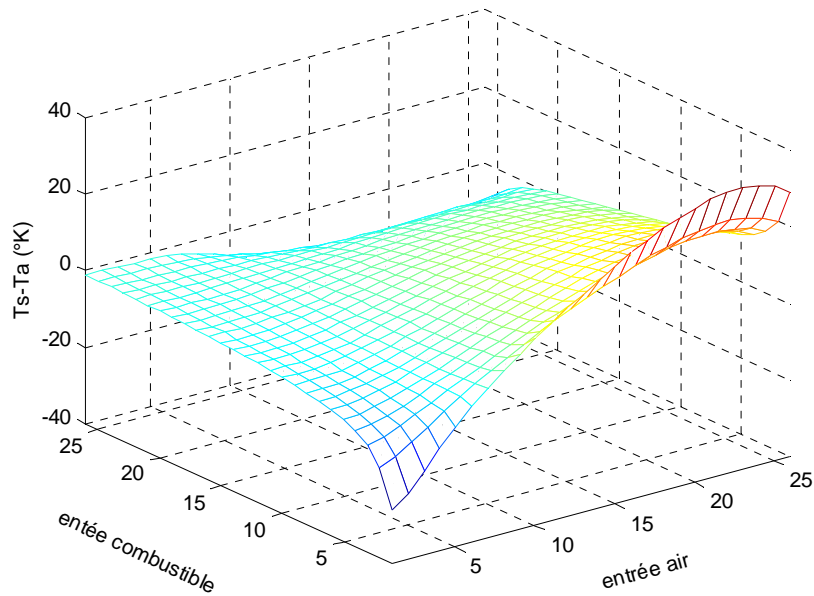


Figure 5.5 : Gradient de température entre T_s et T_a

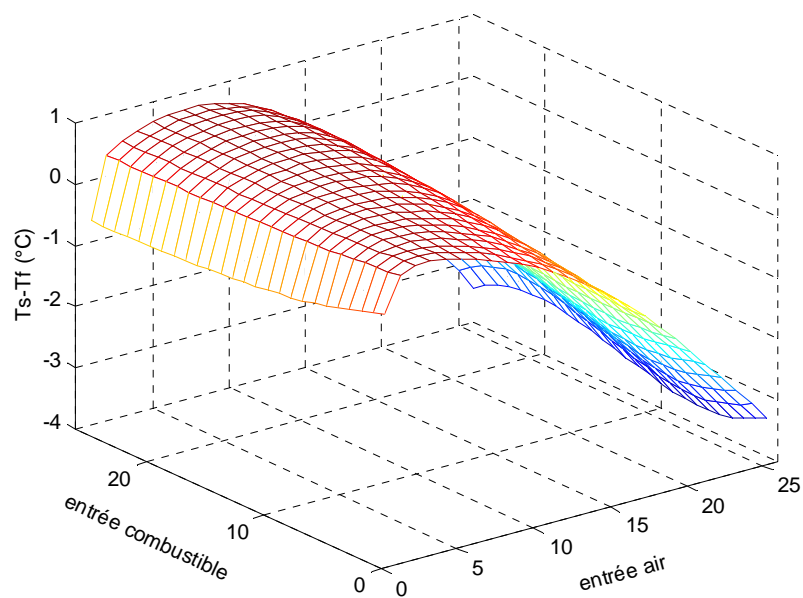


Figure 5.6 : Gradient de température entre T_s et T_f .

5.1.4 Flux molaire des gaz

Les figures 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 représentent la distribution des gaz : méthane, hydrogène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, vapeur d'eau, oxygène et l'azote respectivement dans la cellule.

La figure 5.7 montre que la reformation du méthane se termine presque au cinq premières cellules élémentaires.

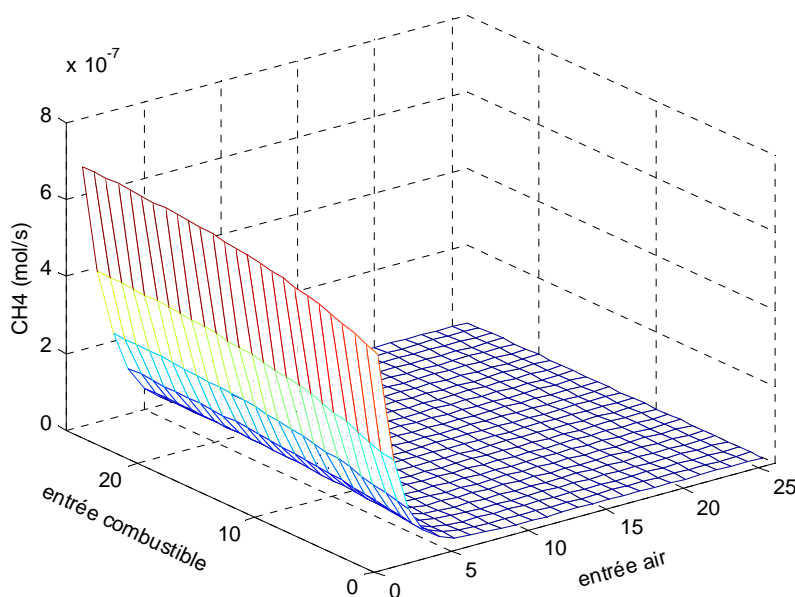


Figure 5.7 : Distribution du méthane dans la cellule.

Nous pouvons constater d'après la figure ci-dessous que le flux molaire d'hydrogène atteint un point maximum. Puis diminue progressivement vers la sortie de combustible. Ceci est dû à la conversion du méthane d'une part, et à la réaction électrochimique d'autre part.

La figure 5.9 est similaire à la figure 5.8. Ceci est lié à la reformation du méthane (augmentation du CO) et à la conversion du CO en CO₂ (diminution du CO).

La distribution du flux molaire de l'eau et du dioxyde de carbone dans la cellule est similaire. Nous pouvons constater que les deux flux molaires (H₂O et CO₂) augmentent progressivement vers la sortie de combustible. Ceci est due à :

- La réaction électrochimique (production de l'eau).
- La réaction de conversion du monoxyde de carbone (production du CO_2).

La figure 5.12 représente la distribution de flux molaire de l'oxygène dans la cellule. Il y'a une diminution progressive de flux molaire d'oxygène vers la sortie d'air. Ceci est lié à la réaction d'oxydoréduction.

Le flux molaire de l'azote reste constant dans la cellule, parce qu'il n'est pas pris en considération.

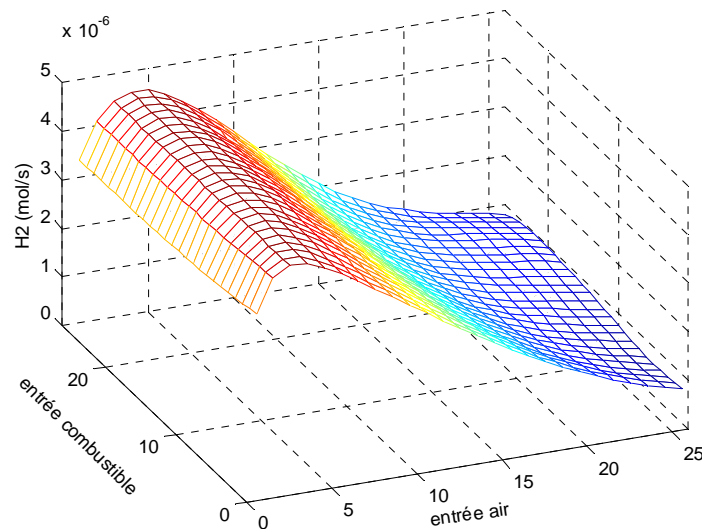


Figure 5.8 : Distribution de l'hydrogène dans la cellule.

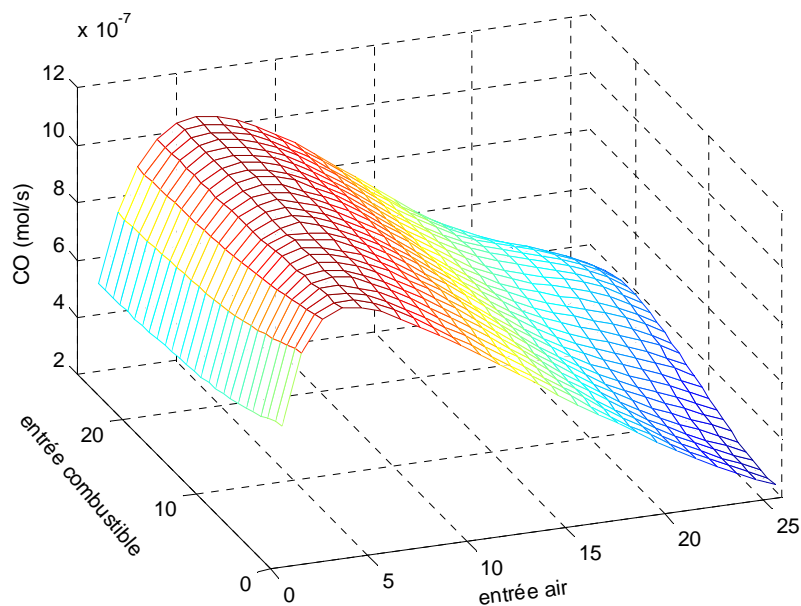
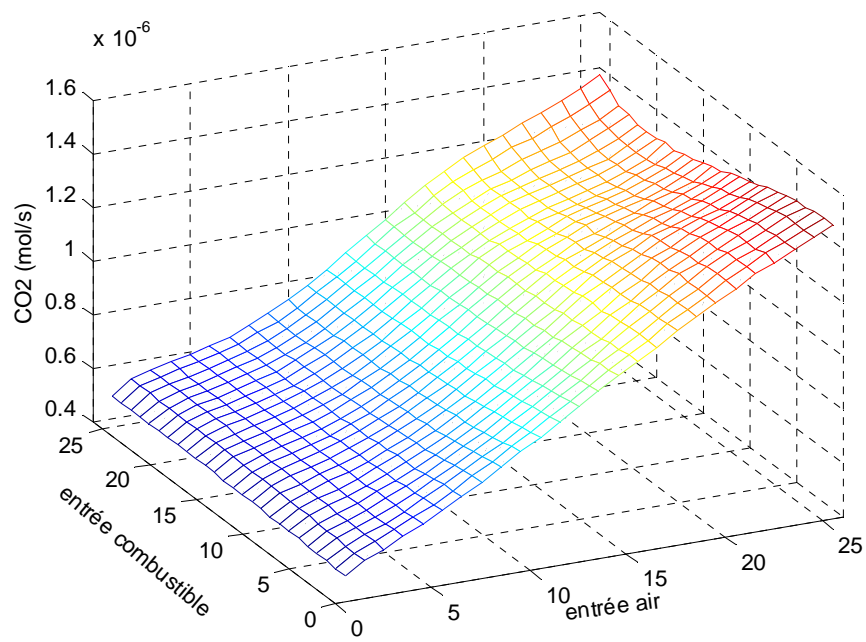
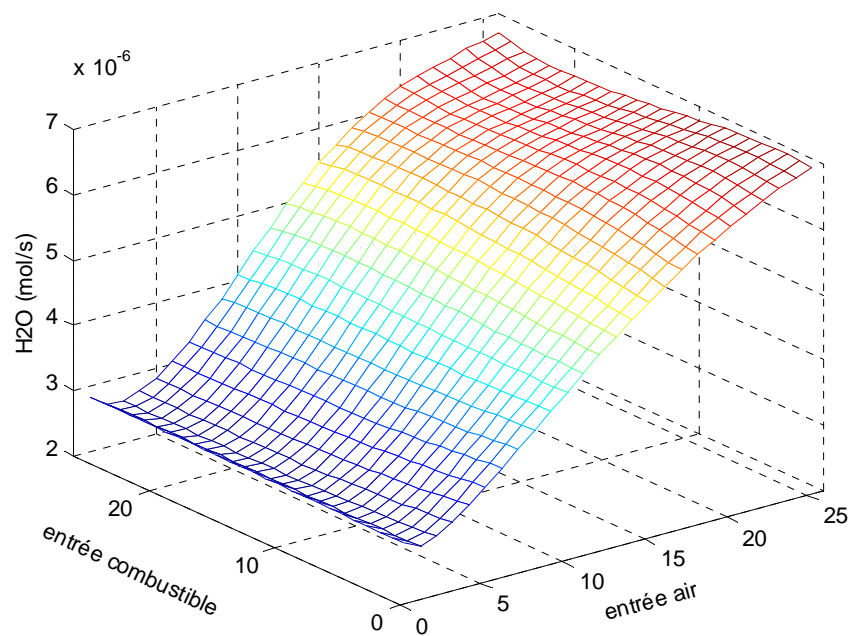
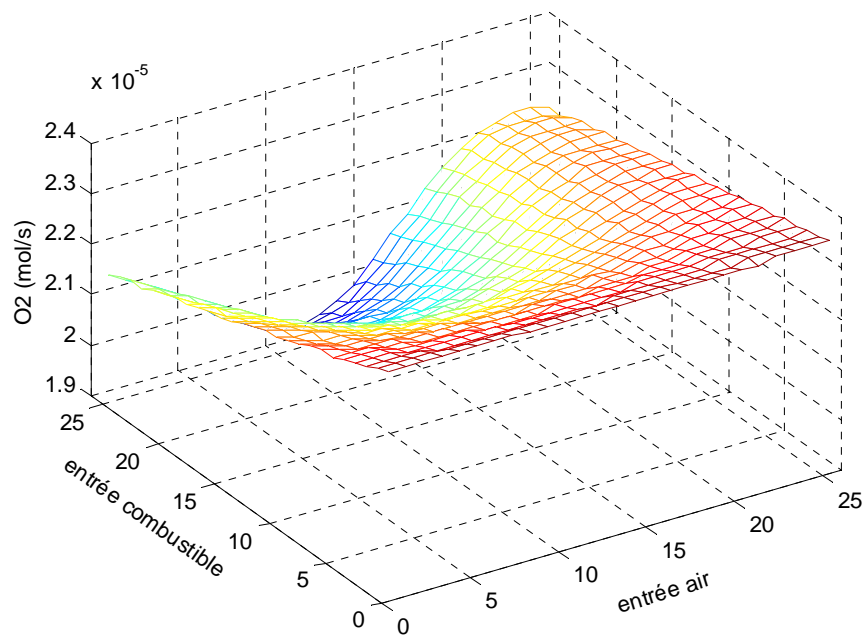
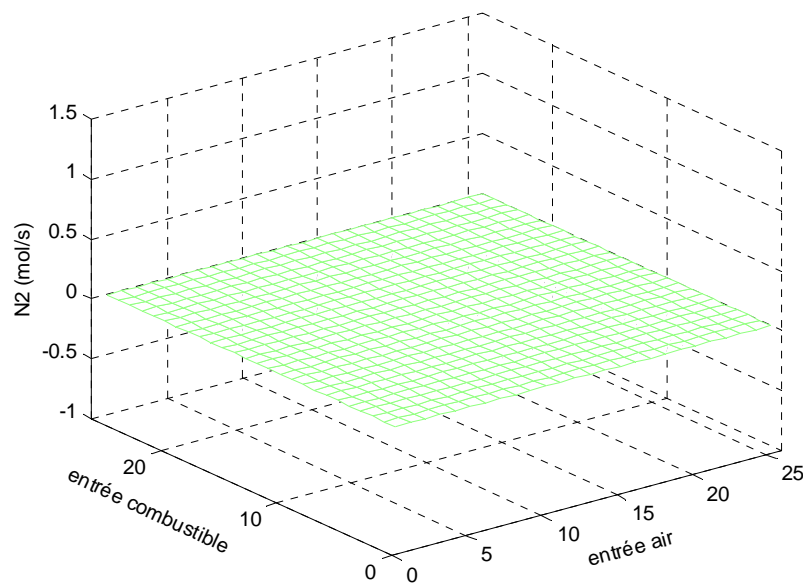


Figure 5.9 : Distribution de CO dans la cellule

Figure 5.10 : Distribution de CO₂ dans la celluleFigure 5.11 : Distribution de H₂O dans la cellule

Figure 5.12 : Distribution de O_2 dans la celluleFigure 5.13 : Distribution de N_2 dans la cellule

5.2 Validation du modèle

La validation du modèle est réalisée par la comparaison des résultats numériques obtenus du notre modèle aux résultats qui se trouve dans la littérature. Les données d'entrées du notre modèle est similaire aux celle de Selimovic [1] et Recheneauer [21].

La comparaison dans le tableau 5.2 montre que Les résultats du modèle sont proches des résultats obtenus par Selimovic [1] et Recheneauer [21] surtout en terme de puissance.

Tableau 5.2 : validation du modèle.

paramètres	Recheneauer	selimovic	Modèle développé
Pression (bar)	1	1	1
Flux molaire du combustible (mol/s)	1.872×10^{-4}	1.784×10^{-4}	1.784×10^{-4}
Flux molaire de l'air (mol/s)	3.047×10^{-3}	2.901×10^{-3}	2.901×10^{-3}
Température d'entrée du combustible et de l'air (K)	1173		
Fractions molaires de composants du combustible			
CH4	17.10		
H2O	49.34		
H2	26.26		
CO2	4.36		
CO	2.94		
Tension (V)	0.682	0.658	0.7
Puissance (W)	20.46	19.74	19.61
Densité de courant maximal (A/m^2)	4800	6039	5589
Température maximale de la cellule (K)	1334	1403	1501

5.3 Etude paramétrique de la cellule

5.3.1 Courant électrique et tension de la cellule

Le courant électrique de la cellule de la pile dépend de la température, de la pression, des flux molaires (H_2O , H_2 , O_2) et de la tension.

En faisant varier la tension U , et en gardant les autres paramètres constants, on obtient la courbe caractéristique courant tension voir figure 5.14.

Le tableau 5.3 donne les performances de la cellule en fonction de la tension.

Tableau 5.3 : Performances de la cellule en fonction de la tension.

U (volt)	I (A)	P (w)	Rendement (%)
0.50	32.61	16.30	39.01
0.55	32.25	17.74	42.45
0.60	31.48	18.88	45.10
0.65	30.28	19.68	47.09
0.70	28.02	19.61	46.94
0.75	22.16	16.62	39.78
0.80	14.76	11.81	28.26

Nous pouvons constater (figure 5.14) lorsque nous diminuons la tension de fonctionnement, la différence entre la tension réversible et la tension de fonctionnement devient plus grande, ce qui donne des densités de courant plus élevées.

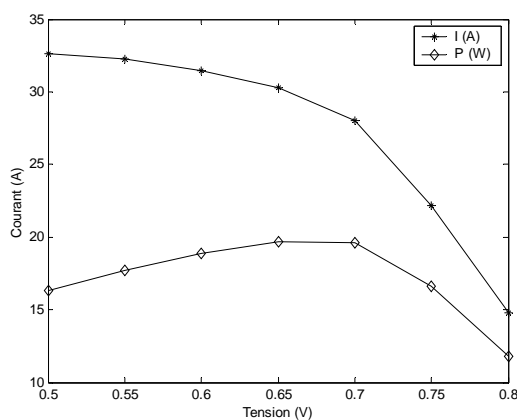


Figure 5.14 : Variation de courant électrique et fonction de la tension de la cellule.

5.3.3 Influence de pression sur les performances de la cellule

Une augmentation de pression engendre des pressions partielles entre les substances qui mènent à une augmentation de tension réversible. Ceci va influencer sur les performances de la cellule (figure 5.15) parce que la différence entre la tension réversible et la tension de fonctionnement augmente, ce qui va donner des densités de courant plus élevées.

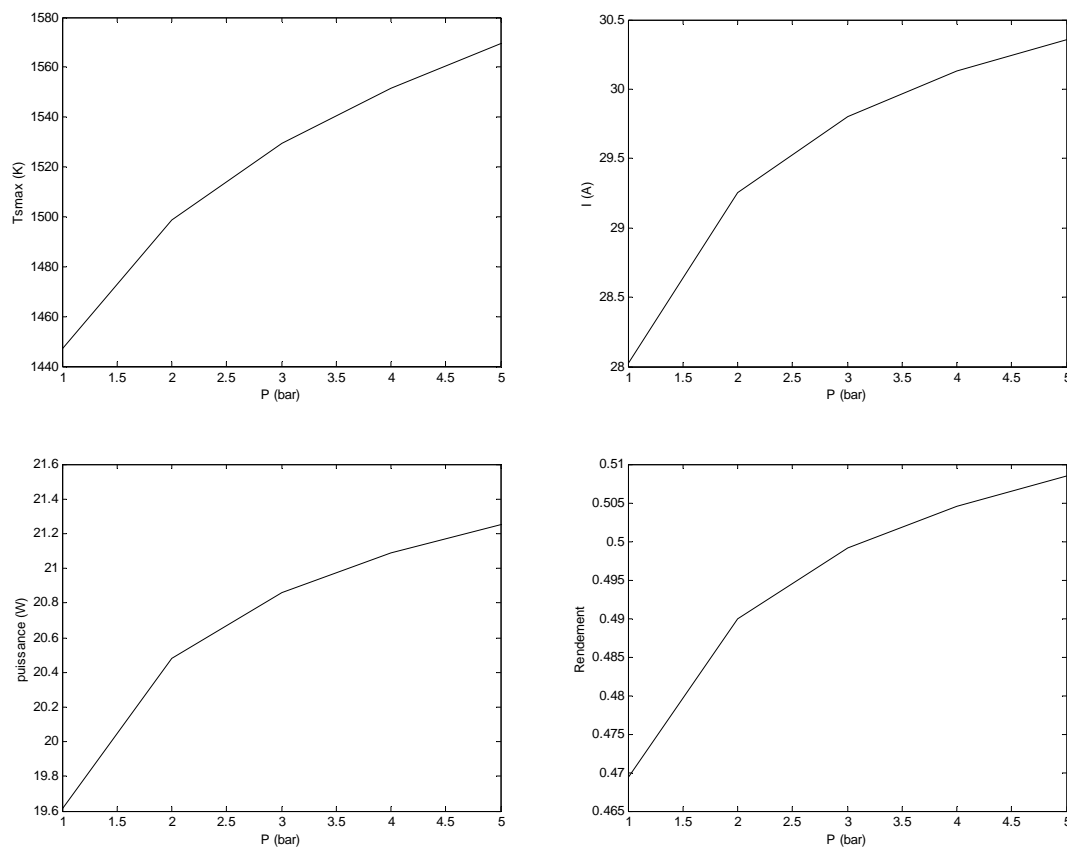


Figure 5.15 : Influence de pression sur les performances de la cellule.

5.3.4 Influence de la température d'entrée de l'air et du combustible sur les performances de la cellule

L'effet de la température d'entrée d'air et du combustible sur les performances de la cellule est montré dans la figure 5.16. Nous faisons varier la température d'entrée de combustible, en gardant la température d'entrée d'air constante et nous répétons la même chose pour la température de l'air.

Nous pouvons constater que l'impact de la température d'entrée d'air sur les performances est plus important que la température d'entrée de combustible parce que l'échange de chaleur par convection entre l'air et la cellule est plus important que celui du combustible et la cellule.

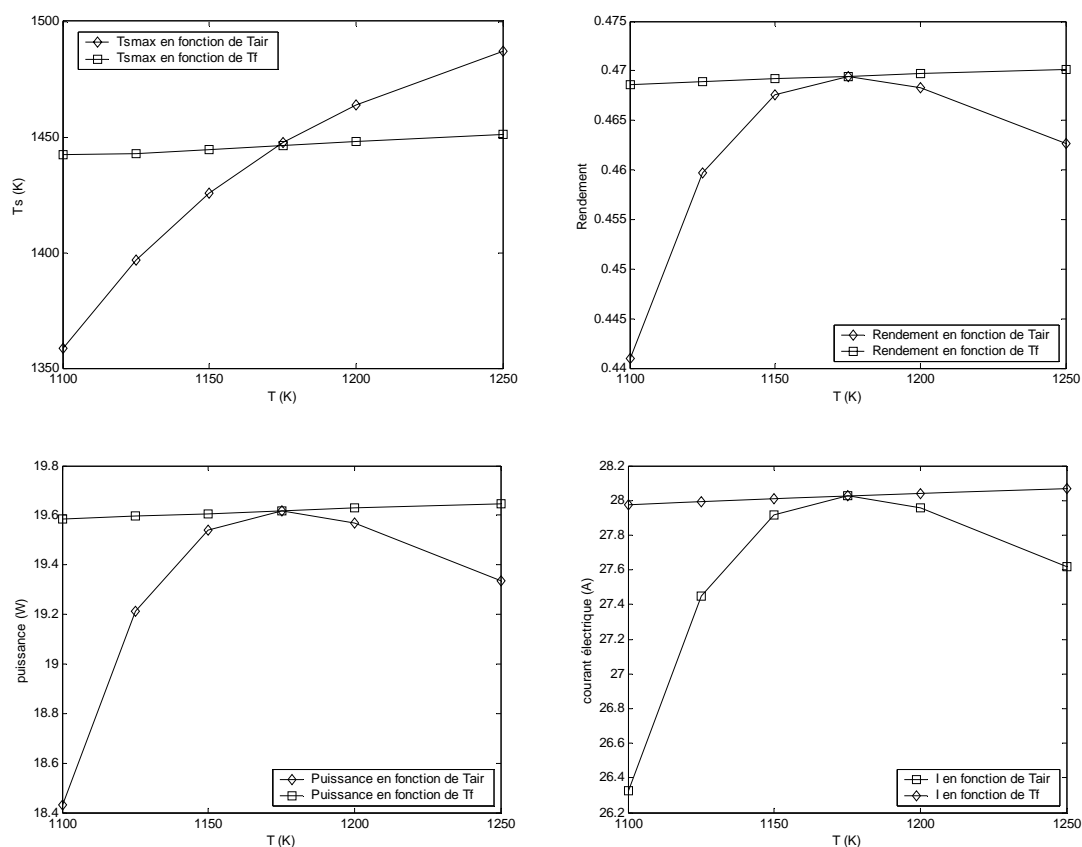


Figure 5.16 : Influence de T_{air} et T_f sur les performances de la cellule.

5.3.5 Influence du débit de combustible et d'air (excès d'air variable)

En gardant le débit d'air constant, nous faisons varier le débit de combustible (figure 5.17). Ceci montre que la température de la cellule de la pile à combustible augmente avec l'accroissement du débit de combustible, mais après un certain débit la température va diminuer, en raison du débit décroissant oxydable, par contre la température diminue avec l'augmentation du débit d'air à cause de l'échange de chaleur entre l'air et la cellule.

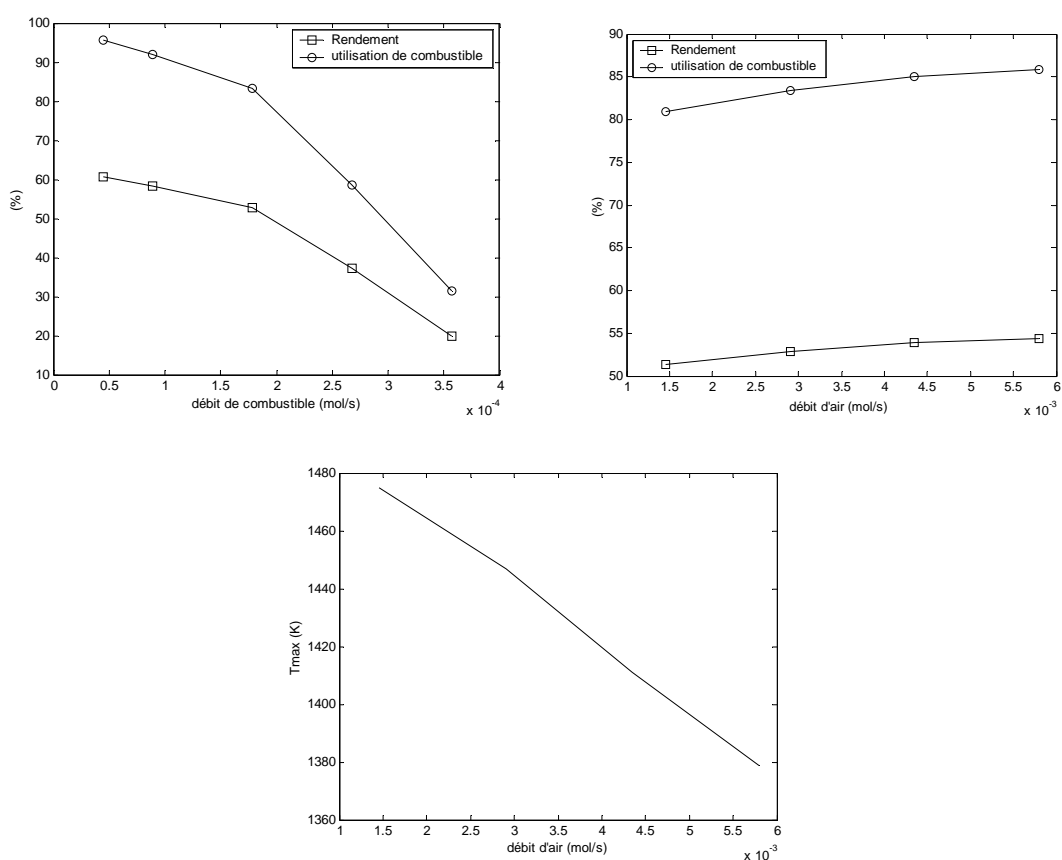


Figure 5.17 : Influence du débit de combustible et de l'air sur le rendement, l'utilisation de combustible et la température.

La figure 5.18 représente la variation de la puissance produite par la cellule en fonction du débit de combustible. Nous pouvons constater que la puissance augmente avec l'augmentation du débit de combustible, mais après certain débit la puissance va diminuer, donc nous pouvons dire que la pile SOFC nécessite un débit de combustible bien déterminé.

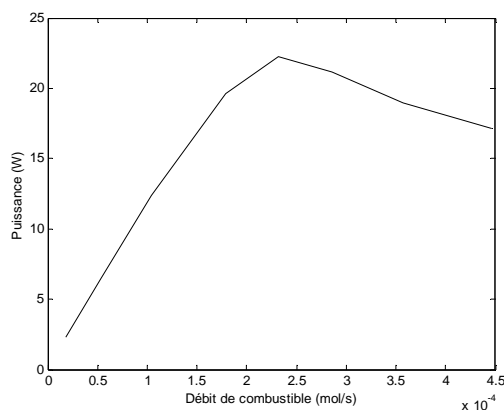


Figure 5.18 : variation de la puissance en fonction du débit de combustible.

5.4 Résultats du système hybride

5.4.1 Pile à combustible

La figure 5.19 indique que la variation de la puissance en fonction du nombre de cellules est linéaire. En réalité, il y a une erreur produite à cause de la multiplication linéaire des cellules. AZRA Selimovic [1] a prouvé que l'erreur est fixée entre 2% et 6% pour des tensions plus grandes et moyennes voir figure 5.20.

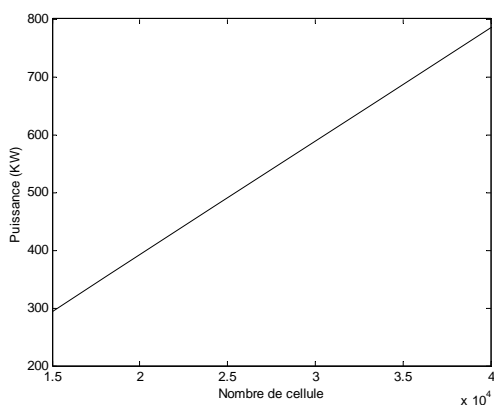


Figure 5.19: Variation de la puissance en fonction du nombre de cellules

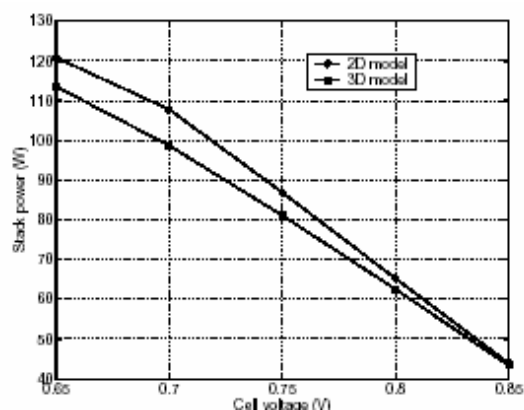


Figure 5.20: comparaison des puissances dans les modèles 2D et 3D [1]

Nous pouvons aussi constater que le fonctionnement à des pressions élevées améliore les performances de la cellule. D'autre part, la solution SOFC seule ne sera pas viable industriellement.

Donc l'intégration dans un système comme la turbine à gaz est nécessaire pour avoir des hautes performances. Le tableau ci-dessous montre la différence entre une cellule atmosphérique et pressurisée.

Tableau 5.4 : Comparaison des cellules atmosphérique et pressurisée.

Paramètres	Pile atmosphérique 1 bar	Pile pressurisée 3 bar
Puissance électrique (W)	19.61	20.74
Rendement (%)	44.00	50.00
I (A)	28.02	30.35
Utilisation de combustible (%)	83.00	90.00
Flux molaire de H ₂ résiduel (mol/s)	2.09E-005	1.16E-005
Flux molaire de CH ₄ résiduel (mol/s)	00.00	00.00
Flux molaire de CO résiduel (mol/s)	7.95E-006	5.09E-006
T _{Max} (K)	1447.00	1569.60

5.4.2 Turbine à gaz

La puissance mécanique, la puissance calorifique, le rendement et les flux molaires des gaz d'échappement de la turbine à gaz sont listés dans le tableau 5.4.

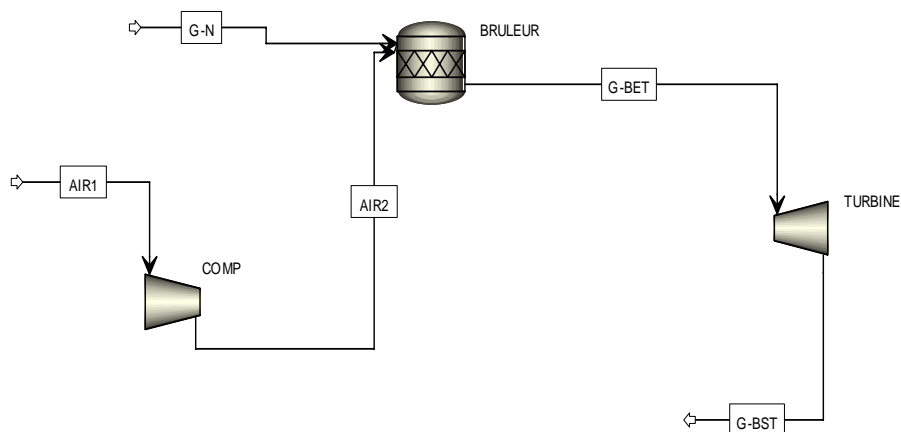


Figure 5.21 : Schéma d'une turbine à gaz simple modélisée par Aspen plus.

Tableau 5.5 : Performance d'une turbine à gaz simple.

Paramètres	Valeurs
Puissance mécanique (KW)	192,2
Puissance calorifique (KW)	500
Rendement (%)	38,44
Température de sortie des gaz d'échappement (K)	1008,5
Flux molaire de O ₂ (mol/s)	6,04472
Flux molaire de N ₂ (mol/s)	27,38263
Flux molaire de méthane (mol/s)	6,2333e-03
Flux molaire de CO ₂ (mol/s)	0,61710
Flux molaire de H ₂ O (mol/s)	1,23420

Pour augmenter le rendement, il faut diminuer les pertes à la source froide, c'est-à-dire, l'enthalpie résiduelle des fumés. En utilisant les gaz d'échappements pour préchauffer les gaz avant leur introduction dans le brûleur au moyen d'un échangeur à contre courant, voir figure 5.22.

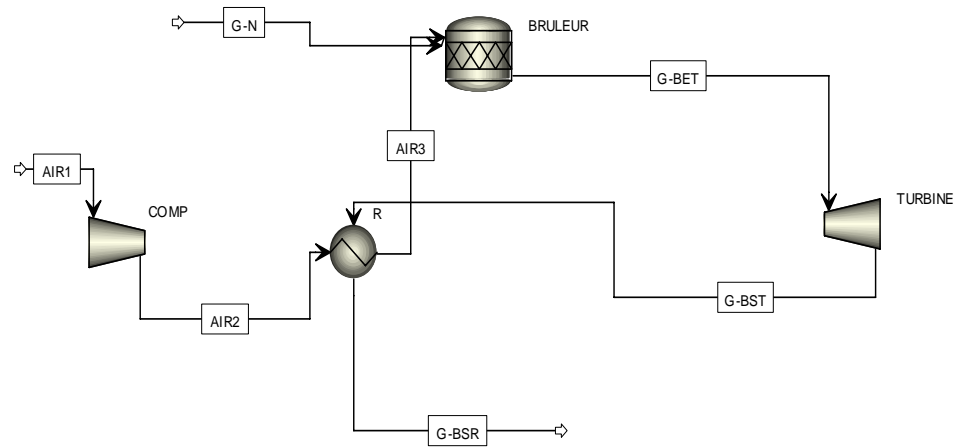


Figure 5.22 : Schéma d'une turbine à gaz avec récupérateur modélisée par Aspen plus

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus.

Tableau 5.6 : Performance d'une turbine à gaz avec récupérateur.

Paramètres	Valeurs
Puissance mécanique (KW)	192,2
Puissance calorifique (KW)	437,6
Rendement (%)	43.93
Température de sortie des gaz d'échappement (K)	956

5.4.3 Système hybride pile pressurisé avec une turbine à gaz

L'installation représentée dans la figure ci-dessous produit une puissance électrique de 829.6 KW à partir de la pile à combustible, 252 KW à partir de la turbine à gaz et une puissance thermique (eau chaude). Le rendement global du système est de 55%. Si l'on tient compte de la puissance thermique, le rendement global devient très important. Les performances de ce système sont présentées dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 : performances du système hybride.

paramètres	valeur
Puissance délivrée par SOFC (KW)	829.6
Puissance compresseur (kW)	-582
Puissance turbine (kW)	834
Puissance turbine à gaz (kW)	252.0
Puissance thermique de reformation du méthane (kW)	-243.5
Puissance auxiliaire (kW)	-10
Rendement électrique du système hybride (%)	55.36

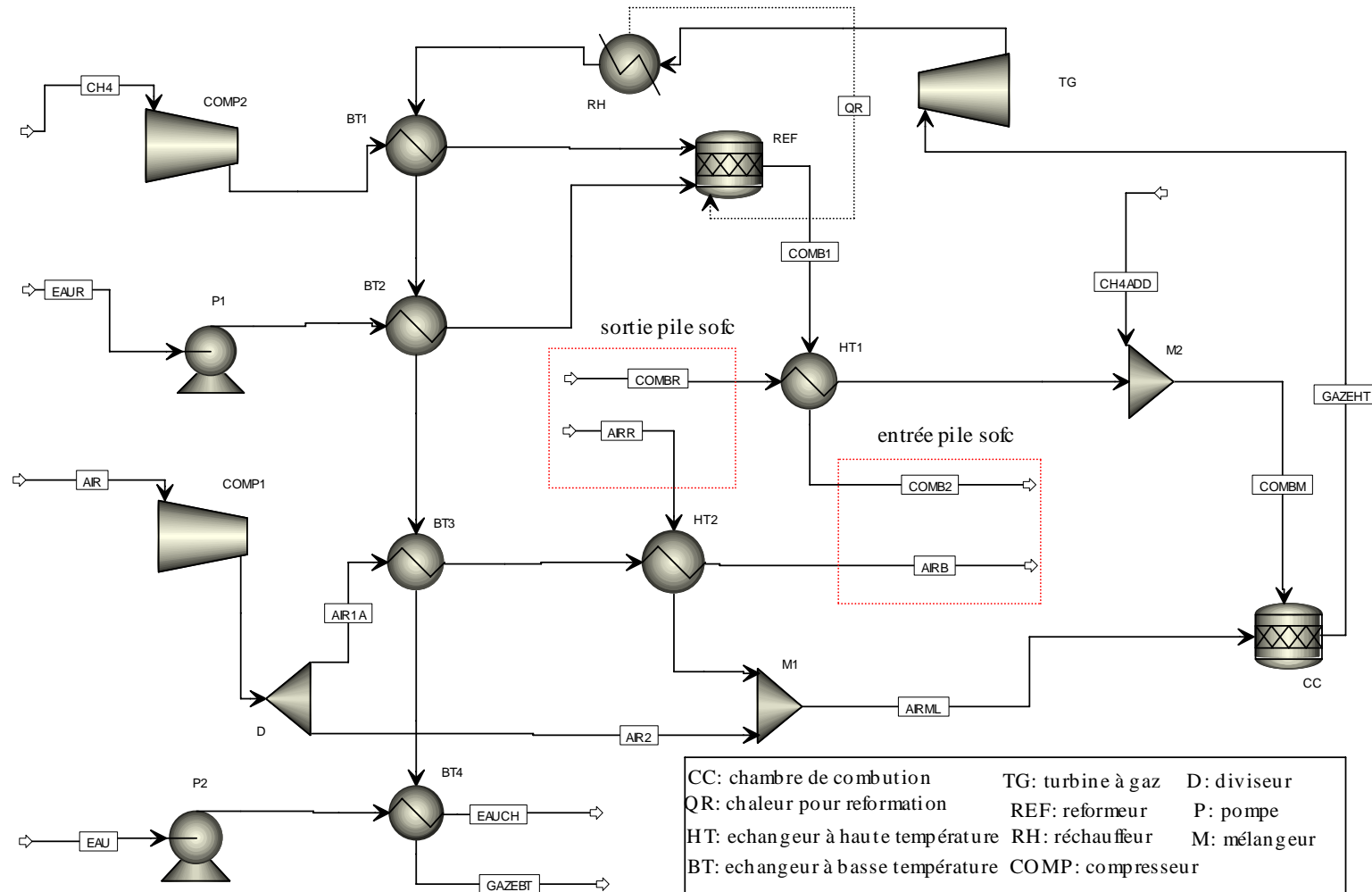


Figure 5.23 : schéma d'une pile SOFC pressurisé avec une turbine à gaz modélisée par Aspen plus.

Le tableau ci-dessus donne les propriétés des jets de gaz.

Tableau 5.8: propriétés des gaz du système hybride (SOFC-TG)

Jets de Gaz	Température (°K)	Pression (Bar)	Flux molaire (Mol/s)	Composition molaire (%)							
				H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	O ₂	N ₂	
CH ₄	288	3	2.00	-	100	-	-	-	-	-	-
Comb1	900	3	8.00	26.26	17.12	49.34	4.36	2.92	0	0	0
Comb2	1173	3	8.00	26.26	17.12	49.34	4.36	2.92	0	0	0
CombR	1300	3	10	8.42	0.0	73.34	3.12	15.12	0	0	0
Combm	1090.4	3	10	8.42	0.0	73.34	3.12	15.12	0	0	0
CH4ADD	288	1	0.8	-	100	-	-	-	-	-	-
EAUR	288	3	5	-	-	100	-	-	-	-	-
AIR	288	1	116	-	-	-	-	-	21	79	-
AIRA	418.2	3	116	-	-	-	-	-	21	79	-
AIRB	1173	3	116	-	-	-	-	-	21	79	-
AIRR	1300	3	100	-	-	-	-	-	19	81	-
AIR2	-	3	0.00	-	-	-	-	-	21	79	-
AIRML	602.2	3	100	-	-	-	-	-	19	81	-
EAU	288	1	27	-	-	100	-	-	-	-	-
EAUCH	393	3	27	-	-	100	-	-	-	-	-
GAZEHT	836.4	3	110	0	0	6.8	0.0	1.51	14.86	76.83	-
GAZEBT	320	1	110	0	0	6.8	0.0	1.51	14.86	76.83	-

CONCLUSION

Le travail présenté a pour objet l'étude thermodynamique d'un système hybride (pile à combustible – turbine à gaz) destiné à la production d'énergie électrique avec la possibilité de cogénération de la chaleur. Nous avons étudié l'application dans le domaine stationnaire.

Dans le but de déterminer les performances du système hybride, nous avons développé un modèle bidimensionnel de la pile à combustible (SOFC) ainsi que la modélisation des autres composantes telles que (turbine, compresseur, chambre de combustion,...).

Le Code « Aspen Plus » a été utilisé comme outil de simulation pour déterminer des paramètres de sorties du système hybride.

Ce travail nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le choix du débit de combustible est très important pour atteindre de hautes performances.
- Les températures d'entrées des gaz sont les paramètres les plus influents sur les performances de la pile à combustible.
- Le fonctionnement de la pile à combustible à des pressions atmosphériques est moins performant qu'à des pressions élevées.
- Le rendement du système hybride (SOFC - TG) est amélioré par l'augmentation de la pression et de la température de fonctionnement de la pile à combustible.
- Les performances du système hybride sont plus importantes que celui d'une turbine à gaz seule ou une pile (SOFC) seule.
- En terme de puissance électrique le système hybride à une pile pressurisée est nettement meilleur que celui d'un système à une pile atmosphérique.

RECOMMANDATIONS

L'étape future est la validation de ce modèle, qui peut servir de base pour la conception et la simulation d'une vraie installation (prototype et technologie commerciale).

Comme la fiabilité des systèmes hybrides (SOFC - TG) est déterminée par des aspects technologiques pour des exigences économiques et environnementales, il y'a lieu d'introduire ces paramètres dans les études futures.

Le comportement instable (régime transitoire) des piles à combustible va devenir beaucoup plus un problème de commercialisation des technologies SOFC. Il y a donc un besoin accru de comprendre et de prévoir la fonction du système de commande en utilisant les modèles dynamiques.

REFERENCES

1. Selimovic, A. (2002), modelling of solid oxide fuel cells applied to the analysis of integrated systems with gas turbines, Doctoral thesis division of thermal power engineering department of heat and power engineering Lund university, Sweden.
2. Jens Palsson. (2002) ,Thermodynamic modelling and performance of combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems, Doctoral thesis division of thermal power engineering department of heat and power engineering Lund university, Sweden.
3. Stefano Campanari, Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module, journal of power sources, 2001.
4. Van Schie N., Solid Oxide Fuel Cell in Combination with a gas turbine, ECN report ECN-I—95-020.
5. Massardo.A.F, and Lubelli.F, Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell –gas Turbine Combined cycles (SOFC-GT) Journal of Engineering for Gas Turbine and Power, 2000, 122.pp. 27-35.
6. R.Touaibi, Modélisation d'un système hybride de pile à combustible -Turbine à gaz pour la production d'électricité, thèse de magister.
7. H. Oman, Fuel cells for personal electricity.
8. W. Friede "Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible de type PEM".Thèse INPL, Nancy, 28 août 2003.
9. A. LACHICHI, Modélisation et Stabilité d'un Régulateur Hybride de Courant - Application aux Convertisseurs pour Pile à Combustible, Ecole National Polytechnique d'Alger 2004.
10. M. Radulescu, Système de cogénération d'électricité et de chaleur avec piles à combustible de type PEMFC ou SOFC et vaporeformage externe.
11. EG, G Services Parsons, Inc "Fuel Cell Handbook", U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory.

12. B. Rachid, Z. Driss, B. Abdelaziz et Z. Khalida, Piles à combustible, mode efficace et propre de production d'électricité, Centre National de Recherche Scientifique et Technique.
13. Anja Bieberle, The Electrochemistry of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: Experiments, Modelling, and Simulations, degree of Doctor of Technical Sciences.
14. Les SOFC. [www.ClubPAC le Club Piles à Combustible.fr.htm](http://www.ClubPAC.leClubPilesàCombustible.fr.htm)
15. Christoph Stiller., Bjorn Thorud, Steinar Seljebo, Oistein Mathisen, Havard Karoliussen, Olav Bolland (2004), Finite-volume modelling and hybrid-cycle performance of planar and tubular solid oxide fuel cells.
16. C. Stiller (2006), Design, Operation and Control Modelling of SOFC/GT Hybrid Systems, Doctoral thesis for the degree of philosophiae Doctor, Faculty of Engineering Science and Technology Department of Energy and Process Engineering.
17. Ugur Pasaogullari, Chao-Yang Wang, Computational Fluid Dynamics Modelling of Solid Oxide Fuel Cells, Electrochemical Engine Center, and Department of Mechanical and Nuclear Engineering, the Pennsylvania State University Park, PA 16802, USA.
18. Aspen Tech, User guide for Aspen Plus, version 11.1, Cambridge, MA 02141-2201 USA
19. S.H. CHAN, H.K. HO, Y. TIAN, Modelling of Simple Hybrid Solid Oxide Fuel Cell and Gas Turbine Power Plant, Journal of Power Sources 109 (2002) 111-120.
20. S.H. CHAN, H.K. HO, Y. TIAN, Modelling for Part-Load Operation of Solid Oxide Fuel Cell-Gas Turbine Power Plant, Journal of Power Sources 114 (2003) 213-227.
21. Wei Zhang. (2006), Simulation of Solid Oxide Fuel Cell-Based Power Generation Processes with CO₂ Capture, a thesis presented to the University of Waterloo in fulfilment of the thesis requirement for the degree of Master of Applied Science in Chemical Engineering Waterloo, Ontario, Canada.
22. G.J.Williams, A.Siddle and K.Pointon, Design Optimisation of a Hybrid Solid Oxide Fuel Cell and Gas Turbine Power Generation System, ALSTOM Power Technology Centre.

23. Paola Costamagna, Azra Selimovic, Marco Del Borghi and Gerry Agnew
Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC),
Chemical Engineering Journal 102 (2004) 61–69.
24. Gary L. Borman Kenneth W. Ragland, Combustion Engineering, Department
of Mechanical Engineering University of Wisconsin-Madison.
25. W. Zhang, E. Croiset, P.L. Douglas, M.W. Fowler, E. Entchev, Simulation of a
tubular solid oxide fuel cell stack using Aspen Plus unit operation models,
Energy Conversion and Management 46 (2005) 181–196.
26. M. Lemański, J. Topolski, J. Badur (2004), Analysis Strategies for gas Turbine
– Solid Oxide Fuel Cell Hybrid Cycles.
27. J. H. Horlock, ADVANCED GAS TURBINE CYCLES, Whittle Laboratory
Cambridge, U.K.
28. John Wiley and Sons, The Numerical Solution of Ordinary and Partial
Differential Equations, Second Edition
29. Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, The Properties of Gases and Liquids,
Fifth Edition, Copyright ©2004 The McGraw-Hill Companies.
30. A JOHN WILEY and SONS, INC, The Numerical Solution of Ordinary and
Partial Differential Equations, Second Edition.