



HAL
open science

Gestion de l'eau dans un système pile à combustible pour traction automobile : transferts couplés dans un humidificateur membranaire

Corinne Dalet

► **To cite this version:**

Corinne Dalet. Gestion de l'eau dans un système pile à combustible pour traction automobile : transferts couplés dans un humidificateur membranaire. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2009. Français. NNT : 2009NAN10136 . tel-01748224

HAL Id: tel-01748224

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748224>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université **Henri Poincaré** – UFR STMP
Ecole doctorale EMMA « **Energie, Mécanique, Matériaux** »
PSA Peugeot – Citroën
HELION Hydrogen Power

THESE

présentée par

Corinne DALET

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Bourges

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Henri Poincaré

Spécialité : Mécanique et Energétique

**Gestion de l'eau dans un système Pile à Combustible pour traction automobile :
transferts couplés dans un humidificateur membranaire.**

Soutenue publique prévue le 17 décembre 2009 devant le jury constitué de :

Rapporteurs :	A. OUSTALOUP	Professeur, ENSERB, IMS-LAPS, Bordeaux
	Y. SCUDELLER	Professeur, LGMPA, Polytech'Nantes
Examineurs :	V. CHAUDRON	Ingénieur-Docteur, Héliion, Aix en Provence
	M. DINY	Ingénieur-Docteur, PSA, La Garenne
	O. LOTTIN	Professeur, ESSTIN - LEMTA, Nancy
	G. MARANZANA	Maître de Conférence, UHP - LEMTA, Nancy
	C. MAUGY	Ingénieur-Docteur, PSA, Carrières-sous-Poissy
	A. MIRAOUI	Professeur, UTBM, Belfort

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (**LEMTA**)
UMR 7563 CNRS Nancy Université
54500 Vandoeuvre lès Nancy

Remerciements

Au terme de ces trois années d'étude, je remercie chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ces travaux :

Tout d'abord mon directeur de thèse Olivier Lottin, pour sa disponibilité, son aide précieuse tout au long de la thèse et ses nombreuses qualités humaines. Merci pour les discussions, scientifiques ou non, toujours très enrichissantes.

Je voudrais également remercier Gaël Maranzana, co-encadrant de la thèse, pour ses conseils et son aide essentielle aussi bien en modélisation que sur le plan expérimental. Merci pour ta patience et ta pédagogie ... et pour le café du matin (la manière la plus agréable de commencer une journée).

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse vs. industrie, Christian Maugy, sans lequel les investigations expérimentales sur le système pile à combustible pour traction automobile n'auraient pu voir le jour. Outre nos nombreuses discussions sur le fonctionnement réel d'une pile à combustible, sa bonne humeur et sa sympathie naturelle ont fortement contribué à l'aspect enrichissant de mes séjours dans les locaux de PSA.

Ma reconnaissance et ma sympathie vont également à Patrick Sainton pour son aide précieuse et son savoir-faire en métrologie.

J'adresse mes remerciements à Mouad Diny pour la confiance qu'il m'a témoignée en me confiant ce travail de thèse.

Je remercie vivement le Professeur Miraoui pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'aux Professeurs Oustaloup et Scudeller pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire en qualité de rapporteurs. Je profite de l'occasion pour remercier Monsieur Oustaloup pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système : nos fructueuses discussions scientifiques et sa passion communicative pour l'automobile ont contribué à rendre ce séjour très enrichissant. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Chaudron pour l'intérêt qu'il a apporté à mes activités de recherche.

Je dis un grand merci à toutes les personnes qui m'ont accompagnée pendant ces trois ans, parfois pour la besogne, parfois pour la gaieté, à chaque fois pour de bons souvenirs : l'équipe pile à combustible de PSA et l'ensemble du personnel du LEMTA (secrétaires, techniciens, femmes de services, ... et particulièrement ma compagne de bureau, Julia, pour son originalité et les bons moments passés ensemble).

Enfin, je ne saurais suffisamment remercier mes proches, famille et amis, pour leur inconditionnel soutien.

Table des matières

Préambule :

La réponse de la filière automobile à la problématique énergétique.....1

- 1. Amélioration des technologies existantes 3
- 2. Les carburants de substitution..... 4
- 3. La voiture électrique 5
- 4. Conclusions..... 6

Bibliographie..... 8

Chapitre I :

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons.....9

- 1. Les PEMFC..... 11
 - 1.1 Principe de fonctionnement 11
 - 1.2 Caractérisation d'une PEMFC 14
- 2. Problématique scientifique : la gestion de l'eau 15
 - 2.1 L'assèchement de la membrane 15
 - 2.2 L'engorgement de la pile 17
- 3. Solutions envisagées pour la gestion de l'eau..... 18
 - 3.1 Modification de la structure de la pile 19
 - 3.2 Humidification des gaz dans les systèmes pile à combustible 21
- 4. Travaux de thèse 23

Bibliographie..... 25

Chapitre II :

Modèle d'un humidificateur membranaire27

Nomenclature 29

- 1. Modèles mathématiques..... 31
 - 1.1 Description des phénomènes à modéliser 32
 - 1.1.1. Hypothèses en l'absence de condensation 32
 - 1.1.2. Prises en compte de phénomènes de condensation 33

1.1.3. Synthèse	34
1.2 Transfert de chaleur	36
1.3 Transfert de matière	43
1.4 Simulation numérique : méthode de résolution	46
2. Etude de sensibilité paramétrique	47
2.1 Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane	48
2.2 Lois de sorption	51
2.3 Coefficient de transfert thermiques dans les canaux	53
2.4 Cas de l'humidificateur non adiabatique	54
2.5 Présence d'eau liquide en entrée du canal humide	55
3. Validation expérimentale	57
3.1 Protocole expérimental	57
3.2 Confrontation des résultats du modèle avec les résultats expérimentaux	59
3.3 Détermination de la résistance au transfert de matière	62
4. Conclusions et perspectives	64
Bibliographie.....	65

Chapitre III :

Modèle entrée / sortie d'un humidificateur	69
1. Concept d'efficacité de transfert : cas des échangeurs de chaleur	71
1.1 Bilan énergétique : notion d'efficacité	71
1.2 Calcul des échanges de chaleur idéaux à partir de l'équilibre thermique et du 1er principe de la thermodynamique	72
1.3 Calcul des échanges de chaleur idéaux à partir des deux principes de la thermodynamique	74
1.4 Application à l'air humide	78
2. Efficacités d'un humidificateur.....	79
2.1 Lois de conservation : efficacités d'un humidificateur	80
2.2 Thermodynamique des transferts couplés matière / chaleur	80
2.3 Impact des conditions d'entrée des fluides sur les équilibres thermodynamiques	83
2.4 Synthèse : les échanges idéaux	86
2.5 Application à un humidificateur non idéal : température d'entrée optimale de l'air sec en fonction de l'objectif d'humidification	87
3. Application de la méthode NTU - efficacité aux humidificateurs	89
3.1 Efficacités en fonction des NTU	90
3.1.1 Relation entre les efficacités sensible, thermique et matière	90
3.1.2 Efficacité sensible à partir de NTU _{th}	91
3.1.3 Efficacité matière à partir de NTU _m	92
3.2 Validation expérimentale	93

3.2.1. Méthodologie	93
3.2.2. Efficacité matière	95
3.2.3. Efficacité thermique	96
4. Conclusions.....	97
Bibliographie.....	99

Chapitre IV :

Etude expérimentale du système « pile + humidificateur »101

1. Présentation des travaux expérimentaux.....	103
1.1 Piles à combustible	103
1.2 Humidificateurs	104
1.3 Objectifs	104
2. Synthèse bibliographique : répartition de l'eau dans la pile	105
2.1 Production et transport de l'eau dans la pile	105
2.2 Influence des conditions opératoires sur le coefficient de partage	106
2.3 Etat de l'eau en sortie cathode	107
3. Protocole expérimental	107
3.1 Montage	107
3.2 Mode opératoire et méthodologie	108
4. Résultats et discussions	110
4.1 Influence de la température de fonctionnement de la pile	110
4.2 Influence de la pression d'entrée des gaz	114
4.3 Influence de la température d'entrée des gaz	116
4.4 Synthèse sur l'influence du débit des fluides	120
5. Conclusions.....	121
Bibliographie.....	123

Chapitre V :

Etude expérimentale de l'ensemble de la ligne d'air du système125

1. La ligne d'air d'un système PàC pour traction automobile	127
1.1 Filtre à air	127
1.2 Compresseur	128
1.3 Organes de contre-pression	130
1.4 Echangeur de chaleur	131
1.5 Humidificateur	132

2.	Protocole expérimental	132
2.1	Montage et mode opératoire	132
2.2	Traitement des données	133
3.	Résultats	134
3.1	Températures aux entrées et sorties de l'humidificateur	134
3.2	Humidité relative en entrée cathode	136
3.3	Pertes de charges dans l'humidificateur :	137
4.	Conclusions.....	138

Conclusions et Perspectives141

Annexe A :

Les bases de la thermodynamique145

1.	Energie interne	147
2.	Travail et Chaleur.....	147
3.	Entropie.....	148
4.	Potentiels thermodynamiques	150

Annexe B :

Propriétés de l'air humide153

1.	Grandeurs Fondamentales de l'Air Humide	155
1.1	Humidité spécifique	155
1.2	Humidité relative	156
1.3	Enthalpie spécifique de l'air humide	156
1.4	Températures caractéristiques de l'air humide	156
2.	Quelques Propriétés Thermodynamiques de l'Air Humide.....	157
2.1	Pression de Vapeur Saturante	157
2.2	Chaleur Latente d'Evaporation de l'Eau	157
2.3	Conductivité Thermique	158
2.4	Coefficient de Diffusion de la Vapeur d'Eau dans l'Air	159

Préambule

La réponse de la filière automobile à la problématique énergétique

Sommaire

1. Amélioration des technologies existantes	3
2. Les carburants de substitution.....	4
3. La voiture électrique	5
4. Conclusions.....	6
Bibliographie.....	8

« Le 21^{ème} siècle sera un siècle de transition énergétique » s'accordent à penser la plupart des experts spécialisés dans le domaine de l'énergie. Cette mutation est motivée par l'explosion de la consommation énergétique mondiale, associée à l'incertitude relative à la disponibilité des réserves d'énergie fossile. Ces dernières, qui assurent 85% de l'approvisionnement mondial [1], ne peuvent permettre de faire face à une augmentation de la consommation énergétique estimée par les moins alarmistes à 60% d'ici 2030 [2]. Outre les motivations économiques et géopolitiques, la recherche d'une meilleure qualité de vie et le respect de l'environnement sont devenus depuis peu des facteurs supplémentaires qui suscitent cette transition vers des sources d'énergie autres que fossile.

D'après le bilan énergétique de la France pour 2007 [3] publié par la direction Générale de l'Energie et des Matières Premières, le secteur des transports est le seul présentant un taux de croissance de consommation d'énergies finales¹ positif (+1,5%) par rapport à l'année 2006. Mode prédominant de mobilité (cf. figure 1), le transport routier dépend à 99% des produits pétroliers. Ceci constitue un facteur important de vulnérabilité et explique la forte contribution du secteur aux émissions de polluants (29% des rejets de CO et 45% des émissions de NOx en 2006) et de gaz à effet de serre (34% des émissions de CO₂).

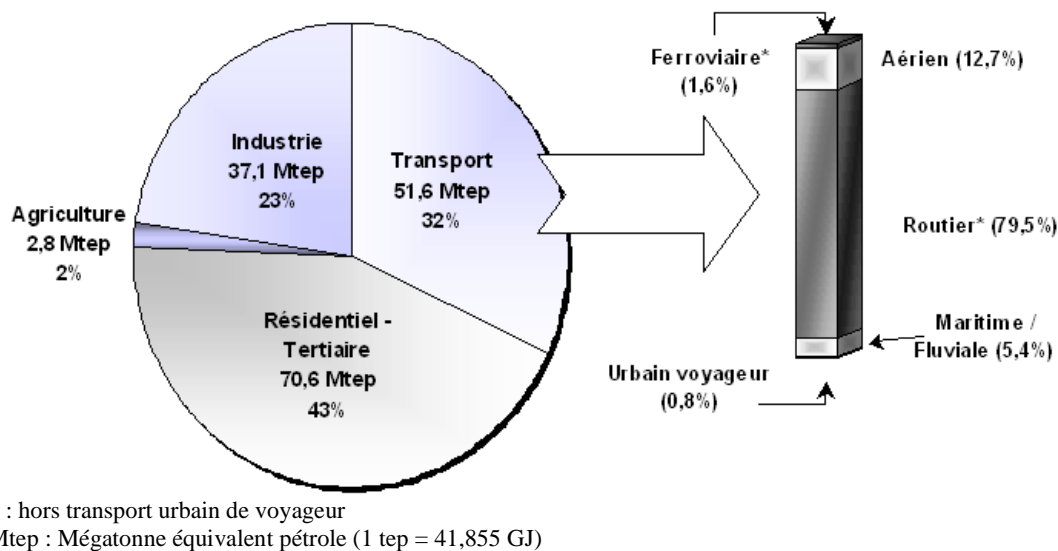


Figure 1: Consommation d'énergie finale par secteur (corrigée du climat) en France en 2007 publiée par la Direction Générale de l'Energie et des Matières Premières en 2008 [3]

Face à ces enjeux énergétiques et sociaux, l'industrie automobile agit sur trois fronts : le perfectionnement des moteurs à combustion interne, l'introduction de nouveaux carburants et le développement de la voiture électrique. Les technologies les plus récentes associent souvent deux de ces axes d'amélioration : c'est le cas des voitures à pile à combustible dans lesquelles le système de traction est un moteur électrique alimenté par une pile à combustible qui convertit le carburant (hydrogène, éthanol, méthanol,...) en électricité.

1. Amélioration des technologies existantes

L'amélioration des véhicules en termes d'aérodynamique, de réduction du poids ou de perfectionnement des pneumatiques a permis une réduction non négligeable de la consommation de carburant. L'essentiel des gains quant au bilan énergétique de la voiture *classique*, provient toutefois de l'optimisation du rendement du moteur thermique proprement dit. A titre d'exemple, l'injection directe [4] (généralisée pour les moteurs Diesel et qui constitue une évolution technologique récente pour les moteurs Essence) permet une amélioration d'environ 15% du

¹ Consommation finale d'énergie : consommation totale d'énergie primaire diminuée de la consommation de la « branche énergie » (centrale électrique, raffinerie, consommation internes et pertes)

rendement. D'autres innovations qui ne sont pas encore commercialisées, tels que les moteurs à taux de compression variable [5], laissent espérer des gains supplémentaires de l'ordre de 15 à 20%.

En parallèle aux efforts réalisés pour accroître les rendements énergétiques, une attention toujours plus croissante est portée à la qualité des rejets. Les pots catalytiques et les filtres à particules permettent aujourd'hui une diminution de l'ordre de 99% des composants chimiques nocifs contenus dans les rejets d'échappement. La combustion optimisée qui se produit dans les moteurs HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) engendre des émissions polluantes identiques à celles d'un moteur à essence (sans la nécessité de mettre en place un dispositif traitement post-combustion tel que le pot catalytique) tout en offrant les rendements élevés des moteurs Diesel. Ces moteurs seront commercialisés lorsqu'ils offriront les mêmes prestations que les moteurs classiques à essence ou diesel en terme de coût, de fiabilité et de confort de conduite.

Dans des conditions optimales de fonctionnement, un moteur automobile présente aujourd'hui un rendement maximal de l'ordre de 36 % pour un moteur à essence et de 42 % pour un moteur Diesel [6]. Ces conditions optimales correspondent cependant à une utilisation du moteur à charge élevée. L'utilisation des véhicules automobiles sur des petits parcours en agglomération implique une sollicitation des moteurs à faibles charges. Dans ces conditions, il est difficile de déterminer avec précision le rendement réel du véhicule. Il est toutefois généralement admis que le rendement moyen du véhicule dans ces conditions dégradées d'utilisation est de l'ordre de 15%.

2. Les carburants de substitution

Un autre axe de réflexion permettant de diminuer, voire de supprimer, la consommation en énergies fossiles consiste en l'utilisation de carburants de substitution. Ces dernières années, les agro-carburants ont été l'objet d'un engouement général qui s'est traduit par une augmentation exponentielle de leur production. A titre d'exemple, la production européenne de EMHV a présenté un taux de croissance annuel moyen de 35% ces cinq dernières années [7]. Cette croissance a permis de devancer les objectifs des directives européennes, à savoir la commercialisation de carburants contenant 7% (en volume) d'agro-carburants en 2010 et 10% en 2015. En effet, depuis le 1^{er} avril 2009, le SP 95 E10 est arrivé dans des stations services. Ce carburant est un mélange d'essence sans plomb SP 95 et d'éthanol (à 10%), soit en tant que tel, soit sous ses formes dérivées (par exemple l'ETBE).

		Essence	Gazole	Ethanol *	ETBE ² *	EMHV ³ *
Masse Volumique [kg/l]		0,755	0,840	0,794	0,750	0,883
Energie non renouvelable mobilisée	MJ/MJ	1,14	1,10	0,291	0,91	0,302
	MJ/kg	48,8	46,9	7,8	32,6	11,3
Rendement de production = Energie restituée /Energie non renouvelable mobilisée		0,879	0,913	3,44	1,1	3,3
PCI [MJ / kg]		42,9	42,8	26,8	35,88	37,4
Indicateur effet de serre ⁴	g eq. CO ₂ / MJ	85,5	80,7	19,3	65,3	19,6
	g eq. CO ₂ / kg	3 635	3 454	516	2 341	787

* valeurs moyennes

Tableau 1 : Comparaison des carburants classiques et des agro-carburants en termes de gains énergétique et d'émissions de gaz à effet de serre. [8,9]

² ETBE : éthyl tertio butyl éther, issu de l'éthanol produit à partir de betteraves ou de blé, qui s'incorpore à l'essence.

³ EMHV : esters méthyliques d'huile végétale, issus des oléagineux (colza, tournesol,...), qui s'incorporent au gazole.

⁴ L'indicateur effet de serre prend en compte toutes les étapes de conversion des produits en énergie finale, depuis la production de l'énergie primaire, avec l'hypothèse de combustion totale des produits

Les agro-carburants ont un pouvoir calorifique inférieur à celui des carburants *classiques* ce qui engendre des pertes de rendement moteur de l'ordre de 5%. Ils présentent toutefois de meilleures performances en termes de rendement énergétique de production et d'émission de gaz à effet de serre (cf. tableau 1). Trois inconvénients majeurs freinent cependant le développement des agro-carburants. D'abord leur coût de production, qui est supérieur à celui des carburants fossiles. Selon Stéphane His, économiste à l'Institut Français du Pétrole (IFP), « *on peut considérer qu'en Europe les carburants verts sont compétitifs pour un baril de pétrole à 80 dollars* » [8]. De plus, pour satisfaire une demande énergétique croissante, une culture intensive des agro-carburants, accompagnée de tous ses désagréments écologiques, devrait être envisagée. Enfin vient le problème de disponibilité de l'espace agricole. La Surface Agricole Utile en France est égale à 29 Mha (54 % du territoire). Or le rendement net moyen de la production française des agro-carburants serait inférieur à 1 tep par an [19] et par hectare, alors que la consommation des transports routiers est estimée en France à 41 Mtep.

Un autre carburant de substitution est l'hydrogène. Produit aujourd'hui à plus de 90% [11] à partir des hydrocarbures, essentiellement par vaporeformage (rendement énergétique moyen de 65% [12]) ou oxydation partielle (rendement énergétique moyen de 55% [12]), l'hydrogène peut également être synthétisé en dissociant les molécules d'eau par :

- électrolyse à haute température à partir de réacteurs nucléaires (rendement énergétique avoisinant les 50% [13]),
- électrolyse *classique* (rendement énergétique variant entre 70% et 85% suivant la technologie d'électrolyse [14]) pour de petites productions d'hydrogène,
- cycles thermochimiques (le rendement énergétique des plus performants d'entre eux est estimé à 60% [13]).

D'autres procédés sont en cours de développement. A titre d'exemple, les procédés photobiologiques permettent de produire du bio-hydrogène avec un rendement de 24%, à partir d'organismes photosynthétiques.

La conversion des moteurs thermiques classiques à l'hydrogène n'est possible qu'après des modifications importantes [15], (telle que l'intégration d'injecteurs adaptés à l'introduction d'un carburant gazeux dans les cylindres ou de bougies réduisant les risques d'auto-allumage) et un réglage précis du moteur afin qu'il puisse supporter des combustions six fois plus rapides que celle de l'essence. En raison d'un taux de compression plus élevé, le rendement énergétique d'un moteur à hydrogène pourrait atteindre 36% [15] dans des conditions de fonctionnement pour lesquelles le rendement des moteurs classiques ne dépasse pas 30%. Toutefois, d'après les chiffres officiels publiés par BMW [16], la *BMW Hydrogen 7*, une des premières voitures à moteur hydrogène, a un rendement nettement inférieur à celui de son équivalent à essence ou diesel. La *BMW Hydrogen 7* consomme 3,6 kg d'hydrogène pour couvrir 100 km, soit en équivalent essence 13 l/100 km et en équivalent diesel 12,2 l/100 km, alors qu'une berline de même dimension commercialisée par BMW consomme de 10 à 11 l/100 km si elle est munie d'un moteur essence et de 7,2 à 7,3 l/100 km si elle est munie d'un moteur diesel (en cycle d'essais normalisé).

3. La voiture électrique

Le troisième axe d'amélioration des véhicules concerne la voiture électrique. Cette technologie déjà ancienne (les premières voitures ont été propulsées par des moteurs électriques⁵ alimentés par des batteries), présente aujourd'hui des atouts majeurs pour le transport en agglomération. Les voitures électriques à batterie présentent des rendements énergétiques de l'ordre de 50 à 60% [17, 18]. Ce rendement est calculé à partir du rendement du moteur électrique (90 à

⁵ La *Jamais Contente*, voiture électrique en forme de torpille fabriquée en France, a été le premier véhicule à franchir le cap des 100 km/h à 1899.

95% dans les conditions optimales d'utilisation et 80 à 85% dans les conditions dégradées), du rendement charge / décharge des batteries (de l'ordre de 86%), des pertes dans l'électronique du véhicule (de l'ordre de 10%) et des pertes dans le transformateur - redresseur à découpage qui fournit le courant à la batterie (de l'ordre de 10%). L'élément limitant de la voiture électrique est la batterie qui engendre notamment des problèmes d'autonomie : l'autonomie des voitures électriques les plus récentes (2008) et les plus performantes s'élève à 200 km contre une moyenne de 800 km pour les véhicules à moteur thermique. Notons que bien qu'étant une technologie ancienne, le potentiel d'amélioration du véhicule électrique reste important : ce n'est qu'au début des années 2000 que la voiture électrique a suscité un regain d'intérêt.

Les piles à combustible sont développées par l'industrie automobile pour remédier, entre autres choses, aux problèmes d'autonomie des batteries. La pile à combustible fonctionne tant qu'elle est alimentée en combustible et en comburant. Elle ne nécessite donc pas de longues recharges. Un autre avantage est que, dans un système pile à combustible, l'énergie contenue dans le carburant n'est pas corrélée à la puissance résultant de la taille de la pile : les électrodes d'une batterie contiennent la matière active qui sera consommée et régénérée (avec plus ou moins d'efficacité) au gré des décharges et des charges, alors que les électrodes d'une pile à combustible ne contiennent que les matériaux nécessaires aux réactions et au transport des réactifs provenant de réservoirs extérieurs. Enfin, un atout majeur de la pile à combustible est son rendement élevé. Le rendement thermodynamique d'une pile à combustible s'élève à 83%. Le rendement réel du système complet pile à combustible est globalement constant sur la plage usuelle d'utilisation du véhicule : PSA a présenté en mai 2009 un véhicule à pile à combustible dont le rendement est en moyenne de 47% (cf. figure 2) [16].

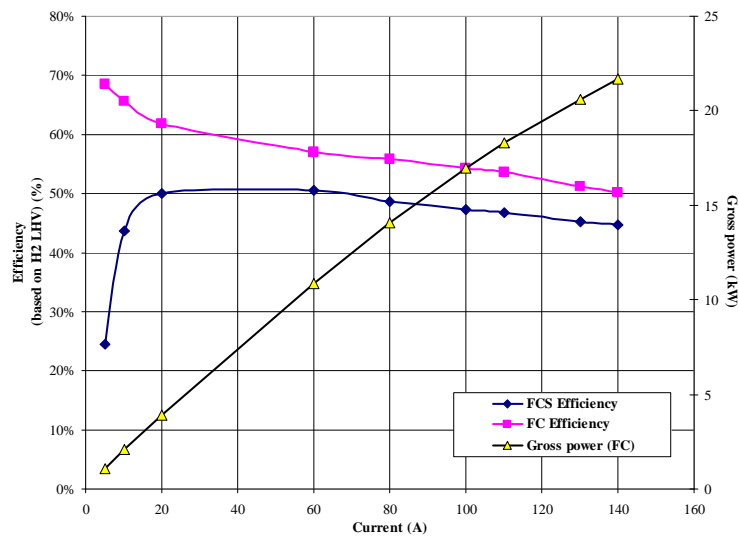


Figure 2 : Rendement du véhicule à pile à combustible GENEPAC présenté par PSA en 2009 [16]

4. Conclusions

Parmi les candidats à la traction automobile, la pile à combustible apparaît comme une technologie prometteuse. Tout d'abord, son rendement global (prenant en compte les deux conversions énergétiques entre les énergies primaires et l'énergie mécanique utile) est légèrement supérieur à celui des autres systèmes. Le tableau 2 présente, en effet, le bilan énergétique des principaux systèmes envisagés dans l'industrie automobile prenant en compte les procédés de conversion des énergies primaires les plus couramment utilisées en France. Le rendement global d'un système pile à combustible s'élève à 31% contre 27% pour les moteurs Diesel classiques, 24% pour les moteurs alimentés avec du Biodiesel (objectif européen 2010) et 22% pour les voitures électriques à batterie.

Energie primaire	Rendement de conversion	Energie finale	Système de conversion et rendement associé ⁶	Energie utile	Rendement total de la filière
Energie fossile	65 %	Hydrogène	PàC : 47 %	Énergie mécanique	31 %
	90 %	Gazole	Moteur thermique :		27 %
	87 %	Essence	30 %		26 %
Energie fossile + Biomasse	96 %	Biodiesel (à 7% vol)	Moteur thermique :		24 %
	100 %	E10	25 %		25 %
Nucléaire	40 %	Electricité	Moteur électrique : 55 %		22 %

Tableau 2 : Rendement des filières automobiles en France

Au delà de cette amélioration du rendement global, qui reste assez faible, la disponibilité de l'hydrogène place les systèmes pile à combustible parmi les solutions les plus crédibles à la problématique énergétique actuelle. L'hydrogène est aujourd'hui produit essentiellement à partir des hydrocarbures, mais il peut être également obtenu à partir de l'hydrolyse de l'eau. Ces procédés sont en phase d'optimisation. Lorsqu'ils pourront assurer une production massive, l'hydrogène deviendra une ressource inépuisable.

⁶ Le rendement associé aux moteurs est une valeur moyenne entre le rendement dans les conditions dégradés (cycle routier) et le rendement optimal

Bibliographie

- [1] Manicore, *A quoi ressemble notre consommation énergétique actuellement ?*, sept. 2003, <http://www.manicore.com/documentation/serre/consommation.html>
- [2] Europe's Energy Portal, <http://www.energy.eu/> - depletion
- [3] Direction Générale de l'Energie et des Matières Premières (DGEM/OE/RL/CGM), *Bilan énergétique de la France pour 2007*, édition 2008, <http://www.developpement-durable.gouv.fr/>
- [4] ADEM, *Quels véhicules pour demain?* <http://www2.ademe.fr>
- [5] A. CLENCI, P. PODEVIN, *Moteur à taux de compression variable*, Techniques de l'ingénieur, réf. BM2525, oct. 2008
- [6] IFP, *Les moteurs conventionnels*, <http://www.ifp.fr>
- [7] IFP, *Tout savoir sur les biocarburants*, <http://www.ifp.fr>
- [8] DGEMP, *La biomasse, le bois énergie : les filières biocarburants engagées en France*, <http://www.industrie.gouv.fr>
- [9] ADEM/DIREM, *Bilans énergétiques et gaz à effet de serre des filières de production de biocarburants en France : Note de synthèse*, sept. 2002
- [10] Science Actualités, *Biocarburants : la France à petits pas*, juin 2005, <http://www.cite-sciences.fr>
- [11] AFH₂, Mémento de l'hydrogène, Fiche 3.1.1, *Production d'hydrogène à partir des combustibles fossiles*, oct. 2003
- [12] G. BOURBONNEUX, Chapitre *Production d'hydrogène* dans *Procédés de transformation* par P. LEPRINCE, Technip, 1998
- [13] AFH₂, Mémento de l'hydrogène, Fiche 3.2.2, *Production d'hydrogène par dissociation de l'eau à partir d'un réacteur nucléaire*, mars 2007
- [14] AFH₂, Mémento de l'hydrogène, Fiche 3.2.1, *Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau*, avr. 2004
- [15] AFH₂, Mémento de l'hydrogène, Fiche 5.1.1, *Moteurs thermiques à hydrogène*, mars 2007
- [16] Le blog Auto-Info, LCI.fr, *La BMW Hydrogen 7 : une voiture pour l'histoire*, nov. 2006, <http://blog-auto-infos.lci.fr/article-19698145.html>
- [17] Science & Décision, *Les économies d'énergie*, 2004 <http://www.science-decision.fr/data/ECO.pdf>
- [18] B. DESSUS, *La voiture à hydrogène*, La Recherche, oct. 2002 <http://www.larecherche.fr/data/357/03570681.html>
- [19] F. ROY, J.P. POIROT, S. GARNIT, *FiSyPAC project: The first vehicle integration of GENEPAC fuel cell stack*, EVS24, mai 2009.
- [20] Manicore, *Que peut-on espérer des biocarburants ?*, dec. 2004, http://www.manicore.com/documentation/carb_agri.html

Chapitre I

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Sommaire

1. Les PEMFC.....	11
1.1 Principe de fonctionnement	11
1.2 Caractérisation d'une PEMFC.....	14
2. Problématique scientifique : la gestion de l'eau	15
2.1 L'assèchement de la membrane.....	15
2.2 L'engorgement de la pile.....	17
3. Solutions envisagées pour la gestion de l'eau.....	18
3.1 Modification de la structure de la pile	19
3.2 Humidification des gaz dans les systèmes pile à combustible	21
4. Travaux de thèse	23
Bibliographie.....	25

Parmi les nombreux avantages des piles à combustible, leur bon rendement, leur capacité à couvrir une large gamme de puissance et à générer de l'électricité sans produire (localement) de gaz à effet de serre intéressent particulièrement l'industrie automobile. Depuis 1839, date à laquelle William Grove et Christian Schönbein expérimentaient la première pile à combustible, les efforts de recherche ont mené à six technologies de piles à combustible. En régime nominal, elles fonctionnent à des températures pouvant aller de quelques dizaines de degré Celsius¹ à plus de 1000°C, selon l'électrolyte utilisé. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons ou PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) est la technologie la plus appropriée pour la traction automobile. Elle présente en effet [1]:

- une **large gamme de fonctionnement** (10 mW – 250 kW) incluant celles du domaine automobile et autorisant différentes formes d'hybridation avec d'autres générateurs électriques;
- une **faible température de fonctionnement** (inférieure à 80°C), ce qui permet un démarrage rapide, mais peut rendre délicat l'évacuation de la chaleur pour les systèmes de forte puissance ;
- une **durée de vie raisonnable** (3000 à 4000 heures dans de bonnes conditions d'utilisation) comparée aux piles à électrolyte liquide : l'électrolyte liquide est souvent à l'origine de problèmes de corrosion difficiles à contrôler ;
- une **très bonne compacité** : la PEMFC est actuellement la technologie de pile à combustible la plus compacte (2 kW/litre et 1,4 kW/kg pour la pile seule).

Bien que les piles de type PEM soient déjà au stade de la commercialisation, il reste de nombreux points scientifiques, technologiques et économiques à éclaircir et à optimiser. A titre d'exemple, les spécialistes [1] affirment que le niveau actuel de développement permettrait d'atteindre un coût de production de 1000 €/kWe pour le système complet, en fabrication grande série. Or pour une application automobile il faudrait atteindre 50 €/kWe pour rivaliser avec le moteur thermique. Du point de vue technologique, la compacité d'une PEMFC est contrebalancée par la nécessité d'intégrer en amont de la pile divers périphériques indispensables au conditionnement des gaz. Parmi ces périphériques, les systèmes d'humidifications des gaz jouent un rôle primordial pour résoudre la problématique de gestion de l'eau dans le cœur de pile. L'engorgement de la pile, tout comme l'assèchement de son électrolyte, engendrent en effet des pertes de rendement et des risques quant à sa durée de vie. Cette thèse s'inscrit dans ce souci de maîtriser la quantité d'eau contenue dans la pile. Mais revenons dans un premiers temps sur le fonctionnement d'une cellule de PEMFC.

1. Les PEMFC

1.1 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de ces piles est relativement simple : il est basé sur le procédé inverse de l'hydrolyse de l'eau. La pile est alimentée en continu en hydrogène et en air et produit de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. Elle est constituée d'un empilement de cellules, elles-mêmes composées :

- d'un dispositif de distribution des gaz par le biais de plaques bipolaires et de diffuseurs poreux ;
- de deux électrodes, l'anode et la cathode ;
- d'une membrane électrolytique séparant ces deux électrodes.

¹ Certaines piles peuvent fonctionner à des températures négatives. A titre d'exemple, les PEMFC peuvent démarrer à – 20°C.

A l'anode, l'hydrogène est décomposé en protons et en électrons. Les protons sont transférés vers la cathode à travers la membrane, tandis que les électrons sont récoltés par les diffuseurs et acheminés par un circuit électrique extérieur vers la cathode. Côté cathodique, les protons et les électrons se combinent avec l'oxygène de l'air pour produire de l'eau.

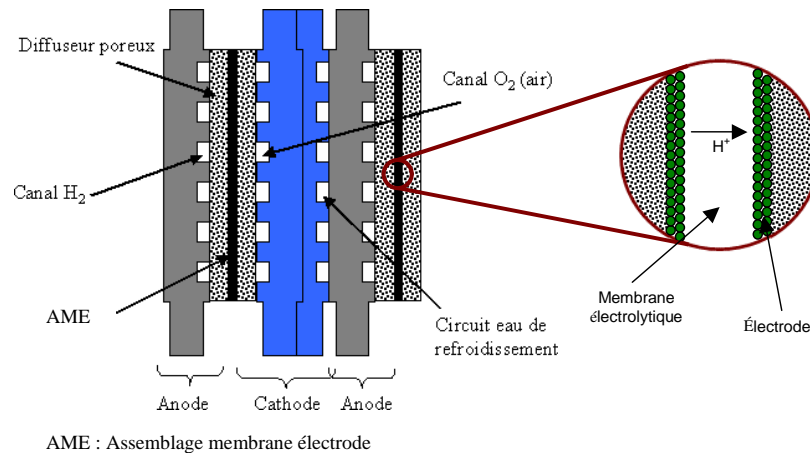


Figure I.1 : Schéma de principe d'une PEMFC

Dispositif de distribution des gaz :

Les plaques bipolaires et les diffuseurs poreux assurent une répartition uniforme des gaz sur les sites catalytiques, ainsi que la collecte des électrons et l'évacuation de l'eau produite par la pile. Les plaques bipolaires constituent également une barrière étanche séparant les deux électrodes. Pour garantir un bon fonctionnement de la pile, elles doivent présenter de nombreuses propriétés : chimiquement inerte dans ce milieu très acide, bonnes conductrices électroniques, bonnes conductrices thermiques pour assurer le refroidissement correct de la cellule, peu fragiles (elles supportent des contraintes mécaniques de compression). Les plaques bipolaires sont généralement en graphite haute densité pour les applications stationnaires. Mais, du fait du coût élevé engendré par l'usinage des canaux à leur surface, de nouvelles plaques en composites organiques font leur apparition. Pour les applications véhicules, on utilise généralement des plaques métalliques fines embouties, ce qui induit un gain en termes de masse et de coût. Afin d'éviter les problèmes de corrosion, ces plaques sont faites en acier inoxydable (316L par exemple) et/ou recouverte d'une fine couche protectrice.

Les diffuseurs poreux, couches de diffusion de quelques centaines de μm également appelées GDL (*Gaz Diffusion Layer*), sont généralement fabriqués à partir de feutres de carbone ou de mousses métalliques de sorte à présenter une bonne conductivité. Ils sont également traités au Téflon afin de faciliter l'évacuation de l'eau produite dans la pile.

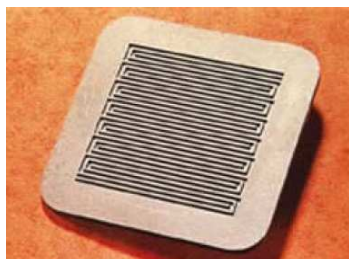


Figure I.2 : Plaque bipolaire (CEA) [2]

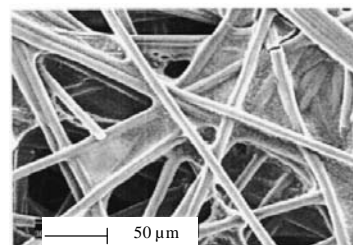


Figure I.3 : Diffuseur poreux

Membrane électrolyte :

La membrane électrolyte est l'une des raisons de la percée des piles à combustible de type PEM. De part sa finesse, elle garantit la compacité de la cellule, un temps de réponse rapide lors

d'un appel de puissance et une faible résistance au transfert de charge. Son rôle est multiple au sein du cœur de pile. Outre l'étanchéité qu'elle assure entre les compartiments anodique et cathodique (elle est quasi-imperméable à l'oxygène et à l'hydrogène), elle doit présenter :

- une conductivité protonique la plus élevée possible ;
- une résistance électronique la plus élevée possible (elle doit être un isolant électronique) ;
- une bonne tenue chimique et thermique dans les milieux acides ;
- des propriétés mécaniques alliant résistance et souplesse, ce qui permet de réduire son épaisseur (de l'ordre de 50 à 200 μm).

Les membranes actuelles sont généralement en Nafion. Ce polymère commercialisé par *Dupont de Nemours* est formé d'un squelette hydrophobe de type PTFE et de chaînes pendantes constituées de monomère perfluorovinyl éther terminées par un groupement acide $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ hydrophile. En présence d'eau, la dissociation de ce groupement acide permet la mobilité des protons. Pour avoir une bonne conductivité protonique, la membrane doit donc être correctement hydratée. Plusieurs interprétations ont été proposées pour décrire le transport des protons dans une membrane Nafion. Parmi ces modèles géométriques, celui de Hsu et Gierke ([3], [4]) est classiquement retenu. Ils proposent une organisation du système en un réseau de clusters dans lesquels se trouve la majorité des sites échangeurs d'ions. Suivant l'état d'hydratation du matériau, ces clusters sont interconnectés par des nano-canaux (Gebel *et al.* [5]) : la membrane sèche est constituée de clusters ioniques isolés, et au fur et à mesure de son hydratation, les clusters gonflés par l'eau vont s'interconnecter, rendant ainsi les protons mobiles.

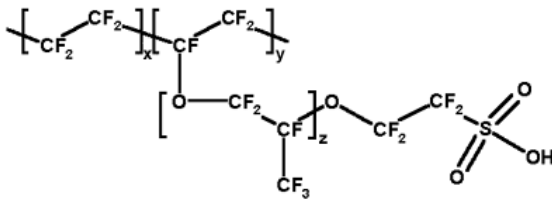


Figure I.4 : Structure chimique du Nafion

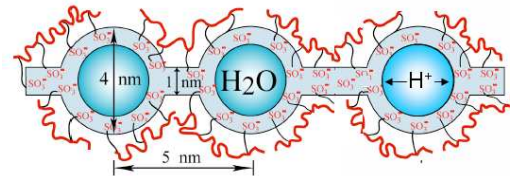


Figure I.5 : Modèle de Hsu et Gierke d'un réseau interconnecté de cluster

Electrodes

Les électrodes, ou couches actives, sont le siège des deux demi-réactions électrochimiques, à savoir :

- l'oxydation de l'hydrogène à l'anode : $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- la réduction de l'oxygène à la cathode : $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

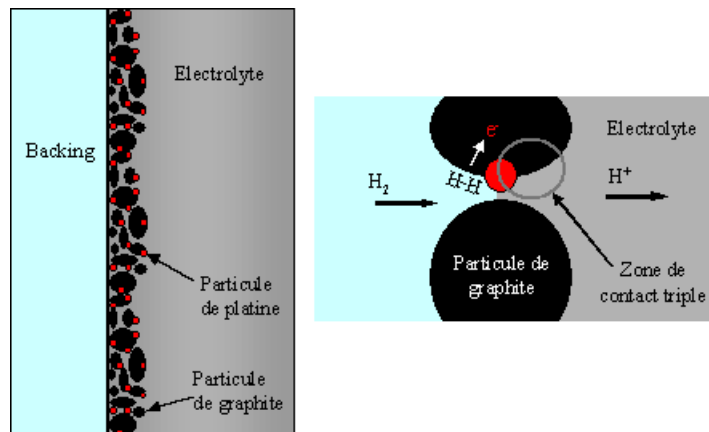


Figure I.6 : Zone de triple contact à l'anode

Ces réactions ne sont possibles qu'en présence d'un catalyseur, généralement du platine, du fait des températures de fonctionnement faibles. Les électrodes doivent assurer le transfert des protons depuis les sites catalytiques vers l'électrolyte, ainsi que le transfert des électrons vers les plaques bipolaires. Elles doivent donc être bonnes conductrices ioniques et protoniques. De plus, elles présentent une structure poreuse (capable d'assurer la diffusion de l'hydrogène ou de l'oxygène), hydrophobe (pour assurer l'évacuation de l'eau formée) et thermiquement conductrice (pour assurer l'évacuation de la chaleur de réaction). Pour assurer l'ensemble de ces fonctions, les électrodes sont constituées d'un mélange intime de carbone (conducteur électronique), d'électrolyte (conducteur protonique) et de platine (catalyseur), formant des zones dites de triple contact au niveau desquelles ont lieu les réactions électrochimiques.

1.2 Caractérisation d'une PEMFC

Dans un cas idéal, correspondant à l'équilibre thermodynamique, la pile à combustible présente une tension maximale, appelée tension réversible E_{Gibbs} , déterminée à partir de l'énergie totale (énergie de Gibbs) disponible aux bornes de la pile en fonctionnement réversible (sans production de courant).

$$E_{Gibbs} = \frac{-\Delta G}{nF} \quad \text{où} \quad F \text{ est la constante de Faraday (96485 C)}$$

n est le nombre de moles d'électrons de la réaction (2 pour la réduction de l'hydrogène)

Dans les conditions standards (à 298 K et pour des pressions en oxygène et en hydrogène de 1 bar), la tension à vide, notée E_0 , est égale à 1,23 V.

En fonctionnement, lorsque la pile produit du courant, la tension aux bornes de la pile diffère de la tension réversible : des chutes de tension apparaissent aux électrodes, dans l'électrolyte et aux interfaces entre les éléments constituant le cœur de pile. Ces chutes de tension, visibles sur la courbe de polarisation de la pile (Figure I.7), sont imputées à :

- la cinétique des demi-réactions électrochimiques, en particulier côté cathode : les pertes d'activations, η_{act} , correspondent à la part de la tension sacrifiée pour surmonter la barrière d'activation des deux réactions électrochimiques,
- la résistance protonique de la membrane électrolytique : ces pertes, notées η_{ohm} , sont essentiellement ohmiques,
- la cinétique de transferts de matière : ces pertes, notées η_{conc} et observées pour des forts courants (i.e. des vitesses de réaction importantes), traduisent un appauvrissement en espèces réactives au voisinage des électrodes ; le transport de matière vers les sites catalytiques devient d'autant plus limitant que de l'eau liquide est présente dans la zone active.

En fonctionnement, la tension aux bornes de la pile est donc donnée par :

$$V = E_{Gibbs} - \eta_{conc} - \eta_{act} - \eta_{ohm}$$

Le rendement réel de la pile obéit aux mêmes contraintes. Le rendement théorique maximal, ou rendement thermodynamique, est donné par :

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} \approx 98\%$$

Ce rendement est ensuite corrigé par la prise en compte :

- du rendement électrique ε_E , rapport de la tension réelle de la pile et de la tension théorique maximale (E_{Gibbs}) : en pratique, il varie entre 50% à 65% ;

- du rendement Faradique ϵ_F : il résulte d'une mauvaise isolation électronique de la membrane ; sa valeur est supposée proche de 1 ;
- du rendement matière ϵ_M : il rend compte d'une mauvaise perméabilité de la membrane à l'hydrogène et / ou à l'oxygène et du taux d'utilisation de l'hydrogène par la cellule, en considérant notamment les pertes d'hydrogène engendrées par les purges périodiques du compartiment anodique (ces dernières permettant d'éviter l'engorgement de l'anode, cf. paragraphe 2).

Le rendement réel de la pile à combustible est donc donné par : $\epsilon_{réel} = \epsilon_{max} \epsilon_E \epsilon_F \epsilon_M$. Il est généralement de l'ordre de 45 à 60% [6].

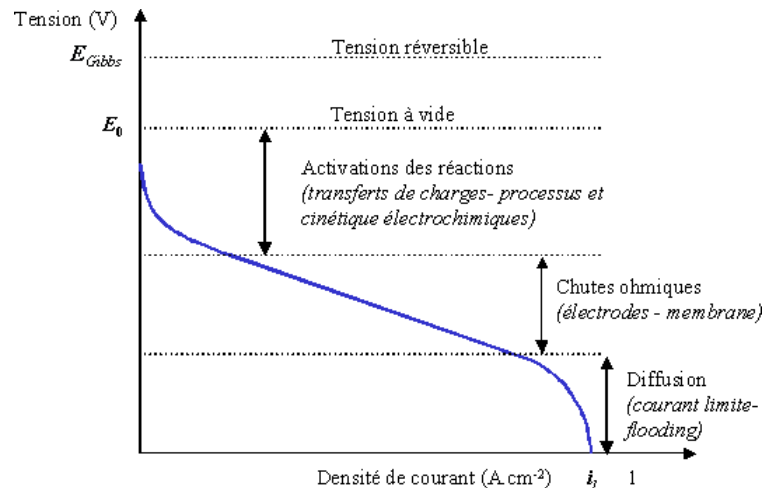


Figure I.7 : Courbe de polarisation d'une pile à combustible

2. Problématique scientifique : la gestion de l'eau

Malgré leurs avantages indéniables par rapport aux autres types de pile à combustible, les PEMFC posent de nombreux défis scientifiques et technologiques. Leurs électrolytes solides qui constituent un de leurs atouts principaux, sont paradoxalement sujets à amélioration. Ces membranes, le plus souvent en Nafion, ont un coût élevé et ne peuvent supporter des températures supérieures à 100°C, ce qui limite les possibilités de diminution de la teneur en platine (le catalyseur) au niveau des électrodes. D'autre part, les performances des membranes en Nafion ou à base de Nafion en terme de conduction protonique sont conditionnées par leur teneur en eau. Une gestion rigoureuse de la quantité d'eau présente dans le cœur de pile est donc essentielle pour améliorer le comportement électrique du système.

2.1 L'assèchement de la membrane

Le risque d'assèchement de l'électrolyte est particulièrement important en entrée de cellule, là où la quantité d'eau produite par la réduction de l'oxygène n'est pas suffisamment importante pour en assurer l'hydratation.

Causes de l'assèchement :

L'assèchement de l'électrolyte est principalement dû à des conditions opératoires inadaptées :

- **L'arrivée de gaz secs en tête de pile** engendre un assèchement très rapide de l'électrolyte. Au contact de la membrane, les gaz secs vont absorber l'eau qu'elle contient. Ce phénomène est particulièrement marqué pour une membrane perfluorée de type Nafion dont le squelette hydrophobe en tétrafluoroéthylène favorise la désorption de l'eau.

- D'un point de vue plus global (au delà de la zone d'entrée des gaz), une **température de fonctionnement trop élevée** accélère l'évaporation de l'eau aux interfaces de la membrane et provoque son assèchement, ce qui engendre des risques de fissuration. Une membrane fissurée n'assure plus l'étanchéité entre les deux électrodes. La combustion de l'hydrogène mis en contact avec de l'oxygène, augmente la température locale, accentuant le phénomène.

Conséquences de l'assèchement :

Outre le risque de fissuration de la membrane, son assèchement provoque une diminution de sa conductivité protonique. La description du transport protonique par un modèle de cluster, évoquée en paragraphe 1.1, illustre l'importance de l'hydratation : la connexion de l'ensemble des clusters n'étant possible que lorsque le contenu en eau de la membrane est suffisant. La conductivité ionique de l'électrolyte est donc une fonction croissante de celui-ci (cf. Figure I.8), qu'on exprime souvent sous la forme :

$$\sigma(T, \lambda) = f(T) \times (\gamma_1 \lambda + \gamma_2)$$

où $f(T)$ est une fonction de la température,
 γ_1 et γ_2 sont des constantes (cf. Tableau 2),
 λ est la teneur en eau de la membrane représentant le nombre de molécules d'eau par site actif (SO_3^-).

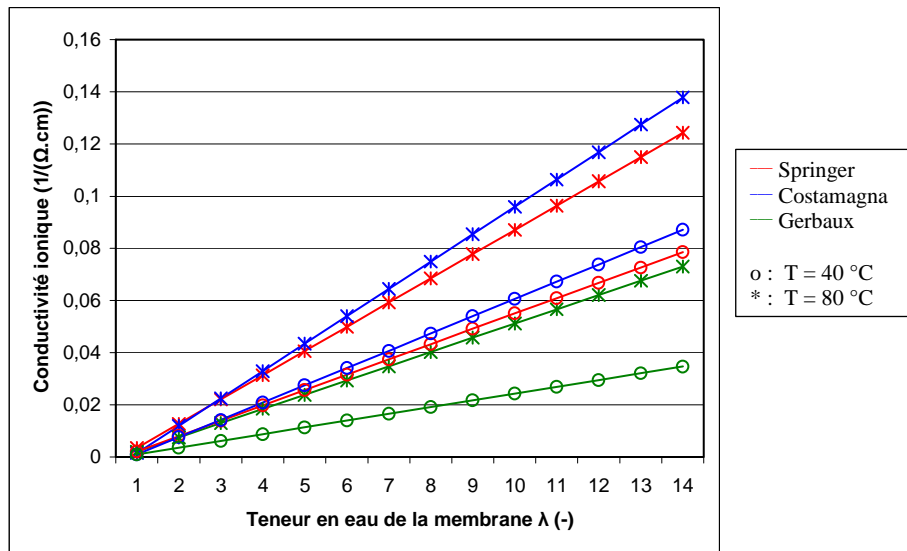


Figure I.8 : Conductivité ionique de la membrane (Ω.cm)⁻¹ en fonction de sa teneur en eau et de la température de fonctionnement

Springer *et al.* [7] et Hinatsu *et al.* [8] ont déterminé expérimentalement des corrélations donnant la teneur en eau en fonction de l'humidité relative (HR) des gaz à son contact.

$$\lambda_{30^\circ\text{C}} = 0,043 + 17,81HR - 39,85HR^2 + 36,0HR^3$$

$$\lambda_{80^\circ\text{C}} = 0,3 + 10,8HR - 16HR^2 + 14,1HR^3$$

avec $HR = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}}$.

L'expression de $f(T)$ et les valeurs des coefficients γ_i varient selon les auteurs :

- Springer [7] et Costamagna [9] : $f(T) = \exp\left[\gamma_3\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]$
- Gerbaux [10] : $f(T) = \sqrt{\gamma_3\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)}$

	$\gamma_1 (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\gamma_2 (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\gamma_3 (\text{K})$
Springer [7]	0,005139	-0,00326	1268
Costamagna [9]	0,0058	-0,005	1268,303
Gerbaux [10]	0,005139	-0,00326	2416

Tableau 1 : Constantes utilisées dans les expressions de la conductivité ionique de l'électrolyte

L'augmentation de la résistance de l'électrolyte au niveau des zones actives (électrodes) peut également affecter les cinétiques de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène. Ceci se caractérise par une augmentation des surtensions d'activation anodique et cathodique. Par des analyses de spectroscopie d'impédance² Springer *et al.* [11] ont montré les effets négatifs d'une mauvaise hydratation des gaz sur la cinétique de réduction de l'oxygène et sur la conductivité protonique de la couche catalytique.

2.2 L'engorgement de la pile

Paradoxalement, une quantité d'eau trop importante peut également nuire aux performances de la pile. L'accumulation de liquide peut se produire soit au niveau de l'électrode dans la GDL (Figure I.9), soit dans les canaux de distribution des gaz (Figure I.10).

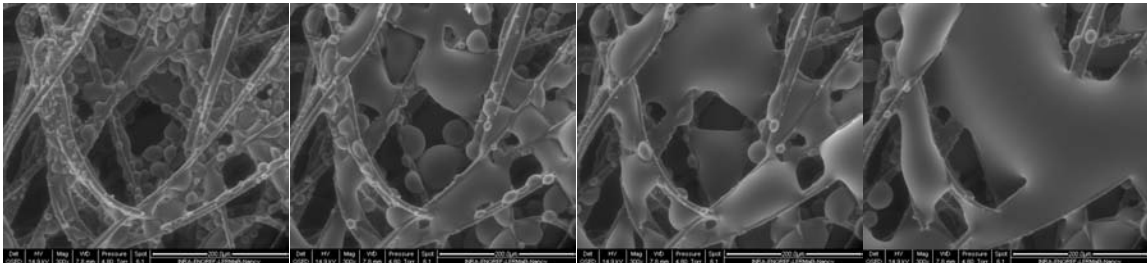


Figure I.9 : Accumulation d'eau liquide dans la GDL [12]

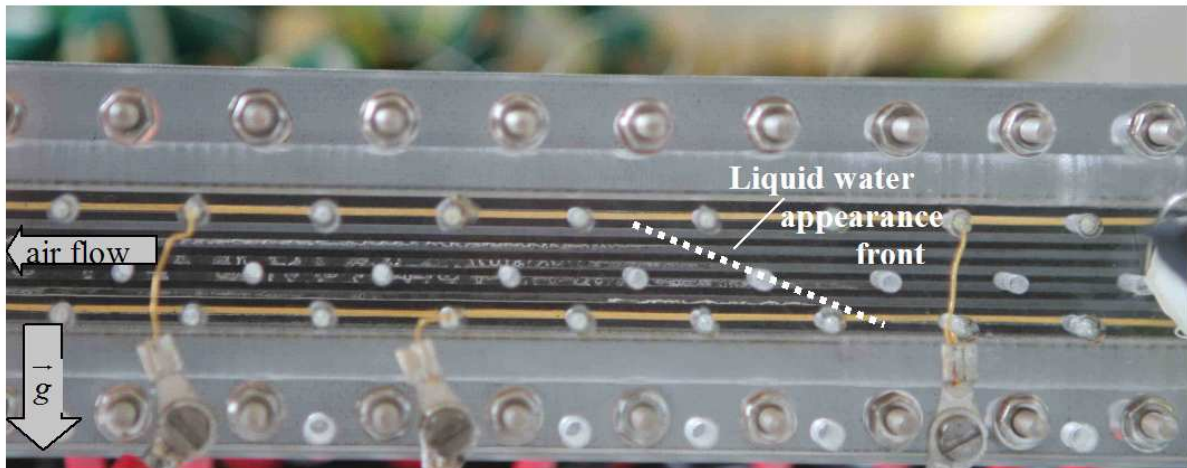


Figure I.10 : Accumulation d'eau liquide dans les canaux des plaques bipolaires [13]

Causes de l'engorgement :

L'engorgement de la pile peut être dû à de mauvaises conditions opératoires :

- Une **température de fonctionnement trop faible** favorise la condensation de l'eau. Mal évacuée, l'eau liquide peut engorger les sites catalytiques et les zones de diffusion des gaz.

² La spectroscopie d'impédance est une technique permettant de découpler les pertes de potentiel dues aux problèmes de transport dans la zone de diffusion de celles dues aux problèmes de cinétique dans la zone catalytique et des limitations de conductivité dans la membrane

- **L'arrivée de gaz trop humides en tête de pile** accélère son engorgement. Dès que les gaz sont saturés, leur capacité d'absorption de la vapeur d'eau devient nulle. L'eau produite par la pile ne pouvant s'évaporer dans le flux de gaz, reste sous forme liquide et encombre les zones catalytiques de la pile. Il est donc nécessaire de déterminer la teneur en eau maximale des gaz en entrée pour retarder leur saturation.

Ces phénomènes sont amplifiés par un mauvais choix des matériaux constituant le cœur de pile, induisant un problème d'évacuation de l'eau produite par la cathode :

- Si la **membrane est trop épaisse**, le flux électro-osmotique (transport d'eau de l'anode vers la cathode dû au transport des ions) l'emporte sur le flux diffusif (transport de l'eau produite à la cathode vers l'anode dû à la différence de pression partielle en eau de part et d'autre de l'électrolyte). Ce déséquilibre entre les flux d'eau membranaires induit un assèchement du côté anodique et un engorgement du côté cathodique. Pour éviter ce problème, il est possible, soit de diminuer l'épaisseur de la membrane ou de changer sa nature pour augmenter son coefficient de diffusion, soit d'augmenter le gradient de pression entre l'anode et la cathode (en prenant garde à ne pas imposer de trop grandes contraintes mécaniques à l'électrolyte).
- Un **choix peu judicieux de diffuseurs** présentant un taux d'agents hydrophobes insuffisant, engendre une accumulation d'eau liquide au niveau des électrodes. Ces agents hydrophobes ont pour rôle d'augmenter la pression capillaire dans le diffuseur. L'eau est ainsi transportée vers les canaux de distribution sous l'effet d'un gradient de pression. Ensuite, l'eau peut être évacuée de la cellule par l'excès de gaz, plus ou moins rapidement suivant leur stœchiométrie.

Conséquences de l'engorgement:

L'accumulation d'eau liquide dans les canaux et au niveau des électrodes engendre une mauvaise diffusion des gaz réactifs vers les sites catalytiques. La cinétique globale des réactions électrochimiques est alors fortement ralentie. De plus, l'encombrement de l'accès aux électrodes crée des zones mortes ne produisant pas d'électricité. Ces hétérogénéités locales de fonctionnement sont très probablement nuisibles à la durée de vie de la pile.

L'accumulation d'eau liquide dans les canaux peut engendrer un écoulement diphasique de type *bouchon*, induisant des pertes de charge importantes et indirectement, un gradient de pression de part et d'autre de l'électrolyte susceptible d'entraîner ou d'accélérer sa détérioration.

Il est à noter que dans de mauvaises conditions opératoires, les états d'assèchement et d'engorgement peuvent se succéder. Les passages successifs de la membrane d'un état sec à un état hydraté induisent des contraintes mécaniques³ pouvant entraîner la fissuration. De la même manière, un assèchement local de l'électrolyte (par exemple en tête de pile) suivi d'une accumulation d'eau liquide (par exemple en sortie de cellule) se traduit par une hétérogénéité de l'état de gonflement de la membrane, engendrant des problèmes d'étanchéité de la cellule.

3. Solutions envisagées pour la gestion de l'eau

Les solutions proposées pour améliorer la gestion de l'eau dans le cœur de pile sont de deux ordres :

- Un choix pertinent des **conditions opératoires** en terme :
 - *d'humidité d'entrée* : l'intégration, en amont de la pile, d'un système d'humidification des gaz permet de contrôler l'humidité des gaz en tête de pile ;

³ La membrane gonfle lorsqu'elle est hydratée

- de *température de fonctionnement* : elle est généralement comprise entre 60°C et 70°C.
- Une **modification de la structure** interne de la pile :
 - des exemples de *modifications importantes* du cœur de pile impliquant l'insertion de nouveaux éléments et/ou impactant la géométrie de la pile sont présentés dans la suite ;
 - des *modifications plus légères* du cœur de pile peuvent être envisagées lorsque qu'elles sont combinées avec des conditions opératoires adéquates. C'est le cas du système PACITO (conçu par AXANE) dont le domaine de fonctionnement permet une alimentation de la pile en gaz sec.

3.1 Modification de la structure de la pile

La modification de la structure du cœur de pile permet d'agir localement sur la quantité d'eau. Cette approche apparaît comme la plus performante pour garantir sa répartition uniforme dans l'électrolyte. Elle complexifie toutefois les procédés de fabrication, induisant des coûts de production élevés. Son application dans l'industrie automobile n'est donc pas envisageable actuellement et les exemples qui suivent sont présentés à titre d'information.

Insertion d'une mèche poreuse dans l'électrolyte

Watanabe *et al.* [14] proposent d'insérer des mèches poreuses à intervalles réguliers (1 mm) entre deux membranes en Nafion d'épaisseur 50 μm (côté anode) et 175 μm (côté cathode). Ces mèches poreuses assurent une répartition uniforme de l'eau dans l'électrolyte, prévenant ainsi tout risque d'assèchement local. Cette technique permet également de résoudre certains problèmes au démarrage : la membrane peut être humidifiée uniformément avant l'arrivée des gaz réactifs.

Ce dispositif présente toutefois un double inconvénient. Tout d'abord, il augmente l'épaisseur de l'électrolyte et de ce fait les pertes ohmiques responsables en partie de la chute de tension aux bornes de la pile (cf. paragraphe 2.2). De plus, un tel dispositif peut présenter un problème d'étanchéité du fait de la surface non plane de l'électrolyte.

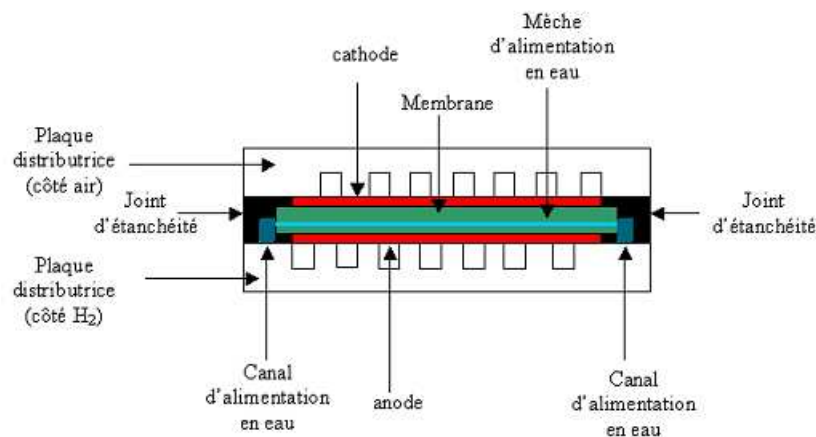


Figure I.11 : Insertion d'une mèche poreuse dans la membrane (d'après Watanabe *et al.* [14])

Insertion d'un joint poreux dans les plaques bipolaires

Gu *et al.* [15] proposent d'insérer dans les canaux de distribution des gaz de la plaque bipolaire un élément poreux permettant une répartition uniforme de l'eau grâce à la remontée capillaire le long des canaux. Suivant la nature de l'écoulement diphasique (goutte, film, ...) et de la

zone d'accumulation de l'eau liquide (électrodes ou canaux), le poreux de drainage peut être situé soit sur les dents, soit au fond des canaux.

Ce dispositif, présenté comme un complément à des systèmes de gestion d'eau situés en amont de la pile, s'avère surtout utile lorsque la vitesse des gaz dans les canaux de distribution est insuffisante pour entraîner l'eau liquide produite à la cathode, notamment lors du démarrage et des régimes transitoires.

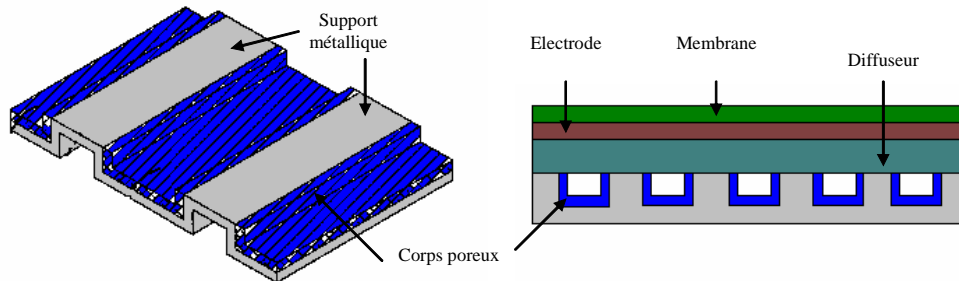


Figure I.12 : Insertion d'un joint poreux dans les canaux de distribution (Gu *et al.* [15])

Modification de la géométrie des plaques bipolaires

Vanderborgh *et al.* [16] envisagent un système permettant en continu l'humidification de l'hydrogène et l'évacuation de l'eau produite à la cathode. Cette technique permet ainsi de traiter simultanément les problèmes d'assèchement et d'engorgement. Le cœur de pile présente trois régions munies chacune d'une membrane en Nafion : une zone d'humidification de l'hydrogène, une zone réactionnelle et une zone de déshumidification de l'air. Les gaz réactifs passent à de nombreuses reprises dans la zone de gestion d'eau, uniformisant ainsi l'humidité et la température dans la partie active de chaque cellule.

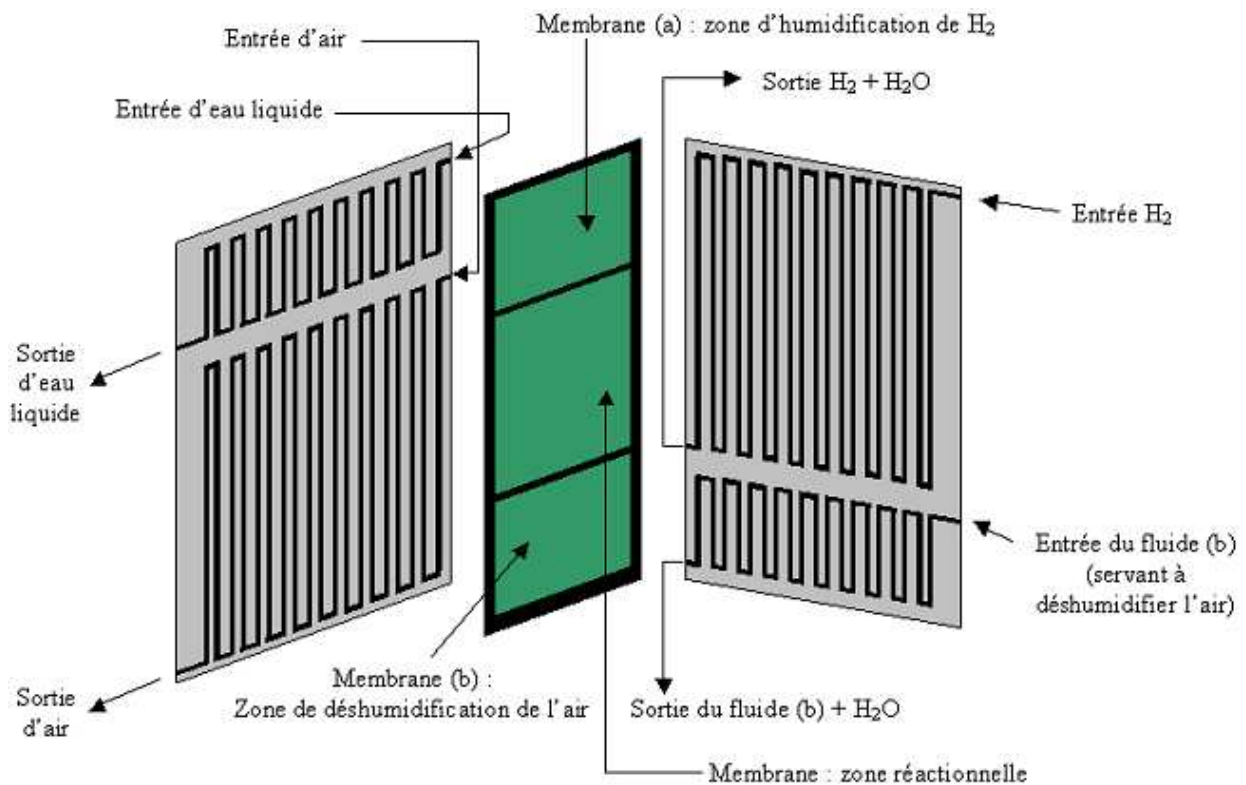


Figure I.13 : Humidificateur Membranaire Semi-Interne (d'après Vanderborgh *et al.* [16])

3.2 Humidification des gaz dans les systèmes pile à combustible

L'utilisation d'un système d'humidification en amont de la pile est la solution à la problématique de la gestion de l'eau la plus communément adoptée aujourd'hui. Les humidificateurs sont des technologies déjà éprouvées : on les retrouve dans tous les domaines d'application du traitement de l'air (dépollution, conditionnement de locaux, ventilation, chauffage, climatisation,...). Le choix et le dimensionnement de l'humidificateur dépendent des objectifs de teneur en eau et de température à l'entrée de la pile, ainsi que de la nature du gaz à humidifier (hydrogène ou air). Pour PSA, ces objectifs correspondent à une humidité relative en entrée variant entre 40 et 70% à une température proche de celle de fonctionnement de la pile. Quelle que soit la technologie sélectionnée, elle doit permettre un recyclage de l'eau produite par la pile afin d'éviter tout stock d'eau augmentant l'encombrement du système. Ce dernier critère revêt une importance non négligeable dans les applications automobiles.

Les technologies d'humidification les plus couramment utilisées dans un système pile à combustible sont les dispositifs d'injection d'eau, les roues enthalpiques et les humidificateurs membranaires.

Injection d'eau :

Les injecteurs mettent directement en contact l'eau (sous forme liquide ou vapeur) et le gaz à humidifier. Bien dimensionnés, ces systèmes actifs permettent une humidification précise des gaz. Ils induisent toutefois l'utilisation d'un séparateur de phase pour récolter l'eau liquide issue de la pile, d'une pompe pour l'injection et d'une source de chaleur pour évaporer l'eau liquide injectée. Ils engendrent donc une consommation d'énergie non négligeable ce qui réduit le rendement global du système.

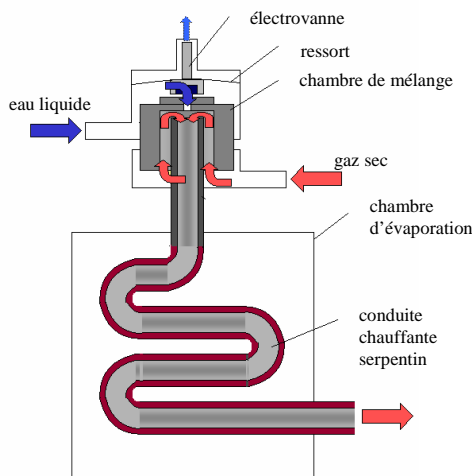


Figure I.14 : Schéma descriptif de l'injecteur commercialisé par Bronkhorst

À l'origine, ce dispositif a été inventé pour pallier les principaux inconvénients des bulleurs, à savoir un mélange de sortie qui n'est ni stable, ni continu. Hendrik [17] propose un humidificateur composé de deux éléments: une chambre de mélange reliée à une chambre d'évaporation par un canal muni à son extrémité d'un atomiseur. Dans la chambre de mélange, l'entrée d'eau est contrôlée par une valve. L'air et l'eau sont mélangés préférentiellement au-dessus et dans le canal reliant les deux chambres, de sorte qu'un mélange homogène « *air + goutte d'eau* » entre dans la chambre d'évaporation. Cette dernière est généralement munie d'une source de chaleur permettant d'accélérer l'évaporation.

Roue enthalpique :

Tout comme les injecteurs, les roues enthalpiques sont des systèmes actifs, engendrant donc une consommation d'énergie supplémentaire. Elles permettent toutefois d'éviter l'utilisation d'une source de chaleur : l'eau étant désorbée sous forme vapeur dans les gaz réactifs. Dunham [18] propose un dispositif spécialement conçu pour alimenter une pile à combustible embarquée. Ce système présenté par la Figure I.15 est constitué de deux éléments :

- une unité motrice (élément 200) composée elle-même d'un moteur (210) et d'une plaque de montage (220),

- une chambre d'humidification (500) dans laquelle se trouve la roue (540), le rotor (530), un sous-élément (800) permettant la gestion de la pression dans le dispositif grâce à des ressorts (820) qui exercent une force constante sur le rotor et un élément de liaison télescopique (900) permettant d'assurer la circulation des fluides à travers le système.

Les entrées et les sorties des fluides sont assurées par les tubes 950 / 300 et 940 / 400.

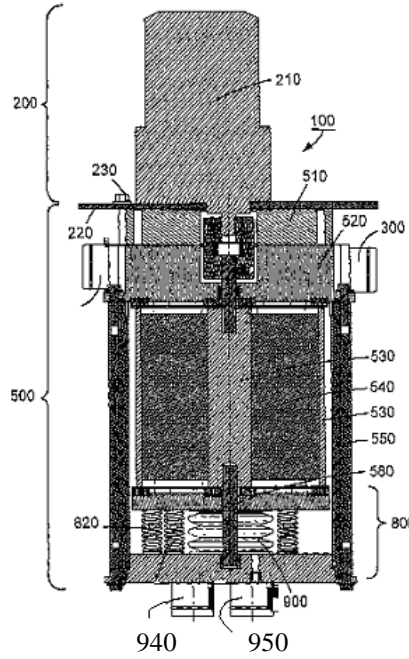


Figure I.15 : Dispositif d'humidification via une roue enthalpique (d'après Dunham [18])

D'après Dunham, ce dispositif présente un intérêt significatif du fait de la présence du sous-ensemble 800 qui permet d'exercer une force constante sur le rotor. Ceci implique de faibles variations du couple exercé sur le rotor pour le faire tourner, malgré les variations importantes de température dans la chambre d'humidification au cours du fonctionnement. De plus, la roue enthalpique est conçue de manière à nécessiter un faible couple, ce qui réduit la quantité d'énergie prélevée à la pile.

Les roues enthalpiques présentent toutefois deux inconvénients majeurs. Tout d'abord, elles induisent des pertes de charge conséquentes, imposant un surdimensionnement du compresseur. De plus, la présence d'eau liquide dans la roue peut saturer les pores, empêchant alors le gaz de la traverser. Or les fluides sortant de la pile, utilisés comme les vecteurs d'eau du système d'humidification, véhiculent généralement de l'eau liquide. Il est donc nécessaire d'insérer un séparateur de phase entre la sortie pile et la roue enthalpique, ce qui engendre un encombrement supplémentaire. Notons également que, du fait de leur manque de fiabilité et de leur fort encombrement, les roues enthalpiques sont de plus en plus rarement utilisées dans les systèmes piles à combustible.

Humidificateur membranaire :

Les humidificateurs membranaires sont les candidats les plus prometteurs pour recycler l'eau produite par la pile. Tout comme les roues enthalpiques, l'eau est transférée d'un fluide à l'autre grâce à des procédés de sorption / désorption. La différence majeure entre les deux dispositifs est que l'élément assurant ce transfert n'est plus une matrice mobile, mais une membrane fixe séparant les deux fluides. De cette manière, les humidificateurs membranaires présentent les avantages des

roues enthalpiques (les principes de sorption / désorption préviennent l'utilisation de séparateurs de phase ou l'ajout d'une source de chaleur), tout en étant des systèmes entièrement passifs qui ne nécessitent aucun apport d'énergie pour fonctionner.

Les humidificateurs membranaires se déclinent en deux catégories : les humidificateurs plans et les humidificateurs tubulaires. Ballard Power System Inc. [19], fut la première société à proposer une humidification des gaz en tête de cellule, réalisée grâce au passage d'eau à travers des membranes hydrophiles planes. L'intérêt d'une structure plane est de conserver la même géométrie que celle utilisée pour les piles à combustible et de permettre de faire des empilements compacts.

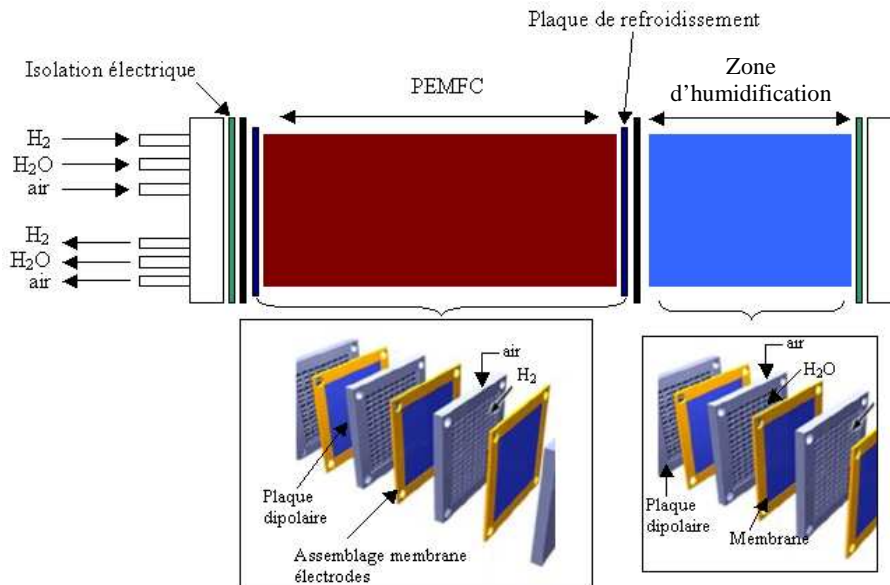


Figure I.16 : Humidificateur membranaire plan (d'après Voss *et al.* [19])

Les humidificateurs membranaires tubulaires (Figure I.17) présentent une compacité moins intéressante que ceux à géométrie plane. Toutefois, cette technologie est la plus couramment rencontrée sur le marché.

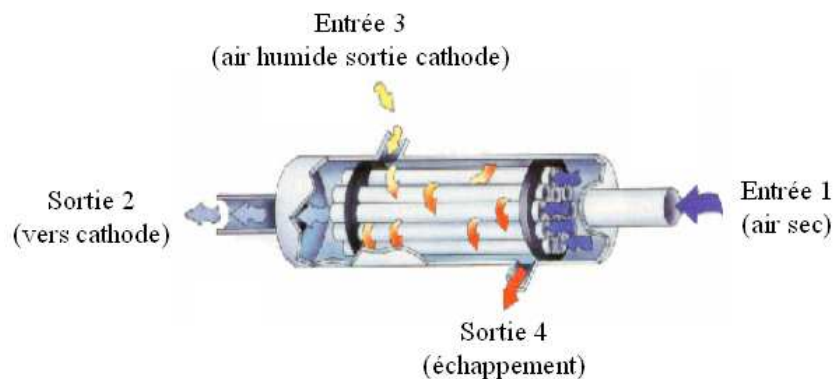


Figure I.17 : Humidificateur membranaire tubulaire commercialisé par PermaPure

4. Travaux de thèse

La solution la moins coûteuse et la plus simple pour répondre à la problématique de la gestion de l'eau dans le cœur de pile est le contrôle de l'humidité des gaz réactifs en amont de la pile grâce à un dispositif d'humidification. Dans de bonnes conditions opératoires, l'humidificateur devrait prévenir les risques d'engorgement de la pile ou d'assèchement de l'électrolyte. Le choix de la

technologie d'humidification dépend de critères tels que la compacité, la facilité d'intégration dans le système (sans ajout d'organes intermédiaires comme un séparateur de phase, une pompe ou d'une réserve d'eau liquide), une consommation minimale d'énergie et bien sûr des performances d'humidification compatibles avec l'application pile à combustible. Les humidificateurs membranaires apparaissent comme la technologie la plus adéquate pour un système embarqué. L'étude de leur comportement suivant les conditions opératoires de l'ensemble du système pile et la caractérisation de leurs performances sont l'objet de cette thèse.

Le dimensionnement d'un humidificateur n'est possible qu'à partir de la compréhension des phénomènes physiques dont il est le siège, à savoir les échanges couplés de matière et de chaleur, et de la connaissance des interactions avec les autres organes du système pile susceptibles d'impacter sur ses performances. Cela passe par des études expérimentales de prototypes d'humidificateurs seuls ou de systèmes complets, mais également par une phase de modélisation et de simulation numérique, englobant aussi bien une analyse fine des transferts dans l'humidificateur que des modèles entrées/sorties. Cette thèse s'inscrit dans ces deux logiques. Elle s'articule en quatre parties allant de l'étude locale des transferts de matière et de chaleur au sein d'un humidificateur membranaire à l'analyse de ces performances lorsqu'il est intégré dans la ligne d'air complète du système pile à combustible.

Dans une **première partie** qui porte sur les mécanismes de transferts couplés, on s'intéresse particulièrement au coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane. Le modèle numérique est validé à partir d'investigations expérimentales réalisées sur un humidificateur membranaire de géométrie simple (humidificateur plan composé de cinq canaux parallèles).

Une étude *entrée / sortie* des dispositifs d'humidification est présentée dans une **deuxième partie**. Cette approche, basée uniquement sur les principes de la thermodynamique, permet d'appréhender la notion de transferts couplés de matière et de chaleur indépendamment de la technologie d'humidification. L'analyse des interactions entre les transferts de chaleur et de matière quand ils se produisent simultanément, et de l'impact de l'un sur l'état d'équilibre de l'autre a abouti à la notion d'humidificateur idéal et à la définition de paramètres caractérisant les performances des humidificateurs quelle que soit la technologie. Associés aux résultats du modèle fin des humidificateurs membranaires, ces paramètres peuvent également être exprimés en fonction des caractéristiques géométriques de l'humidificateur. Ils s'avèrent être alors des outils pour le dimensionnement.

Plusieurs humidificateurs membranaires sont ensuite placés en amont de piles à combustible PEM de différentes puissances. L'objectif de cette **troisième partie** est d'identifier les interactions entre la pile et l'humidificateur dont la source d'humidité est l'air sortant de la cathode. Les résultats de ces campagnes expérimentales associées à ceux des modèles développés précédemment permettent de déterminer les conditions de fonctionnement optimales du système *pile / humidificateur*, et de valider le choix de l'architecture de la ligne d'air la mieux adaptée.

Dans la **quatrième partie**, de nouvelles études expérimentales sont réalisées sur le système complet pile à combustible avant son intégration dans le véhicule. Ces campagnes de mesures effectuées dans de nombreuses conditions opératoires ont permis d'évaluer l'impact des différents organes de la ligne d'air sur les performances de l'humidificateur, ainsi que le comportement en régime transitoire de l'humidificateur.

Bibliographie

- [1] AFH₂, Mémento de l'hydrogène, Fiche 5.2.1, *Les piles à combustibles*, avril 2008
- [2] Clefs CEA n° 50/51, *Des concepts innovants pour les plaques bipolaires*, Hivers 2004 – 2005
- [3] C. HEITNER-WIRGUIN, *Journal of Membrane Science*, 120, 1-33, 1996
- [4] W.Y. HSU, T.D. Gierke, *Journal of Membrane Science*, 13, 307-328, 1983
- [5] G. Gebel, *Polymer*, 41, 5829-5838, 2000
- [6] R. MOSDALE, *Véhicules électriques à pile à combustible*, *Techniques de l'ingénieur*, D 5570, mai 2003
- [7] T. E. SPRINGER, T. A. ZAWODZINSKI and S. GOTTESFELD, *Polymer electrolyte fuel cell model*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, N° 8, pp. 2334-2342, 1991
- [8] J. T. HUNATSU, M. MIZUHATA, H. TAKENAKA, *Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor*, *Electrochem. Soc.*, 141(6) :1493-1498, 1994
- [9] P. CONSTAMAGNA, *Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells*, *Chemical Engineering Science*, Vol. 56, pg. 323-332, 2001
- [10] L. GERBAUX, *Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale*, Thèse I.N.P.G., Grenoble, 1996
- [11] T. E. SPRINGER, T. A. ZAWODZINSKI, M. S. WILSON and S. GOTTESFELD, *Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, N° 2, pp. 587-599, 1996
- [12] <http://lemta.ensem.inpl-nancy.fr/pac.html>
- [13] G. MARANZANA, O. LOTTIN, T. COLINART, S. CHUPIN, S. DIDIERJEAN, *A multi-instrumented polymer exchange membrane fuel cell: Observation of the in-plane non-homogeneities*, *Journal of Power Sources*, Vol. 180, N°2, pp. 748-754, 2008
- [14] M. WATANABE, *Structure of electrochemical cell for wetting diaphragm of solid polymer electrolyte*, European Patent 0499593A1, 1992
- [15] W. GU, G. F. FLY and M. F. MATHIAS, *Capillary layer on flowfield for water management in PEM Fuel Cell*, US Patent 2005181264, 2005
- [16] N.E. VANDERBORGH and J.C. HADSTROM, *Fuel cell water transport*, US Patent 4973530, 1990
- [17] B. HENDRIK, *Method for transforming a liquid flow into a gas flow, and device for implementing the method*, European Patent 0559259, 1993
- [18] R. DUNHAM, *Enthalpy wheel*, US Patent 2002050145, 2002
- [19] H.H. VOSS, C. Y. CHOW, *Coolant flow field plate for electrochemical fuel cells*, US Patent 5230966, 1993

Chapitre II

Modèle d'un humidificateur membranaire

Sommaire

Nomenclature	29
1. Modèles mathématiques.....	31
1.1 Description des phénomènes à modéliser	32
1.1.1. Hypothèses en l'absence de condensation	32
1.1.2. Prises en compte de phénomènes de condensation	33
1.1.3. Synthèse	34
1.2 Transfert de chaleur	36
1.3 Transfert de matière	43
1.4 Simulation numérique : méthode de résolution	46
2. Etude de sensibilité paramétrique	47
2.1 Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane.....	48
2.2 Lois de sorption	51
2.3 Coefficient de transfert thermiques dans les canaux.....	53
2.4 Cas de l'humidificateur non adiabatique	54
2.5 Présence d'eau liquide en entrée du canal humide	55
3. Validation expérimentale	57
3.1 Protocole expérimental	57
3.2 Confrontation des résultats du modèle avec les résultats expérimentaux	59
3.3 Détermination de la résistance au transfert de matière	62
4. Conclusions et perspectives	64
Bibliographie.....	65

Nomenclature

Notations associées à une lettre de l'alphabet romain

a	-	activité
Bi	-	nombre de Biot
c_j	mol.m^{-3}	concentration de l'espèce j
C_p	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	capacité calorifique
D_λ	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	coefficient macroscopique de diffusion de l'eau dans la membrane
$D_{i,j}$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	coefficient de diffusion binaire des espèces i et j
D_{chem}	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	coefficient de diffusion chimique
D_{int}	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	coefficient d'intra-diffusion
e_m	m	épaisseur de la membrane
e_p	m	épaisseur des parois de l'humidificateur
EW	g.mol^{-1}	poids équivalent
h	m	hauteur des canaux
H_i	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}$	coefficient d'échange thermique dans le canal i
HR	-	humidité relative
K_{ext}	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}$	coefficient d'échange thermique entre les canaux et le milieu extérieur
l	m	largeur des canaux
L	m	longueur des canaux
L_v	J.mol^{-1}	chaleur latente de vaporisation de l'eau
M_j	g.mol^{-1}	masse molaire de l'espèce j
n_j	mol	nombre de moles de l'espèce j
N_j	mol.s^{-1}	flux molaire de l'espèce j
J_m	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	densité de flux d'eau dans la membrane
P	Pa	pression
Q	nL.h^{-1}	débit
r	kg d'eau $/\text{kg d'air sec}$	humidité spécifique
s	-	coefficient de gonflement de la membrane
S	J.mol^{-1}	source ou puit de chaleur
S_p	m^2	section de la paroi
T	K	température
V	m^3	volume
x	m	coordonnée suivant la longueur des canaux
y	-	titre molaire de la vapeur d'eau

z	m	coordonnée suivant l'épaisseur de la membrane sèche
z'	m	coordonnée suivant l'épaisseur de la membrane hydratée

Notations associées à une lettre de l'alphabet grec

δ	-	symbole de Kronecker
φ	$J.m^{-2}$	densité de flux de chaleur
λ	-	teneur en eau
λ_{th}	$W.m^{-1}.K^{-1}$	conductivité thermique
ρ_{dry}	$g.m^{-3}$	masse volumique de la membrane sèche

Indices et exposants

a	air sec
ad	transport par advection
air	air sec
cds	condensation
ext	milieu extérieur
m	membrane
moy	valeur moyenne
p	paroi
liq	eau liquide
tot	quantité d'eau totale (eau liquide + vapeur d'eau)
vap	vapeur d'eau
1	canal 1 (écoulement à humidifier)
2	canal 2 (écoulement vecteur d'humidité)

Les humidificateurs membranaires sont le siège de transferts couplés de matière et de chaleur. Outre la notion de simultanéité, l'adjectif « couplés » sous-entend que l'ampleur des échanges de matière dépend de celle des échanges thermiques, et vice-versa. On distingue deux niveaux de couplage :

- D'une part, les propriétés de transport des membranes dépendent à la fois de la température et de leur contenu en eau. Des études expérimentales [1-6] montrent en effet que le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane est une fonction de sa température.
- D'autre part, les échanges sont liés à la température et à la concentration en eau aux interfaces de la membrane. La température limite la concentration maximale en eau à la surface de la membrane par le biais de la pression de saturation. La phase de l'eau en contact avec la membrane joue également un rôle important dans les processus de sorption et de désorption [22-25] : par exemple, les isothermes de sorption présentent une discontinuité importante (paradoxe de Schröder) lors du changement de phase de l'eau au contact de la membrane. De même, les pertes thermiques vers le milieu extérieur peuvent engendrer une accumulation d'eau liquide sur les parois de l'humidificateur, et donc ralentir ou accélérer les échanges de matière entre les deux fluides selon que la condensation se produit dans les canaux donneurs ou receveurs d'eau [1].

La compréhension des mécanismes de transferts couplés est indispensable pour dimensionner l'humidificateur en fonction des conditions d'utilisation et des performances souhaitées. La littérature regorge de modèles permettant l'analyse des transferts de matière à travers une membrane isolée. On distingue généralement deux approches. La première prend en compte la structure micro-poreuse de la membrane [2] : l'eau est transportée sous l'effet d'un gradient de pression osmotique. La deuxième approche, largement utilisée dans la littérature [3-8] et adoptée dans notre étude, considère les transferts à l'échelle macroscopique. Le mécanisme du transport d'eau est la diffusion. Autrement dit, l'eau est transférée sous l'effet d'une différence de concentration de part et d'autre de la membrane. Le paramètre clé de ce modèle est le coefficient macroscopique de diffusion de l'eau à travers la membrane. Une attention toute particulière est apportée à ce paramètre dans ce chapitre.

1. Modèles mathématiques

Le modèle mathématique présenté dans ce paragraphe est valable quelle que soit la géométrie de l'humidificateur. Toutefois, pour faciliter la validation expérimentale, on choisit une géométrie simple d'humidificateur, à savoir un humidificateur plan, constitué de cinq canaux parallèles et dont la membrane est du Nafion 115. Ses caractéristiques géométriques et les propriétés physiques de la membrane sont rapportées dans le tableau II.1. De plus, l'étude d'un humidificateur co-courant étant peu pertinente, on choisit une géométrie d'écoulement contre-courant.

Paramètres	Symbole	Valeur
Hauteur des canaux	h	0,7 mm
Largeur des canaux	l	1 mm
Longueur des canaux	L	300 mm
Epaisseur de la membrane	e_m	127 μm
Epaisseur de la paroi des canaux	e_p	10 mm
Poids équivalent de la membrane	EW	1100 g/mol
Masse volumique de la membrane sèche	ρ_{dry}	2020000 g/m ³

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques de la membrane et géométrie de l'humidificateur étudié

La construction du modèle est basée sur une représentation pseudo-bidimensionnelle des transferts suivant l'épaisseur de la membrane et le long des canaux. Dans la suite, les indices 1 et 2 désignent respectivement les canaux sec (l'écoulement d'air à humidifier) et humide (l'écoulement d'air vecteur d'humidité).

1.1 Description des phénomènes modélisés

1.1.1. Hypothèses en l'absence de condensation

- L'humidificateur fonctionne en régime permanent.

Dynamique des fluides

- L'écoulement est laminaire.
- Les canaux sont supposés isobares : les pertes de charge sont négligées.

Propriétés des fluides

- Les gaz obéissent à la loi des gaz parfaits.

Propriétés de la membrane

- La membrane est imperméable aux gaz.
- Les molécules d'eau traversent la membrane sous forme liquide. La sorption et la désorption aux interfaces membrane / canaux sont assimilées à de la condensation et à de l'évaporation.

Transport de matière

- Le flux d'eau à travers la membrane est un flux diffusif.
- La résistance au transport de matière dans les canaux est négligée : la concentration de vapeur d'eau est constante dans la section. Cette hypothèse est justifiée par un temps caractéristique de diffusion de l'eau dans les canaux très inférieur à celui dans la membrane [12]. Les temps de diffusion de l'eau dans les canaux et dans la membrane sont donnés par les relations suivantes :

$$t_{\text{canal}} = \frac{h^2}{D_{\text{vapeur} \rightarrow \text{air}}} \propto 0,05 \text{ s} \quad \text{et} \quad t_{\text{membrane}} = \frac{e_m^2}{D_\lambda} \propto 150 \text{ s},$$

où h est la hauteur des canaux ($h = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$)

e_m est l'épaisseur de la membrane ($e_m = 127 \mu\text{m}$)

D_λ est le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane ($D_\lambda \propto 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)¹.

$D_{\text{vapeur} \rightarrow \text{air}}$ est le coefficient macroscopique de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air à la température T et à la pression P :

$$D_{\text{vapeur} \rightarrow \text{air}} = \frac{4,2 \times 10^{-6} T^{2,234}}{P} \propto 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s} \quad (\text{Bird } et \text{ al. [13]}).$$

Transferts thermiques

- Le transfert de chaleur entre la surface de la membrane et le centre du canal se fait par convection et par advection². Pour la convection, on adopte un modèle réduit à coefficient d'échange convectif H .

¹ Voir paragraphe 1.3 : Transfert de matière

- La température de la membrane est constante dans son épaisseur. Cette hypothèse est justifiée par un nombre de Biot inférieur à 0,1 [11] :

$$Bi = \frac{H.e_m}{\lambda_{th,m}} \approx 0,04$$

où $\lambda_{th,m}$ est la conductivité thermique du Nafion ($\lambda_{th,m} = 0,34 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [9,10])

H est le coefficient de transfert thermique dans les canaux ($H \approx 100 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) calculé à partir du nombre de Nusselt ($Nu = 3,3$), de leur diamètre hydraulique ($d = 1.10^{-3} \text{ m}$) et de la conductivité de l'air humide ($0,0237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} < \lambda_{th,air\text{humide}} < 0,03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)³.

Le nombre de Nusselt est estimé à partir des valeurs couramment admises pour les écoulements laminaires établis dans un micro-canal de section carrée [26] : $Nu = 3,61$ à température de paroi uniforme et $Nu = 2,98$ à flux uniforme. Les échanges ne se faisant ni à température constante, ni à flux constant, nous avons fixé le nombre de Nusselt à 3,3.

- Les transferts thermiques entre la paroi et le centre du canal et entre la paroi et le milieu extérieur ont lieu par convection.
- Dans la paroi, la température est supposée constante dans la section.
- Les transferts conductifs axiaux dans la paroi (suivant la longueur de l'humidificateur) sont pris en compte. Cette hypothèse peut se justifier en examinant la valeur d'un nombre adimensionnel exprimé pour la première fois par Maranzana et al. [32].

Le nombre de Maranzana permet de comparer les transferts conductifs dans la paroi et les transferts convectifs dans les canaux. Pour les plus faibles débits d'air étudiés (6 nL/min), il est de l'ordre de 4% :

$$M = \frac{\lambda_{th,p} S_p \Delta T}{\dot{Q} C_p \Delta T} \approx 0,04$$

où $\lambda_{th,p}$ est la conductivité thermique de la paroi ($\lambda_{th,p} = 0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour une paroi en PMMA⁴),

S_p est la section de la paroi (les canaux étant de petite dimension, elle correspond à la section de l'humidificateur : $S_p = 7,5.10^{-4} \text{ m}^2$),

\dot{Q} est le débit d'air et C_p la capacité calorifique.

1.1.2. Prises en compte des phénomènes de condensation

Lorsque, dans un des canaux, la vapeur d'eau atteint son titre de saturation, des phénomènes de condensation peuvent avoir lieu. On adopte alors les hypothèses suivantes :

- La vapeur d'eau condense sur la surface la plus froide :
 - si $T_i^m < T_i^p$, la vapeur d'eau condense sur la membrane (cf. figure II.1.c) ;

² La **convection** correspond à un transport de chaleur entre un milieu et un fluide en mouvement. Dans notre cas, il s'agit du transfert de chaleur entre la membrane et l'écoulement sans tenir compte de l'échange de matière entre ces deux milieux. L'**advection** correspond au transport d'enthalpie lié à un échange de matière entre deux milieux. Dans notre étude, l'advection découle du transfert des molécules d'eau entre la surface de la membrane et l'écoulement.

³ Voir annexe B : Propriétés de l'air humide

⁴ PMMA : poly méthacrylate de méthyle

- si $T_i^m > T_i^p$, la vapeur d'eau condense sur la paroi opposée à la membrane (cf. figure II.1.b).
- L'eau liquide reste à la même température que la surface sur laquelle elle condense.
- La migration de la vapeur d'eau vers l'interface où elle condense engendre un flux thermique advectif.
- Inversement, si le titre en eau au centre du canal devient inférieur au titre de saturation de l'air, l'eau liquide présente sur les parois ou sur la membrane s'évapore et le transfert des molécules d'eau engendre un flux thermique advectif.
- La condensation et l'évaporation engendrent respectivement une source ou un puit de chaleur, localisés sur la surface sur laquelle ils se produisent.
- L'eau liquide est évacuée dans la maille suivante, ce qui engendre un flux advectif supplémentaire le long de l'interface sur laquelle elle se trouve.

1.1.3. Synthèse

Le schéma numérique semi-implicite de Crank – Nicholson est utilisé comme méthode de résolution : les flux de matière et de chaleur entre les canaux sont calculés à partir des valeurs moyennes au centre de la maille. La figure II.1 donne une représentation schématique des flux de chaleur (flèches rouges) et de matière (flèches bleues) dans une maille de l'humidificateur.

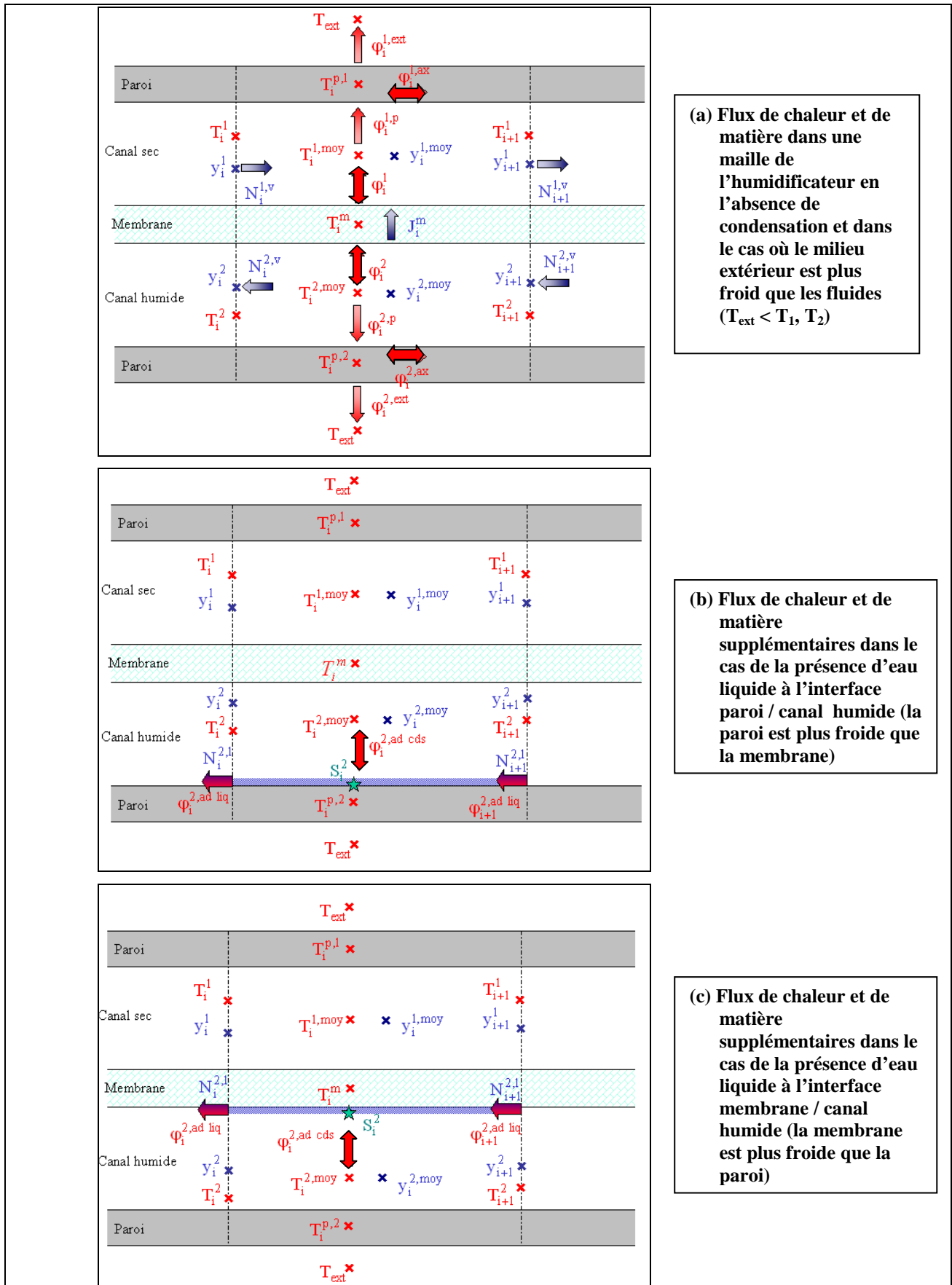


Figure II. 1 : Représentation schématique d'une maille de l'humidificateur dans le cas d'écoulements de gaz contre-courant

1.2 Transfert de chaleur

Les transferts de chaleur dans une maille de l'humidificateur sont déterminés à partir de cinq bilans énergétiques effectués respectivement :

- au centre du canal sec (canal 1) ;
- au centre du canal humide (canal 2) ;
- dans la membrane ;
- dans la paroi opposée à la membrane côté sec (côté canal 1) ;
- dans la paroi opposée à la membrane côté humide (côté canal 2).

L'eau liquide s'accumulant soit sur la membrane soit sur les parois, elle est comptabilisée dans les bilans des flux d'énergie relatifs à la membrane ou aux parois (et non dans ceux effectués au centre des canaux).

Bilan des flux d'énergie au centre du canal sec :

Le bilan d'énergie dans la maille relative à l'air à humidifier (fluide 1) donne :

$$\begin{aligned} & \left(M_{\text{air}} C_p^{\text{air}} N_{\text{air}}^1 + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} N_{\text{vap}}^{1,i+1} \right) T_{i+1}^1 - \left(M_{\text{air}} C_p^{\text{air}} N_{\text{air}}^1 + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} N_{\text{vap}}^{1,i} \right) T_i^1 \\ &= \\ & \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{1,\text{convection}} + \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{paroi}}^{1,\text{convection}} + \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{1,\text{advection}} + \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{paroi}}^{1,\text{advection}} \end{aligned}$$

Les flux thermiques convectifs entre le centre du canal et les interfaces s'écrivent :

$$\begin{aligned} \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{1,\text{convection}} &= H_1 \cdot e \cdot \Delta x \left(T_m^i - \frac{T_{i+1}^1 + T_i^1}{2} \right) \\ \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{paroi}}^{1,\text{convection}} &= H_1 \cdot e \cdot \Delta x \left(T_p^{1,i} - \frac{T_{i+1}^1 + T_i^1}{2} \right) \end{aligned}$$

Les transferts de matière entre le centre du canal et la membrane (dus aux échanges entre les deux canaux ou à des phénomènes de condensation ou d'évaporation à la surface de la membrane si sa température est inférieure à celle de la paroi) engendrent un flux advectif :

$$\begin{aligned} & \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{1,\text{advection}} \\ &= \\ & + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \frac{T_{i+1}^1 + T_i^1}{2} \underbrace{\left(N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq},m}^{1,i} - N_{\text{liq},m}^{1,i+1} \right)}_{\text{transfert de matière du centre du canal vers la membrane}} \delta_{-\text{sign}(N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq},m}^{1,i} - N_{\text{liq},m}^{1,i+1})} \\ & + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} T_m^i \underbrace{\left(N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq},m}^{1,i} - N_{\text{liq},m}^{1,i+1} \right)}_{\text{transfert de matière de la membrane vers le centre du canal}} \delta_{+\text{sign}(N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq},m}^{1,i} - N_{\text{liq},m}^{1,i+1})} \end{aligned}$$

$\delta_{\text{sign}(A),\text{sign}(B)}$ correspond au symbole de Kronecker : il est égal à 1 si les grandeurs A et B ont le même signe, et à 0 dans le cas contraire.

Si la température de la paroi est inférieure à celle de la membrane, la phase liquide se trouve sur la paroi. Un flux advectif entre le centre du canal et la paroi doit donc être ajouté dans le bilan énergétique pour prendre en compte le transport d'enthalpie induit par la migration des molécules d'eau entre la paroi et l'écoulement : si l'eau condense sur la paroi, ce flux advectif est dirigé vers la paroi, inversement, si le film d'eau présent sur la paroi s'évapore, le flux advectif est dirigé vers le centre du canal. Il s'écrit :

$$\begin{aligned} & \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{paroi}}^{1,\text{advection}} \\ & = \\ & \underbrace{-M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \frac{T_{i+1}^1 + T_i^1}{2} (N_{\text{liq,p}}^{1,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{1,i}) \delta_{+, \text{sign}(N_{\text{liq,p}}^{1,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{1,i})}}_{\text{condensation}} \underbrace{-M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} T_p^{1,i} (N_{\text{liq,p}}^{1,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{1,i}) \delta_{-, \text{sign}(N_{\text{liq,p}}^{1,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{1,i})}}_{\text{évapoartion}} \end{aligned}$$

En notant :

$$\begin{aligned} a_i &= M_{\text{air}} C_p^{\text{air}} N_{\text{air}}^1 + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \left(N_{\text{vap}}^{1,i+1} + \frac{N_{\text{liq,p}}^{1,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{1,i}}{2} \delta_{+, \text{sign}(N_{\text{liq,p}}^{1,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{1,i})} - \frac{N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq,m}}^{1,i} - N_{\text{liq,m}}^{1,i+1}}{2} \delta_{-, \text{sign}(N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq,m}}^{1,i} - N_{\text{liq,m}}^{1,i+1})} \right) + e\Delta x H_1 \\ b_i &= -M_{\text{air}} C_p^{\text{air}} N_{\text{air}}^1 + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \left(-N_{\text{vap}}^{1,i} + \frac{N_{\text{liq,p}}^{1,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{1,i}}{2} \delta_{+, \text{sign}(N_{\text{liq,p}}^{1,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{1,i})} - \frac{N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq,m}}^{1,i} - N_{\text{liq,m}}^{1,i+1}}{2} \delta_{-, \text{sign}(N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq,m}}^{1,i} - N_{\text{liq,m}}^{1,i+1})} \right) + e\Delta x H_1 \\ c_i^p &= e\Delta x H_1 - M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} (N_{\text{liq,p}}^{1,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{1,i}) \delta_{-, \text{sign}(N_{\text{liq,p}}^{1,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{1,i})} \\ c_i^m &= e\Delta x H_1 + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} (N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq,m}}^{1,i} - N_{\text{liq,m}}^{1,i+1}) \delta_{+, \text{sign}(N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq,m}}^{1,i} - N_{\text{liq,m}}^{1,i+1})} \end{aligned}$$

l'écriture matricielle du bilan énergétique dans la maille relative au fluide à humidifier donne :

$$\begin{pmatrix} a_1 & 0 & 0 & 0 \\ b_2 & a_2 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & b_N & a_N \end{pmatrix} \begin{bmatrix} T_2^1 \\ T_3^1 \\ \vdots \\ T_{N+1}^1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b_1 T_e^1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} c_1^m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_c^m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_N^m \end{pmatrix} \begin{bmatrix} T_1^m \\ T_2^m \\ \vdots \\ T_N^m \end{bmatrix} + \begin{pmatrix} c_1^p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_c^p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_N^p \end{pmatrix} \begin{bmatrix} T_1^p \\ T_2^p \\ \vdots \\ T_N^p \end{bmatrix}$$

Soit : $A \cdot T^1 + B = C^m \cdot T^m + C^p \cdot T^p$ Eq. II.1

Bilan des flux d'énergie au centre du canal humide :

De la même manière, le bilan d'énergie dans la maille relative à l'air humide (fluide 2) donne:

$$\begin{aligned} & (M_{\text{air}} C_p^{\text{air}} N_{\text{air}}^2 + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} N_{\text{vap}}^{2,i}) T_i^2 - (M_{\text{air}} C_p^{\text{air}} N_{\text{air}}^2 + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} N_{\text{vap}}^{2,i+1}) T_{i+1}^2 \\ & = \\ & \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{2,\text{convection}} + \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{paroi}}^{2,\text{convection}} + \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{2,\text{advection}} + \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{paroi}}^{2,\text{advection}} \end{aligned}$$

Les flux thermiques convectifs entre le centre du canal et les interfaces s'écrivent :

$$\begin{aligned} \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{2,\text{convection}} &= H_2 \cdot e \cdot \Delta x \left(T_m^2 - \frac{T_{i+1}^2 + T_i^2}{2} \right) \\ \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{paroi}}^{2,\text{convection}} &= H_2 \cdot e \cdot \Delta x \left(T_p^{2,i} - \frac{T_{i+1}^2 + T_i^2}{2} \right) \end{aligned}$$

Les transferts de matière entre le centre du canal et la membrane (dus aux échanges entre les deux canaux ou à des phénomènes de condensation ou d'évaporation à la surface de la membrane si sa température est inférieure à la celle de la paroi) engendrent un flux advectif :

$$\begin{aligned} & \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{2,\text{advection}} \\ & = \\ & \underbrace{+ M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \frac{T_{i+1}^2 + T_i^2}{2} (N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq,m}}^{2,i+1} - N_{\text{liq,m}}^{2,i}) \delta_{-, \text{sign}(N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq,m}}^{2,i+1} - N_{\text{liq,m}}^{2,i})}}_{\text{transfert de matière du centre du canal vers la membrane}} \end{aligned}$$

$$+ M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} T_m^i \left(N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{2,i} \right) \delta_{+, \text{sign}(N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{2,i})}$$

transfert de matière de la membrane vers le centre du canal

Si la température de la paroi est inférieure à celle de la membrane, la phase liquide se trouve sur la paroi. Un flux advectif entre le centre du canal et la paroi doit donc être ajouté dans le bilan énergétique pour prendre en compte le transport d'enthalpie induit par la migration des molécules d'eau entre la paroi et l'écoulement : si l'eau condense sur la paroi, ce flux advectif est dirigé vers la paroi, inversement, si le film d'eau présent sur la paroi s'évapore, le flux advectif est dirigé vers le centre du canal. Il s'écrit :

$$\begin{aligned} & \Phi_{i, \text{centre du canal} \leftrightarrow \text{paroi}}^{2, \text{advection}} \\ & = \\ & \underbrace{-M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \frac{T_{i+1}^2 + T_i^2}{2} \left(N_{\text{liq},p}^{2,i} - N_{\text{liq},p}^{2,i+1} \right) \delta_{+, \text{sign}(N_{\text{liq},p}^{2,i} - N_{\text{liq},p}^{2,i+1})}}_{\text{condensation}} \underbrace{-M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} T_p^{2,i} \left(N_{\text{liq},p}^{2,i} - N_{\text{liq},p}^{2,i+1} \right) \delta_{-, \text{sign}(N_{\text{liq},p}^{2,i} - N_{\text{liq},p}^{2,i+1})}}_{\text{évaporation}} \end{aligned}$$

En notant :

$$\begin{aligned} e_i &= -M_{\text{air}} C_p^{\text{air}} N_{\text{air}}^2 + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \left(-N_{\text{vap}}^{2,i+1} + \frac{N_{\text{liq},p}^{2,i} - N_{\text{liq},p}^{2,i+1}}{2} \delta_{+, \text{sign}(N_{\text{liq},p}^{2,i} - N_{\text{liq},p}^{2,i+1})} - \frac{N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{2,i}}{2} \delta_{-, \text{sign}(N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{2,i})} \right) + e \Delta x H_2 \\ d_i &= M_{\text{air}} C_p^{\text{air}} N_{\text{air}}^2 + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \left(N_{\text{vap}}^{2,i} + \frac{N_{\text{liq},p}^{2,i} - N_{\text{liq},p}^{2,i+1}}{2} \delta_{+, \text{sign}(N_{\text{liq},p}^{2,i} - N_{\text{liq},p}^{2,i+1})} - \frac{N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{2,i}}{2} \delta_{-, \text{sign}(N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{2,i})} \right) + e \Delta x H_2 \\ f_i^m &= e \Delta x H_2 + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \left(N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{2,i} \right) \delta_{+, \text{sign}(N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{2,i})} \\ f_i^p &= e \Delta x H_2 - M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \left(N_{\text{liq},p}^{2,i} - N_{\text{liq},p}^{2,i+1} \right) \delta_{-, \text{sign}(N_{\text{liq},p}^{2,i} - N_{\text{liq},p}^{2,i+1})} \end{aligned}$$

l'écriture matricielle du bilan énergétique dans la maille relative au fluide à humidifier donne :

$$\begin{pmatrix} d_1 & e_1 & 0 & 0 \\ 0 & d_2 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & e_{N-1} \\ 0 & 0 & 0 & d_N \end{pmatrix} \begin{bmatrix} T_1^2 \\ T_2^2 \\ \vdots \\ T_N^2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ e_N T_e^2 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} f_1^m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & f_c^m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f_N^m \end{pmatrix} \begin{bmatrix} T_1^m \\ T_2^m \\ \vdots \\ T_N^m \end{bmatrix} + \begin{pmatrix} f_1^p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & f_c^p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f_N^p \end{pmatrix} \begin{bmatrix} T_1^p \\ T_2^p \\ \vdots \\ T_N^p \end{bmatrix}$$

Soit :

$$D \cdot T^2 + E = F^m \cdot T^m + F^p \cdot T^p \quad \text{Eq. II.2}$$

Bilan des flux d'énergie dans la membrane :

Le bilan d'énergie dans la maille relative à la membrane s'écrit :

$$\begin{aligned} & -\Phi_{i, \text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{1, \text{convection}} + \Phi_{i, \text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{1, \text{advection}} - \Phi_{i, \text{eau liquide provenant de maille } i-1}^{\text{interface 1/ membrane, advection}} + \Phi_{i+1, \text{eau liquide partant de maille } i}^{\text{interface 1/ membrane, advection}} \\ & -\Phi_{i, \text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{2, \text{convection}} + \Phi_{i, \text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{2, \text{advection}} - \Phi_{i, \text{eau liquide provenant de maille } i-1}^{\text{interface 2/ membrane, advection}} + \Phi_{i+1, \text{eau liquide partant de maille } i}^{\text{interface 2/ membrane, advection}} \\ & + S_{i, \text{condensation / évaporation}}^{\text{interface 1/ membrane}} + S_{i, \text{condensation / évaporation}}^{\text{interface 2/ membrane}} = 0 \end{aligned}$$

Les flux thermiques $\Phi_{i, \text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{1, \text{convection}}$, $\Phi_{i, \text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{1, \text{advection}}$, $\Phi_{i, \text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{2, \text{convection}}$ et $\Phi_{i, \text{centre du canal} \leftrightarrow \text{membrane}}^{2, \text{advection}}$ ont été introduits dans les bilan d'énergie dans les mailles relatif aux fluides 1 et 2.

Les flux advectifs dus à l'évacuation de l'eau liquide présente sur les surfaces de la membrane s'écrivent :

$$\Phi_{i,\text{eau liquide provenant de maille } i-1}^{\text{interface 1/ membrane, advection}} = M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} N_{\text{liq},m}^{1,i} \frac{T_m^{i-1} + T_m^i}{2}$$

$$\Phi_{i,\text{eau liquide provenant de maille } i}^{\text{interface 1/ membrane, advection}} = M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} N_{\text{liq},m}^{1,i+1} \frac{T_m^i + T_m^{i+1}}{2}$$

$$\Phi_{i,\text{eau liquide provenant de maille } i-1}^{\text{interface 2/ membrane, advection}} = -M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} N_{\text{liq},m}^{2,i} \frac{T_m^{i-1} + T_m^i}{2}$$

$$\Phi_{i,\text{eau liquide provenant de maille } i}^{\text{interface 2/ membrane, advection}} = -M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} N_{\text{liq},m}^{2,i+1} \frac{T_m^i + T_m^{i+1}}{2}$$

La source de chaleur due à la sorption de l'eau côté canal humide et le puit de chaleur du à la désorption côté canal sec n'interviennent pas dans le bilan énergétique de la membrane car ils se compensent. Ceci est du aux hypothèses du modèle, à savoir :

- la température de la membrane est uniforme suivant son épaisseur ($Bi \ll 0,1$, cf. paragraphe 1.1.1),
- la sorption et la désorption sont respectivement assimilés à de la condensation et de l'évaporation,
- la quantité d'eau adsorbée par la membrane côté humide est entièrement désorbée côté sec : il n'y a pas accumulation d'eau dans la membrane.

La source de chaleur induite par la sorption est donc compensée par le puit de chaleur engendré par la désorption. Ainsi, les sources de chaleur aux interfaces de la membrane sont uniquement dues à l'eau condensée et non évacuée dans l'autre canal. De même, les puits de chaleur sont dus à l'évaporation de l'eau liquide provenant de la maille précédente. Ils s'écrivent :

$$S_{i,\text{condensation / évaporation}}^{\text{interface 1/ membrane}} = M_{\text{eau}} L_v (N_{\text{liq},m}^{1,i+1} - N_{\text{liq},m}^{1,i})$$

$$S_{i,\text{condensation / évaporation}}^{\text{interface 2/ membrane}} = M_{\text{eau}} L_v (N_{\text{liq},m}^{2,i} - N_{\text{liq},m}^{2,i+1})$$

En notant :

$$g_i^1 = \frac{H_1 e \Delta x}{2} - \frac{M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}}}{2} (N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq},m}^{1,i} - N_{\text{liq},m}^{1,i+1}) \delta_{-\text{sign}(N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq},m}^{1,i} - N_{\text{liq},m}^{1,i+1})}$$

$$g_i^2 = \frac{H_2 e \Delta x}{2} - \frac{M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}}}{2} (N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{2,i}) \delta_{-\text{sign}(N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{2,i})}$$

$$I_i = \begin{bmatrix} \frac{M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}}}{2} (N_{\text{liq},m}^{1,i} - N_{\text{liq},m}^{2,i} - N_{\text{liq},m}^{1,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1}) \\ -M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} (N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq},m}^{1,i} - N_{\text{liq},m}^{1,i+1}) \delta_{+\text{sign}(N_{\text{tot}}^{1,i+1} - N_{\text{tot}}^{1,i} + N_{\text{liq},m}^{1,i} - N_{\text{liq},m}^{1,i+1})} \\ -M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} (N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{2,i}) \delta_{+\text{sign}(N_{\text{tot}}^{2,i} - N_{\text{tot}}^{2,i+1} + N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{2,i})} \\ -e \Delta x (H_2 + H_1 + H_{\text{ext}}) \end{bmatrix} \quad \text{si } i \in [2, N-1]$$

$$I_1 = \begin{bmatrix} +M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} \left(-N_{\text{liq},m}^{2,1} + \frac{N_{\text{liq},m}^{2,2} - N_{\text{liq},m}^{1,2}}{2} \right) - e \Delta x (H_2 + H_1 + H_{\text{ext}}) \\ -M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} (N_{\text{tot}}^{1,2} - N_{\text{tot}}^{1,1} + N_{\text{liq},m}^{1,1} - N_{\text{liq},m}^{1,2}) \delta_{+\text{sign}(N_{\text{tot}}^{1,2} - N_{\text{tot}}^{1,1} + N_{\text{liq},m}^{1,1} - N_{\text{liq},m}^{1,2})} \\ -M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} (N_{\text{tot}}^{2,1} - N_{\text{tot}}^{2,2} + N_{\text{liq},m}^{2,2} - N_{\text{liq},m}^{2,1}) \delta_{+\text{sign}(N_{\text{tot}}^{2,1} - N_{\text{tot}}^{2,2} + N_{\text{liq},m}^{2,2} - N_{\text{liq},m}^{2,1})} \end{bmatrix}$$

$$I_N = \begin{bmatrix} M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} \left(\frac{N_{\text{liq},m}^{1,N} - N_{\text{liq},m}^{2,N}}{2} - N_{\text{liq},m}^{1,N+1} \right) - e\Delta x (H_2 + H_1) \\ - M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \left(N_{\text{tot}}^{1,N+1} - N_{\text{tot}}^{1,N} + N_{\text{liq},m}^{1,N} - N_{\text{liq},m}^{1,N+1} \right) \delta_{+, \text{sign}(N_{\text{tot}}^{1,N+1} - N_{\text{tot}}^{1,N} + N_{\text{liq},m}^{1,N} - N_{\text{liq},m}^{1,N+1})} \\ - M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \left(N_{\text{tot}}^{2,N} - N_{\text{tot}}^{2,N+1} + N_{\text{liq},m}^{2,N+1} - N_{\text{liq},m}^{2,N} \right) \delta_{+, \text{sign}(N_{\text{tot}}^{2,N} - N_{\text{tot}}^{2,N+1} + N_{\text{liq},m}^{2,N+1} - N_{\text{liq},m}^{2,N})} \end{bmatrix}$$

$$m_i = M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} \left(\frac{N_{\text{liq},m}^{1,i} - N_{\text{liq},m}^{2,i}}{2} \right)$$

$$p_i = M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} \left(\frac{N_{\text{liq},m}^{2,i+1} - N_{\text{liq},m}^{1,i+1}}{2} \right)$$

$$s_i = M_{\text{eau}} L_v \left(N_{\text{liq},m}^{1,i+1} - N_{\text{liq},m}^{1,i} + N_{\text{liq},m}^{2,i} - N_{\text{liq},m}^{2,i+1} \right) \text{ si } i \in [2, N-1]$$

$$s_N = M_{\text{eau}} L_v \left(N_{\text{liq},m}^{1,N+1} - N_{\text{liq},m}^{1,N} + N_{\text{liq},m}^{2,N} \right) + M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} N_{\text{liq},m}^{2,N+1} T_e^2$$

$$s_1 = M_{\text{eau}} L_v \left(N_{\text{liq},m}^{1,2} + N_{\text{liq},m}^{2,1} - N_{\text{liq},m}^{2,2} \right) + M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} N_{\text{liq},m}^{1,1} T_e^1$$

l'écriture matricielle du bilan énergétique dans la maille relative à la membrane donne :

$$\begin{bmatrix} \overbrace{g_1^1} & & & \\ \overbrace{g_2^1} & \overbrace{g_2^1} & & \\ 0 & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \overbrace{g_N^1} & \overbrace{g_N^1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_2^1 \\ T_3^1 \\ \vdots \\ T_{N+1}^1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \overbrace{g_1^2} & \overbrace{g_2^2} & 0 & 0 \\ 0 & \overbrace{g_2^2} & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \overbrace{g_{N-1}^2} \\ 0 & 0 & 0 & \overbrace{g_N^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1^2 \\ T_2^2 \\ \vdots \\ T_N^2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \overbrace{l_1} & \overbrace{p_1} & 0 & 0 \\ \overbrace{m_2} & \overbrace{l_2} & \ddots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \overbrace{p_{N-1}} \\ 0 & 0 & \overbrace{m_N} & \overbrace{l_N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1^m \\ T_2^m \\ \vdots \\ T_N^m \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} s_1 + \overbrace{g_1^1} T_e^1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_N + \overbrace{g_N^2} T_e^2 \end{bmatrix} = 0$$

Soit

$$G1 \cdot T^1 + G2 \cdot T^2 + L \cdot T^m + S = 0$$

Eq. II.3

Bilan des flux d'énergie dans la paroi du canal 1 :

Le bilan d'énergie dans la maille relative à la paroi du canal 1 donne :

$$\begin{aligned} & \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{paroi}}^{1,\text{convection}} + \Phi_{i,\text{centre du canal} \leftrightarrow \text{paroi}}^{1,\text{advection}} + \Phi_{i,\text{eau liquide provenant de maille } i-1}^{\text{interface 1/ paroi 1, advection}} - \Phi_{i+1,\text{eau liquide partant de maille } i}^{\text{interface 1/ paroi 1, advection}} \\ & + \Phi_i^{1,\text{ax, conduction}} + S_{i,\text{condensation / évaporation}}^{\text{interface 1/ paroi 1}} - \Phi_{i,\text{paroi} \leftrightarrow \text{milieu extérieur}}^{1,\text{convection}} = 0 \end{aligned}$$

Le flux convectif entre la paroi et le milieu extérieur s'écrit :

$$\Phi_{i,\text{paroi} \leftrightarrow \text{milieu extérieur}}^{1,\text{convection}} = e_p \Delta x K_{\text{ext}} (T_{\text{ext}} - T_p^{1,i})$$

Les flux advectifs dus à l'évacuation de l'eau liquide condensée sur la paroi dans la maille suivante s'écrivent :

$$\begin{aligned} \Phi_{i,\text{eau liquide provenant de maille } i-1}^{\text{interface 1/ paroi 1, advection}} &= M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} N_{\text{liq},p}^{1,i} \frac{T_p^{1,i-1} + T_p^{1,i}}{2} \\ \Phi_{i,\text{eau liquide provenant de maille } i}^{\text{interface 1/ paroi 1, advection}} &= M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} N_{\text{liq},p}^{1,i+1} \frac{T_p^{1,i} + T_p^{1,i+1}}{2} \end{aligned}$$

La source / puit de chaleur liés aux phénomènes de condensation et d'évaporation à la surface de la paroi s'écrivent :

$$S_{i,\text{condensation / évaporation}}^{\text{interface 1/ paroi 1}} = M_{\text{eau}} L_v \left(N_{\text{liq},p}^{1,i+1} - N_{\text{liq},p}^{1,i} \right)$$

Le flux thermique conductif dans la paroi s'écrit :

$$\varphi_i^{1,ax, conduction} = \frac{S_p \lambda_p}{\Delta x} (T_p^{1,i-1} + T_p^{1,i+1} - 2T_p^{1,i})$$

En notant :

$$v_i^1 = \left[\frac{M_{eau} C_p^{vap}}{2} (N_{liq,p}^{1,i+1} - N_{liq,p}^{1,i}) \delta_{+,sign(N_{liq,p}^{1,i+1} - N_{liq,p}^{1,i})} + \frac{e \Delta x H_1}{2} \right]$$

$$w_i^1 = \left[M_{eau} C_p^{liq} \frac{N_{liq,p}^{1,i} - N_{liq,p}^{1,i+1}}{2} + M_{eau} C_p^{vap} (N_{liq,p}^{1,i+1} - N_{liq,p}^{1,i}) \delta_{-,sign(N_{liq,p}^{1,i+1} - N_{liq,p}^{1,i})} - e \Delta x (H_1 + K_{ext}) - \frac{2S_p \lambda_p}{\Delta x} \right] \text{ si } i \in [2,$$

N-1]

$$w_1^1 = \left[-M_{eau} C_p^{liq} \frac{N_{liq,p}^{1,2}}{2} + M_{eau} C_p^{vap} (N_{liq,p}^{1,2} - N_{liq,p}^{1,1}) \delta_{-,sign(N_{liq,p}^{1,2} - N_{liq,p}^{1,1})} - e \Delta x (H_1 + K_{ext}) - \frac{S_p \lambda_p}{\Delta x} \right]$$

$$w_N^1 = \left[M_{eau} C_p^{liq} \left(\frac{N_{liq,p}^{1,N}}{2} - N_{liq,p}^{1,N+1} \right) + M_{eau} C_p^{vap} (N_{liq,p}^{1,N+1} - N_{liq,p}^{1,N}) \delta_{-,sign(N_{liq,p}^{1,N+1} - N_{liq,p}^{1,N})} - e \Delta x (H_1 + K_{ext}) - \frac{S_p \lambda_p}{\Delta x} \right]$$

$$r_i^1 = \left[M_{eau} C_p^{liq} \frac{N_{liq,p}^{1,i}}{2} + \frac{S_p \lambda_p}{\Delta x} \right]$$

$$q_i^1 = \left[-M_{eau} C_p^{liq} \frac{N_{liq,p}^{1,i+1}}{2} + \frac{S_p \lambda_p}{\Delta x} \right]$$

$$t_i^1 = \left[M_{eau} L_v (N_{liq,p}^{1,i+1} - N_{liq,p}^{1,i}) + e \Delta x K_{ext} T_{ext} \right] \text{ si } i \in [2, N]$$

$$t_1^1 = \left[M_{eau} L_v (N_{liq,p}^{1,i+1} - N_{liq,p}^{1,i}) + e \Delta x K_{ext} T_{ext} + M_{eau} C_p^{liq} N_{liq,p}^{1,i} T_e^1 \right]$$

l'écriture matricielle du bilan énergétique dans la maille relative à la paroi 1 donne :

$$\overbrace{\begin{pmatrix} v_1^1 & 0 & 0 & 0 \\ v_2^1 & v_2^1 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & v_N^1 & v_N^1 \end{pmatrix}}^{V1} \begin{bmatrix} T_2^1 \\ T_3^1 \\ \vdots \\ T_{N+1}^1 \end{bmatrix} + \overbrace{\begin{pmatrix} w_1^1 & q_1^1 & 0 & 0 \\ r_2^1 & w_2 & \ddots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & q_{N-1}^1 \\ 0 & 0 & r_N^1 & w_N \end{pmatrix}}^{W1} \begin{bmatrix} T_p^{1,1} \\ T_p^{1,2} \\ \vdots \\ T_p^{1,N} \end{bmatrix} + \overbrace{\begin{pmatrix} t_1^1 \\ t_2^1 \\ \vdots \\ t_N^1 \end{pmatrix}}^{X1} + \begin{bmatrix} v_1^1 T_e^1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} = 0$$

Soit

$$V1 \cdot T^1 + W1 \cdot T^{1,p} + X1 = 0$$

Eq. II.4

Bilan des flux d'énergie dans la paroi du canal 2 :

Le bilan d'énergie dans la maille relative à la paroi du canal 2 donne :

$$\varphi_{i,centre \text{ du canal} \leftrightarrow \text{paroi}}^{2,convection} + \varphi_{i,centre \text{ du canal} \leftrightarrow \text{paroi}}^{2,advection} + \varphi_{i,eau \text{ liquide provenant de maille } i-1}^{\text{interface 2/ paroi 2, advection}} - \varphi_{i+1,eau \text{ liquide partant de maille } i}^{\text{interface 2/ paroi 2, advection}}$$

$$+ \varphi_i^{2,ax, conduction} + S_{i,condensation / \text{ évaporation}}^{\text{interface 2/ paroi 2}} - \varphi_{i,paroi \leftrightarrow \text{milieu extérieur}}^{2,convection} = 0$$

Le flux convectif entre la paroi et le milieu extérieur s'écrit :

$$\varphi_{i,paroi \leftrightarrow \text{milieu extérieur}}^{2,convection} = e_p \Delta x K_{ext} (T_{ext} - T_p^{2,i})$$

Les flux advectifs dus à l'évacuation de l'eau liquide condensée sur la paroi dans la maille suivante s'écrivent :

$$\Phi_{i,\text{eau liquide provenant de maille } i-1}^{\text{interface 2/ paroi 2, advection}} = -M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} N_{\text{liq,p}}^{2,i} \frac{T_p^{2,i-1} + T_p^{2,i}}{2}$$

$$\Phi_{i,\text{eau liquide provenant de maille } i}^{\text{interface 2/ paroi 2, advection}} = -M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} N_{\text{liq,p}}^{2,i+1} \frac{T_p^{2,i} + T_p^{2,i+1}}{2}$$

La source / le puit de chaleur liés aux phénomènes de condensation et d'évaporation à la surface de la paroi s'écrivent :

$$S_{i,\text{condensation / évaporation}}^{\text{interface 2/ paroi 2}} = -M_{\text{eau}} L_v (N_{\text{liq,p}}^{2,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{2,i})$$

Le flux thermique conductif dans la paroi s'écrit :

$$\phi_i^{2,\text{ax, conduction}} = \frac{S_p \lambda_p}{\Delta x} (T_p^{2,i-1} + T_p^{2,i+1} - 2T_p^{2,i})$$

En notant :

$$v_i^2 = \left[M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} \frac{N_{\text{liq,p}}^{2,i} - N_{\text{liq,p}}^{2,i+1}}{2} \delta_{+,\text{sign}(N_{\text{liq,p}}^{2,i} - N_{\text{liq,p}}^{2,i+1})} + \frac{e \Delta x H_2}{2} \right]$$

Pour $i \in [2, N-1]$,

$$w_i^2 = \left[\frac{M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}}}{2} (N_{\text{liq,p}}^{2,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{2,i}) + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} (N_{\text{liq,p}}^{2,i} - N_{\text{liq,p}}^{2,i+1}) \delta_{-,\text{sign}(N_{\text{liq,p}}^{2,i} - N_{\text{liq,p}}^{2,i+1})} - e \Delta x (H_2 + K_{\text{ext}}) - \frac{2S_p \lambda_p}{\Delta x} \right]$$

$$w_1^2 = \left[M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} \left(\frac{N_{\text{liq,p}}^{2,i+1}}{2} - N_{\text{liq,p}}^{2,i} \right) + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} (N_{\text{liq,p}}^{2,i} - N_{\text{liq,p}}^{2,i+1}) \delta_{-,\text{sign}(N_{\text{liq,p}}^{2,i} - N_{\text{liq,p}}^{2,i+1})} - e \Delta x (H_2 + K_{\text{ext}}) - \frac{S_p \lambda_p}{\Delta x} \right]$$

$$w_N^2 = \left[-\frac{M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}}}{2} N_{\text{liq,p}}^{2,i} + M_{\text{eau}} C_p^{\text{vap}} (N_{\text{liq,p}}^{2,i} - N_{\text{liq,p}}^{2,i+1}) \delta_{-,\text{sign}(N_{\text{liq,p}}^{2,i} - N_{\text{liq,p}}^{2,i+1})} - e \Delta x (H_2 + K_{\text{ext}}) - \frac{S_p \lambda_p}{\Delta x} \right]$$

$$r_i^2 = \left[-M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} \frac{N_{\text{liq,p}}^{2,i}}{2} + \frac{S_p \lambda_p}{\Delta x} \right]$$

$$q_i^2 = \left[M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} \frac{N_{\text{liq,p}}^{2,i+1}}{2} + \frac{S_p \lambda_p}{\Delta x} \right]$$

$$t_i^2 = \left[-M_{\text{eau}} L_v (N_{\text{liq,p}}^{2,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{2,i}) + e \Delta x K_{\text{ext}} T_{\text{ext}} \right] \text{ si } i \in [1, N-1]$$

$$t_N^2 = \left[-M_{\text{eau}} L_v (N_{\text{liq,p}}^{2,i+1} - N_{\text{liq,p}}^{2,i}) + e \Delta x K_{\text{ext}} T_{\text{ext}} + M_{\text{eau}} C_p^{\text{liq}} N_{\text{liq,p}}^{2,i+1} T_e^2 \right]$$

l'écriture matricielle du bilan énergétique dans la maille relative à la paroi 2 donne :

$$\begin{matrix} \overbrace{\begin{pmatrix} v_1^2 & v_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & v_2^2 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & v_{N-1}^2 \\ 0 & 0 & 0 & v_N^2 \end{pmatrix}}^{v2} \begin{bmatrix} T_2^2 \\ T_2^2 \\ \vdots \\ T_N^2 \end{bmatrix} + \overbrace{\begin{pmatrix} w_1^2 & q_1^2 & 0 & 0 \\ r_2^2 & w_2^2 & \ddots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & q_{N-1}^2 \\ 0 & 0 & r_N^2 & w_N^2 \end{pmatrix}}^{w2} \begin{bmatrix} T_p^{2,1} \\ T_p^{2,2} \\ \vdots \\ T_p^{2,N} \end{bmatrix} + \overbrace{\begin{bmatrix} t_1^2 \\ t_2^2 \\ \vdots \\ t_N^2 \end{bmatrix}}^{X2} + \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ v_N^2 T_e^2 \end{bmatrix} = 0 \end{matrix}$$

$$\text{Soit} \quad V2 \cdot T^2 + W2 \cdot T^{2,p} + X2 = 0$$

Eq. II.5

Synthèse :

Les bilans d'énergie relatifs aux deux fluides, à la membrane et aux parois permettent d'établir un système de cinq équations :

$$\begin{cases} A \cdot T^1 + B = C^m \cdot T^m + C^p \cdot T^p \\ D \cdot T^2 + E = F^m \cdot T^m + F^p \cdot T^p \\ G1 \cdot T^1 + G2 \cdot T^2 + L \cdot T^m + S = 0 \\ V1 \cdot T^1 + W1 \cdot T^{1,p} + X1 = 0 \\ V2 \cdot T^2 + W2 \cdot T^{2,p} + X2 = 0 \end{cases}$$

A partir de ce système, il est possible de calculer le champ de température dans l'humidificateur dans la mesure où les transferts de matière sont connus.

1.3 Transfert de matière

Bilan de matière dans les canaux :

Les bilans de matière dans les canaux 1 et 2 s'écrivent respectivement :

$$N_{\text{tot}}^{1,i} = N_{\text{tot}}^{1,\text{entrée}} + l \cdot \Delta x \sum_{k=1}^i J_k^m$$

$$N_{\text{tot}}^{2,i} = N_{\text{tot}}^{2,\text{entrée}} - l \cdot \Delta x \sum_{k=1}^i J_k^m$$

où J_m est la densité de flux d'eau à travers la membrane,

Les flux d'eau totaux $N_{\text{tot}}^{1,i}$ et $N_{\text{tot}}^{2,i}$ sont les sommes des flux de vapeur d'eau (respectivement $N_{\text{vap}}^{1,i}$ et $N_{\text{vap}}^{2,i}$) et des flux d'eau liquide (respectivement $N_{\text{liq}}^{1,i}$ et $N_{\text{liq}}^{2,i}$) dans chaque canal. La répartition de la quantité d'eau entre les phases liquide et vapeur est déterminée à partir des flux de vapeur saturante dans chaque canal. Ainsi, dans le canal $j = \{1,2\}$:

- si $N_{\text{tot}}^{j,i} \leq N_{\text{sat}}(T_i^j)$ alors $\begin{cases} N_{\text{vap}}^{j,i} = N_{\text{tot}}^{j,i} \\ N_{\text{liq}}^{j,i} = 0 \end{cases}$
- si $N_{\text{tot}}^{j,i} > N_{\text{sat}}(T_i^j)$ alors $\begin{cases} N_{\text{vap}}^{j,i} = N_{\text{sat}}(T_i^j) \\ N_{\text{liq}}^{j,i} = N_{\text{tot}}^{j,i} - N_{\text{sat}}(T_i^j) \end{cases}$

Le flux de vapeur saturante N_{sat} est calculé à partir du titre de vapeur saturante y_{sat} donné par la corrélation de Clausius – Clapeyron :

$$p_{\text{sat}}(T) = P \cdot \exp\left(13,669 - \frac{5096,23}{T}\right)$$

$$y_{\text{sat}} = \frac{p_{\text{sat}}(T)}{P} \quad \text{et} \quad y_{\text{sat}} = \frac{N_{\text{sat}}}{N_{\text{sat}} + N_{\text{air}}}$$

Transport de l'eau dans la membrane : modèle Sorption / Diffusion (modèle SD)

La densité de flux d'eau à travers la membrane J_m^m est déterminée à partir d'une loi de diffusion : la force à l'origine du transport de l'eau à travers la membrane est le gradient de concentration dans la membrane. La densité de flux d'eau traversant la membrane s'écrit donc :

$$J_m = -D_m \frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{dz'}$$

où D_m est le coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane,
 z' est la coordonnée de la membrane hydratée suivant son épaisseur.

Springer et al. [3] relient les coordonnées z (membrane sèche) et z' (membrane hydratée) en introduisant un coefficient de gonflement s :

$$dz' = (1 + s\lambda)dz ,$$

où λ est la teneur en eau de la membrane définie comme suit :

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} ,$$

avec n_{H_2O} , le nombre de moles d'eau et $n_{SO_3^-}$, le nombre de moles de groupements hydrophiles (pour une membrane en Nafion les groupements hydrophiles sont les sites SO_3^-).

Springer et al. [3] ont déterminé la valeur du coefficient s pour une membrane en Nafion 117 à partir de la mesure de l'épaisseur de la membrane sèche et de la membrane complètement hydratée ($s = 0,0126$). Rapportée aux coordonnées de la membrane sèche, l'expression de la densité de flux d'eau traversant la membrane devient donc :

$$J_m = -\frac{D_m}{(1 + s\lambda)} \frac{dc_{H_2O}}{dz} .$$

En posant $D_m^{cor} = \frac{D_m}{(1 + s\lambda)}$, on retrouve l'expression classique de la densité de flux d'eau à travers une membrane :

$$J_m = -D_m^{cor} \frac{dc_{H_2O}}{dz} .$$

La densité de flux d'eau à travers la membrane est généralement donnée en fonction de la teneur en eau de la membrane λ . Pour cela, on utilise l'expression reliant la concentration en eau et la teneur en eau :

$$c_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{V'_m} = \frac{n_{H_2O}}{(1 + s\lambda)V_m}$$

où V'_m est le volume de la membrane hydratée et V_m est le volume de la membrane sèche.

En exprimant V_m en fonction du poids équivalent⁵ EW de la membrane, on obtient :

$$c_{H_2O} = \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{\lambda}{(1 + s\lambda)}$$

On trouve alors facilement : $J_m = -D_m^{cor} \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{1}{(1 + s\lambda)^2} \frac{d\lambda}{dz}$

En posant $D_\lambda = D_m^{cor} \frac{1}{(1 + s\lambda)^2}$, l'expression de la densité de flux d'eau traversant la membrane devient :

$$J_m = -D_\lambda \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{d\lambda}{dz} . \tag{Eq II.6}$$

⁵ Le poids équivalent EW est défini comme le poids de la membrane sèche par mole de sites actifs (SO_3^-) :

$$EW = \frac{\rho_{dry} V_m}{n_{SO_3^-}}$$

On trouve dans la littérature quelques corrélations exprimant D_λ en fonction de la teneur en eau et de la température :

- Springer et al. [3] :

$$D_\lambda = D_{\lambda,30^\circ\text{C}} \exp\left[2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

$$\text{avec } \begin{cases} D_{\lambda,30^\circ\text{C}} = (2\lambda - 3,17) \cdot 10^{-6} & \text{pour } 2 \leq \lambda \leq 3 \\ D_{\lambda,30^\circ\text{C}} = (-1,2075\lambda + 6,4526) \cdot 10^{-6} & \text{pour } 3 \leq \lambda \leq 4 \\ D_{\lambda,30^\circ\text{C}} = (2,563 - 0,33\lambda + 0,0264\lambda^2 - 0,000671\lambda^3) \cdot 10^{-6} & \text{pour } 4 \leq \lambda \leq 14 \end{cases}$$

- Fuller et Newman [4] : $\lambda \leq 14$

$$D_\lambda = 3,5 \cdot 10^{-6} \frac{\lambda}{14} \exp\left[-\frac{2416}{T}\right]$$

- Motupally et al. [6] :

$$D_\lambda = 3,1 \cdot 10^{-3} \lambda [\exp(0,28\lambda) - 1] \exp\left[-\frac{2416}{T}\right] \quad \text{pour } 2 \leq \lambda \leq 3$$

$$D_\lambda = 4,17 \cdot 10^{-4} \lambda [161 \exp(-\lambda) + 1] \exp\left[-\frac{2416}{T}\right] \quad \text{pour } 3 \leq \lambda$$

- Costamagna [5] : $\lambda \leq 14$

$$D_\lambda = (5,1 - 0,66\lambda + 5,2 \cdot 10^{-2} \lambda^2 - 1,3 \cdot 10^{-3} \lambda^3) \cdot 10^{-10} \exp\left[2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

Des corrélations donnant la teneur en eau de la membrane en fonction du titre en vapeur d'eau à son contact (isothermes de sorption) sont proposées par Zawodzinski et al. [15] et par Springer et al. [3] pour des températures T_m égales respectivement à 30°C et à 80°C :

$$\lambda_{30^\circ\text{C}} = 0,043 + 17,81a - 39,85a^2 + 36a^3$$

$$\lambda_{80^\circ\text{C}} = 0,3 + 10,8a - 16a^2 + 14,1a^3$$

où a est l'activité de l'eau : $a = y_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P}{P_{\text{sat}}(T)}$

Ces courbes de sorption, tracées sur la figure II.5, traduisent l'équilibre entre la vapeur d'eau qui entoure la membrane et l'eau liquide qu'elle contient. Nous avons également placé sur la figure II.2 le point correspondant à la teneur en eau d'une membrane au contact d'eau liquide ($a=1$) mesurée par Hinatsu et al. [16] à 80°C . La forte discontinuité entre la teneur en eau d'une membrane entourée de vapeur d'eau saturée et celle d'une membrane en contact d'eau liquide est appelée paradoxe de Schröder. De nombreux auteurs [17] attribuent cet écart aux propriétés de mouillabilité de la membrane (supérieure lorsqu'elle est en contact avec de l'eau liquide). Dans notre modèle, ce paradoxe n'est pas pris en compte pour plusieurs raisons :

- L'existence du paradoxe de Schröder dans les appareils à membrane utilisant du Nafion est soumise à caution : il est difficile de trouver dans la littérature des données expérimentales mettant en avant son impact sur le fonctionnement d'une pile à combustible ou d'un humidificateur.

- Dans les études expérimentales présentées dans le chapitre 4, on utilise, entre autres, un humidificateur dont les membranes sont en PPSu : on ne peut pas affirmer que le paradoxe de Schröder s'applique à ce type de membrane.
- On montre par la suite (paragraphe 2.2) que les résultats du modèle sont peu sensibles au choix de la courbe de sorption. Par conséquent, on peut supposer qu'ils soient également peu sensibles aux différences de sorption entre les phases liquide et vapeur.
- D'un point de vue pratique, le paradoxe de Schröder induit une discontinuité du flux d'eau dans la membrane lorsqu'on atteint la saturation. Il engendre donc des difficultés de convergence numérique. Pour résoudre ce problème, on utilise généralement un artifice mathématique, en introduisant par exemple un paramètre supplémentaire comme la saturation (qui représente la fraction de l'espace occupée par l'eau liquide) qui permet de linéariser le saut de teneur en eau à la surface de la membrane [33]. Donc, le paradoxe de Schröder n'est pas pris en compte totalement : on contourne la difficulté en supprimant la discontinuité.

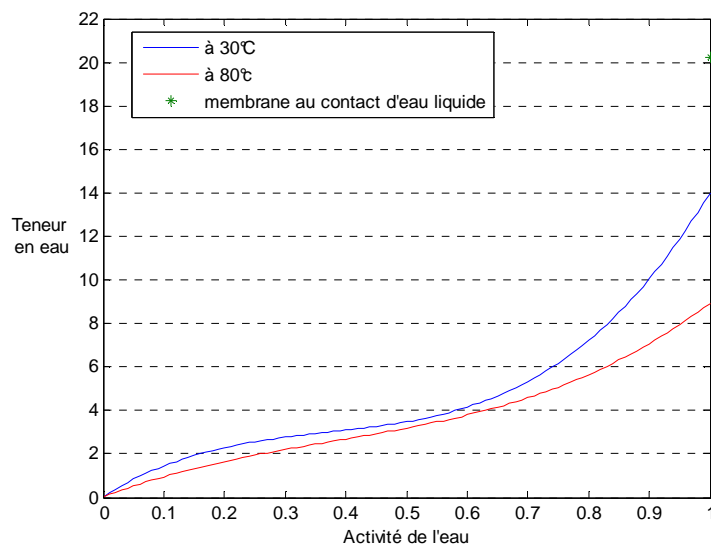


Figure II.2 : Isotherme de sorption de la membrane Nafion

1.4 Simulation numérique : méthode de résolution

Le fort couplage entre les transferts de chaleur et de matière apparaît clairement dans l'algorithme du modèle. En effet, pour déterminer le champ de température, il est nécessaire de connaître les teneurs en eau dans chacune des mailles, ainsi que la répartition entre les phases liquide et vapeur. De même, le flux d'eau à travers la membrane s'exprime en fonction d'un coefficient de diffusion qui dépend des températures. La résolution des équations de transferts de matière et de chaleur se fait donc en deux étapes itératives indiquées sur la figure II.3 :

- Etape 0 : Initialisation.
- Etape 1 : Résolution des équations de transfert de matière pour un profil de température connu. A partir du champ de température calculé dans l'étape 2 (T^1 , T^2 et T^m) on détermine les échanges de matière.
- Etape 2 : Résolution des équations de transfert de chaleur pour une composition des fluides connue. A partir des teneurs en eau calculées dans l'étape 1 (y^1 , y^2 , y^{s1} et y^{s2}) on détermine les échanges de chaleur.

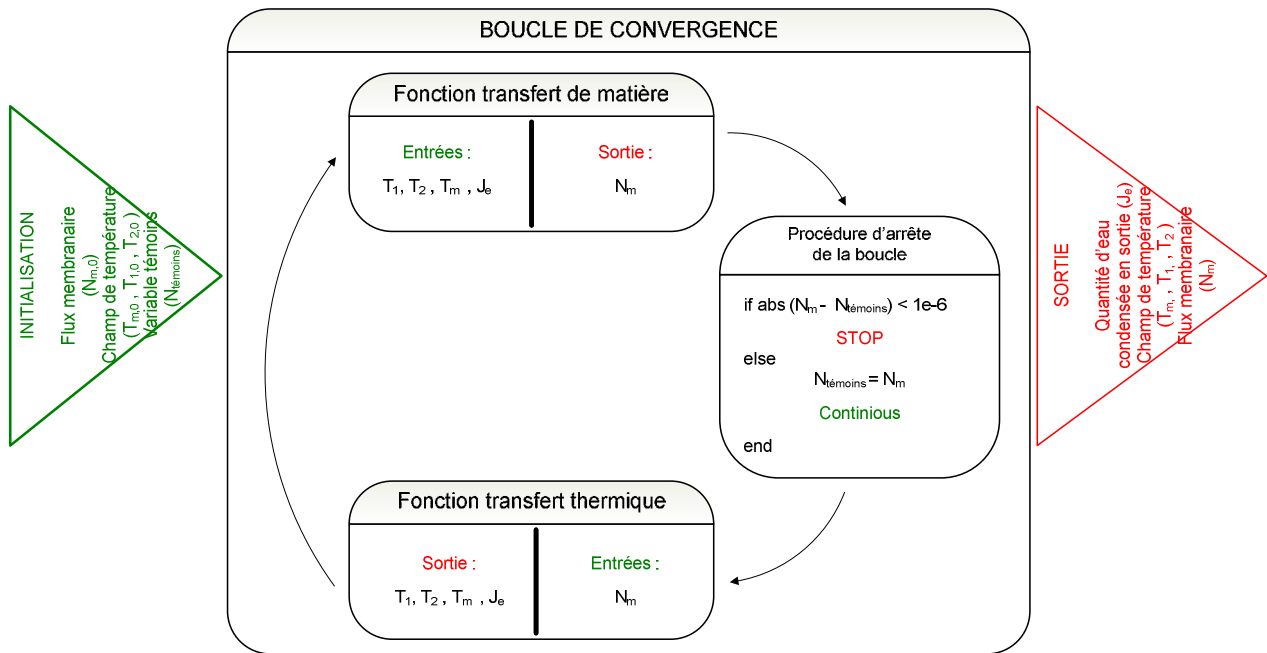


Figure II.3 : Algorithme de résolution

2. Etude de sensibilité paramétrique

Le modèle décrit ci-dessus fait intervenir cinq paramètres indépendants :

- trois paramètres relatifs aux transferts thermiques : les coefficients d'échanges de chaleur dans les canaux (H_1 et H_2) et le coefficient de transfert thermique entre les parois et le milieu extérieur (K_{ext}),
- un paramètre relatif au transfert de matière : le coefficient de transport de l'eau dans la membrane D_λ
- une loi d'équilibre donnant la teneur λ en eau sur les surfaces de la membrane.

Une étude de sensibilité à ces différents paramètres est proposée dans ce paragraphe. Sauf mention contraire, les conditions d'entrée des fluides sont celles données dans le tableau II.2. De même, on considère généralement un humidificateur adiabatique ($K_{ext} = 0$) et les coefficients d'échange thermique dans les canaux H_1 et H_2 sont supposés constants et égaux à $100 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Enfin, la corrélation donnant le coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane est généralement celle de Costamagna et la teneur en eau est déterminée à partir des isothermes de sorption) proposées Zawodzinski et al. [15] et par Springer et al. [3].

		Symbole	Valeur
Air à humidifier	Débit	$Q_{a,1}$	30 nL/h
	Température	$T_{e,1}$	[20 - 80] °C
	Humidité relative	$HR_{e,1}$	0%
Air vecteur d'humidité	Débit	$Q_{a,2}$	30 nL/h
	Température	$T_{e,2}$	60°C
	Humidité relative	$HR_{e,2}$	100%

Tableau II.2 : conditions d'entrée des fluides dans l'humidificateur

2.1 Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane

Le coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane dépend à la fois de la température de la membrane et de sa teneur moyenne en eau. Son évolution est présentée dans la figure II.4 pour les quatre corrélations. On constate que les valeurs du coefficient de diffusion diffèrent significativement d'une corrélation à l'autre. Par exemple, la corrélation de Fuller donne pour les teneurs en eau élevées un ordre de grandeur de 10^{-9} m²/s alors que les autres corrélations donnent un résultat proche de 10^{-10} m²/s.

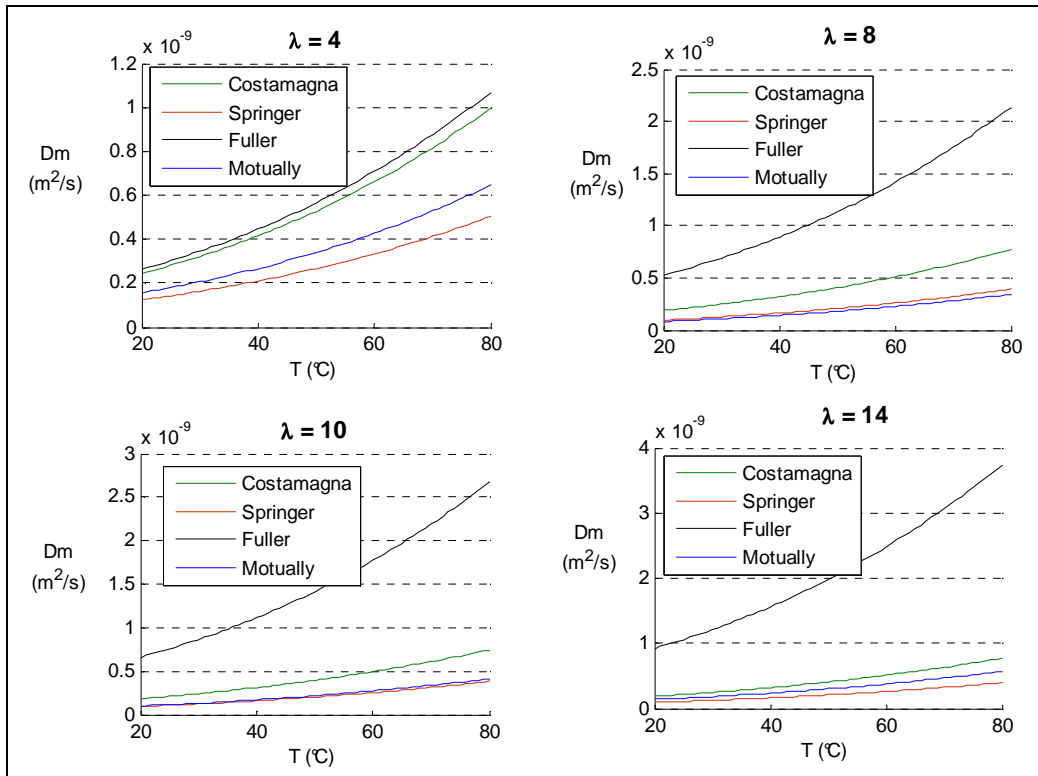


Figure II.4 : Coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane en fonction de la température et de la teneur en eau d'après les quatre corrélations testées [3-6]

Considérons tout d'abord les résultats donnés par la corrélation de Costamagna et al. La figure II.5.a présente la densité de flux d'eau à travers la membrane et la quantité d'eau liquide dans le canal humide le long de l'humidificateur pour différentes températures d'entrée de l'air à humidifier. La figure II.5.b présente l'évolution, en fonction de la température d'entrée de l'air sec, des températures aux extrémités de l'humidificateur, la quantité totale d'eau en sortie, l'humidité relative en sortie et la quantité d'eau liquide en sortie du canal humide. Quelle que soit la température d'entrée de l'écoulement d'air sec, aucun phénomène de condensation ne s'y produit. L'humidificateur étant adiabatique, les phénomènes de condensation qui apparaissent dans le canal humide restent localisés sur la membrane.

On constate sur la figure II.5.a que la densité de flux d'eau traversant la membrane est particulièrement sensible à la température d'entrée de l'air à humidifier ($T_{e,1}$). On observe en effet une température d'entrée de l'air sec ($T_{e,1} = 41$ °C) pour laquelle la densité de flux (et par conséquent le débit d'eau en sortie du canal 1) est maximale. Ceci est particulièrement visible sur la figure II.6.b. Cette température optimale correspond à la dernière température d'entrée $T_{1,e}$ pour laquelle un film d'eau est présent sur la surface de la membrane côté canal humide. L'existence de cette température optimale s'explique en considérant séparément l'impact des transferts thermiques sur l'humidité relative dans les canaux sec et humide :

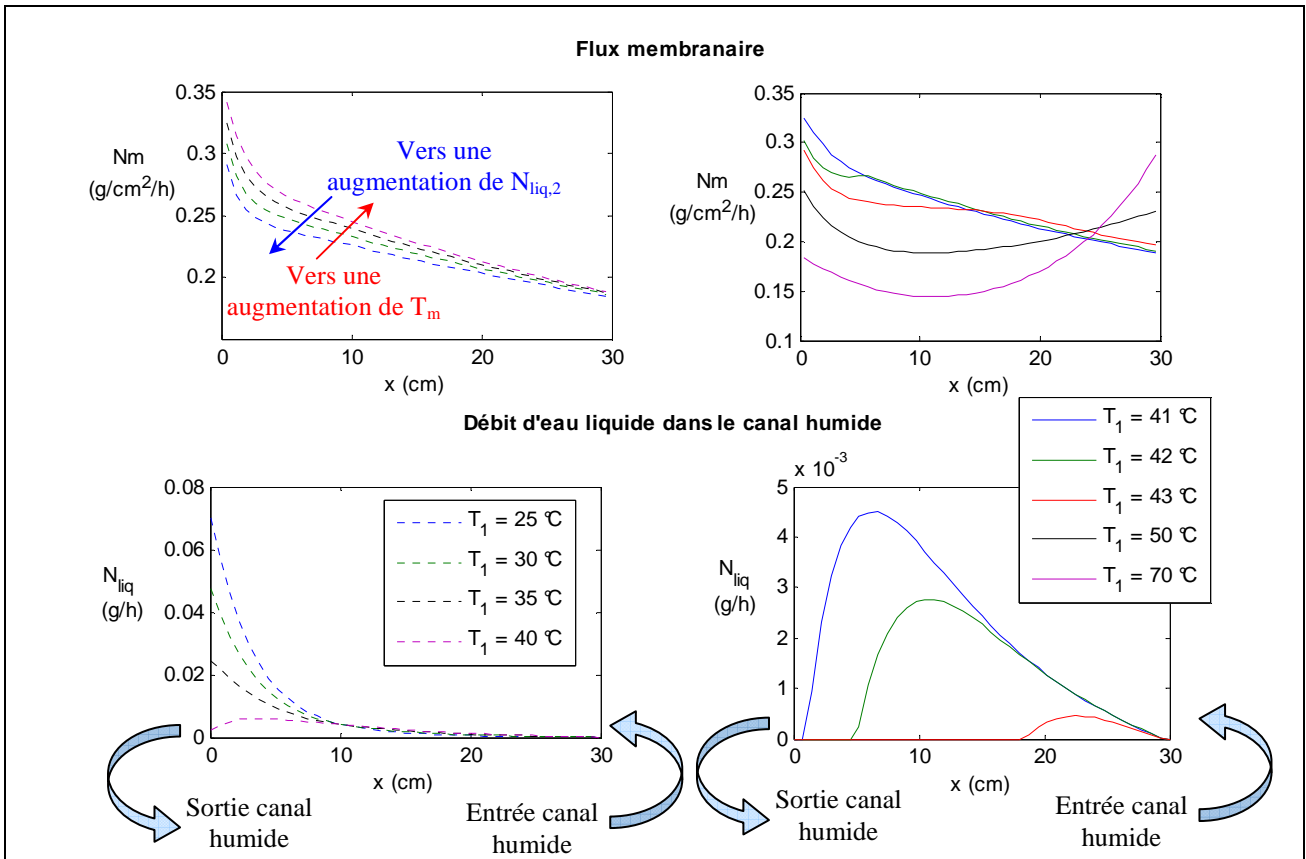


Figure II. 5. a : Densité de flux d'eau à travers la membrane et débit d'eau liquide dans le canal humide le long de l'humidificateur

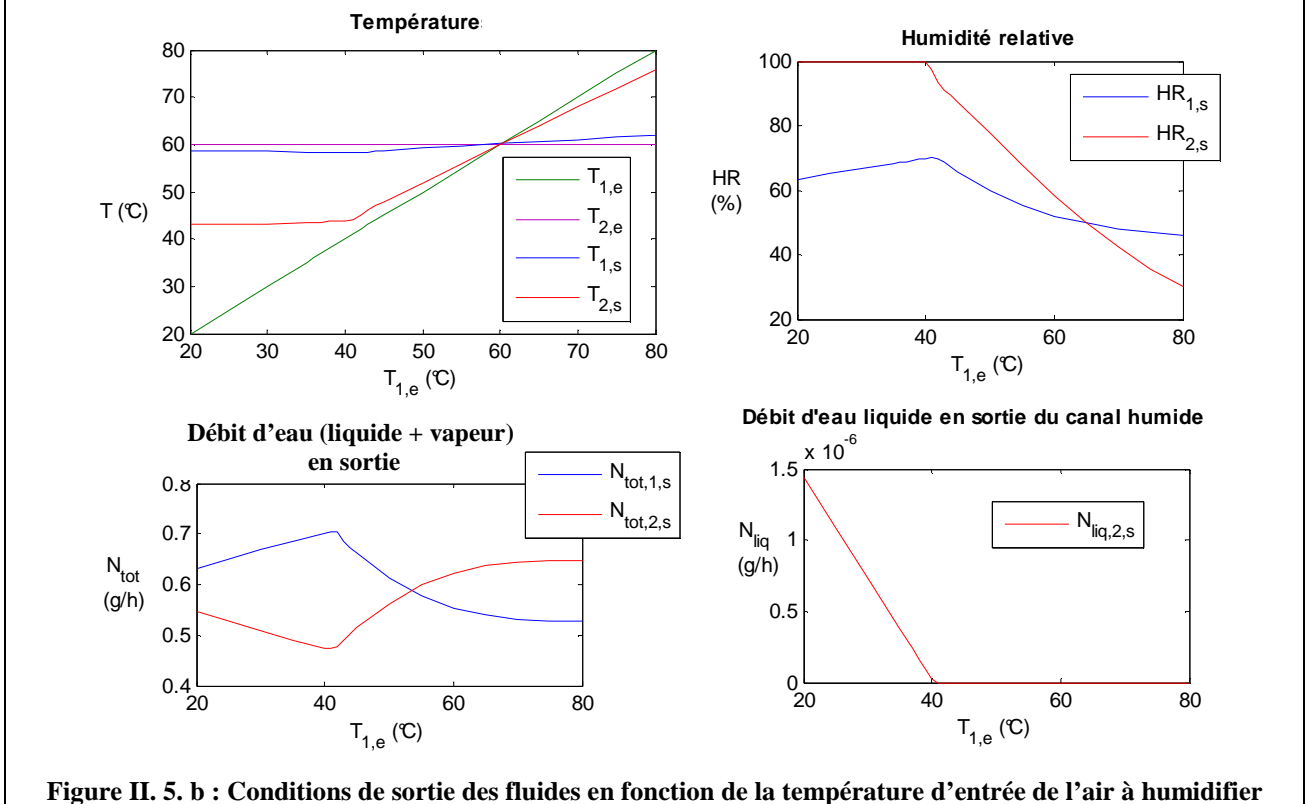


Figure II. 5. b : Conditions de sortie des fluides en fonction de la température d'entrée de l'air à humidifier

Figure II. 5 : Résultats numériques obtenus avec la corrélation de Costamagna [5] pour différentes températures d'entrée de l'air à humidifier

- **Dans le canal humide**, une diminution de la température (induite par un flux de chaleur allant du canal humide vers le canal sec : $T_{e,1} < T_{e,2}$) engendre une augmentation de l'activité de l'eau à la surface de la membrane. Donc plus la température d'entrée de l'air sec est basse, plus l'activité de l'eau côté humide est élevée, voire égale à 1 lorsque l'eau condense à la surface de la membrane. Si on suppose l'activité de l'eau constante côté sec, une augmentation de l'activité côté humide engendre une augmentation de la densité de flux d'eau à travers la membrane.
- **Dans le canal sec**, une diminution de la température d'entrée $T_{e,1}$ engendre également une augmentation de l'activité en eau à la surface de la membrane. De ce fait, si on considère l'activité en eau constante côté humide (ce qui est le cas, par exemple, lorsque la quantité d'eau condensée côté humide est supérieure à la quantité d'eau transférée au canal sec), une diminution de la température d'entrée de l'air sec engendre une diminution de la différence de teneur en eau entre les deux surfaces de la membrane et donc une diminution de la densité de flux d'eau à travers la membrane.

La température optimale d'entrée de l'air sec résulte donc d'un équilibre entre ces deux phénomènes.

L'existence de cet optimum de température a été vérifiée avec les trois autres corrélations donnant le coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane. La figure II.6 permet par ailleurs de comparer les conditions de sortie du fluide à humidifier en fonction de sa température d'entrée suivant la corrélation choisie.

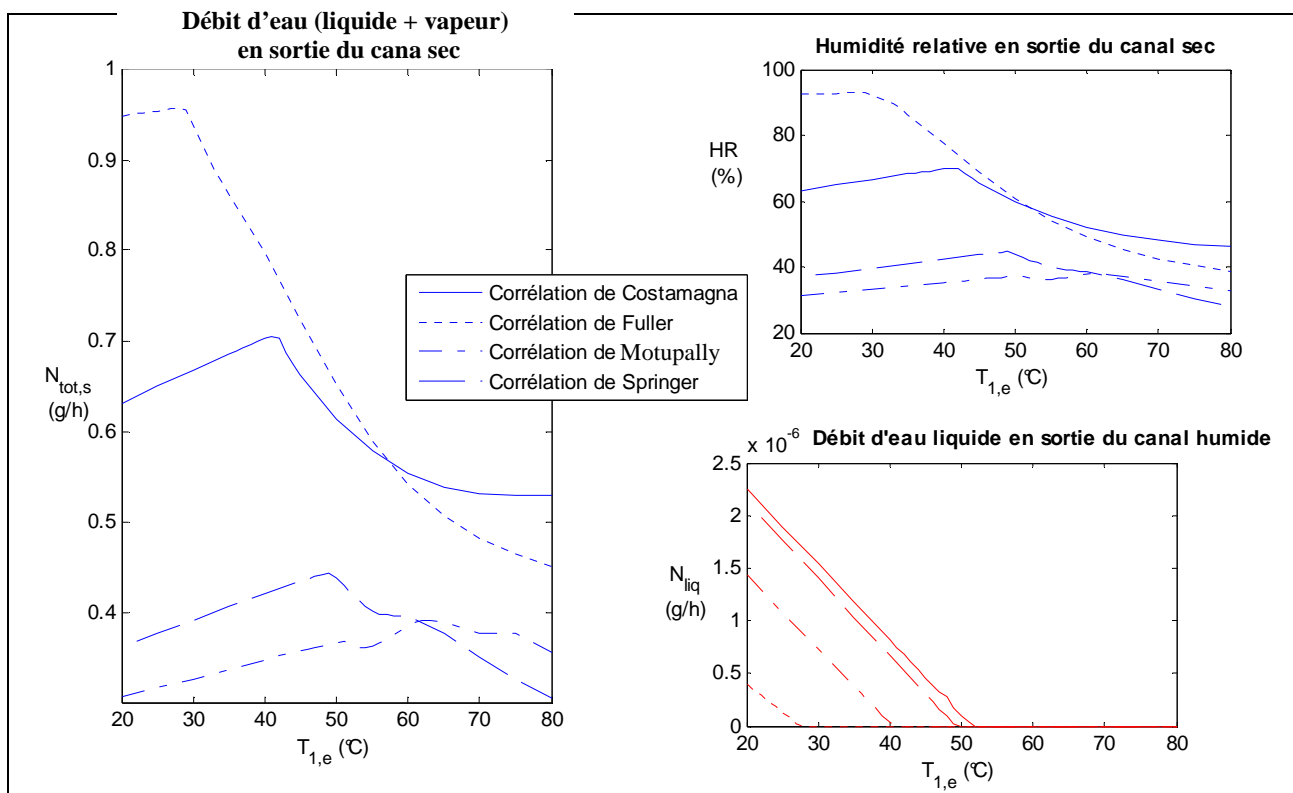


Figure II. 6 : Comparaison des résultats numériques obtenus avec les différentes corrélations donnant le coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane en fonction de la température d'entrée $T_{1,e}$

Comme le laissait présager le fort écart entre les valeurs du coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane selon la corrélation considérée (cf. figure II.4), les conditions de sortie du fluide à humidifier varient fortement suivant la corrélation choisie. Cette différence est particulièrement visible pour les faibles températures d'entrée de l'air à humidifier : de la

corrélation donnant le coefficient de diffusion le plus élevé (Fuller) à celles donnant le coefficient de diffusion le plus faible (Motupally et Springer), on observe un écart de plus de 60% entre les humidités relatives de sortie. De même, la valeur de la température optimale d'entrée de l'air à humidifier varie suivant la corrélation choisie : plus le coefficient de diffusion est important, plus la zone de condensation de l'eau dans le canal humide est restreinte et plus la valeur optimale de $T_{1,e}$ est faible.

Le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane est donc un paramètre auquel les résultats du modèle sont particulièrement sensibles. Les forts écarts entre les résultats obtenus suivant la corrélation choisie imposent une validation expérimentale (paragraphe 3) pour déterminer une valeur moyenne de ce coefficient.

2.2 Lois de sorption

La valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane, et donc par conséquent les conditions de sortie des fluides, peuvent dépendre de la teneur en eau de la membrane. C'est le cas avec la corrélation de Fuller (cf. figure 4). La teneur en eau aux interfaces de la membrane est déterminée à partir de lois de sorption qui peuvent fortement différer d'un auteur à l'autre [16 - 21]. A titre d'exemple, de récentes études entreprises au LEMTA ont permis d'établir une loi de sorption de forme exponentielle pour une température de membrane de 60°C [34] :

$$\lambda_{60^{\circ}\text{C}} = 5,995a - 0,002 \exp[8,894a]$$

Cette loi est tracée sur la figure II.7 auprès de celle déduite pour une température de membrane de 60°C à partir des corrélations de Hinatsu et de Zawodzinski décrites précédemment. On note un fort écart entre les deux corrélations, notamment lorsque l'activité de l'eau est élevée. Des mesures réalisées récemment ont montré que la teneur en eau obtenue pour une activité de l'eau égale à 1 était probablement beaucoup plus proche de celle donnée par la corrélation de Hinatsu et Zawodzinski. L'utilisation de la corrélation proposée par le LEMTA permet cependant de maximiser cette teneur en eau et donc d'évaluer dans les conditions les plus extrêmes l'impact du choix de la loi de sorption sur les résultats du modèle.

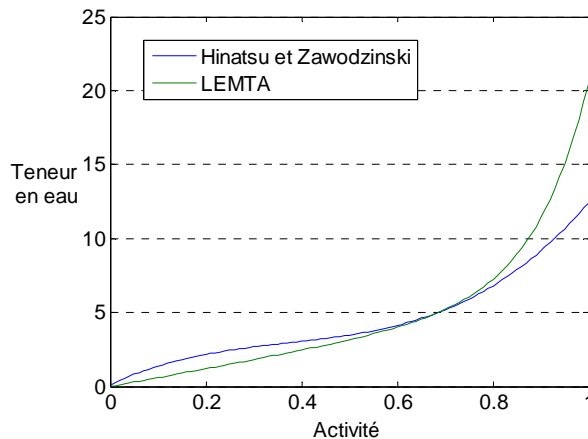


Figure II.7 : Comparaison des lois de sorption déduites de la littérature et de celle obtenue au LEMTA pour une température de membrane de 60°C

Une comparaison des résultats du modèle suivant la loi de sorption utilisée est proposée. Pour cela, la corrélation donnant le coefficient de diffusion de l'eau est celle de Fuller car elle maximise la sensibilité des résultats à la loi de sorption. La figure II.8 présente l'évolution le long de l'humidificateur de la densité du flux d'eau à travers la membrane, des températures des deux fluides, de l'humidité relative et du titre en eau dans les canaux lorsque l'air à humidifier entre à 35°C (figure II.8.a) et à 75°C (figure II.8.b). De manière générale, le choix de la loi de sorption impacte moins les conditions de sortie des fluides que celui de la corrélation donnant le coefficient

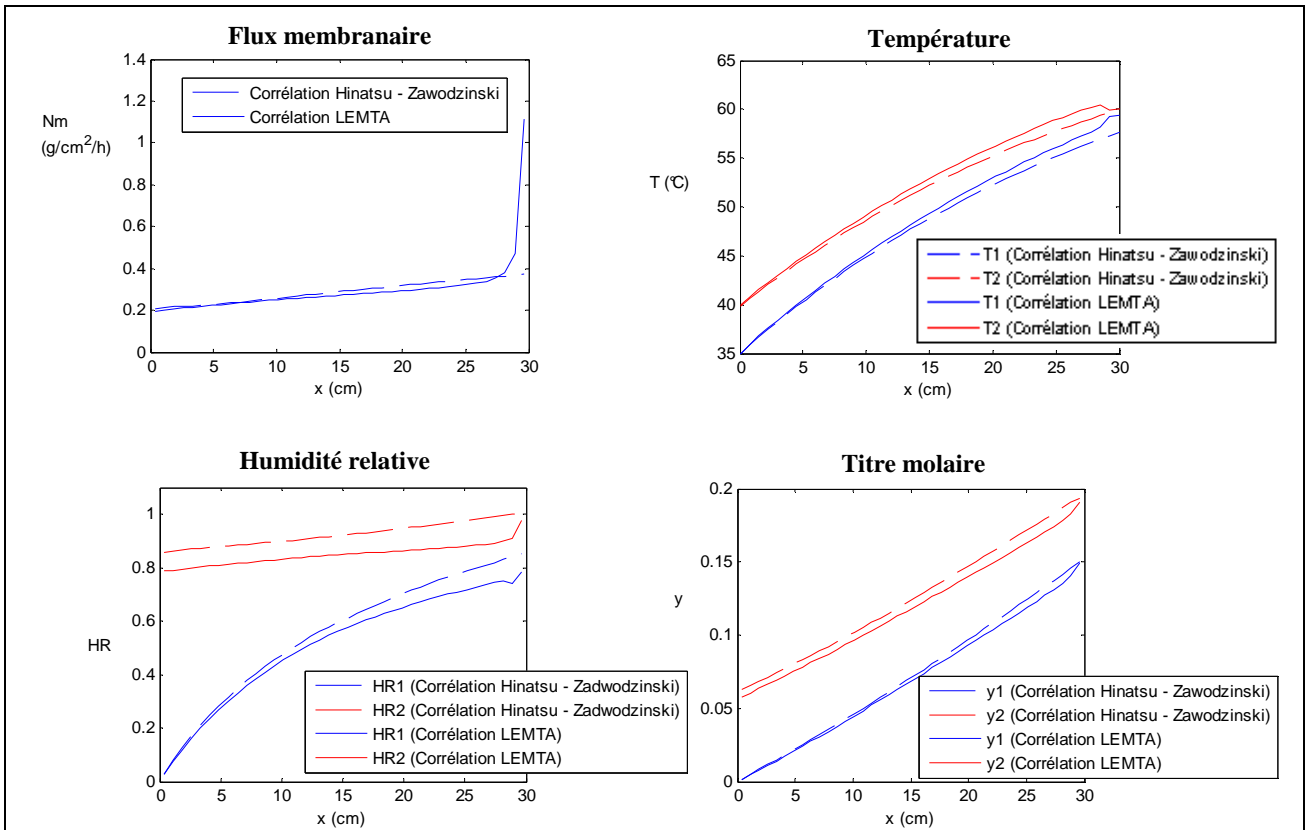


Figure II.8.a : $T_{e,1} = 35^{\circ}\text{C}$

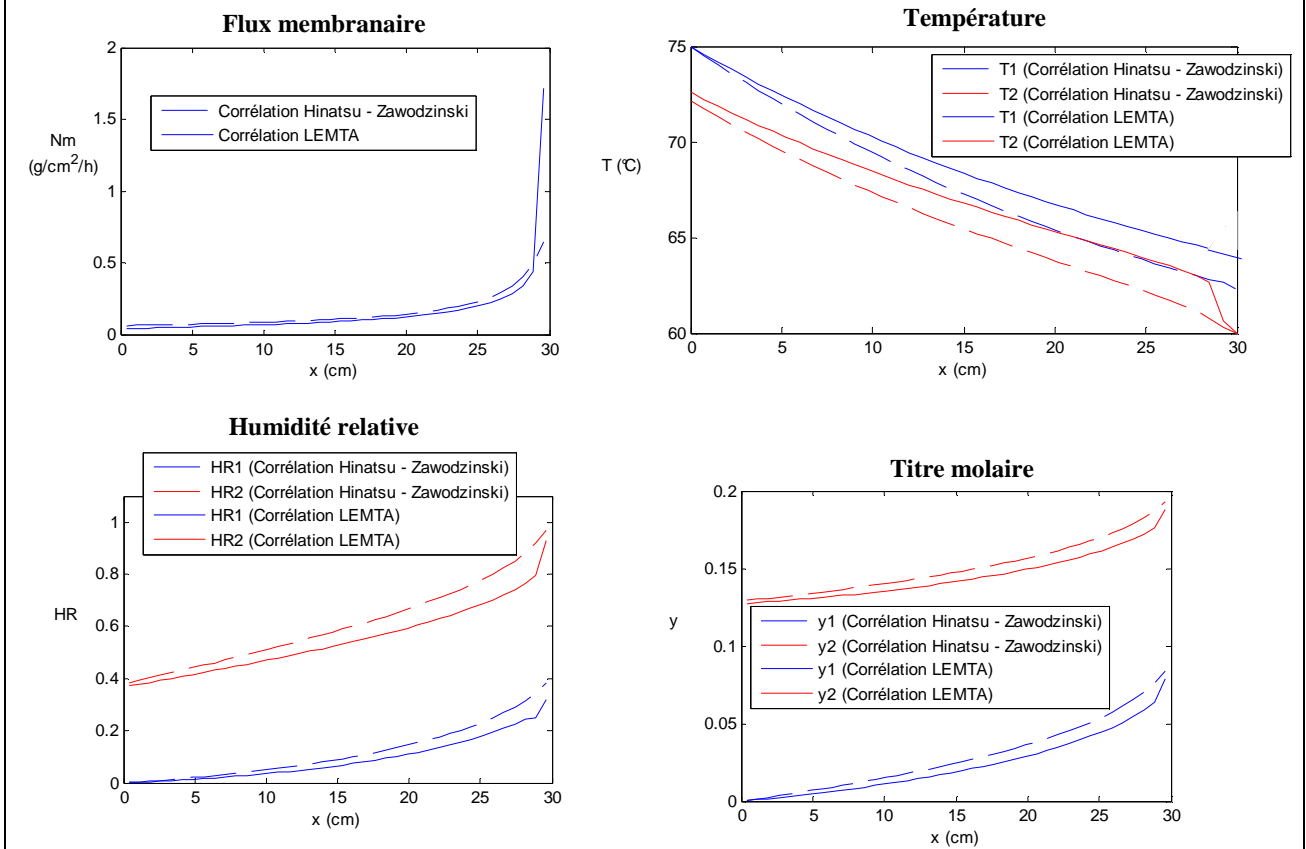


Figure II.8.b : $T_{e,1} = 75^{\circ}\text{C}$

Figure II.8 : Densité du flux d'eau à travers la membrane, température des deux fluides, humidité relative et titre en eau dans les canaux, le long de l'humidificateur, suivant la loi de sorption considérée

de diffusion de l'eau à travers la membrane. On note toutefois une différence significative (facteur 3) de la valeur de la densité du flux d'eau à travers la membrane au niveau de l'entrée du fluide vecteur d'humidité ($x = 30$ cm). Dans cette zone de l'échangeur, l'activité de l'eau aux interfaces de la membrane est la plus élevée. Or, c'est pour les activités de l'eau élevées que les deux lois de sorption étudiées diffèrent le plus.

Le tableau II.3 exprime les résultats en terme de sensibilité des flux d'eau et de la température aux sorties de l'humidificateur.

$T_{i,e}$ (°C)	$\frac{ N_{tot,s} _{\lambda,H-Z} - N_{tot,s} _{\lambda,LEMTA} }{N_{tot,s} _{\lambda,H-Z}}$		$ T_s _{\lambda,H-Z} - T_s _{\lambda,LEMTA} $	
	Canal 1	Canal 2	Canal 1	Canal 2
35	3%	8%	2°C	0,15°C
75	3%	2%	2,5°C	0,5°C

Tableau II.3. : Sensibilité des conditions de sortie des fluides aux lois de sorption.

2.3 Coefficients de transferts thermiques dans les canaux

L'ordre de grandeur des coefficients de transferts thermiques dans les canaux est déterminé à partir de la conductivité thermique des fluides. Dans le cas d'un air humide, la conductivité s'écrit [27] :

$$\lambda_{th} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \text{ avec } A_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \text{ avec } \begin{matrix} \lambda_{H_2O} = 0,0237 \text{ W/m/K} \\ \lambda_{air} = 0,03 \text{ W/m/K} \end{matrix}$$

D'où $0,0237 < \lambda_{th} < 0,03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}$, lorsque l'humidité relative varie entre 0% et 100%. Le nombre de Nusselt étant connu (3,4), on peut déduire le coefficient d'échange thermique dans les canaux :

$$Nu = \frac{hd}{\lambda_{th}} = 3,4,$$

soit $80 < h < 102 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

Les coefficients d'échanges thermiques H_1 et H_2 dans les canaux sont généralement supposés égaux à celui d'un air sec ($100 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). On se propose d'étudier dans ce paragraphe l'influence de la valeur du coefficient de transfert thermique dans les canaux sur les conditions de sortie des fluides. Les sensibilités des flux d'eau totaux et de la température de sortie des fluides aux coefficients d'échanges thermiques dans les canaux sont présentées dans le tableau II.4.

La valeur des coefficients d'échange thermique dans les canaux n'a donc aucune influence sur les transferts de matière et sur les échanges thermiques. On note toutefois une convergence plus rapide du programme lorsque H_2 est compris entre 85 et 95 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$: lorsque les deux coefficients d'échanges thermiques sont égaux à 100 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ le temps de convergence varie entre 10 secondes et 50 secondes suivant les conditions d'entrée des fluides, tandis qu'il est de l'ordre de 10 secondes lorsque H_2 est compris entre 85 et 95 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

Corrélation	T _{1,e} (°C)	$\frac{ N_{tot,s} _{H_1=100} - N_{tot,s} _{H_1=80} }{N_{tot,s} _{H_1=100}}$		$\frac{ N_{tot,s} _{H_2=100} - N_{tot,s} _{H_2=80} }{N_{tot,s} _{H_2=100}}$		$ T_s _{H_1=100} - T_s _{H_1=80} $		$ T_s _{H_2=100} - T_s _{H_2=80} $	
		Canal 1	Canal 2	Canal 1	Canal 2	Canal 1	Canal 2	Canal 1	Canal 2
		Costamagna	25	< 0,4%	< 0,5%	< 0,3%	< 0,4%	< 0,2°C	< 0,5°C
75	< 0,2%		< 0,15%	< 0,3%	< 0,2%	< 0,2°C	< 0,2°C	< 0,2°C	< 0,2°C
Fuller	25	< 1,6%	< 6,8%	< 1,3%	< 5,5%	< 0,3°C	< 1°C	< 0,3°C	< 0,8°C
	75	< 0,1%	< 0,05%	< 0,4%	< 0,3%	< 0,2°C	< 0,2°C	< 0,2°C	< 0,2°C
Springer	25	< 0,05%	< 0,02%	< 0,04%	< 0,02%	< 0,2°C	< 0,04°C	< 0,1°C	< 0,03°C
	75	< 0,2%	< 0,07%	< 0,2%	< 0,07%	< 0,2°C	< 0,2°C	< 0,2°C	< 0,2°C
Mutually	25	< 0,4%	< 0,2%	< 0,2%	< 0,07%	< 0,15°C	< 0,1°C	< 0,1°C	< 0,1°C
	75	< 0,25%	< 0,1%	< 0,25%	< 0,1%	< 0,2°C	< 0,2°C	< 0,2°C	< 0,2°C

Tableau II.4. : Sensibilité des conditions de sortie des fluides aux coefficients de transfert thermique dans les canaux.

2.4 Cas de l'humidificateur non adiabatique

Dans ce paragraphe, la résistance thermique⁶ $1/K_{ext}$ entre les canaux et le milieu extérieur ($T_{ext} = 20^\circ\text{C}$) varie entre $0,1 \text{ K.m}^2/\text{W}$ et l'infini. La corrélation donnant le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane utilisée est celle de Costamagna.

La figure II.9 présente l'évolution des conditions de sortie des fluides en fonction de K_{ext} pour deux températures d'entrée de l'air à humidifier (30°C et 75°C). L'impact des pertes thermiques sur la quantité d'eau transférée entre les deux canaux est radicalement différent selon la température d'entrée $T_{1,e}$ considérée :

- Lorsque l'air à humidifier est le fluide froid ($T_{1,e} = 30^\circ\text{C}$) et en l'absence d'échange thermique avec le milieu extérieur, un film d'eau liquide apparaît à la surface de la membrane côté humide. Ces phénomènes de condensation sur la membrane ont tendance à amplifier les échanges de matière entre les deux canaux (cf. paragraphe 2.1). Compte tenu des hypothèses du modèle, l'une des principales conséquences des pertes thermiques vers le milieu extérieur réside dans le changement du lieu de la condensation dans l'écoulement humide : l'eau liquide s'accumule sur les parois de l'humidificateur dont la température est plus faible que celle de la membrane, au détriment du flux d'eau à travers celle-ci. De ce fait, lorsque $T_{1,e}$ est inférieure à $T_{2,e}$, la teneur en eau en sortie de l'air à humidifier diminue lorsque le coefficient d'échange thermique K_{ext} augmente.
- Lorsque l'air à humidifier est le fluide chaud ($T_{1,e} = 75^\circ\text{C}$), on observe une toute autre évolution du flux d'eau en sortie. Pour les K_{ext} inférieurs à $2 \text{ W/m}^2/\text{K}$, les pertes thermiques ont pour conséquence de diminuer la température dans les canaux, ce qui engendre une augmentation de l'humidité relative dans les écoulements et donc une augmentation des activités de l'eau sur les surfaces de la membrane. Cette augmentation de l'activité de l'eau est la plus importante dans l'écoulement vecteur d'humidité : elle induit une différence de teneur en eau de part et d'autre de la membrane plus importante. On constate alors une augmentation de la quantité d'eau transférée vers l'air sec. Lorsque

⁶ Cette résistance thermique prend en compte les résistances thermiques des transferts convectifs entre la paroi et l'écoulement, ainsi qu'entre la paroi et le milieu extérieur, la résistance thermique de la paroi et, éventuellement, la résistance thermique d'un isolant. Son unité est $\text{K.m}^2/\text{W}$ où la surface en m^2 est celle de la paroi du canal.

le coefficient de pertes thermiques K_{ext} est supérieur à $2 \text{ W/m}^2/\text{K}$, les phénomènes de condensation se produisent sur la paroi de l'écoulement vecteur d'humidité. Tout comme dans le cas précédent ($T_{1,e} = 30^\circ\text{C}$), cette accumulation d'eau liquide sur la paroi a pour conséquence de diminuer la teneur en eau sur la surface de la membrane côté humide. On observe alors une diminution du flux d'eau en sortie de l'écoulement à humidifier, traduisant une diminution de la quantité d'eau transférée entre les deux canaux.

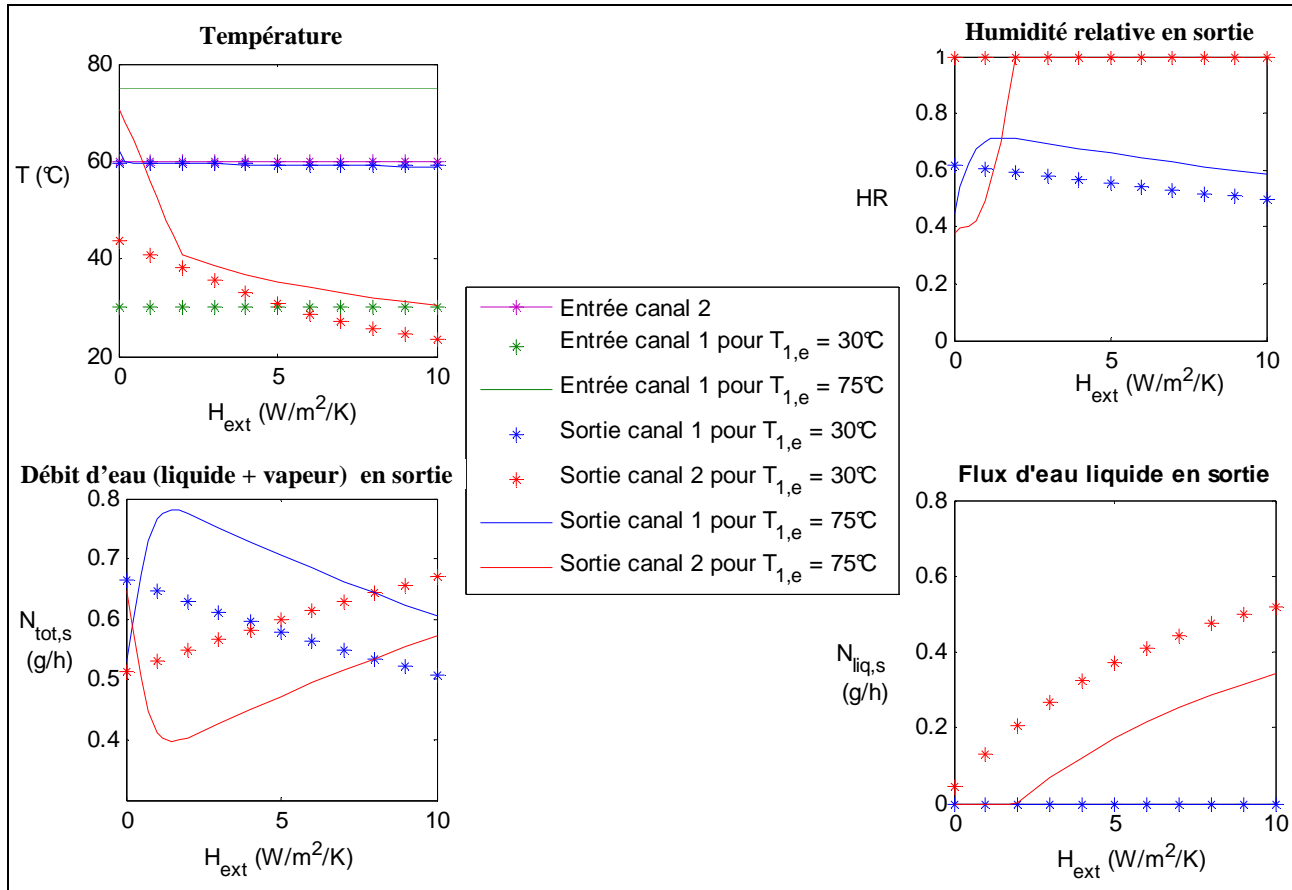


Figure II.9 : Conditions de sortie des deux écoulements en fonction du coefficient d'échange thermique avec le milieu extérieur pour deux températures d'entrée de l'air à humidifier ($T_{1,e} = 30^\circ\text{C}$ et $T_{1,e} = 75^\circ\text{C}$)

Notons toutefois que le lieu de condensation unique (sur la paroi ou sur la membrane) correspond à un cas d'école : en pratique, l'eau liquide peut se trouver à la fois sur la membrane et sur la paroi. Ceci est d'autant plus vrai pour des canaux de grandes dimensions. Cette hypothèse simplificatrice permet néanmoins d'appréhender les effets des pertes thermiques sur les performances des humidificateurs.

2.5 Présence d'eau liquide en entrée du canal humide

Les études de sensibilité précédentes montrent l'importance de la phase de l'eau (liquide ou vapeur) dans l'écoulement vecteur d'humidité pour les échanges de matière. Dans ce paragraphe, on se propose d'évaluer l'impact de la présence d'eau liquide en entrée du canal 2. La température de rosée $Tr_{2,e}$ du fluide vecteur d'humidité est égale à 60°C (i.e. : si $T_{2,e} = 60^\circ\text{C}$, $HR_{2,e} = 100\%$ et $N_{liq,2,e} = 0 \text{ g/h}$) mais il entre dans l'humidificateur à 50°C . La quantité d'eau totale contenue en entrée de l'écoulement vecteur d'humidité est donc la même que pour les études précédentes, à la différence près que le flux d'eau liquide n'est plus nul mais égal à $0,055 \text{ g/h}$ (l'eau liquide représente donc 5% du flux d'eau total en entrée humide). On suppose que ce flux d'eau est directement mis au contact de la membrane de l'humidificateur.

La figure II.10 présente l'évolution le long des canaux des températures, de l'humidité relative et du flux d'eau pour une température d'entrée de l'air à humidifier de 40°C. Dans ces conditions d'entrée, la totalité de l'eau liquide présente en entrée de l'écoulement vecteur d'humidité est transférée au canal sec sans que la sorption (assimilée à de la condensation) n'engendre une source de chaleur à la surface de la membrane côté humide. Le puit de chaleur induit par la désorption de l'eau (assimilée à de l'évaporation) à la surface de la membrane côté sec n'est donc plus compensé par la source de chaleur due à la sorption côté humide. On observe donc une chute de la température de la membrane qui entraîne une diminution de la température des deux fluides en-dessous de la température d'entrée du fluide froid, et ceci bien que l'échangeur soit adiabatique.

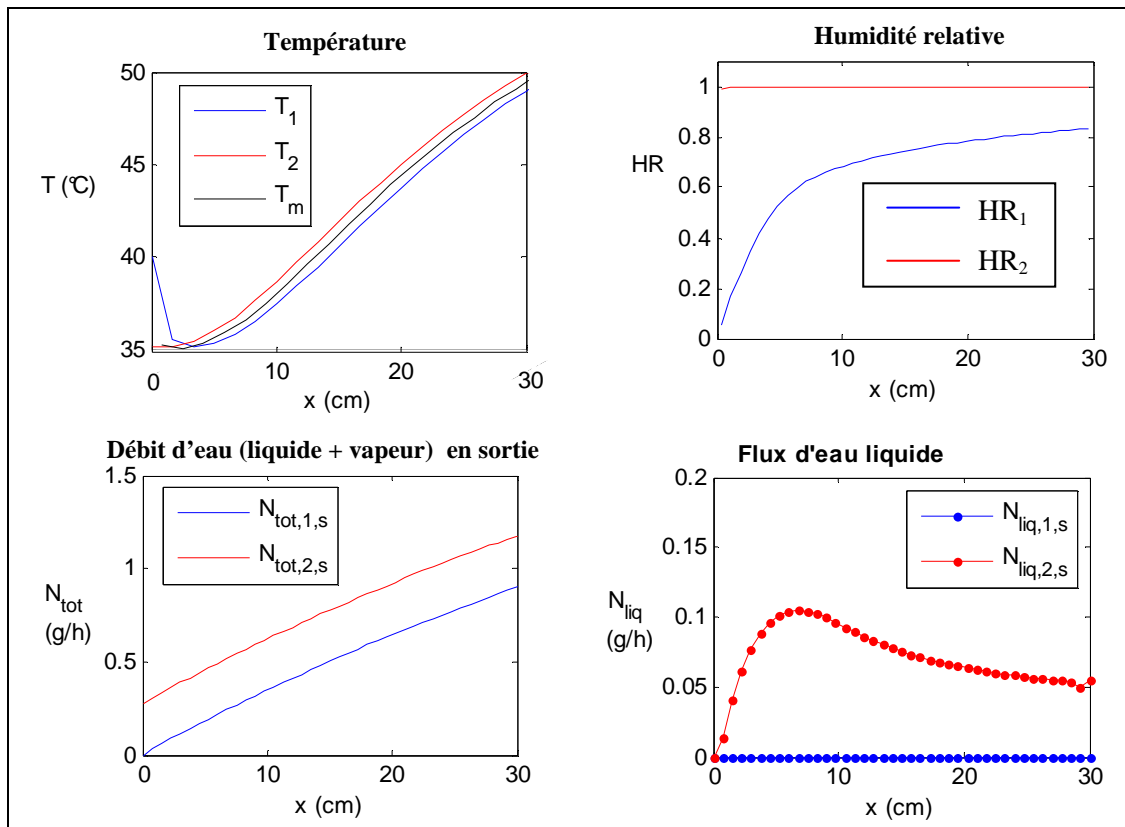


Figure II.10 : Températures, humidités relatives et flux d'eau dans les canaux de l'humidificateur adiabatique, pour $T_{1,e} = 40^\circ\text{C}$, $T_{2,e} = 50^\circ\text{C}$ et $Tr_{2,e} = 60^\circ\text{C}$

On retrouve ce phénomène sur toute la gamme des températures d'entrée de l'air sec. La figure II.11 présente l'évolution des conditions de sortie des fluides en fonction de $T_{1,e}$. De manière générale le flux d'eau en sortie du canal 1 est beaucoup moins dépendant de la température d'entrée de l'air à humidifier que lorsqu'il n'y a pas d'eau liquide à l'entrée de l'humidificateur. La présence d'eau liquide en entrée du canal 2 assure, en effet, une activité de l'eau élevée à l'interface membrane / canal 2 (et par conséquent, un flux d'eau à travers la membrane élevé), quelle que soit la température d'entrée de l'air à humidifier.

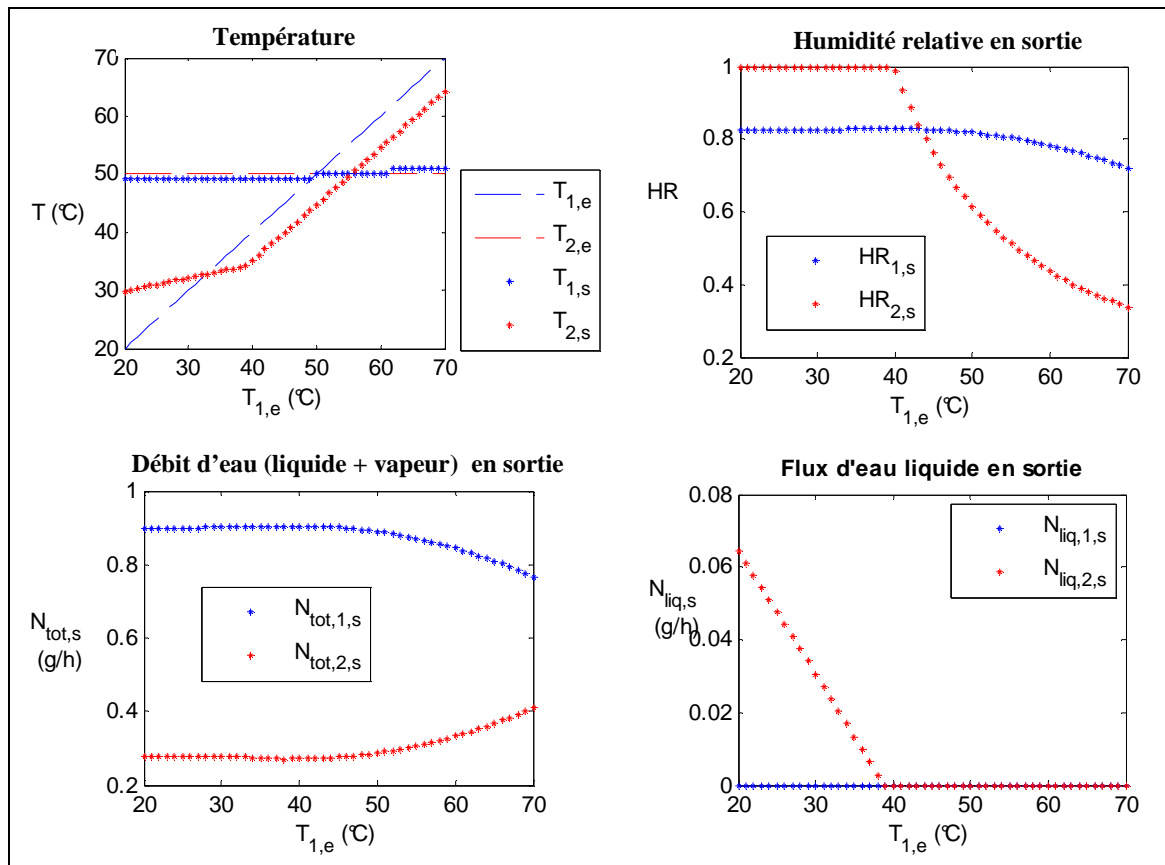


Figure II.11 : Conditions de sortie des deux fluides en fonction de la température d'entrée de l'air sec, pour $T_{2,e} = 50^\circ\text{C}$ et $T_{r,2,e} = 60^\circ\text{C}$

3. Validation expérimentale

Les résultats du modèle ont été confrontés à une série de mesures effectuées sur un humidificateur plan possédant les mêmes caractéristiques géométriques que celles présentées dans le tableau II.1 (à savoir cinq canaux parallèles). L'objectif de ces mesures est double :

- Il permet de tester les hypothèses du modèle d'un point de vue qualitatif en confirmant que les tendances des résultats numériques correspondent à des phénomènes physiques réels.
- D'un point de vue quantitatif, on cherche à déterminer une valeur moyenne du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane afin de s'affranchir (ou de vérifier) les corrélations trouvées dans la littérature.

3.1 Protocole expérimental

La figure II.12 décrit le montage expérimental. Le canal central de l'humidificateur (figure II.13) côté air sec, ainsi que le canal central côté air humide sont percés de 16 trous équidistants permettant l'insertion des capteurs de température. La température de rosée est mesurée en amont de l'humidificateur côté air humide, et en sortie de l'humidificateur côté air à humidifier. Ce dernier étant complètement sec en entrée de l'humidificateur (après son passage dans un sécheur d'air), ces deux capteurs de température de rosée suffisent pour effectuer un bilan de matière aux entrées et sorties de l'humidificateur. Ce dispositif ne fait intervenir qu'un seul circuit d'air : l'air sec, après son passage dans l'humidificateur, traverse un bulleur et est ensuite réinjecté dans l'humidificateur en tant que fluide vecteur d'humidité. Le débit est contrôlé en aval de l'humidificateur côté air sec. De même, un échangeur de chaleur placé en aval de l'humidificateur permet de contrôler la température d'entrée de l'air à humidifier. La température de consigne de la plaque chauffante est

maintenue à 80°C, ce qui conduit à une température de l'eau dans le bulleur d'environ 55°C (cf. températures d'entrée de l'air humide $T_{2,e}$ rapportées dans le tableau II.5).

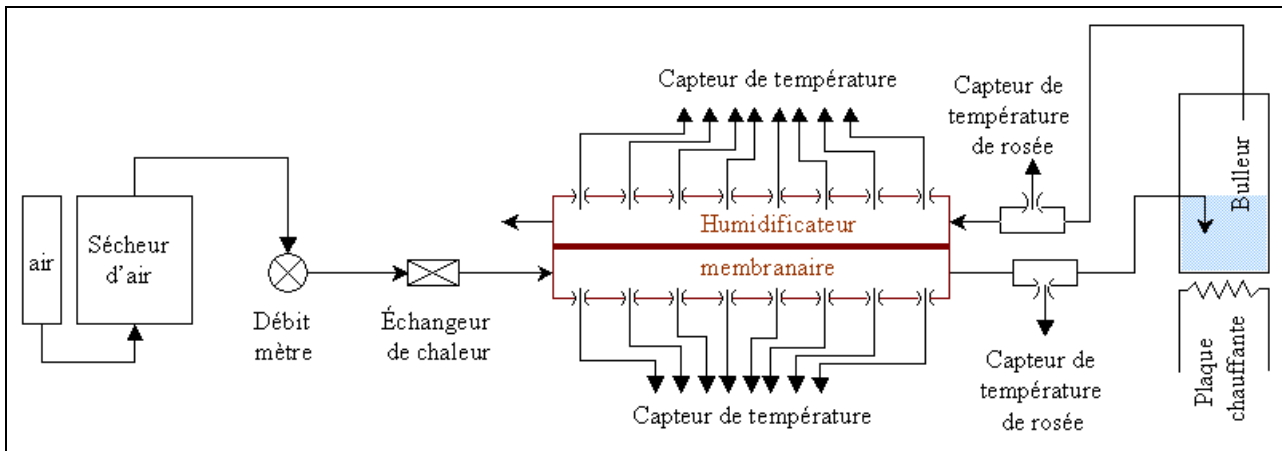


Figure II.12 : Montage expérimental

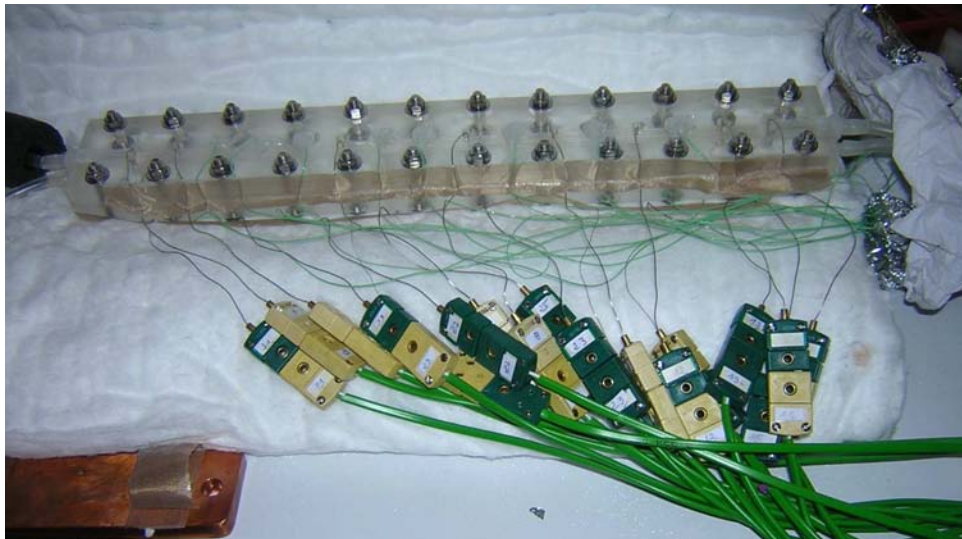


Figure II.13 : Humidificateur

Les capteurs de température utilisés sont des thermocouples de type K : certains sont gainés en inox avec un diamètre de 0,5 mm, les autres sont à soudure apparente avec un diamètre de 80 μm . Pour s'assurer que ces différences entre les thermocouples ne perturbent pas les mesures, des essais préliminaires ont été effectués avec le même écoulement d'air sec (à fort débit afin de rendre négligeable les pertes thermiques avec le milieu extérieur) dans tous les canaux de l'humidificateur. Lors de ces essais, les thermocouples donnent tous la même température.

Les capteurs d'humidité utilisés sont de marque Vaisala. Ce sont des capteurs capacitifs de 12 mm de diamètre.

Pour balayer une large gamme de débits, deux débitmètres massiques ont été utilisés. Leurs débits maximaux sont respectivement 12 nL/h et 4nL/min. Chaque débitmètre peut balayer une gamme de débit allant de 5% à 100% de son débit maximal.

Un point de fonctionnement est défini par le débit d'air et la température d'entrée de l'air à humidifier :

- Le débit d'air varie entre 0,6 nL/min et 2nL/min.

- La température de consigne en sortie de l'échangeur de chaleur varie entre 22°C et 90°C.

Les mesures sont réalisées en régime permanent : afin de s'assurer de la stabilité des données, chaque point de fonctionnement est maintenu pendant 2 heures. Une fois la stabilité atteinte, les mesures sont enregistrées pendant une minute à l'aide d'un programme d'acquisition réalisé sur Labview. La fréquence d'acquisition est 200 Hz. Afin d'éliminer la fréquence parasite provenant du réseau (50 Hz), on effectue une première moyenne sur 1 seconde (on fait la moyenne des 200 points de mesures relevées pendant 1 seconde). Chaque fichier de résultats correspondant à un point de fonctionnement est ainsi constitué de 60 points de mesures par capteurs. Les résultats finaux présentés dans ce paragraphe sont une moyenne de ces 60 points de mesures.

3.2 Confrontation des résultats du modèle avec les résultats expérimentaux

Dans le modèle numérique, les coefficients d'échange thermique H_1 , H_2 et H_{ext} sont fixés à 100 W/m²/K, 100 W/m²/K et 5 W/m²/K. Le seul paramètre de calage avec les résultats expérimentaux est le coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane. Il est déterminé de telle sorte que l'erreur, ε ($N_{1,s}$), entre le débit d'eau calculé en sortie de l'humidificateur côté air à humidifier et celui mesuré soit inférieure à 1%. Les valeurs du coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane ainsi déterminées sont reportées dans le tableau II.5, ainsi que les conditions d'entrée des fluides et la température ambiante.

Notons qu'en raison des imperfections des moyens d'essais, l'humidité relative et la température de l'air vecteur d'humidité en entrée de l'échangeur dépendent de son débit : plus le débit est faible, plus le temps de séjour de l'air dans le bulleur est élevé et donc, mieux il est humidifié et chauffé. De la même manière, la température d'entrée de l'air sec, contrôlée par l'échangeur de chaleur placé en amont de l'humidificateur, dépend du temps de séjour : pour une même consigne de température, la température d'entrée $T_{1,e}$ varie avec le débit. Malgré cette difficulté à reproduire des conditions d'entrée identiques pour les différents débits étudiés, le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane calculé à partir du modèle reste du même ordre de grandeur quel que soit le point de mesure, à savoir $(1 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. De plus, quel que soit le débit considéré, il suit la même évolution en fonction de la différence de température $T_{1,e} - T_{2,e}$ comme l'illustre la figure II.14. Sur cette figure, l'humidité spécifique (à savoir, le rapport entre le flux d'eau et le flux d'air sec) est rapportée en fonction de la variation $T_{1,e} - T_{2,e}$ afin de pouvoir comparer les performances de l'humidificateur suivant les débits considérés. Ces dernières sont meilleures à faible débit, c'est-à-dire pour un temps de séjour des fluides dans l'humidificateur plus grand, bien que cela implique des pertes thermiques vers le milieu extérieur plus importantes.

Débit (nL/min)	T _{ext} (°C)	T _{1,e} (°C)	T _{2,e} (°C)	HR _{2,e} (%)	D _m (m ² /s)	ε (T ₁) (°C)	ε (T ₂) (°C)	ε (N _{1,s}) (%)	Débit (nL/min)	T _{ext} (°C)	T _{1,e} (°C)	T _{2,e} (°C)	HR _{2,e} (%)	D _m (m ² /s)	ε (T ₁) (°C)	ε (T ₂) (°C)	ε (N _{1,s}) (%)
2	28	28	55	88	1,17.10 ⁻¹⁰	< 1°C	< 1°C	< 1%	1,2	24,5	24,5	56,5	94	1,17.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1°C	< 1%
2	28	38	55	88	1,13.10 ⁻¹⁰	< 1°C	< 1°C	< 1%	1,2	24,5	34	56,5	94	1,11.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1°C	< 1%
2	28	44	55	88	1,11.10 ⁻¹⁰	< 1°C	< 1°C	< 1%	1,2	24,5	38	56,5	94	1,13.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1°C	< 1%
2	28	50	55	88	1,02.10 ⁻¹⁰	< 1°C	< 1°C	< 1%	1,2	24,5	43	56	94	1,05.10 ⁻¹⁰	1,5°C	1°C	< 1%
2	28	56	54,5	88	0,90.10 ⁻¹⁰	< 1°C	< 1°C	< 1%	1,2	24,5	48	56	94	1,03.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1,5°C	< 1%
2	28	62	54,5	88	0,92.10 ⁻¹⁰	1°C	1,5 °C	< 1%	1,2	24,5	53	56	94	1,00.10 ⁻¹⁰	< 1°C	2°C	< 1%
2	28	67	55	88	0,99.10 ⁻¹⁰	< 1°C	< 1°C	< 1%	1,2	24,5	57	56	94	0,91.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1,5°C	< 1%
1,6	28	28	55,5	90	1,17.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1°C	< 1%	0,8	24,5	24,4	57	98	1,15.10 ⁻¹⁰	1,5°C	< 1°C	< 1%
1,6	28	31,5	55,5	90	1,13.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1°C	< 1%	0,8	24,5	30	57	98	1,13.10 ⁻¹⁰	1°C	< 1°C	< 1%
1,6	28	36,5	55,5	90	1,11.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1°C	< 1%	0,8	24,5	39	57	98	1,04.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1°C	< 1%
1,6	28	42	55,5	90	1,09.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1°C	< 1%	0,8	24,5	43	57	98	1,03.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1°C	< 1%
1,6	28	47	55	90	1,07.10 ⁻¹⁰	1,5 °C	1,5°C	< 1%	0,8	24,5	46	57	98	1,03.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1,5°C	< 1%
1,6	28	52,5	55	90	0,98.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1,5°C	< 1%									
1,6	28	57,5	55,5	90	0,97.10 ⁻¹⁰	< 1°C	2°C	< 1%	0,6	22	22	57	100	1,17.10 ⁻¹⁰	< 1°C	< 1°C	< 1%
1,6	28	62	55,5	90	0,98.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1,5°C	< 1%	0,6	22	28	57	100	1,15.10 ⁻¹⁰	< 1°C	< 1°C	< 1%
									0,6	22	33	57	100	1,10.10 ⁻¹⁰	1°C	< 1°C	< 1%
									0,6	22	37	57	100	1,08.10 ⁻¹⁰	< 1°C	1 °C	< 1%

Tableau II.5 : Coefficient de diffusion de l'eau à travers à la membrane déterminé à partir du modèle de telle sorte que ε (r_{1,s}) < 1% et écarts moyens entre les profils de température mesurés et ceux calculés par le modèle, en fonction des conditions d'entrée des fluides.

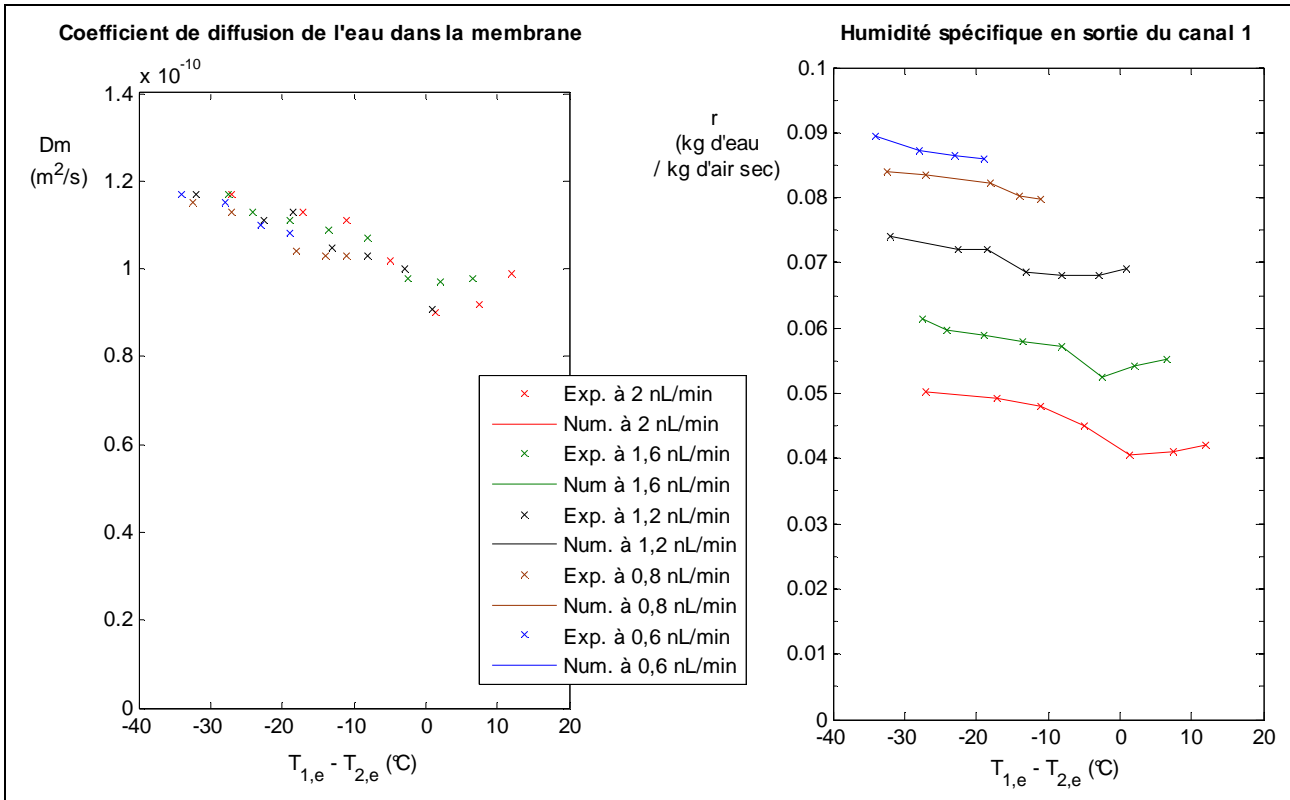


Figure II.14 : Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane en fonction de $T_{1,e}$ et $T_{2,e}$ et comparaison de l'humidité spécifique de l'air sec en sortie de l'humidificateur avec celle calculée par le modèle.

On note également une meilleure humidification à faible température d'entrée de l'air sec comme le laissait présager l'étude de sensibilité présentée dans le paragraphe 2.1, ceci bien que l'optimum de température d'entrée de l'air sec n'apparaisse pas sur la gamme de $T_{1,e} - T_{2,e}$ étudiée. La légère augmentation de l'humidité spécifique de sortie de l'air sec lorsque qu'il devient le fluide chaud de l'échangeur ($T_{1,e} - T_{2,e} > 0$) s'explique très probablement par les pertes thermiques dans l'humidificateur : il a été en effet démontré dans le paragraphe 2.4 que des pertes thermiques, même faibles, favorisent l'humidification lorsque l'air sec entre à une température plus élevée que celle de l'air humide.

D'un point de vue thermique, le modèle reproduit très bien les profils de température mesurés à l'intérieur des canaux de l'humidificateur, l'écart moyen entre les températures mesurées et les températures calculées étant de l'ordre de $1^{\circ}C$. La figure II.15 présente un exemple de profil de température pour un débit d'air de 2nL/min. L'impact de la non-adiabaticité de l'échangeur est visible à partir d'une température d'entrée de l'air sec de $50^{\circ}C$ (correspondant à $T_{1,e} - T_{2,e} = -5^{\circ}C$) : la température de sortie du fluide chaud est plus faible que la température d'entrée du fluide froid.

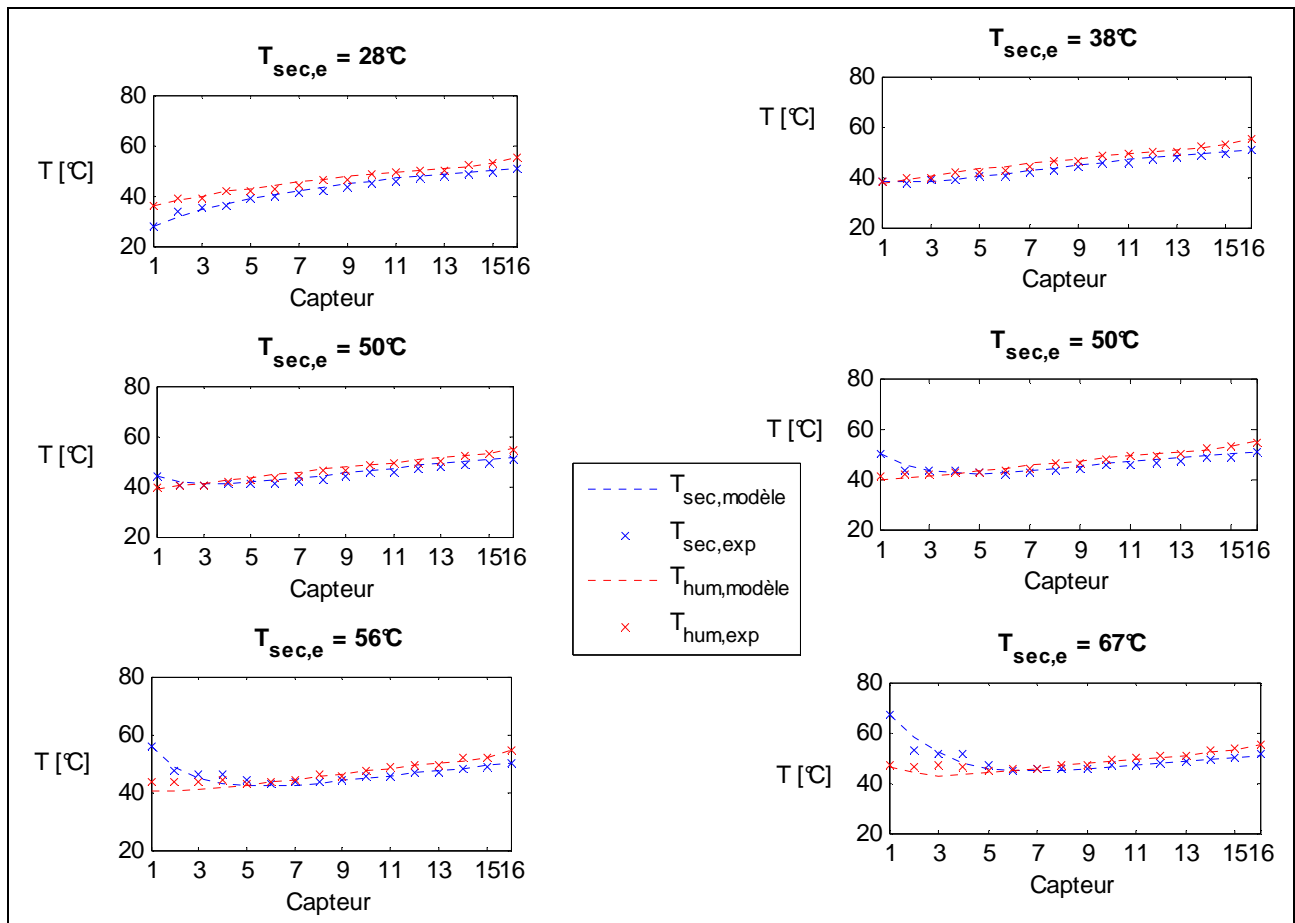


Figure II.15 : Profils de température mesuré et calculés par le modèle pour un débit d'air sec de 2nL/min.

Avec un choix judicieux du coefficient de diffusion D_m , le modèle reproduit donc les résultats expérimentaux avec une bonne précision. L'étape suivante consiste en la définition d'un paramètre de dimensionnement reliant directement les caractéristiques géométriques de l'humidificateur à ses performances d'humidification. Ce travail fait l'objet du chapitre 3. Une étude préliminaire est toutefois nécessaire pour déterminer, à partir du coefficient de diffusion D_m , la résistance au transfert de matière permettant de calculer le nombre d'unité de transfert de matière.

3.3 Détermination de la résistance au transfert de matière

Les échanges de matière dans un échangeur membranaire peuvent être calculés à partir d'un coefficient global de transfert de matière, \bar{U}_L . L'utilisation d'un tel paramètre permet d'adopter une démarche *ingénieur* : il permet d'exprimer le flux de matière J_m en fonction des humidités absolues r_1 et r_2 des écoulements dans chaque canal, ce qui permet de s'affranchir des courbes de sorption. Dans ce paragraphe, on s'intéresse à l'évaluation de \bar{U}_L à partir du modèle calé sur les résultats expérimentaux.

Nous avons exprimé la densité de flux d'eau traversant la membrane de la manière suivante :

$$J_m = D_\lambda \frac{\rho_{\text{dry}}}{EW} \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)}{e_m}$$

Zhang et Niu [28] relie la teneur en eau à l'interface de la membrane côté écoulement humide λ_2 à la teneur en eau sur l'autre interface λ_1 à partir de la variation de l'activité côté air humide :

$$\lambda_1 = \lambda_2 + \left. \frac{\partial \lambda}{\partial a} \right|_{m2} (a_{m1} - a_{m2})$$

où les indices $m1$ et $m2$ renvoient aux surfaces de la membrane côté air sec et côté air humide respectivement.

Simonson et Besant [31] expriment l'activité de l'eau en fonction de l'humidité spécifique :

$$\frac{a}{r} = \frac{e^{5294/T}}{10^6} - 1,61a$$

La partie linéaire de cette équation ($-1,61a$) peut être négligée sans induire une erreur de plus de 5% [28]. La densité de flux d'eau à traversant la membrane devient donc :

$$J_m = D_\lambda \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{1}{e_m} \left. \frac{\partial \lambda}{\partial a} \right|_{m2} \frac{e^{5294/T_m}}{10^6} (r_{m2} - r_{m1})$$

Le transfert de matière dans la section des canaux étant négligé, on a :

$$\begin{cases} r_1 = r_{m1} \\ r_2 = r_{m2} \end{cases}$$

Et en notant U_L , la conductance de transfert de matière dans la membrane, on trouve l'expression :

$$J_m = U_L (r_2 - r_1)$$

$$\text{où } U_L = D_\lambda \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{1}{e_m} \left. \frac{\partial \lambda}{\partial a} \right|_{m2} \frac{e^{5294/T_m}}{10^6}$$

Une moyenne du coefficient de transfert U_L est calculée sur la longueur de l'humidificateur pour chaque point de fonctionnement mesuré. Ces valeurs sont reportées dans la figure II.16 en fonction de l'écart entre les températures d'entrée des deux écoulements.

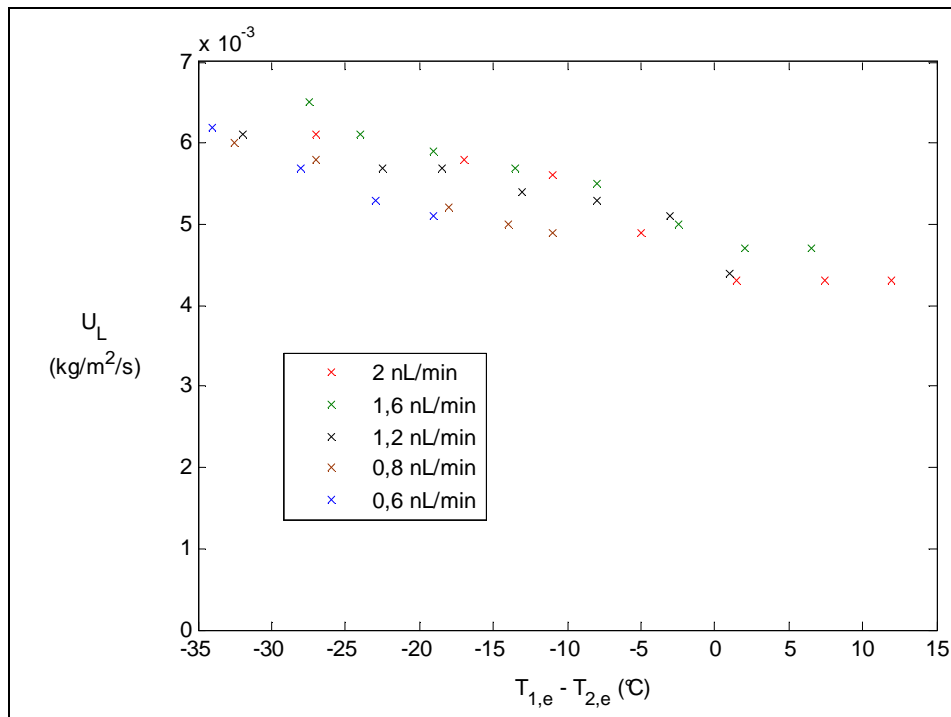


Figure II.16 : Conductance moyenne de transfert d'eau dans l'humidificateur calculée à partir du modèle et des résultats expérimentaux

La conductance de transfert de matière et le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane évoluent de manière identique. En effet, pour un débit donné, la résistance moyenne de transfert \bar{U}_L décroît linéairement avec la différence de température $T_{1,e} - T_{2,e}$. On observe également une légère diminution de \bar{U}_L à faible débit.

Notons que \bar{U}_L est valable pour une membrane donnée et n'est pas intrinsèque au matériau la constituant. Par exemple, elle dépend de l'épaisseur de la membrane utilisée.

4. Conclusions et perspectives

Ce chapitre présente un modèle pseudo-2D d'humidificateur membranaire plan, validé par des investigations expérimentales. Ce modèle est basé sur un processus de diffusion de l'eau dans la membrane dont l'ampleur dépend essentiellement du choix du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane et, dans une moindre mesure, du choix des courbes de sorption donnant la teneur en eau de la membrane en équilibre avec l'air. La résolution numérique permet d'obtenir des informations locales (densité de flux dans la membrane, répartition de l'eau entre les phases gazeuses et liquides, localisation du flux d'eau liquide dans le canal) et globales (conditions de sortie des fluides en fonction de leurs conditions d'entrée) en l'espace de quelques minutes.

Un des apports principaux du modèle consiste à montrer l'influence de la phase de l'eau qui circule dans les canaux sur les performances. En effet, un film liquide sur la membrane côté air humide induit un flux dans la membrane élevé en maximisant l'activité de l'eau. En revanche, l'accumulation d'eau liquide sur les parois des canaux diminue la quantité d'eau au niveau de la membrane et peut conduire à une diminution de flux d'eau la traversant. Les transferts thermiques, régissant la répartition de l'eau entre les phases liquide et gazeuse, jouent donc un rôle important sur les transferts de matière.

D'un point de vue global, la compréhension des phénomènes à l'échelle locale permet de déterminer des conditions d'entrée des fluides favorisant l'humidification. Il existe par exemple une plage de température d'entrée de l'air sec qui assure un transfert de matière optimal en favorisant la condensation sur la surface de la membrane dans le canal humide. De même, la non adiabaticité de l'humidificateur, en engendrant soit une accumulation d'eau liquide sur les parois, soit une augmentation de l'humidité relative dans les canaux, peut influencer de manière conséquente les échanges de matière.

Le paramètre clé de ce modèle reste le coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane, dont la valeur diffère significativement suivant la corrélation choisie : des investigations expérimentales ont donc été réalisées afin d'évaluer son ordre de grandeur. Cependant, la détermination d'une corrélation donnant le coefficient de diffusion en fonction d'autres paramètres comme la température et la teneur en eau de la membrane n'est pas possible sans une amélioration sensible du dispositif expérimental afin de maîtriser parfaitement les conditions d'entrée des fluides. De plus, en guise de perspective à ce travail, il semble nécessaire de s'intéresser également aux écoulements dans les canaux : la géométrie simple de l'humidificateur étudié permet de nous limiter à des écoulements laminaires.

Bibliographie

- [1] A. Z. WEBER, J. NEWMAN, *Coupled Thermal and Water Management in Plymer Electrolyte Fuel Cells*, J. Electrochemical Society, Vol. 153, No. 12, pp. A2205-A2241, 2006
- [2] F. MEIER, G. EIGENBERGER, *Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells*, Electrochimica Acta, Vol. 49, pp. 1731-1742, 2004
- [3] T. E. SPRINGER, T. A. ZAWODZINSKI, S. GOTTESFELD, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*, J. Electrochemical Society, Vol. 138, No. 8, pp. 2334-2342, 1991
- [4] T. D. FULLER, J. NEWMAN, *Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells*, J. Electrochemical Society, Vol. 140, pp 1218-1225, 1993
- [5] P. COSTAMAGNA, *Transport phenomena in polymertic membrane fuel cells*, Chemical Engineering Science, Vol. 56, pp. 323-332, 2001
- [6] S. MOTUPALLY, A. J. BECKER, J.W. WEIDNER, *Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes*, J. Electrochemical Society, Vol. 147, No 9, pp. 3171-3177, 2000
- [7] P. CAVE, W. MERIDA, *Water flux in membrane fuel cell humidifiers : Flow rate and channel location effects*, J. Power Sources, Vol 175, pp. 408-418, 2008
- [8] L. Z. ZHANG, Y. JIANG, Y. P. ZHANG, *Membrane-based humidity pump: performance and limitations*, J. Membrane Science, Vol 171, pp. 207-216, 2000
- [9] J. C. MAXWELL, *A treatise on electricity and magnetism*, Claredon press, 1892
- [10] J. RAMOUSSE, *Transferts couplés masse – charge – chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère*, Thèse, 2005
- [11] SACADURA, *Initiation aux transferts thermiques*, Tech. & Doc. / Lavoisier, 4^{ème} ed., 1993
- [12] F.P. INCROPERA, D.P. DEWITT, *Foudamental s of Heat and Mass Transfer*, sixth ed., Wiley, 2006
- [13] R. B. BIRD, W. E. STEWART, E. N. LIGHTFOOT, *Transport phenomena*, Wiley International Edition, 1960
- [14] T. A. ZAWODZINSKI, T. E. SPRINGER, J. DAVEY, J . VALERIO, S . GOTTESFELD, *Water transpo rt properties of fuel cell ionomers*, Proceedings of the symposium, Phoenix, AZ, pp. 186-197, 1991
- [15] T.A. ZAWODZINSKI, S. GOTTESFELD, S. SHOICHET, T.J. MC CARTHY, *The contact angle between water and the surface of perfluorosulphonic acid membranes*, Journal of Applied Electrochemistry, Vol . 22, pp. 663-667, 1992
- [16] J.T. HINATSU, M. MIZUHATA, H. TAKENAKA, *Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor*, Electrochem. Soc., 141(6):1493 – 1498, 1994
- [17] P. CHOI, R. DATTA, *Sorption in proton-exchange membranes – an explication of schroeder paradox*, Journal of Electrochemical Society, 150 (12) : E601 – E607, 2003

- [18] J. FIMRITE, H. STRUCHTRUP, N. DJILALI, *Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Membranes*, Journal of Electrochemical Society, 152 (9) : A1804 – A1814, 2005
- [19] P. KRTIL, A. TROJANEK, Z. SAMEC, *Kinetics of Water Sorption in NafionThin Films - Quartz Crystal Microbalance Study*, J. Phys. Chem., B105, 7979-7983, 2001
- [20] MORRIS, DAVID, SUN, XIAODONG, *Water-sorption and transport properties of Nafion 117 H*, Journal of Applied Polymer Science, 50 (8), pp. 1445-1452, 1993
- [21] F. MEIR, G. EIGENBERGER, *Transport parameters for the modelling of water transport in inomer membranes for PEM-fuel cells*, Electrochimica Acta, Vol. 49, pp. 1731, 2004
- [22] P.J. REUCROFT, D. RIVIN, N.S. SCHNEIDER, *Thermodynamics of NafionTM – vapor interaction. I. Water vapor*, Polymer, Vol. 43, pp. 5157-5161, 2002
- [23] T. WATARI, H. WANG, K. KUWAHARA, K. TANAKA, H. KITA, K. OKAMOTO, *Water vapor sorption and diffusion properties of sulfonated polyimide membranes*, J. Membr. Sci., Vol. 219, pp. 137–147, 2003
- [24] D.J. BURNETT, A.R. GARCIA, F. THIELMANN, *Measuring moisture sorption and diffusion kinetics on proton exchange membranes using a gravimetric vapor sorption apparatus*, J. Power Sources, Vol. 160, pp. 426–430, 2006
- [25] J. RAMOUSSE, O. LOTTIN, S. DIDIERJEAN, D. MAILLET, *Heat sources in Proton exchange membrane (PEM) fuel cells*, Journal of Power Sources, 192 (2), pp. 435-441, 2009
- [26] W. M. KAYS, M. E. CRAWFORD, *Convective heat and mass transfer*, McGraw-Hill, 1980
- [27] R.C. REID, J.M. PRAUSNITZ, B.E. POLING, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill Eds, pp. 401-411, 1988
- [28] L. Z. ZHANG, J.L. NIU, *Effectiveness correlations for heat and moisture transfer processes in an enthalpy exchanger with membrane cores*, Transaction of the ASME, Vol. 24, oct. 2002
- [29] D. KADYLAK, P. CAVE, W. MERIDA, *Effectiveness correlations for heat and mass transfer in membrane humidifiers*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 52, pp. 1504-1509, 2009
- [30] J.L. NIU, L. Z. ZHANG, *Membrane-based enthalpy exchanger: material considerations and clarification of moisture resistance*, Journal of Membrane Science, 189, pp. 179-191, 2001
- [31] C.J. SIMONSON, R.W. BESANT, *Energy wheel effectiveness: part I – development of dimensionless groups*, Internal Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 42, pp. 2161-2170, 1999
- [32] G. MARANZANA, I. PERRY, D. MAILLET, *Mini- and micro-channels: influence of axial conduction in the walls*, Internal Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 47, pp. 3993-4004, 2004

- [33] A.Z. WEBER, J. NEWMAN, *Coupled Thermal and Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, J. Electrochemical Society, 153-12, pA2205-A2214, 2006
- [34] L. MALDONADO, F. XU, O. LOTTIN, J. DILLET, *Water sorption of various PEMFC membranes: influence of temperature and relative humidity*, Article in progress, 2009

Chapitre III

Modèle entrée / sortie d'un humidificateur

Sommaire

1. Concept d'efficacité de transfert : cas des échangeurs de chaleur	71
1.1 Bilan énergétique : notion d'efficacité.....	71
1.2 Calcul des échanges de chaleur idéaux à partir de l'équilibre thermique et du 1 ^{er} principe de la thermodynamique	72
1.3 Calcul des échanges de chaleur idéaux à partir des deux principes de la thermodynamique	74
1.4 Application à l'air humide	78
2. Efficacités d'un humidificateur.....	79
2.1 Lois de conservation : efficacités d'un humidificateur	80
2.2 Thermodynamique des transferts couplés matière / chaleur	80
2.3 Impact des conditions d'entrée des fluides sur les équilibres thermodynamiques	83
2.4 Synthèse : les échanges idéaux	86
2.5 Application à un humidificateur non idéal : température d'entrée optimale de l'air sec en fonction de l'objectif d'humidification	87
3. Application de la méthode NTU - efficacité aux humidificateurs	89
3.1 Efficacités en fonction des NTU.....	90
3.1.1 Relation entre les efficacités sensible, thermique et matière	90
3.1.2 Efficacité sensible à partir de NTU_{th}	91
3.1.3 Efficacité matière à partir de NTU_m	92
3.2 Validation expérimentale	93
3.2.1. Méthodologie	93
3.2.2. Efficacité matière	95
3.2.3. Efficacité thermique	96
4. Conclusions.....	97
Bibliographie.....	99

Dans le chapitre précédent, les transferts couplés de matière et de chaleur dans l'humidificateur membranaire sont modélisés à l'échelle locale : la longueur caractéristique du modèle est la largeur des canaux. La modélisation à ce niveau est essentielle pour appréhender la notion de transferts couplés, ainsi que pour évaluer l'impact des caractéristiques géométriques de l'humidificateur sur ses performances. Mais il est tout aussi important de pouvoir caractériser ces phénomènes à l'échelle du système en utilisant un modèle entrée/sortie de l'humidificateur. Ces modèles sont couramment utilisés pour prévoir les performances d'un échangeur de chaleur à partir de corrélations donnant son coefficient d'échange en fonction des caractéristiques des fluides et des écoulements. Ceci est particulièrement utile pour dimensionner l'échangeur en fonction du système dans lequel il est intégré.

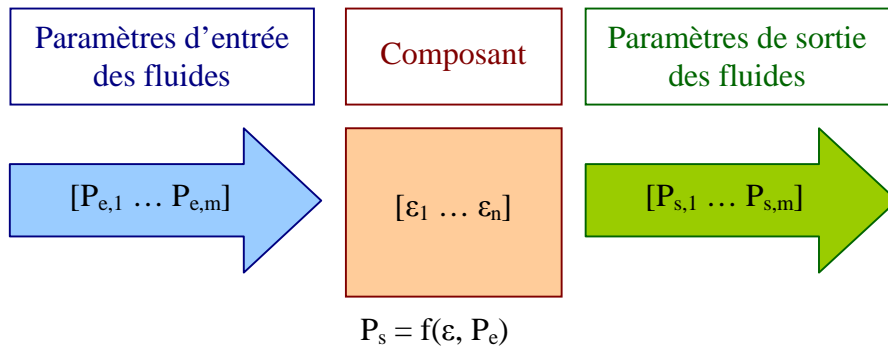


Figure 1 : Principe d'un modèle entrée / sortie

A l'échelle du système, le composant modélisé est caractérisé par un ou plusieurs paramètres, appelés *efficacités* (ϵ) permettant d'exprimer les conditions de sortie des fluides en fonction de leurs conditions d'entrée. La notion d'efficacité est largement utilisée pour les échangeurs de chaleur à travers des méthodes d'analyse de performance et de dimensionnement. Ce chapitre propose une généralisation de ces méthodes aux humidificateurs.

1. Concept d'efficacité de transfert : cas des échangeurs de chaleur

Dans ce paragraphe, on considère un échangeur de chaleur mettant en jeu deux fluides caractérisés par leur débit \dot{m} et leur température T . Le fluide froid est repéré par l'indice f et le fluide chaud par l'indice c . Les indices e et s se rapportent respectivement aux entrées et sorties.

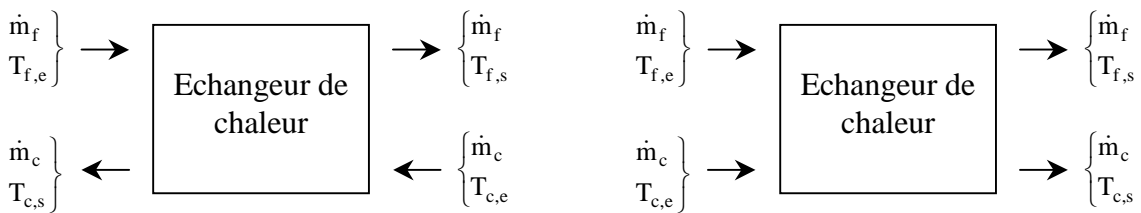


Figure III. 2a : Echangeur de chaleur contre-courant

Figure III. 2b : Echangeur de chaleur co-courant

1.1 Bilan énergétique : notion d'efficacité

En l'absence de transfert de matière, le principe de conservation de la masse impose aux deux fluides un débit constant ($\dot{m}_s = \dot{m}_e$). Le bilan énergétique de l'échangeur s'écrit donc :

$$\dot{m}_f H_{f,e} + \dot{m}_c H_{c,e} = \dot{m}_f H_{f,s} + \dot{m}_c H_{c,s} \tag{III.1}$$

$$\text{ou encore } \dot{m}_f \Delta H_f = -\dot{m}_c \Delta H_c = \dot{Q} \tag{III.2}$$

avec H l'enthalpie

ΔH la variation d'enthalpie

et \dot{Q} la puissance thermique échangée entre les deux fluides.

Il suffit de connaître la puissance thermique échangée pour résoudre le bilan énergétique. On introduit donc un paramètre caractéristique de l'échangeur permettant de déterminer \dot{Q} en fonction des conditions d'entrée des fluides. Ce paramètre est appelé *efficacité de l'échangeur*. Il est défini comme le rapport entre la variation d'enthalpie réelle et la variation d'enthalpie maximale autorisée par la thermodynamique¹ (appelée également variation d'enthalpie idéale) [1, 2] :

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_{\text{réel}}}{\dot{Q}_{\text{idéal}}} = \frac{\dot{m}_f \Delta H_{f,\text{réel}}}{\dot{m}_f \Delta H_{f,\text{idéal}}} = \frac{\dot{m}_c \Delta H_{c,\text{réel}}}{\dot{m}_c \Delta H_{c,\text{idéal}}} \quad (\text{III.3})$$

Par définition, l'efficacité est un paramètre sans dimension compris dans l'intervalle $[0 ; 1]$. Kays et London [1] ont démontré qu'elle dépend uniquement des caractéristiques géométriques de l'échangeur et des conditions données d'entrée des fluides².

L'efficacité est généralement exprimée en fonction des variations de température réelles et idéales :

$$\varepsilon = \frac{\dot{m}_c C_{\text{app},c}^{\text{réel}} (T_{c,e} - T_{c,s})}{\dot{m}_c C_{\text{app},c}^{\text{idéal}} (T_{c,e} - T_{c,\text{idéal}})} = \frac{\dot{m}_f C_{\text{app},f}^{\text{réel}} (T_{f,s} - T_{f,e})}{\dot{m}_f C_{\text{app},f}^{\text{idéal}} (T_{f,\text{idéal}} - T_{f,e})} \quad (\text{III.4})$$

où $T_{c,\text{idéal}}$ et $T_{f,\text{idéal}}$ sont respectivement les températures de sortie des fluides chaud et froid dans le cas idéal.

C_{app} est la capacité calorifique apparente [4] définie comme le rapport entre la variation d'enthalpie du fluide et la variation de température. Il est possible de la remplacer par la capacité calorifique réelle du fluide si cette dernière reste constante le long de l'échangeur. En effet :

$$\text{si } c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \text{cte alors } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \text{ et donc } c_p = C_{\text{app}}.$$

Dans ces conditions, et dans ces conditions seulement, l'équation III.4 devient :

$$\varepsilon = \begin{cases} \frac{\dot{m}_c c_{p,c} (T_{c,e} - T_{c,s})}{\dot{m}_c c_{p,c} (T_{c,e} - T_{c,\text{idéal}})} = \frac{T_{c,e} - T_{c,s}}{T_{c,e} - T_{c,\text{idéal}}} \\ \frac{\dot{m}_f c_{p,f} (T_{f,s} - T_{f,e})}{\dot{m}_f c_{p,f} (T_{f,\text{idéal}} - T_{f,e})} = \frac{T_{f,s} - T_{f,e}}{T_{f,\text{idéal}} - T_{f,e}} \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

Si la capacité calorifique n'est pas constante, il reste possible de définir une efficacité à partir de l'équation III.5. Cependant, cette expression n'a plus de lien avec les échanges de chaleur exprimés en terme d'énergie.

1.2 Calcul des échanges de chaleur idéaux à partir de l'équilibre thermique et du 1^{er} principe de la thermodynamique

La variation d'enthalpie des fluides est maximale lorsque l'échangeur est idéal, c'est-à-dire :

- adiabatique (la variation d'enthalpie ne dépend que des caractéristiques géométriques de l'échangeur et des conditions d'entrée des fluides),

¹ Le calcul de la variation d'enthalpie maximale fait l'objet des paragraphes 1.2 et 1.3

² Des corrélations permettant de déterminer l'efficacité sont proposées dans le paragraphe 3.3.

- ayant une surface d'échange infinie (l'équilibre thermique est forcément atteint à l'une des extrémités de l'échangeur),
- et à contre-courant (les variations de température des fluides sont maximales).

Le fluide ayant atteint l'équilibre thermique contre-courant³ est appelé fluide limitant : sa température de sortie est égale à la température d'entrée de l'autre fluide. Pour calculer la variation idéale d'enthalpie, il suffit donc de connaître le fluide limitant. Généralement, il s'agit de celui qui subit la plus forte variation de température et qui possède le plus petit débit de capacité calorifique apparente ($\dot{C}_{app} = \dot{m}C_{app}$). En effet, d'après le premier principe de la thermodynamique, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\begin{cases} \dot{Q} = -\dot{m}_c C_{app,c} \Delta T_c = -\dot{C}_{app,c} \Delta T_c \\ \dot{Q} = \dot{m}_f C_{app,f} \Delta T_f = \dot{C}_{app,f} \Delta T_f \end{cases} \quad (III.6)$$

Si $\dot{C}_{app,c} < \dot{C}_{app,f}$, alors $|\Delta T_c| > |\Delta T_f|$. Le fluide chaud subit donc la plus forte variation de température, et avec une surface d'échange infinie, il sera refroidi jusqu'à atteindre la température d'entrée du fluide froid. La puissance thermique maximale échangée s'écrit alors :

$$\dot{Q}_{max} = \dot{C}_{app,c} (T_{c,e} - T_{f,e})$$

Inversement, si $\dot{C}_{app,c} > \dot{C}_{app,f}$, le fluide limitant est le fluide froid et $\dot{Q}_{max} = \dot{C}_{app,f} (T_{c,e} - T_{f,e})$

De manière générale et comme illustré par la figure III.3, la puissance thermique maximale échangée s'écrit :

$$\dot{Q}_{max} = \dot{C}_{app,min} (T_{c,e} - T_{f,e}) \quad (III.7)$$

où $\dot{C}_{app,min}$ est le débit de capacité calorifique apparente minimal.

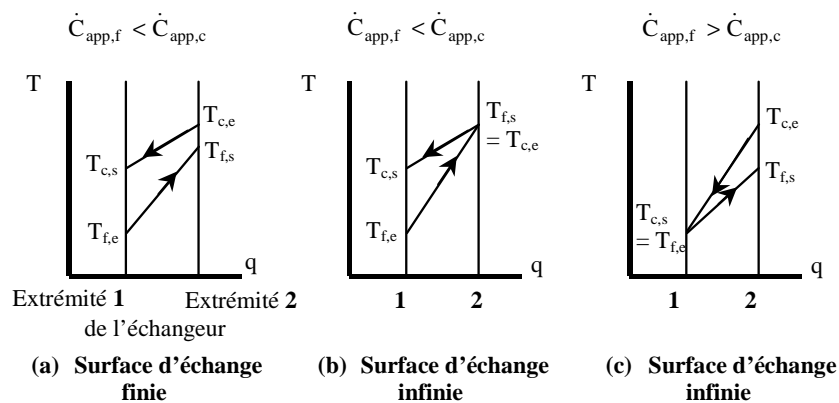


Figure III. 3 : Puissance thermique échangée entre les deux fluides suivant les débits de capacité calorifique [3]

L'hypothèse de l'égalité des températures lorsque l'équilibre thermique est atteint correspond implicitement à un mécanisme d'échange reposant uniquement sur la loi de Fourier (autrement dit, le flux de chaleur est dirigé dans le sens des températures décroissantes). Dans le cas d'un humidificateur, d'autres mécanismes d'échange d'enthalpie existent (transfert de matière, évaporation et condensation) : l'évolution des températures ne peut pas uniquement s'expliquer par la loi de Fourier⁴. Il faut donc trouver d'autres critères d'idéalité que l'équilibre thermique.

³ L'équilibre thermique contre-courant est atteint lorsque la température de sortie d'un des fluides, dit fluide limitant, est égale à la température d'entrée de l'autre fluide, tandis que l'équilibre thermique co-courant correspond à l'égalité des températures de sorties des deux fluides.

⁴ Cf. chapitre II.

1.3 Calcul des échanges de chaleur idéaux à partir des deux principes de la thermodynamique

La méthode de détermination du fluide limitant à partir de la comparaison des débits de capacité calorifique n'est donc pas généralisable au cas d'un humidificateur. Tout d'abord, elle est uniquement basée sur la loi de Fourier dont une des conséquences, pour un échangeur adiabatique, est des températures de sorties des fluides comprises dans l'intervalle $[T_{c,e} ; T_{f,e}]$. Or, dans le cas d'un humidificateur, il est possible que la température de sortie du fluide chaud soit inférieure à la température d'entrée du fluide froid⁵. De plus, la méthode décrite dans le paragraphe précédent est basée sur le calcul a priori des débits de capacité calorifique apparente. Or, ce calcul s'avère souvent difficile lors d'échanges thermiques engendrant des phénomènes de condensation ou d'évaporation, et particulièrement compliqué (voire impossible) pour des transferts couplés de chaleur et de matière. Afin de généraliser la notion d'efficacité aux humidificateurs, une autre méthode de calcul des échanges idéaux doit donc être utilisée.

Le principe de cette méthode est simple : la variation idéale d'enthalpie est la variation maximale telle que le second principe de la thermodynamique⁶ soit respecté, quelles que soient les températures de sortie $T_{f,s}$ et $T_{c,s}$. De manière pragmatique, la méthode consiste à déterminer l'ensemble des couples $\{ T_{f,s} , T_{c,s} \}$ respectant à la fois les premier et second principes et à sélectionner celui qui correspond à l'échange de chaleur maximal.

La figure III.4 propose un exemple d'application de cette méthode. Les échanges thermiques s'effectuent entre deux écoulements composés d'air sec. Les températures d'entrée des fluides chaud et froid sont respectivement 60°C et 20°C. Le rapport entre le débit d'air chaud et le débit d'air froid est égal à 2. A partir du bilan d'énergie, la température de sortie du fluide chaud est exprimée en fonction de la température de sortie du fluide froid :

$$T_{c,s} = T_{c,e} + \frac{\dot{m}_f C_{app,f}}{\dot{m}_c C_{app,c}} (T_{f,e} - T_{f,s}) \quad (III.8)$$

L'équation III.8 permet de définir des couples $\{ T_{c,s} ; T_{f,s} \}$ qui respectent le premier principe de la thermodynamique sur l'intervalle de variation de $T_{f,s}$ (figure III.4, graphe a). L'entropie créée au cours des échanges thermiques est ensuite calculée pour chaque couple $\{ T_{c,s} ; T_{f,s} \}$ (figure III.4, graphe b) à partir du bilan d'entropie aux entrées et sorties de l'échangeur :

$$S_{créée} = \Delta S = S_{c,s} + S_{f,s} - S_{c,e} - S_{f,e} \quad (III.9)$$

L'entropie des fluides est égale à la somme des entropies des espèces chimiques qui les constituent⁷. L'entropie de l'espèce i , notée S_i , est exprimée de la manière suivante :

$$S_i(T, p_i) = n_i \left[S_i^{st} + c_{p,i} \ln \left(\frac{T}{T_{st}} \right) - R \ln \left(\frac{p_i}{P_{st}} \right) \right] \quad (III.10)$$

où R est la constante des gaz parfaits

p_i est la pression partielle de l'espèce i

n_i est le nombre de mole de l'espèce i

T_{st} est la température standard

P_{st} est la pression standard

S_i^{st} est l'entropie standard de l'espèce i (à la température T_{st} et à la pression P_{st})

⁵ Effet frigorifique mis en évidence dans le chapitre 2 lorsque le fluide vecteur d'humidité est le fluide chaud de l'échangeur et qu'il contient de l'eau liquide en entrée.

⁶ Le second principe de la thermodynamique impose une création d'entropie positive ou nulle dans un système isolé, au cours d'une transformation quelle qu'elle soit (réactions chimiques transferts thermiques, transfert de masse, ...).

⁷ Pour les besoins des calculs, l'entropie de mélange est négligée.

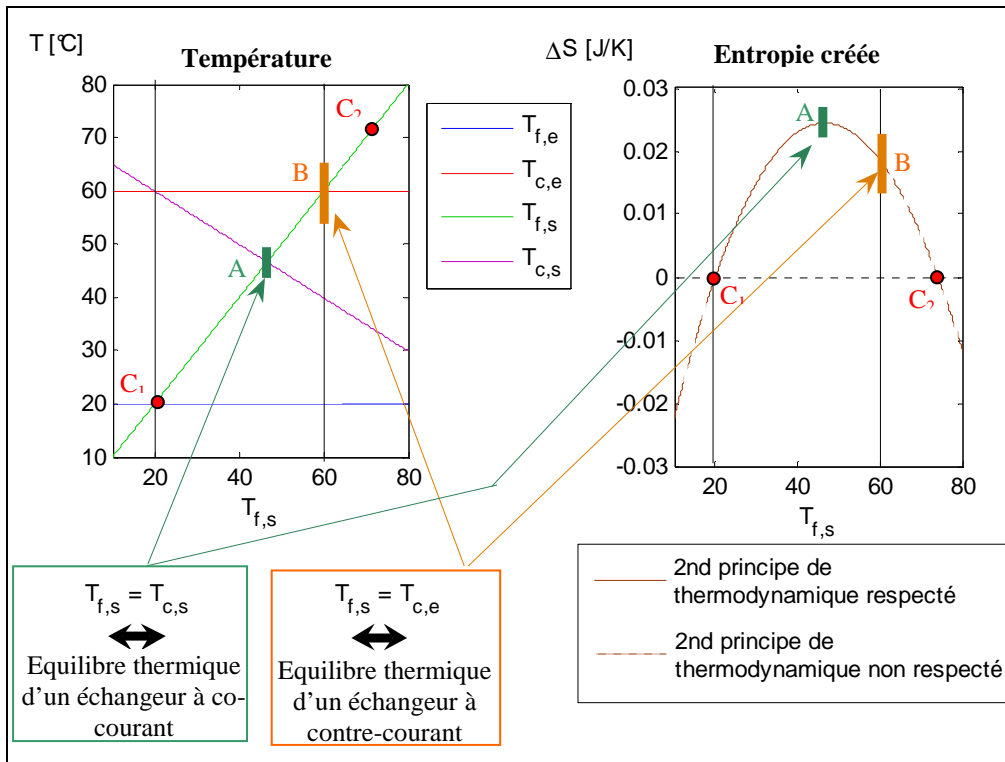


Figure III. 4 : Détermination de la variation d'enthalpie idéale à partir des principes de la thermodynamique
 Cas d'un échangeur thermique alimenté par deux écoulements d'air sec : $T_{c,e} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{f,e} = 20^{\circ}\text{C}$ et $\dot{m}_c / \dot{m}_f = 2$

Le second principe implique que le bilan d'entropie soit positif en tout point le long de l'échangeur pour un échange de chaleur dQ correspondant à une variation d'entropie dS . Dans ces conditions, on a forcément $\Delta S = \sum dS \geq 0$. Notons que dans de nombreux cas, ΔS est positif alors que en certains points de l'échangeur dS est négatif. La figure III.5 illustre ce cas de figure pour des écoulements contre-courant.

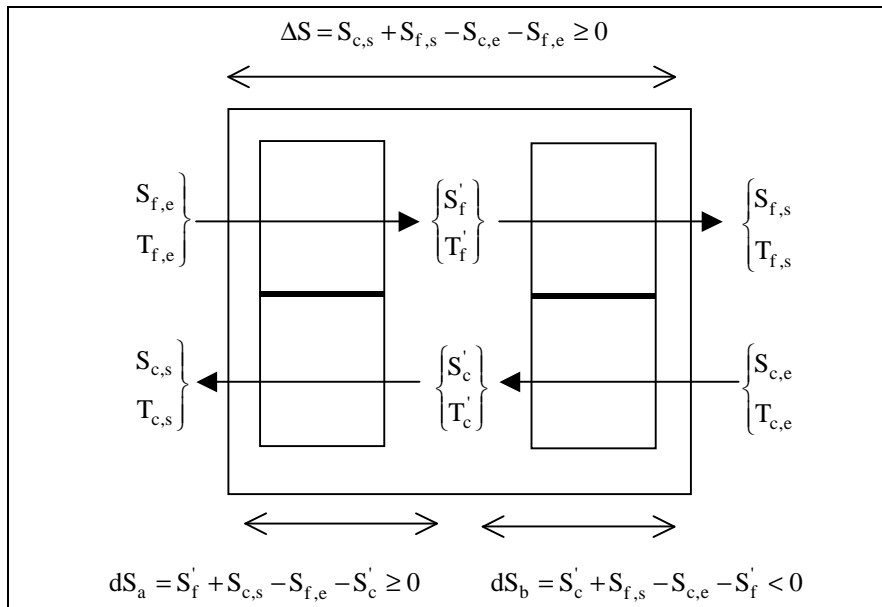


Figure III. 5 : Exemple de bilans d'entropie dans un échangeur contre-courant

Lorsque les températures des fluides chaud et froid varient respectivement de T'_c à $T_{c,s}$ et de $T_{f,e}$ à T'_f , le bilan d'entropie dS_a est positif (ces plages de température sont autorisées par la thermodynamique). Mais lorsque les températures des fluides chaud et froid varient respectivement

de $T_{c,e}$ à T_c' et de T_f' à $T_{f,s}$, le bilan d'entropie dS_b est négatif (sur ces plages de température, le second principe de la thermodynamique n'est pas respecté). Mais globalement, $\Delta S = dS_a + dS_b$ est positif. La vérification du second principe s'effectue donc à partir des dS . Le bilan global d'entropie ΔS reste, toutefois, un paramètre essentiel. En effet, il est montré dans la suite qu'il permet de définir les échanges idéaux.

Revenons à la figure III.4. Les seuls couples $\{T_{c,s}; T_{f,s}\}$ respectant à la fois le premier et le second principes de la thermodynamique sont ceux compris entre les points C₁ et B. En dehors de cet intervalle des variations locales d'entropie dS (voire, dans certains cas, la variation globale ΔS) sont négatives.

A travers cet exemple simple, on retrouve les résultats de la méthode exposée dans le paragraphe précédent. Le fluide froid, qui possède le plus petit débit de capacité calorifique (du fait de son faible débit), atteint l'équilibre thermique et toute élévation de sa température de sortie au delà de cet équilibre sans apport de travail est contraire au second principe de la thermodynamique. L'avantage majeur de la méthode présentée ici est que le flux de chaleur idéal est déterminé uniquement à partir des principes de la thermodynamique sans qu'il soit nécessaire de formuler une hypothèse sur l'intervalle de validité des températures de sortie (c'est-à-dire : sans se reposer sur la loi de Fourier comme au paragraphe 1.1). On montre d'ailleurs dans le paragraphe 2.3 que cet intervalle de validité n'est pas toujours simple à déterminer a priori. Cette méthode ne nécessite pas non plus de choisir a priori le fluide limitant, ce qui peut s'avérer également particulièrement difficile pour des écoulements complexes avec des étapes de condensation ou d'évaporation. En contrepartie le calcul des variations d'entropie correspondant à l'ensemble des couples $\{T_{c,s}; T_{f,s}\}$ est un peu fastidieux et nécessite de construire un programme spécifique.

Il est intéressant de noter que l'équilibre thermique en sortie d'un échangeur à contre-courant se traduit sur le bilan d'entropie par un minimum local (point B), tandis que l'équilibre thermique d'un échangeur à co-courant (correspondant à l'égalité des températures de sortie des deux fluides) coïncide avec le maximum d'entropie créée (point A). Ces résultats se vérifient quelle que soit la valeur du rapport \dot{m}_c/\dot{m}_f , comme l'illustre la figure III.6. Sur cette figure, les températures de sortie des fluides et le bilan d'entropie sont tracés pour différentes valeurs de \dot{m}_c/\dot{m}_f sur l'intervalle de validité de $T_{f,s}$ déterminé à partir du second principe de la thermodynamique. Deux cas de figure se présentent :

- lorsque $\dot{m}_c/\dot{m}_f \geq 1$ (figure III.6a), le fluide limitant est le fluide froid : il atteint l'équilibre thermique correspondant à un échangeur contre-courant, et toute élévation de sa température de sortie au delà de cet équilibre sans apport de travail est contraire au second principe ;
- inversement, lorsque $\dot{m}_c/\dot{m}_f \leq 1$ (figure III.6b), le fluide limitant est le fluide chaud.

De manière générale, quel que soit le fluide présentant le plus fort débit, l'augmentation du rapport \dot{m}_c/\dot{m}_f engendre une augmentation de l'entropie créée au cours des transferts thermiques et un déplacement de son maximum vers la température d'entrée du fluide chaud. De surcroît, plus les débits diffèrent (aussi bien dans le sens d'une augmentation du rapport \dot{m}_c/\dot{m}_f que dans le sens d'une diminution), plus les équilibres thermiques *co-courant* et *contre-courant* se rapprochent l'un de l'autre : les températures de sortie des fluides correspondant à l'équilibre dans le cas d'un humidificateur co-courant se rapprochent de celles correspondant à l'équilibre dans le cas d'un humidificateur contre-courant.

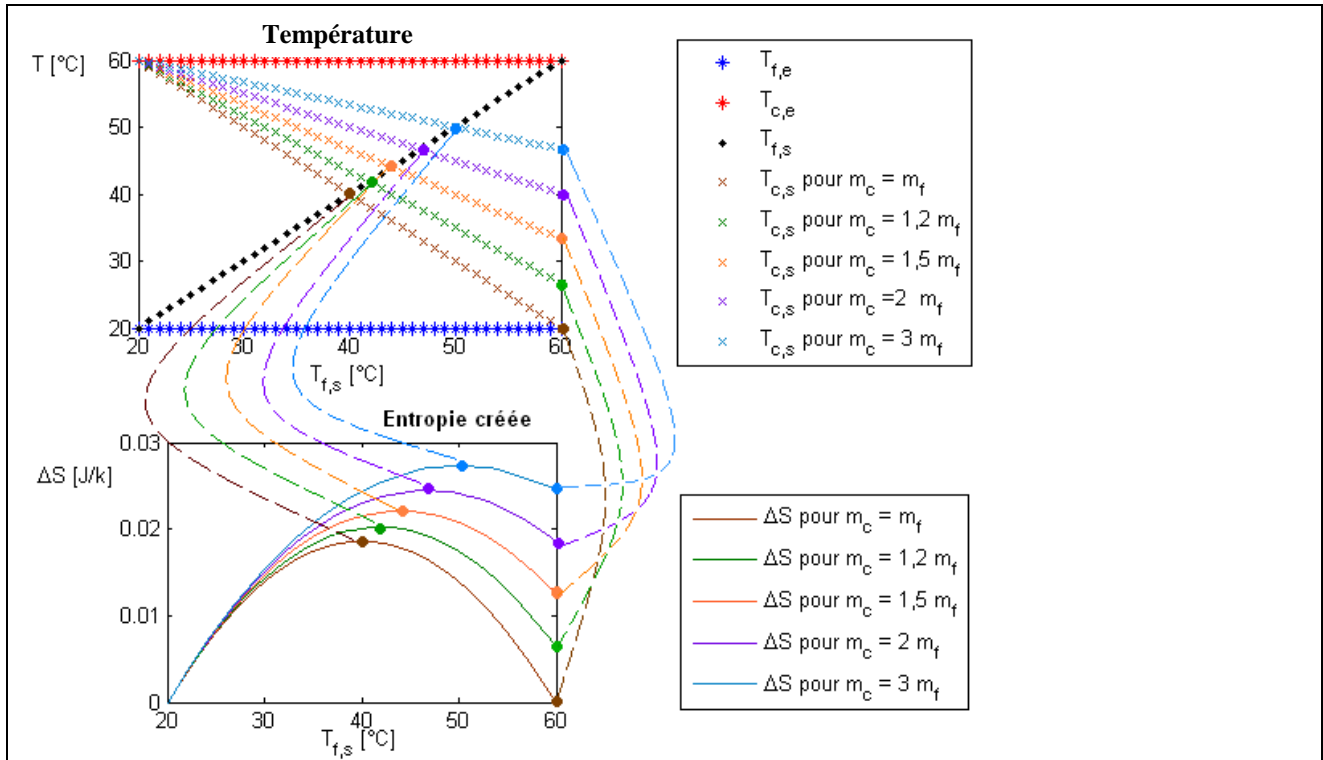


Figure III. 6a : $\dot{m}_c \geq \dot{m}_f$

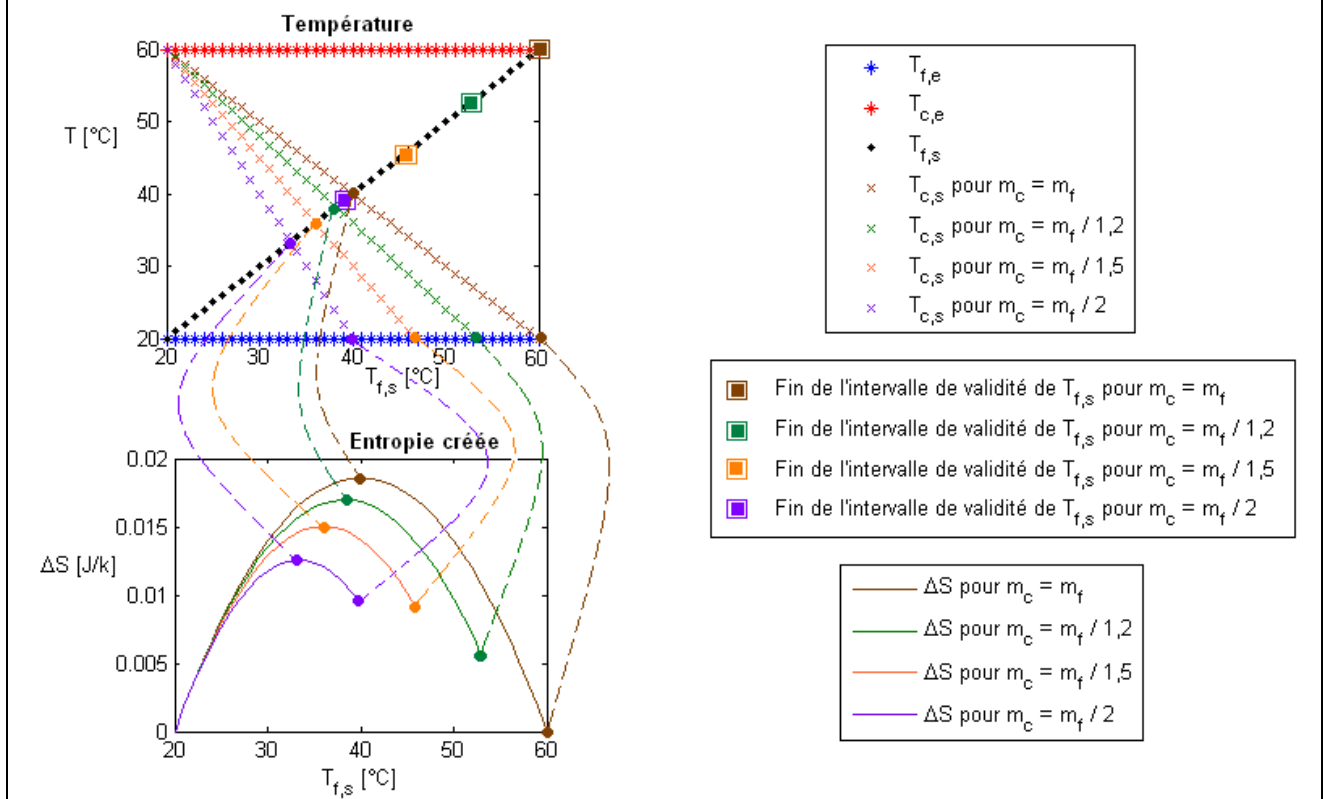


Figure III. 6b : $\dot{m}_c \leq \dot{m}_f$

Figure III. 6 : Application de la méthode entropique à des échanges entre deux écoulements d'air sec ; influence de \dot{m}_c / \dot{m}_f sur la position des équilibres thermiques

1.4 Application à l'air humide

La méthode de calcul des échanges idéaux développée dans le paragraphe précédent s'avère particulièrement utile lorsque les capacités calorifiques des fluides varient au cours des échanges thermiques. C'est le cas lorsque les échanges de chaleur entraînent des phénomènes de condensation dans l'un des fluides. En effet, le bilan énergétique d'un échangeur thermique mettant en jeu deux écoulements d'air humide s'écrit :

$$\dot{m}_{a,f} H_{f,e}^{\text{spe}}(T_{f,e}, r_f) + \dot{m}_{a,c} H_{c,e}^{\text{spe}}(T_{c,e}, r_f) = \dot{m}_{a,f} H_{f,s}^{\text{spe}}(T_{f,s}, r_f) + \dot{m}_{a,c} H_{c,s}^{\text{spe}}(T_{c,s}, r_f) \quad (\text{III.11})$$

où $H^s(T, r)$ est l'enthalpie spécifique de l'air humide à la température T et avec l'humidité spécifique r .

$$H^s(T, r) = c_p^{\text{spe}} T + r L_v(T) \quad (\text{III.12})$$

$L_v(T)$ est la chaleur latente de l'eau à la température T :

$$L_v(T) = 3224,85 - 2,65T, \quad (\text{III.13})$$

où la température T est exprimée en Kelvin.

c_p^{spe} est la chaleur spécifique de l'air humide. Elle s'exprime en fonction des capacités calorifiques de l'air c_p^a , de la vapeur c_p^v et de l'eau liquide c_p^e :

$$c_p^{\text{spe}} = c_p^a + r_v c_p^v + r_e c_p^e \quad (\text{III.14})$$

r_v et r_e correspondent respectivement à la part de vapeur d'eau et à la part d'eau liquide dans l'humidité spécifique :

$$r = \frac{\dot{m}_{\text{eau}}}{\dot{m}_{\text{air sec}}} = \underbrace{\frac{\dot{m}_{\text{eau}}^{\text{vapeur}}}{\dot{m}_{\text{air sec}}}}_{r_v} + \underbrace{\frac{\dot{m}_{\text{eau}}^{\text{liquide}}}{\dot{m}_{\text{air sec}}}}_{r_e} \quad (\text{III.15})$$

$r = r_v + r_e$ est fonction de l'humidité spécifique de saturation $r_{\text{sat}}(T)$:

- si $r \leq r_{\text{sat}}(T)$ alors $\begin{cases} r_v = r \\ r_e = 0 \end{cases}$
- si $r > r_{\text{sat}}(T)$ alors $\begin{cases} r_v = r_{\text{sat}}(T) \\ r_e = r - r_{\text{sat}}(T) \end{cases}$

avec :

$$r_{\text{sat}}(T) = 0,622 \frac{p_{\text{sat}}(T)}{P - p_{\text{sat}}(T)} \quad (\text{III.16})$$

où la pression de saturation, $p_{\text{sat}}(T)$, est déterminée comme dans le chapitre 2 à partir de la corrélation de Clausius – Clapeyron :

$$p_{\text{sat}}(T) = P \cdot \exp\left(13,669 - \frac{5096,23}{T}\right) \quad (\text{III.17})$$

Partant de ce bilan énergétique, on applique la méthode de calcul des échanges idéaux, basée sur les deux principes de la thermodynamique, à un échangeur de chaleur mettant en jeu deux écoulements de débits identiques : un écoulement froid ($T_{f,e} = 20^\circ\text{C}$) d'air sec et un écoulement chaud ($T_{c,e} = 60^\circ\text{C}$) d'air humide (d'humidité spécifique variable). La figure III.7 présente les résultats obtenus.

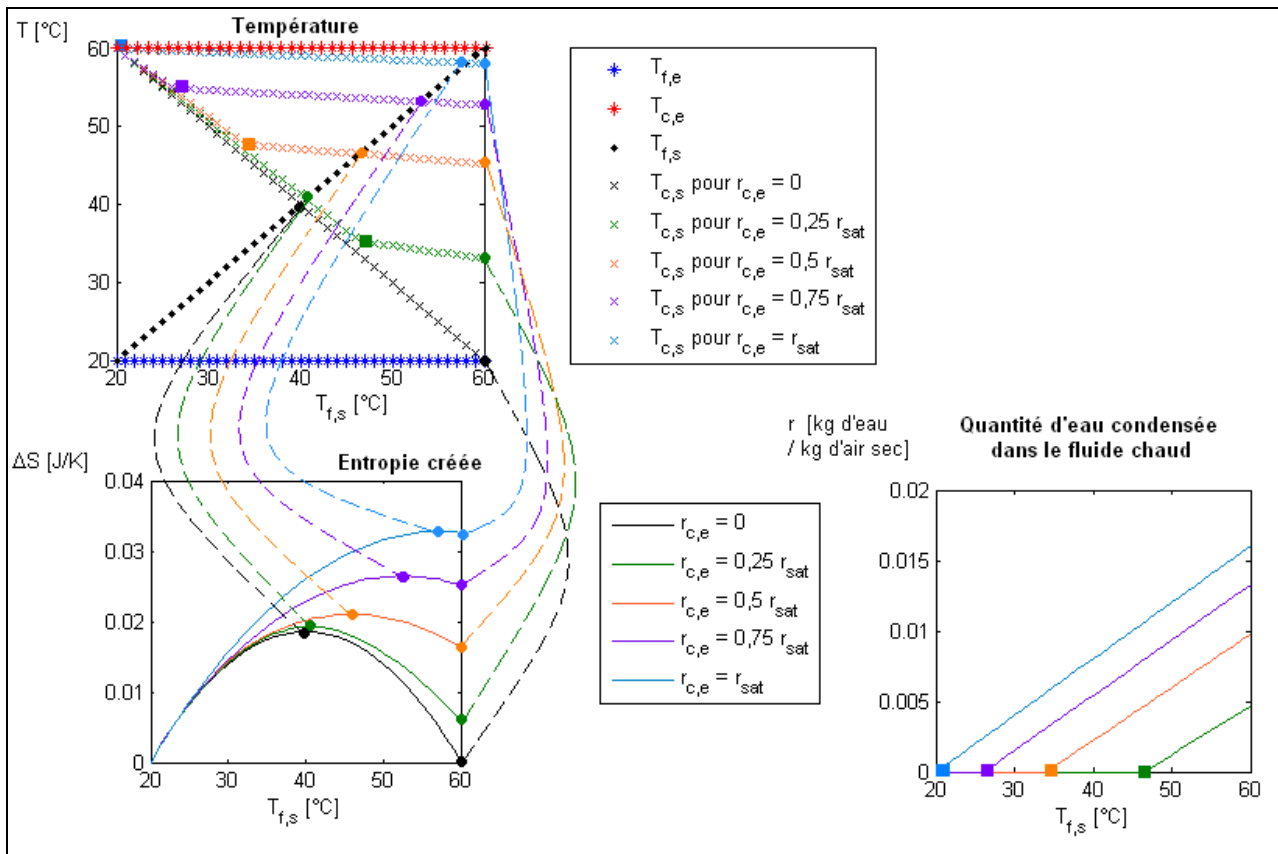


Figure III. 7 : Application de la méthode à un échange de chaleur (sans échange de matière) entre un écoulement froid d'air sec ($T_{f,e} = 20^{\circ}\text{C}$) et un écoulement chaud d'air humide ($T_{c,e} = 60^{\circ}\text{C}$) de débits identiques : influence de l'humidité d'entrée de l'air chaud

L'humidité spécifique de l'air chaud en entrée de l'échangeur a le même impact sur les températures de sortie des fluides et sur le bilan d'entropie du système que le rapport \dot{m}_c/\dot{m}_f . En effet, l'augmentation de $r_{c,e}$ entraîne une augmentation de l'entropie créée au cours des transferts thermiques et un déplacement de son maximum vers la température d'entrée du fluide chaud (i.e. : du fluide humide). Plus l'humidité spécifique de l'air chaud est élevée, plus les équilibres thermiques *co-courant* et *contre-courant* se rapprochent l'un de l'autre. Notons également le fort impact de la condensation sur l'allure des courbes de la température de sortie du fluide humide (le fluide chaud). L'apparition d'eau liquide dans le fluide chaud se traduit, en effet, par une diminution plus lente de sa température de sortie à cause de la chaleur latente de condensation et de l'augmentation de sa capacité calorifique apparente qui en résulte.

2. Efficacités d'un humidificateur

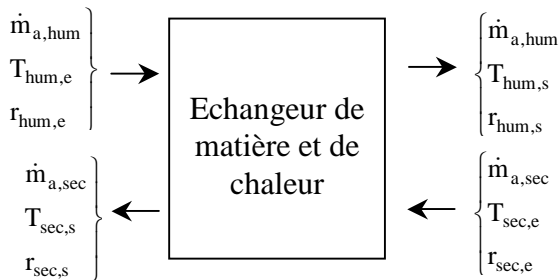


Figure III. 8.a : Humidificateur contre-courant

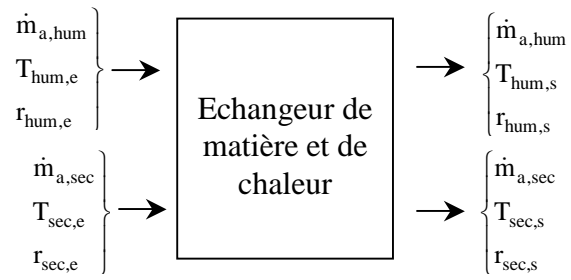


Figure III. 8.b : Humidificateur co-courant

Dans ce paragraphe on considère un humidificateur mettant en jeu deux écoulements d'air caractérisés par leur débit d'air sec \dot{m}_a , leur température T et leur humidité spécifique r . L'air

vecteur d'humidité, dit *fluide humide*, est repéré par l'indice *hum* et l'air à humidifier, dit *fluide sec* par l'indice *sec*. Les indices *e* et *s* se rapportent toujours aux paramètres d'entrée et de sortie.

2.1 Lois de conservation : efficacités d'un humidificateur

Puisque seule l'eau est transférée d'un fluide à l'autre (les débits d'air sec dans chaque écoulement se conservent), la loi de conservation de la masse s'écrit :

$$\dot{m}_{a,sec}(r_{sec,s} - r_{sec,e}) = \dot{m}_{a,hum}(r_{hum,s} - r_{hum,e}) \quad (III.18)$$

En reprenant les notations utilisées dans le paragraphe précédent, le bilan énergétique appliqué à un humidificateur devient :

$$\begin{aligned} \dot{m}_{a,sec} H_{sec,e}^{spe}(T_{sec,e}, r_{sec,e}) + \dot{m}_{a,hum} H_{hum,e}^{spe}(T_{hum,e}, r_{hum,e}) \\ = \dot{m}_{a,sec} H_{sec,s}^{spe}(T_{sec,s}, r_{sec,s}) + \dot{m}_{a,hum} H_{hum,s}^{spe}(T_{hum,s}, r_{hum,s}) \end{aligned} \quad (III.19)$$

En supposant que les conditions d'entrée des fluides sont connues, le système formé par les deux équations de conservation (III.18) et (III.19) comporte quatre inconnues : les deux températures de sortie $T_{sec,s}$ et $T_{hum,s}$, et les deux humidités spécifiques de sorties $r_{sec,s}$ et $r_{hum,s}$. En adoptant la même démarche que celle utilisée lors de l'étude des échangeurs de chaleur, il suffit d'introduire, pour résoudre ce système, deux paramètres permettant de déterminer respectivement le flux de matière et le flux thermique pour un humidificateur donné. Le paramètre relatif au flux thermique est l'*efficacité thermique* que nous prendrons identique à l'efficacité des transferts de chaleur définie précédemment :

$$\begin{aligned} \epsilon_{th} &= \frac{\dot{m}_{a,sec} (H_{sec,s}^{spe}(T_{sec,s}, r_{sec,s}) - H_{sec,e}^{spe}(T_{sec,e}, r_{sec,e}))}{\dot{m}_{a,sec} (H_{sec,idéal}^{spe}(T_{sec,idéal}, r_{sec,idéal}) - H_{sec,e}^{spe}(T_{sec,e}, r_{sec,e}))} \\ &= \frac{\dot{m}_{a,hum} (H_{hum,s}^{spe}(T_{hum,s}, r_{hum,s}) - H_{hum,e}^{spe}(T_{hum,e}, r_{hum,e}))}{\dot{m}_{a,hum} (H_{hum,idéal}^{spe}(T_{hum,idéal}, r_{hum,idéal}) - H_{hum,e}^{spe}(T_{hum,e}, r_{hum,e}))} \end{aligned} \quad (III.20)$$

On constate immédiatement que, dans le cas de transferts couplés matière/chaleur, le calcul a priori de la variation d'enthalpie idéale est impossible si les transferts de matière idéaux ne sont pas connus.

Suivant le même principe, le paramètre relatif au flux de matière, appelé *efficacité matière*, est défini comme le rapport entre le flux de matière réel et le flux de matière maximal (ou idéal) autorisé par la thermodynamique :

$$\epsilon_m = \frac{\dot{m}_{a,sec}(r_{sec,s} - r_{sec,e})}{\dot{m}_{a,sec}(r_{sec,idéal} - r_{sec,e})} = \frac{\dot{m}_{a,hum}(r_{hum,s} - r_{hum,e})}{\dot{m}_{a,hum}(r_{hum,idéal} - r_{hum,e})} \quad (III.21)$$

Tout comme l'efficacité thermique, l'efficacité matière est comprise dans l'intervalle [0 ; 1]. Elle dépend des caractéristiques géométriques de l'échangeur et des conditions d'entrée des fluides [6]. Le calcul des transferts maximaux, et à travers eux la détermination des températures et des humidités spécifiques de sortie idéales, est réalisé suivant la démarche proposée dans le paragraphe suivant.

2.2 Thermodynamique des transferts couplés matière / chaleur

Les plages de validité des échanges de matière et de chaleur sont déterminées en adoptant, encore une fois, une méthode identique à celle appliquée aux échangeurs de chaleur :

- A partir du bilan de matière (III.18), les deux humidités spécifiques de sortie sont écrites en fonction du flux de matière $\Delta\dot{m}$ entre les deux fluides :

$$r_{\text{sec,s}} = r_{\text{sec,e}} + \frac{\Delta \dot{m}}{\dot{m}_{\text{a,sec}}} \quad (\text{III.22})$$

$$r_{\text{hum,s}} = r_{\text{hum,e}} - \frac{\Delta \dot{m}}{\dot{m}_{\text{a,hum}}}, \quad (\text{III.23})$$

où $\Delta \dot{m}$ varie entre 0 et $\Delta \dot{m}_{\text{max}}$, valeur atteinte lorsque la totalité de l'eau contenue dans le fluide humide est transférée au fluide sec : $\Delta \dot{m}_{\text{max}} = \dot{m}_{\text{a,hum}} r_{\text{hum,e}}$. On ne se préoccupe pas du sens physique de $\Delta \dot{m}_{\text{max}}$ qui est simplement utilisé en tant que valeur de référence.

- En remplaçant dans le bilan d'énergie (III.19) les humidités spécifiques de sortie par leurs expressions III.22 et III.23, il est possible d'exprimer une des températures de sortie (en l'occurrence $T_{\text{hum,s}}$) en fonction de la température de sortie de l'autre fluide ($T_{\text{sec,s}}$) et du flux de matière $\Delta \dot{m}$.
- Des triplets $\{T_{\text{hum,s}}, T_{\text{sec,s}}, \Delta \dot{m}\}$, respectant le premier principe de la thermodynamique, sont alors définis en faisant varier $T_{\text{sec,s}}$ et $\Delta \dot{m}$. Les intervalles de validité de $T_{\text{sec,s}}$ et de $\Delta \dot{m}$ sont déterminés par le second principe de la thermodynamique.

Cette méthode a été appliquée à un humidificateur mettant en jeu deux écoulements présentant le même débit d'air sec. Le fluide vecteur d'humidité entre saturé à 60°C tandis que le fluide à humidifier entre sec à 30°C. La figure III.9 présente les résultats obtenus. La figure III.9.a donne, en fonction de la température de sortie de l'air sec, la température de sortie de l'air vecteur d'humidité, l'entropie créée au cours des échanges et la quantité d'eau liquide présente en sortie dans le fluide humide. Ces grandeurs sont tracées pour des échanges de matière $\Delta \dot{m}$ donnés et sur l'intervalle de validité de $T_{\text{sec,s}}$ correspondant. Inversement, sur la figure III.9.b, ces grandeurs sont tracées en fonction du flux de matière, pour des températures de sortie de l'air sec données et sur l'intervalle de validité de $\Delta \dot{m}$ correspondant. Notons que compte tenu des conditions d'entrée des fluides, le second principe de la thermodynamique n'autorise pas la présence d'eau liquide en sortie de l'écoulement à humidifier, quels que soient les échanges de chaleur et de matière. Pour cette raison, aucun graphe relatif à la quantité d'eau liquide contenue dans l'air à humidifier n'apparaît.

L'allure des courbes est identique à celle observée pour les échangeurs de chaleur :

- on retrouve l'évolution parabolique du bilan d'entropie avec la température de sortie de l'air sec, mais aussi avec le flux de matière transféré ;
- les évolutions de la température de sortie de l'air humide présentent une discontinuité de pente lors de l'apparition d'eau liquide dans l'écoulement.

Là s'arrête la similitude avec l'échangeur thermique. En effet, le transfert de matière a un fort impact sur l'intervalle de validité des températures de sortie : plus $\Delta \dot{m}$ est important, plus cet intervalle est restreint. Lorsque les échanges de matière correspondent à $\Delta \dot{m}_{\text{max}}$ ⁸, une seule valeur des températures de sortie est valable (figure III.9a). De plus, l'impact de l'échange de matière sur la création d'entropie est largement plus important que celui du flux thermique : une variation de $\Delta \dot{m}$ entre 0 et $\Delta \dot{m}_{\text{max}}/2$ se traduit par une variation de ΔS de l'ordre de 0,22 J/K, alors qu'une variation de $T_{\text{sec,s}}$ sur l'ensemble de son intervalle de validité se traduit par une variation de ΔS de l'ordre de 0,02 J/K, soit 10 fois moins.

Pour des échanges de matière donnés (figure III.9.a), le maximum d'entropie créée correspond à l'équilibre thermique co-courant (égalité des températures de sortie) lorsque celui-ci se trouve dans la plage de validité des températures de sortie. En effet, l'équilibre thermique co-courant n'est pas toujours atteint lorsqu'on impose des transferts de matière élevés (supérieurs à $\Delta \dot{m}_{\text{max}}/2$). De la même manière, pour des échanges de chaleur donnés (figure III.9.b), le maximum d'entropie

⁸ $\Delta \dot{m}_{\text{max}}$ est atteint dans cet exemple compte tenu des conditions d'entrée des fluides. On voit dans l'exemple suivant que $\Delta \dot{m}_{\text{max}}$ ne peut être atteint du fait de la présence d'eau liquide en entrée de l'écoulement vecteur d'humidité.

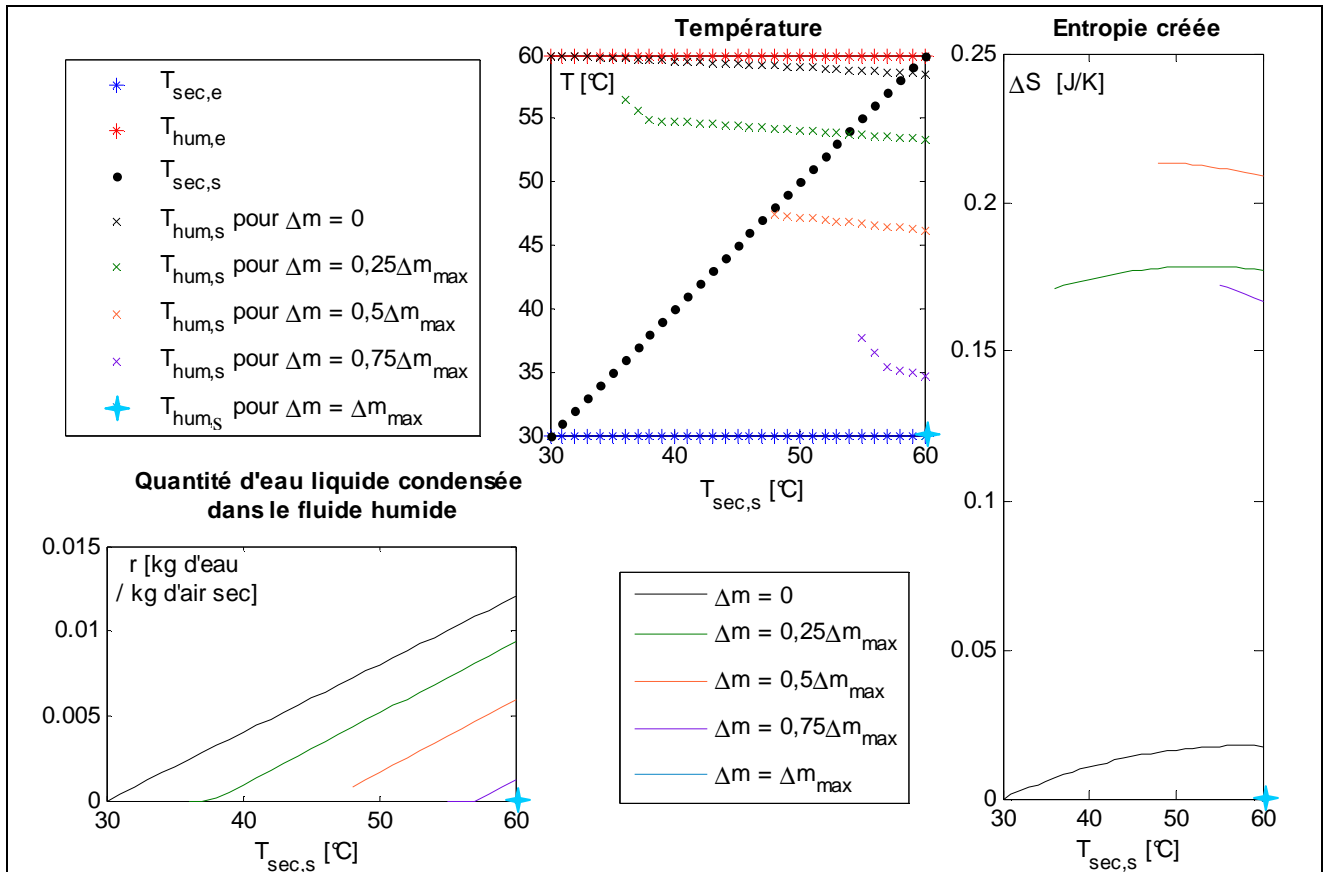


Figure III. 9a : Intervalle de validité des températures de sortie des fluides pour des Δm donnés

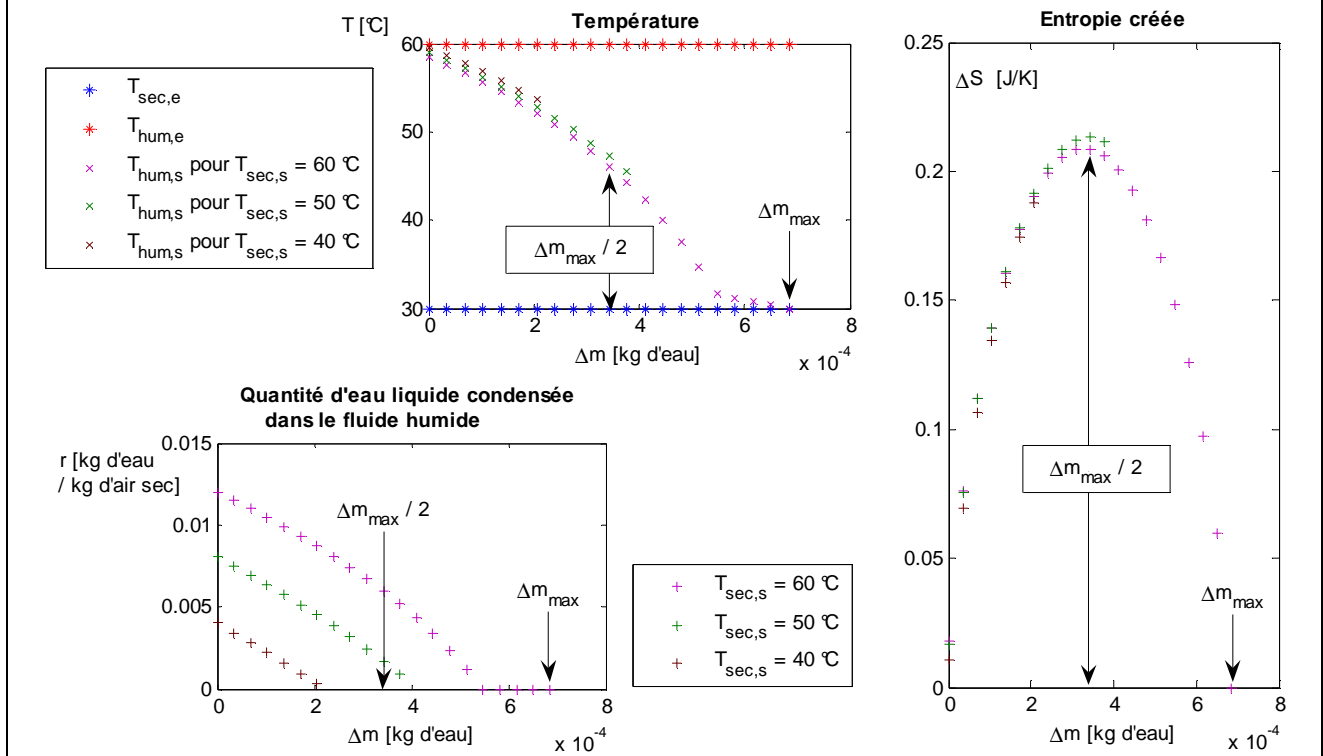


Figure III. 9b : Intervalle de validité de Δm pour des températures de sortie des fluides données

Figure III. 9 : Intervalles de validité des températures de sortie et de Δm .
 $m_{a,sec} = m_{a,hum}$, $T_{sec,e} = 30$ °C, $T_{hum,e} = 60$ °C, $r_{sec,e} = 0$, $r_{hum,e} = r_{sat}(T_{hum,e})$

correspond à $\Delta\dot{m}_{\max}/2$, autrement dit à l'égalité des humidités spécifiques en sortie car $r_{\text{sec,e}} = 0^9$. Cette égalité des humidités spécifiques correspond à l'égalité des concentrations de vapeur d'eau des deux écoulements. Par analogie avec les transferts thermiques, cette égalité des humidités spécifiques de sortie (i.e. concentration de vapeur d'eau) correspond à l'équilibre matière co-courant. Ainsi, le maximum d'entropie (transferts thermiques et transferts de matière confondus) correspond à l'équilibre thermodynamique aux sorties d'un échangeur co-courant de surface d'échange infinie : égalité des humidités spécifiques et des températures des fluides.

Inversement, pour des échanges de matière donnés, l'équilibre thermique contre-courant (égalité entre la température de sortie du fluide limitant et la température d'entrée de l'autre fluide) correspond à un minimum d'entropie créée. De même, pour des températures de sortie données, l'équilibre matière contre-courant, qui par analogie avec les transferts thermiques est donné par l'égalité de l'humidité spécifique (de la concentration en vapeur d'eau) de sortie d'un des fluides avec l'humidité spécifique (de la concentration en vapeur d'eau) d'entrée de l'autre fluide, correspond à un minimum d'entropie créée. Compte tenu des conditions d'entrée des deux fluides, cet équilibre matière est atteint par les deux fluides. Il se produit, en effet, pour des échanges de matière égaux à $\Delta\dot{m}_{\max}$, ce qui implique $r_{\text{sec,s}} = r_{\text{hum,e}}$ et $r_{\text{hum,s}} = r_{\text{sec,e}}$. On montre dans le paragraphe suivant que, lorsque les deux fluides n'ont pas le même débit d'air sec, l'équilibre matière contre-courant n'est atteint qu'à l'une des extrémités de l'humidificateur, ce qui nous amène à définir un fluide limitant les échanges de matière, au même titre qu'il existe un fluide limitant les échanges thermiques. Le minimum d'entropie (transferts thermiques et transferts de matière confondus) correspond donc à l'équilibre thermodynamique d'un échangeur contre-courant de surface d'échange infinie : égalité des humidités spécifiques et des températures des fluides à l'une des extrémités de l'échangeur.

2.3 Impact des conditions d'entrée des fluides sur les équilibres thermodynamiques

Les équilibres thermodynamiques ont été déterminés dans le paragraphe précédent à partir d'un cas simple : les deux fluides ont le même débit d'air sec et l'eau contenue en entrée dans le fluide vecteur d'humidité est uniquement sous forme vapeur. Dans ce paragraphe, on analyse l'impact d'une différence de débit d'air sec et de la présence d'eau liquide en entrée de l'écoulement humide.

Différence de débit entre les deux fluides :

La figure III.10 présente deux cas d'échange de matière et de chaleur entre des écoulements de débits d'air sec différents : $\dot{m}_{\text{a,hum}}/\dot{m}_{\text{a,sec}} = 0,6$ et $\dot{m}_{\text{a,hum}}/\dot{m}_{\text{a,sec}} = 0,8$. Les échanges de matière maximaux autorisés par la thermodynamique (graphe a) ainsi que les intervalles de validité des températures de sortie (graphe b pour $\dot{m}_{\text{a,hum}}/\dot{m}_{\text{a,sec}} = 0,8$ et graphe c pour $\dot{m}_{\text{a,hum}}/\dot{m}_{\text{a,sec}} = 0,6$) sont tracés en fonction de la température d'entrée de l'air sec, toujours totalement sec en entrée, tandis que l'air humide entre saturé à 60°C.

On note que pour les températures basses d'entrée de l'air sec, les échanges de matière maximaux sont inférieurs à $\Delta\dot{m}_{\max} = \dot{m}_{\text{a,hum}} r_{\text{hum,e}}$. Ces échanges de matière, qualifiés d'idéaux afin de les distinguer de $\Delta\dot{m}_{\max}$, engendrent une humidité de sortie de l'air vecteur d'humidité égale à l'humidité spécifique d'entrée de l'air sec, alors que l'humidité spécifique du fluide sec en sortie est inférieure à l'humidité spécifique d'entrée du fluide humide. L'équilibre matière contre-courant n'est donc atteint ici que par le fluide vecteur d'eau, qualifié de fluide limitant les échanges de matière.

⁹ On étudie ici préférentiellement le cas $r_{\text{sec,e}} = 0$ afin de reproduire les conditions d'entrée de l'air sec dans l'humidificateur d'un système pile à combustible.

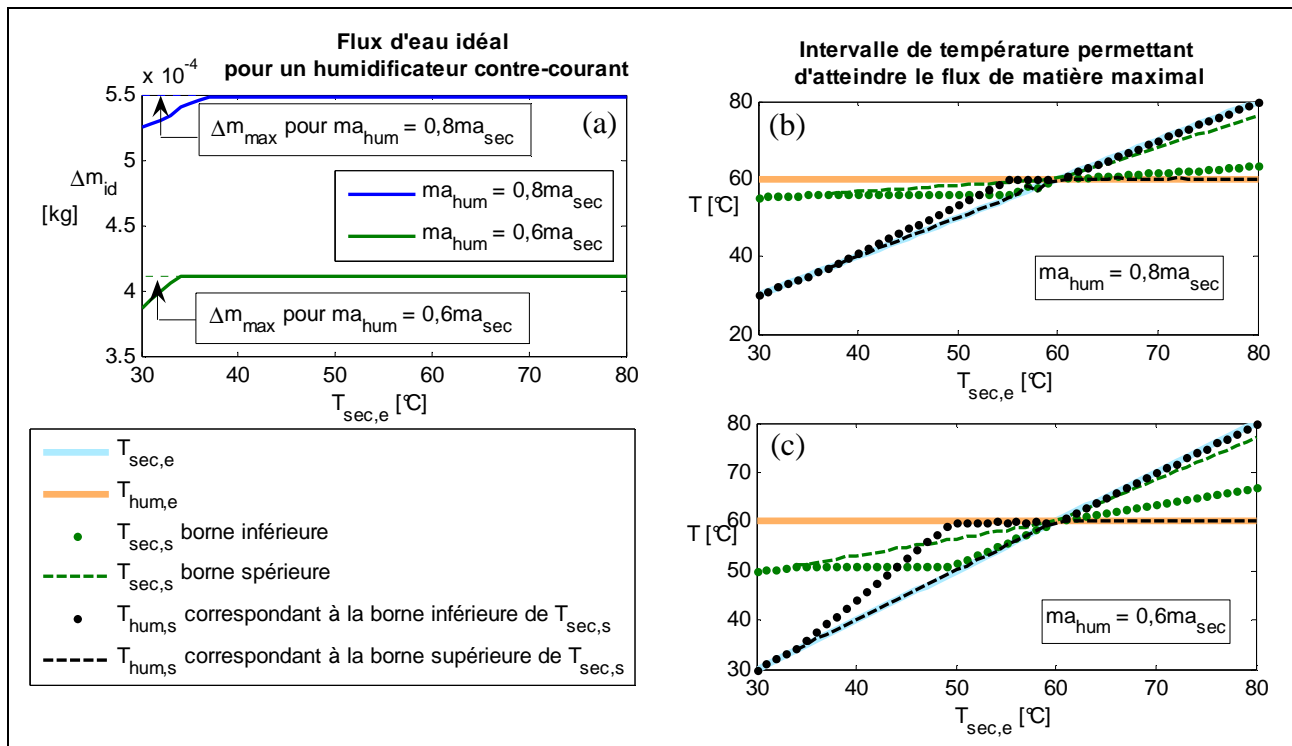


Figure III. 10 : Echange matière idéal et intervalle de validité des températures de sortie des fluides correspondant en fonction de la température d'entrée du fluide sec lorsque de les deux débits d'air sec sont différents ($T_{hum,e} = 60^{\circ}C$, $r_{sec,e} = 0$, $r_{hum,e} = r_{sat}(T_{hum,e})$)

Présence d'eau liquide en entrée humide :

On se place dans ce paragraphe dans le cas idéal du point de vue des échanges de matière ($\Delta\dot{m} = \Delta\dot{m}_{id}$) tandis que, du point de vue thermique, on balaye tout l'intervalle des températures de sortie autorisées par la thermodynamique à la recherche des points d'équilibre. La figure III.11 illustre l'impact de la quantité d'eau liquide en entrée de l'écoulement humide, à la fois sur l'équilibre thermique et sur l'équilibre matière. Le fluide vecteur d'humidité entre à $60^{\circ}C$, tandis que le fluide à humidifier entre sec à $30^{\circ}C$. L'évolution de la température de sortie de l'air humide (graphe a), l'entropie créée au cours des échanges (graphe b), le flux de matière idéal (graphe c) et la quantité d'eau liquide en sortie de l'écoulement humide (graphe d) sont tracés en fonction de la température de sortie de l'air sec, pour trois valeurs du contenu en eau **liquide** en entrée de l'écoulement humide : $r_{e,hum,e} = 9.10^{-4}$ kg d'eau liquide / kg d'air sec (ce qui correspond à de l'air saturé à $61^{\circ}C$), $r_{e,hum,e} = 13.10^{-4}$ kg d'eau liquide / kg d'air sec (ce qui correspond à de l'air saturé à $62^{\circ}C$) et $r_{e,hum,e} = 17.10^{-4}$ kg d'eau liquide / kg d'air sec (ce qui correspond à de l'air saturé à $63^{\circ}C$).

Les quantités d'eau liquide $r_{e,hum,e}$ étant faibles, les courbes représentant l'entropie créée et le flux de matière idéal pour les trois cas se superposent. Cependant, la courbe représentant le bilan d'entropie a perdu sa forme parabolique, bien que son maximum coïncide toujours avec l'équilibre thermique co-courant et son minimum avec l'équilibre thermique contre-courant. Les échanges de matière idéaux sont loin d'être égaux aux échanges de matière maximaux ($\Delta\dot{m}_{id} < \Delta\dot{m}_{max}$) car ils sont limités par la saturation de l'air sec en sortie. Ainsi, plus l'air sec est chaud, plus l'on s'approche des conditions de saturation de l'écoulement humide en entrée. A l'équilibre thermique contre-courant, l'humidité spécifique de l'air sec est égale à l'humidité spécifique relative à la phase vapeur ($r_{v,hum,e}$) de l'air humide en entrée. Ainsi, l'équilibre matière correspond donc à l'égalité des concentrations en vapeur d'eau à l'une des extrémités de l'humidificateur.

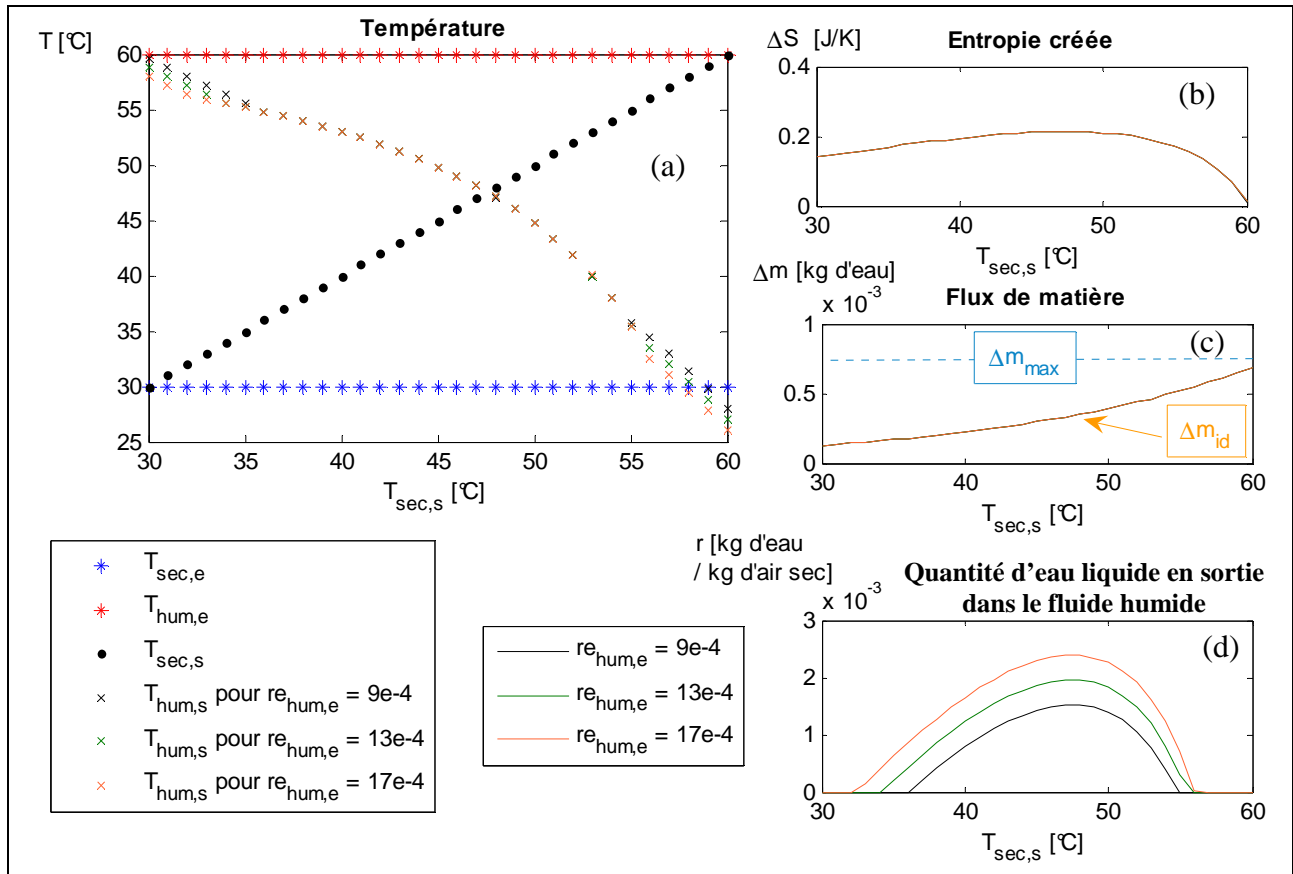


Figure III. 11 : Température de sortie du fluide humide en fonction de la température de sortie du fluide sec lorsque de l'eau liquide est présente en entrée de l'écoulement humide

$$(m_{a,sec} = m_{a,hum}, T_{sec,e} = 30^\circ\text{C}, T_{hum,e} = 60^\circ\text{C}, r_{sec,e} = 0, r_{hum,e} = r_{sat}(T_{hum,e}) + r_{e,hum,e} \text{ et } \Delta\dot{m} = \Delta\dot{m}_{id}).$$

L'air sec est le fluide limitant les transferts thermiques : la borne supérieure de l'intervalle de validité de sa température de sortie correspond à la température d'entrée du fluide humide. Notons toutefois, qu'à cette température de sortie du fluide sec, $T_{hum,s}$ est inférieure à $T_{sec,e}$. On retrouve donc l'effet *frigorigène* discuté dans le chapitre 2. La température de sortie de l'air humide est fortement corrélée à la quantité d'eau liquide présente dans le fluide (graphe 4) :

- Lorsque les échanges thermiques sont faibles ($T_{sec,s} < 35^\circ\text{C}$, c'est-à-dire $\Delta T_{sec} = 5^\circ\text{C}$), les échanges de matière, bien que faibles, sont suffisants pour amener l'écoulement humide en dessous de ses conditions de saturation. Autrement dit, des échanges de matière suffisamment élevés, associés à une température de l'air humide suffisamment élevée, permettent l'évaporation de la totalité de la phase liquide contenue dans l'écoulement humide. La température de sortie du fluide humide est d'autant plus faible que ce phénomène d'évaporation est important.
- Pour des échanges thermiques intermédiaires ($T_{sec,s} \in [35^\circ\text{C} - 55^\circ\text{C}]$, c'est-à-dire $5^\circ\text{C} < \Delta T_{sec} < 25^\circ\text{C}$), la température de sortie de l'air humide ne dépend pas de manière significative de la quantité d'eau liquide en entrée de l'écoulement humide. Sur cette gamme de température de sortie de l'air sec, les échanges de matière sont trop faibles pour évacuer l'eau condensée dans le canal humide à cause d'échanges thermiques significatifs. La quantité d'eau liquide présente en entrée de l'écoulement humide ne joue aucun rôle : seule la quantité d'eau condensée dans l'air humide qui est la même pour les trois écoulements étudiés (ils sont soumis aux mêmes échanges thermiques) impacte sur sa température de sortie. Pour une température de sortie de l'air sec donnée, la différence entre les quantités d'eau liquide présentes en sortie des trois écoulements

correspond, en effet, à la différence entre ces quantités d'eau liquide en entrée. Il est intéressant de noter que le maximum des courbes représentant la quantité d'eau liquide en sortie de l'écoulement humide correspond à l'équilibre thermique co-courant.

- Enfin, quand les échanges thermiques sont importants ($T_{\text{sec},s} \in [55^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}]$, c'est-à-dire $25^\circ\text{C} < \Delta T_{\text{sec}} < 30^\circ\text{C}$), et puisque l'on se place dans le cas idéal pour les échanges de matière ($\Delta \dot{m} = \Delta \dot{m}_{\text{id}}$), ceux-ci sont suffisamment élevés pour permettre l'évaporation non seulement de la quantité d'eau liquide présente en entrée de l'écoulement humide, mais aussi de la quantité d'eau liquide condensée durant les transferts thermiques. L'effet *frigorigène* s'explique alors par la quantité importante d'eau évaporée dans les trois cas ($r_{\text{hum},e} = 9.10^{-4}$ kg d'eau liquide / kg d'air sec, $r_{\text{hum},e} = 13.10^{-4}$ kg d'eau liquide / kg d'air sec et $r_{\text{hum},e} = 17.10^{-4}$ kg d'eau liquide / kg d'air sec).

2.4 Synthèse : les échanges idéaux

Les équilibres thermique et matière semblent se situer toujours à la même extrémités de l'échangeur, ce qui signifie que le fluide limitant les transferts thermiques est aussi le fluide limitant les échanges de matière. Il reste toutefois à vérifier si ce phénomène se vérifie quelles que soient les conditions d'entrée des fluides.

Pour un humidificateur contre-courant, l'équilibre thermique est défini par l'égalité entre la température de sortie du fluide limitant et la température d'entrée de l'autre fluide. Cet équilibre est atteint lorsque l'échange de chaleur entre les deux écoulements correspond à l'échange maximal autorisé par la thermodynamique. Notons que le fluide limitant les transferts thermiques ne subit pas forcément la plus grande variation de température lorsque l'équilibre thermique est atteint. A titre d'exemple, lorsque l'air humide est le plus chaud de l'échangeur et qu'il contient de l'eau liquide en entrée, sa température de sortie est en dessous de la température d'entrée de l'air sec. On définit alors le fluide limitant les transferts thermiques comme étant le fluide qui, ayant atteint l'équilibre thermique, ne peut plus voir sa température de sortie évoluer sous peine de violer le second principe de la thermodynamique.

L'équilibre matière d'un humidificateur à contre-courant est atteint lorsque la concentration de vapeur d'eau en sortie du fluide limitant les transferts de matière est égale à la concentration de vapeur d'eau en entrée de l'autre fluide. Rappelons que l'égalité des concentrations de vapeur d'eau équivaut à l'égalité des humidités spécifiques relatives à la phase gazeuse. Cet équilibre correspond aux échanges de matière $\Delta \dot{m}_{\text{id}}$ maximaux autorisés par la thermodynamique. Notons que $\Delta \dot{m}_{\text{id}}$ peut être inférieur au flux de matière maximal $\Delta \dot{m}_{\text{max}}$ calculé à partir des conditions d'entrée du fluide humide : $\Delta \dot{m}_{\text{max}} = \dot{m}_{\text{a, hum}} r_{\text{hum},e}$. Autrement dit, lorsque le fluide sec est le fluide limitant les transferts de matière, il atteint l'équilibre matière sans que la totalité de l'eau contenue en entrée dans le fluide humide ne soit transférée. **Ainsi, contrairement à ce qu'on rencontre souvent dans la littérature [7, 8, 9], l'humidité spécifique idéale de sortie du fluide sec, $r_{\text{sec},\text{id}}$, n'est pas forcément égale à l'humidité spécifique en entrée de l'air humide.**

Les conditions de sortie correspondant à l'équilibre thermodynamique (équilibre thermique + équilibre matière) contre-courant correspondent au **minimum d'entropie créée** au cours des échanges :

$$\Delta S(T_{\text{sec},s}^{\text{id}}, r_{\text{sec},s}^{\text{id}}, T_{\text{hum},s}^{\text{id}}, r_{\text{hum},s}^{\text{id}}) = \min \left\{ \Delta S(T_{\text{sec},s}, r_{\text{sec},s}, T_{\text{hum},s}, r_{\text{hum},s}) \right\} \quad (\text{III.25})$$

Pour mémoire, l'analyse entropique permet également de déterminer l'équilibre thermodynamique co-courant. **Pour un échangeur co-courant**, l'équilibre thermique correspond à l'égalité des températures de sortie et l'équilibre matière est donné par l'égalité en sortie des

concentrations de vapeur d'eau de sortie. Les conditions de sortie correspondant à cet équilibre thermodynamique co-courant correspondent **au maximum de l'entropie créée** au cours des échanges :

$$\Delta S(T_{\text{sec},s}^{\text{eq,co-courant}}, r_{\text{sec},s}^{\text{eq,co-courant}}, T_{\text{hum},s}^{\text{eq,co-courant}}, r_{\text{hum},s}^{\text{eq,co-courant}}) = \max \left\{ \Delta S(T_{\text{sec},s}, r_{\text{sec},s}, T_{\text{hum},s}, r_{\text{hum},s}) \right\} \quad (\text{III.24})$$

Les conditions idéales de sortie des fluides correspondent aux échanges maximaux de matière et de chaleur autorisés par la thermodynamique compte tenu des conditions d'entrée. Elles sont obtenues pour un humidificateur adiabatique, à contre courant et possédant une surface d'échange infinie. Un tel humidificateur, dit idéal, permet en effet d'atteindre l'équilibre thermodynamique contre-courant.

2.5 Application à un humidificateur non idéal : température d'entrée optimale de l'air sec en fonction de l'objectif d'humidification

Une fois les paramètres de sorties idéaux définis, il est possible de tracer l'efficacité thermique d'un humidificateur en fonction de son efficacité matière, pour des conditions d'entrée des fluides données. Cette étude, illustrée par la figure III.12, permet d'évaluer l'impact des transferts thermiques sur les transferts de matière, en fonction des conditions d'entrée des fluides. Il est alors possible de déterminer les conditions d'entrée des fluides les plus appropriées à un objectif d'humidification donné.

La figure III.12 présente l'évolution de l'efficacité thermique (éq. III.20) :

- en fonction de l'efficacité matière (éq. III.21) pour des températures d'entrée de l'air sec données (30°C, 45°C et 80°C) et pour :
 - la variation minimale de la température de l'air sec autorisée par la thermodynamique (graphe a)¹⁰, ce qui correspond à une efficacité thermique minimale $\varepsilon_{\text{th,min}}$,
 - ou pour la variation maximale (graphe b), ce qui correspond à une efficacité thermique maximale $\varepsilon_{\text{th,max}}$,
- ou en fonction de la température d'entrée de l'air sec pour des variations de la température de l'air sec données et pour :
 - une efficacité matière de 0,45 (graphe c),
 - ou pour une efficacité matière de 0,9 (graphe d).

Dans cet exemple, les deux écoulements ont le même débit, l'air humide entre saturé à 60°C et l'air à humidifier entre sec. Notons que fixer la variation de température de l'air sec revient à fixer les échanges thermiques sensibles, et fixer l'efficacité matière revient à fixer un objectif d'humidification.

D'une manière générale, plus l'objectif d'humidification est élevé (plus l'efficacité matière est importante), plus l'efficacité thermique doit être élevée. Ceci est de bon augure pour les technologies d'humidification membranaires dans lesquelles les échanges thermiques sont particulièrement importants (cf. chapitre II).

Si la variation de température de l'air sec est la plus faible (graphe a) :

¹⁰ Jusqu'à présent, on se plaçait dans le cas idéal : les équilibres thermiques étaient atteints, ce qui correspondent à une variation de température maximale. Dans le cas réel, il est intéressant de considérer également les variations de température minimales. Autrement dit, on peut comparer les cas où un transfert de matière est atteint avec des variations de température minimale et maximale.

- la température d'entrée de l'air sec influence peu l'efficacité thermique minimale $\epsilon_{th,min}$ quand l'objectif d'humidification est faible ;
- par contre, si l'efficacité matière est importante, l'efficacité thermique minimale est plus basse lorsque le fluide sec entre à basse température.

Lorsque l'efficacité thermique est faible, les conditions de sortie des fluides s'éloignent du cas idéal. Elles sont donc plus faciles à atteindre¹¹. Le graphe a permet donc de conclure que, lorsque les variations de température de l'air sec ΔT_{sec} sont faibles, les objectifs d'humidification sont plus faciles à atteindre à basse température d'entrée de l'air sec.

Inversement, **lorsque la variation de la température de l'air sec est la plus importante** (graphe b) :

- l'impact de la température d'entrée de l'air sec sur l'efficacité thermique est quasi-inexistant pour les forts objectifs d'humidification,
- alors qu'il est significatif pour les faibles objectifs d'humidification : l'efficacité thermique est plus faible à température d'entrée de l'air sec élevée.

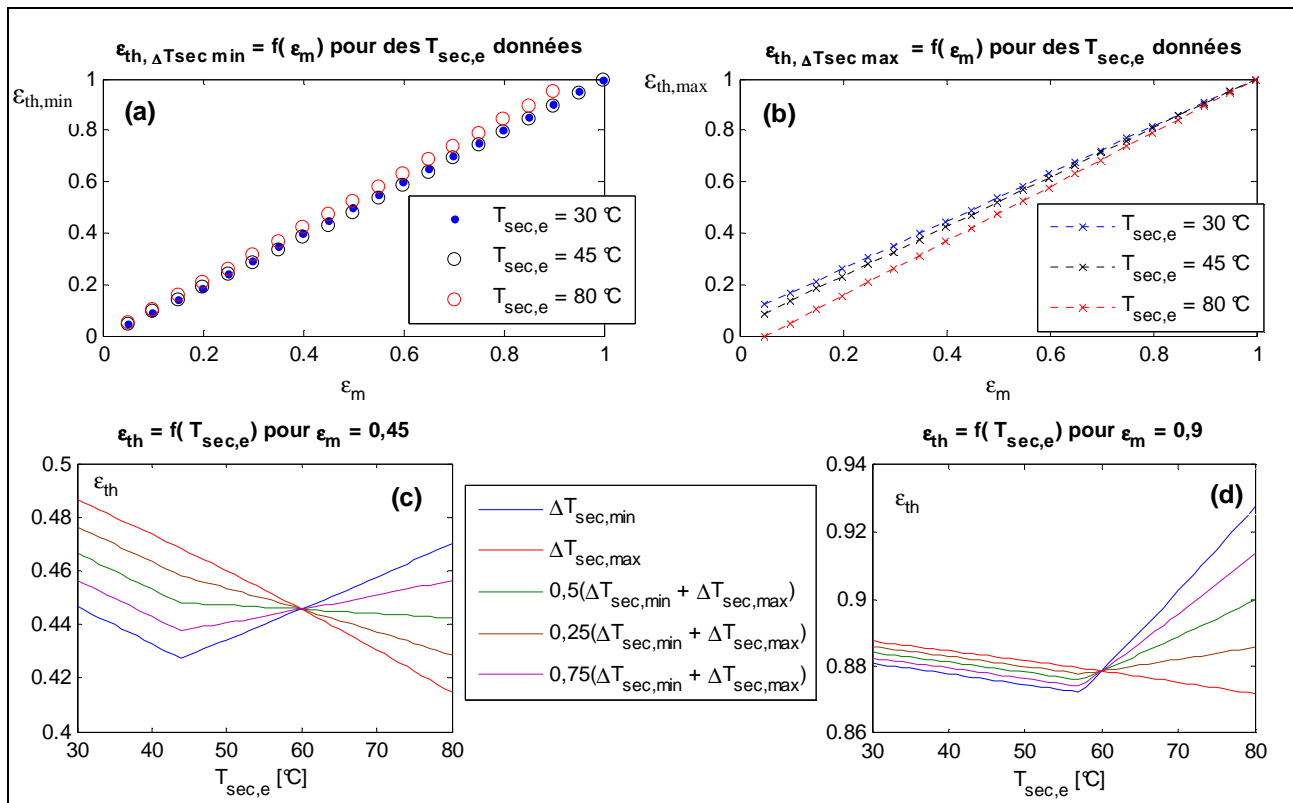


Figure III. 12 : Efficacité thermique d'un humidificateur en fonction de son efficacité matière, de la température d'entrée de l'air sec et de la variation de la température de l'air sec.

$$m_{a,sec} = m_{a,hum}, T_{hum,e} = 60^{\circ}\text{C}, r_{sec,e} = 0, r_{hum,e} = r_{sat}(T_{hum,e})$$

Le graphe (c) permet **une étude plus détaillée pour un objectif d'humidification fixé à 0,45**. Les plus faibles efficacités thermiques correspondent à la plus haute température $T_{sec,e} = 80^{\circ}\text{C}$. Si toutefois l'air sec est le fluide froid de l'échangeur ($T_{sec,e} < 60^{\circ}\text{C}$), une température optimale d'entrée de l'air sec apparaît dans la gamme des faibles ΔT_{sec} : l'efficacité thermique est la plus faible lorsque $T_{sec,e} = 42^{\circ}\text{C}$.

¹¹ On rappelle que les conditions de sorties idéales correspondent à l'état d'équilibre thermodynamiques qui n'est atteint que lorsque l'humidificateur possède une surface d'échange infinie.

Inversement, **lorsque l'objectif d'humidification est plus élevé (0,9 sur le graphe d)**, l'efficacité thermique est plus faible pour les basses températures d'entrée du fluide sec. Il existe même une température optimale d'entrée de l'air sec : $T_{sec,e} = 58^{\circ}C$. Notons également que les échanges thermiques sensibles, caractérisés par ΔT_{sec} , impactent plus l'efficacité thermique à faible objectif d'humidification qu'à fort objectif d'humidification.

Les efficacités peuvent donc être utilisées pour définir a priori les meilleures conditions d'entrée des fluides en fonction de l'objectif d'humidification. L'étape suivante consiste à relier ces efficacités aux paramètres dimensionnant de l'humidificateur (tels que le nombre d'unités de transfert), afin de pouvoir dimensionner l'humidificateur en fonction à la fois des objectifs d'humidification et des conditions d'utilisation.

3. Application de la méthode NTU - efficacité aux humidificateurs

Une fois les efficacités exprimées en fonction des conditions d'entrée et sortie des fluides, l'étape suivante consiste à les relier aux paramètres géométriques de l'humidificateur. Il existe déjà de nombreuses corrélations donnant l'efficacité sensible de Kays et London [1]¹² en fonction du nombre d'unités de transfert suivant le sens des écoulements (co-courant, contre-courant ou courants croisés). Le nombre d'unités de transfert (NTU) est un paramètre sans dimension défini de la manière suivante :

$$NTU = \frac{U_{th} S}{\dot{C}_{min}} \quad (III.25)$$

où U_{th} est la conductance ;

\dot{C}_{min} est la capacité calorifique massique minimale, $\dot{C}_{min} = \min(\dot{m}_c c_{p,c}; \dot{m}_f c_{p,f})$;

S est la surface d'échange.

Quel que soit l'échangeur thermique, Kays et London [1] ont démontré qu'il est possible d'exprimer l'efficacité sensible de la manière suivante :

$$\epsilon_s = f\left(NTU, \frac{\dot{C}_{min}}{\dot{C}_{max}}\right)$$

Ils proposent, en effet :

- pour un échangeur à contre-courant :
$$\epsilon_s = \frac{1 - \exp[-NTU(1 - \dot{C}_{min}/\dot{C}_{max})]}{1 - (\dot{C}_{min}/\dot{C}_{max})\exp[-NTU(1 - \dot{C}_{min}/\dot{C}_{max})]} \quad (III.26)$$

- pour un échangeur à co-courant :
$$\epsilon_s = \frac{1 - \exp[-NTU(1 + \dot{C}_{min}/\dot{C}_{max})]}{1 + \dot{C}_{min}/\dot{C}_{max}} \quad (III.27)$$

Incropera et. al. complètent ces corrélations avec le cas d'un échangeur à courant croisé :

$$\epsilon_s = 1 - \exp\left[\frac{\exp(-NTU^{0,78} \dot{C}_{min}/\dot{C}_{max}) - 1}{NTU^{-0,22} \dot{C}_{min}/\dot{C}_{max}}\right] \quad (III.28)$$

En procédant par analogie avec l'efficacité sensible, on propose, dans ce paragraphe, des corrélations donnant les efficacités thermique et matière définies précédemment en fonction des nombres d'unités de transfert thermique et matière.

¹² Kays et London [1] expriment l'efficacité thermique dans un échangeur de chaleur de la manière suivante :

$$\epsilon_s = \frac{\dot{m}_c c_{p,c} (T_{c,e} - T_{c,s})}{\min(\dot{m}_c c_{p,c}; \dot{m}_f c_{p,f}) (T_{c,e} - T_{f,e})} = \frac{\dot{m}_f c_{p,f} (T_{f,s} - T_{f,e})}{\min(\dot{m}_c c_{p,c}; \dot{m}_f c_{p,f}) (T_{c,e} - T_{f,e})}$$

On remarque que si les débits de capacités calorifiques sont constants au cours des échanges, on a $\epsilon_s = \epsilon_{th}$.

3.1 Efficacités en fonction des NTU

3.1.1 Relation entre les efficacités sensible, thermique et matière

L'efficacité sensible définie par Kays et London [1] caractérise uniquement, comme l'indique son nom, l'évolution de la température (cette dernière étant directement liée à la capacité calorifique massique de l'écoulement). Autrement dit, en écrivant la variation d'enthalpie du fluide sec entre l'entrée et la sortie de l'humidificateur de la manière suivante :

$$\Delta H_{\text{sec}} = \underbrace{c_{p,\text{sec},s}^{\text{spe}} T_{\text{sec},s} - c_{p,\text{sec},e}^{\text{spe}} T_{\text{sec},e}}_{Q_s} + \underbrace{r_{v,\text{sec},s} Lv(T_{\text{sec},s}) - r_{v,\text{sec},e} Lv(T_{\text{sec},e})}_{Q_L} \quad (\text{III.29})$$

L'efficacité sensible caractérise le terme Q_s de l'équation III.29.

Il est donc possible de considérer l'efficacité sensible comme l'efficacité d'un échangeur de chaleur mettant en jeu deux fluides de capacités calorifiques respectives $C_{p,\text{sec}}^{\text{moy}}$ et $C_{p,\text{hum}}^{\text{moy}}$ ¹³ :

$$C_{p,\text{sec}}^{\text{moy}} = \frac{c_{p,\text{sec},s}^{\text{spe}} T_{\text{sec},s} - c_{p,\text{sec},e}^{\text{spe}} T_{\text{sec},e}}{T_{\text{sec},s} - T_{\text{sec},e}} \quad (\text{III.30})$$

$$C_{p,\text{hum}}^{\text{moy}} = \frac{c_{p,\text{hum},s}^{\text{spe}} T_{\text{hum},s} - c_{p,\text{hum},e}^{\text{spe}} T_{\text{hum},e}}{T_{\text{hum},s} - T_{\text{hum},e}} \quad (\text{III.31})$$

Ainsi, en utilisant la méthode précédemment exposée pour déterminer les conditions de sortie idéales et en définissant une capacité calorifique moyenne idéale $C_{p,\text{sec}}^{\text{id,moy}}$, l'expression de l'efficacité sensible de Kays et London devient pour un humidificateur :

$$\epsilon_s = \frac{C_{p,\text{sec}}^{\text{moy}} (T_{\text{sec},s} - T_{\text{sec},e})}{C_{p,\text{sec}}^{\text{id,moy}} (T_{\text{sec},s}^{\text{id}} - T_{\text{sec},e})} \quad (\text{III.32})$$

$$\text{avec } C_{p,\text{sec}}^{\text{id,moy}} = \frac{c_{p,\text{sec},s}^{\text{spe,id}} T_{\text{sec},s}^{\text{id}} - c_{p,\text{sec},e}^{\text{spe}} T_{\text{sec},e}}{T_{\text{sec},s}^{\text{id}} - T_{\text{sec},e}} \quad (\text{III.33})$$

Il est bien sûr évident que jusqu'ici ϵ_s ne possède pas encore de sens physique lorsqu'on l'applique à l'humidificateur. Cependant, en supposant que la chaleur latente de la vapeur d'eau ne dépend pas de la température¹⁴ (l'équation III.13 devient $Lv = 3224,85 \text{ kJ/kg}$) et en considérant les expressions des efficacités thermique et matière précédemment définies (équations III.20 et III.21), on démontre facilement que :

$$\epsilon_{\text{th}} = \frac{\epsilon_s + \beta \epsilon_m}{1 + \beta} \quad (\text{III.34})$$

$$\text{avec } \beta = \frac{Lv (r_{\text{sec},s}^{\text{id}} - r_{\text{sec},e})}{C_{p,\text{sec}}^{\text{id,moy}} (T_{\text{sec},s}^{\text{id}} - T_{\text{sec},e})} \quad (\text{III.35})$$

Le coefficient β ne dépend que des transferts idéaux. L'expression de l'efficacité thermique ϵ_{th} peut donc être facilement déterminée à partir de celles des efficacités sensible ϵ_s et matière ϵ_m .

¹³ Notons que ces capacités calorifiques moyennes ne sont pas égales aux capacités calorifiques apparentes définies dans le paragraphe 1.2 dans la mesure où elles ne tiennent pas compte du terme latent dans l'expression des enthalpies spécifiques $r_v Lv(T)$.

¹⁴ Cette hypothèse est adoptée dans l'ensemble de ce paragraphe. Elle introduit une erreur inférieure à 3% de la valeur de la chaleur latente [10].

3.1.2 Efficacité sensible à partir de NTU_{th}

Pour faciliter la lecture, on suppose dans ce paragraphe que le fluide limitant les transferts thermiques est le fluide sec en entrée (ce qui est généralement le cas dans un humidificateur). On a donc $T_s^{id,sec} = T_e^{hum}$. Un raisonnement parfaitement analogue peut être adopté en inversant les indices *sec* et *hum*.

Pour déterminer une corrélation donnant l'efficacité sensible en fonction du nombre d'unité de transfert, on considère l'humidificateur comme un échangeur thermique (figure III.13) mettant en jeu deux fluides de capacités calorifiques constantes $C_{p,sec}^{moy}$ et $C_{p,hum}^{moy}$ définies par les équations III.30 et III.31. On considère que cet échangeur est adiabatique et on ne tient pas compte des éventuels changements de phase. En utilisant les notations introduites dans la figure III.13, on trouve à partir du bilan d'enthalpie la relation suivante :

$$\frac{T_s^{hum} - T_e^{hum}}{T_e^{sec} - T_s^{sec}} = \frac{\dot{C}_{p,sec}^{moy}}{\dot{C}_{p,hum}^{moy}} \quad (III.36)$$

où $\dot{C}_{p,sec}^{moy} = \dot{m}_{a,sec} C_{p,sec}^{moy}$
 $\dot{C}_{p,hum}^{moy} = \dot{m}_{a,hum} C_{p,hum}^{moy}$

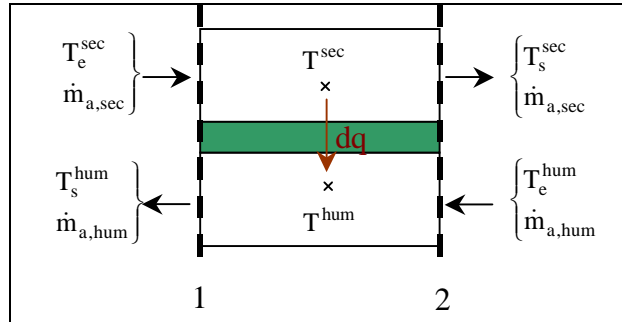


Figure III.13 : Transfert thermique dans un échangeur de chaleur contre-courant

Le flux de chaleur élémentaire dq entre les deux canaux peut être exprimé de trois manières :

$$dq = U_{th} \Delta T dS \quad (III.37)$$

où U_{th} est la conductance thermique de l'échangeur vue dans le chapitre 2 (paragraphe 3.3),
 S est la surface d'échange,

$$\Delta T = T^{sec} - T^{hum} \quad (III.38)$$

$$dq = -\dot{C}_{p,sec}^{moy} dT^{sec} \quad (III.39)$$

$$dq = -\dot{C}_{p,hum}^{moy} dT^{hum} \quad (III.40)$$

L'équation III.38 permet d'écrire :

$$d(\Delta T) = dT^{sec} - dT^{hum} \quad (III.41)$$

A partir des expressions III.39 et III.40, on peut écrire l'équation III.41 de la manière suivante :

$$d(\Delta T) = -dq \left(\frac{1}{\dot{C}_{p,sec}^{moy}} - \frac{1}{\dot{C}_{p,hum}^{moy}} \right) \quad (III.42)$$

Dans l'équation III.42, en remplaçant dq par son expression III.37, on obtient :

$$\frac{d(\Delta T)}{\Delta T} = -U_{th} \left(\frac{1}{\dot{C}_{p,sec}^{moy}} - \frac{1}{\dot{C}_{p,hum}^{moy}} \right) dS \quad (III.43)$$

En intégrant l'équation III.43 entre les entrées/sorties 1 et 2 de l'échangeur, on trouve :

$$\ln \left(\frac{\Delta T|_s}{\Delta T|_e} \right) = -U_{th} S \left(\frac{1}{\dot{C}_{p,sec}^{moy}} - \frac{1}{\dot{C}_{p,hum}^{moy}} \right) \quad (III.44)$$

Si on définit le nombre d'unité de transfert thermique de la manière suivante :

$$NTU_{th} = \frac{U_{th} S}{\dot{C}_{p,sec}^{id,moy}} \quad (III.45)$$

et en posant $\alpha = \frac{\dot{C}_{p,sec}^{id,moy}}{\dot{C}_{p,sec}^{moy}} - \frac{\dot{C}_{p,sec}^{id,moy}}{\dot{C}_{p,hum}^{moy}}$, la relation III.44 devient :

$$\ln \left(\frac{T_s^{sec} - T_e^{hum}}{T_e^{sec} - T_s^{hum}} \right) = -NTU_{th} \alpha \quad (III.45)$$

Sachant que $T_s^{id,sec} = T_e^{hum}$, le numérateur du premier terme de l'équation III.45 peut s'écrire :

$$T_s^{sec} - T_e^{hum} = T_s^{sec} + T_e^{sec} - T_e^{sec} - T_e^{hum} = (T_s^{id,sec} - T_e^{sec}) \left(\frac{\dot{C}_{p,sec}^{id,moy}}{\dot{C}_{p,sec}^{moy}} \epsilon_s - 1 \right)$$

Le premier terme de l'équation III.45 devient donc :

$$\ln \left(\frac{T_s^{sec} - T_e^{hum}}{T_e^{sec} - T_s^{hum}} \right) = \frac{\frac{\dot{C}_{p,sec}^{id,moy}}{\dot{C}_{p,sec}^{moy}} \epsilon_s - 1}{\frac{T_e^{sec} - T_s^{hum}}{T_s^{id,sec} - T_e^{sec}}} = \frac{\frac{\dot{C}_{p,sec}^{id,moy}}{\dot{C}_{p,sec}^{moy}} \epsilon_s - 1}{\frac{T_e^{sec} + T_e^{hum} - T_e^{hum} - T_s^{hum}}{T_s^{id,sec} - T_e^{sec}}} \quad (III.46)$$

Sachant que $T_s^{id,sec} = T_e^{hum}$ et en remplaçant T_s^{hum} par son expression III.36, on obtient :

$$\ln \left(\frac{T_s^{sec} - T_e^{hum}}{T_e^{sec} - T_s^{hum}} \right) = \frac{C_R^{sec} \epsilon_s - 1}{C_R^{hum} \epsilon_s - 1} \quad (III.47)$$

$$\text{où } C_R^{sec} = \frac{\dot{C}_{p,sec}^{id,moy}}{\dot{C}_{p,sec}^{moy}} \text{ et } C_R^{hum} = \frac{\dot{C}_{p,sec}^{id,moy}}{\dot{C}_{p,hum}^{moy}}$$

L'équation III.45 devient donc :

$$\epsilon_s = \frac{1 - \exp[-NTU_{th} \alpha]}{C_R^{sec} - C_R^{hum} \exp[-NTU_{th} \alpha]} \quad (III.48)$$

Notons que si on adopte la même hypothèse que Kays et London, à savoir $\dot{C}_{p,sec}^{id,moy} = \dot{C}_{p,sec}^{moy}$, on retrouve la corrélation III.26.

3.1.3 Efficacité matière à partir de NTU_m

La détermination de l'efficacité matière en fonction du nombre d'unité de transfert NTU_m est basée sur une analogie entre l'efficacité matière et l'efficacité sensible de Kays et London. Leurs expressions en fonction des paramètres d'entrée des fluides présentent, en effet, des similarités si on considère que l'équivalent matière de la température est l'humidité spécifique. De même, en

interprétant le débit de capacité calorifique comme la capacité d'un fluide à recevoir un flux de chaleur engendrant une variation de température minimale, il est possible d'envisager comme l'équivalent matière du rapport $\dot{C}_{\min}/\dot{C}_{\max}$ le rapport :

$$R_r = \frac{\min\{m_{a,sec}(r_{sec,s}^{id} - r_e^{sec}); m_{a,hum}r_e^{hum}\}}{\max\{m_{a,sec}(r_{sec,s}^{id} - r_e^{sec}); m_{a,hum}r_e^{hum}\}} \quad (III.49)$$

où $m_{a,sec}(r_{sec,s}^{id} - r_e^{sec})$ représente le flux d'eau théorique maximal que peut recevoir le fluide sec et $m_{a,hum}r_e^{hum}$, le flux d'eau théorique maximale que peut donner le flux humide. Autrement dit, les termes $m_{a,sec}(r_{sec,s}^{id} - r_e^{sec})$ et $m_{a,hum}r_e^{hum}$ représentent respectivement la capacité des fluides sec et humide à accepter une variation de leur contenu en eau. Ainsi, en adaptant au transfert de matière la corrélation proposée par Kays et London donnant ε_s en fonction du nombre d'unités de transfert thermique, on obtient la relation suivante :

$$\varepsilon_m = \frac{1 - \exp[-NTU_m(1 - R_r)]}{1 - R_r \exp[-NTU_m(1 - R_r)]} \quad (III.50)$$

Le nombre d'unité de transfert matière est défini comme suit :

$$NTU_m = \frac{U_m S}{\dot{m}_{a,min}} \quad (III.51)$$

où U_m est l'inverse de la résistance au transfert de matière dans l'humidificateur vue dans le chapitre 2 (paragraphe 3.3).

Notons que $R_r = 1$ lorsque $m_{a,sec} = m_{a,hum}$ et $r_{sec,s}^{id} = r_e^{hum}$. Dans ce cas, l'expression III.50 tend vers :

$$\varepsilon_m = \frac{NTU_m}{1 + NTU_m} \quad (III.52)$$

3.2 Validation expérimentale

Les corrélations des efficacités d'un humidificateur proposées ci-dessus sont confrontées aux résultats du modèle fin d'un humidificateur membranaire présenté dans le chapitre 2 et aux résultats de la campagne de mesure ayant permis de valider ce modèle fin (chapitre 2 paragraphe 3). On rappelle que lors de ces investigations expérimentales :

- les deux fluides ont le même débit ($Q \in [0,6 \text{ nL/min}; 2 \text{ nL/min}]$),
- côté canal humide, l'air entre saturé à une température moyenne de 55°C,
- côté canal sec, l'air entre complètement sec ($r_{sec,e} = 0$) et sa température varie entre 22°C et 62°C.

3.2.1. Méthodologie

La détermination des efficacités thermique et matière à partir des corrélations III.34 et III.50 se fait en 5 étapes :

- **Calcul des transferts idéaux** afin de déterminer R_r et $\dot{C}_{p,sec}^{id,moy}$: ces coefficients sont calculés à partir de la méthode présentée dans le paragraphe 3.2 ;
- **Calcul des nombres d'unités de transfert** thermique et matière NTU_{th} et NTU_m :

$$NTU_{th} = \frac{U_{th} S}{\dot{C}_{p,sec}^{id,moy}} \quad \text{et} \quad NTU_m = \frac{U_m S}{\dot{m}_{a,min}}$$

- **Calcul de l'efficacité matière** : connaissant le nombre d'unité de transfert de matière, il est aisé de déterminer ϵ_m :

$$\epsilon_m = \frac{1 - \exp[-NTU_m(1 - R_r)]}{1 - R_r \exp[-NTU_m(1 - R_r)]} \text{ pour un humidificateur à contre-courant}$$

- **Calcul de l'efficacité sensible** ϵ_s :

- l'efficacité matière permet de déterminer les humidités spécifiques réelles en sortie de l'échangeur (expression III.21) :

$$\epsilon_m = \frac{\dot{m}_{a,sec}(r_{sec,s} - r_{sec,e})}{\dot{m}_{a,sec}(r_{sec,idéal} - r_{sec,e})} = \frac{\dot{m}_{a,hum}(r_{hum,s} - r_{hum,e})}{\dot{m}_{a,hum}(r_{hum,idéal} - r_{hum,e})}$$

- les capacités calorifiques moyennes sont ensuite déterminées à partir d'une boucle de convergence ;
- l'expression III.48 donne alors l'efficacité sensible :

$$\epsilon_s = \frac{1 - \exp[-NTU_{th}\alpha]}{C_R^{sec} - C_R^{hum} \exp[-NTU_{th}\alpha]} \text{ pour un humidificateur à contre-courant}$$

- **Calcul de l'efficacité thermique** ϵ_{th} : elle est directement déterminée à partir de l'expression III.34 :

$$\epsilon_{th} = \frac{\epsilon_s + \beta\epsilon_m}{1 + \beta}$$

Calcul des nombres d'unités de transfert :

Les études réalisées dans le chapitre 2 ont permis de déterminer les conductances thermique et matière d'humidificateur contre-courant, plan et dont la membrane et en Nafion 115. :

- La conductance thermique est donnée par la relation $U_{th} = \left[\frac{1}{H_{sec}} + \frac{\delta_m}{\lambda_m} + \frac{1}{H_{hum}} \right]^{-1}$

où H_{sec} et H_{hum} sont les coefficients de transfert thermique entre la membrane et les canaux sec et humide,

δ_m est l'épaisseur de la membrane,

λ_m est la conductivité thermique de la membrane.

Ces paramètres thermiques de l'humidificateur étant constants, la conductance thermique est égale à 50 W/m²/K.

- La conductance matière varie entre 4.10⁻³ kg/m²/s et 7.10⁻³ kg/m²/s suivant les conditions d'entrée (cf. figure II.16, pg. 59)¹⁵.

A partir de ces conductances, du calcul des transferts idéaux (cf. paragraphe 3.2) et des conditions d'entrée des fluides, les nombres d'unités de transfert thermique et matière (expressions III.45 et III.51) peuvent être calculés aisément.

Calcul de l'efficacité sensible :

La figure III.14 présente la boucle de convergence utilisée pour déterminer l'efficacité sensible.

¹⁵ En toute rigueur, une conductance ne devrait pas varier en fonction des conditions d'entrée. Les variations de la conductance matière en fonction des conditions d'entrée sont dues à la non linéarité du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane qui est fonction de la température et de l'humidité relative de l'air à son contact.

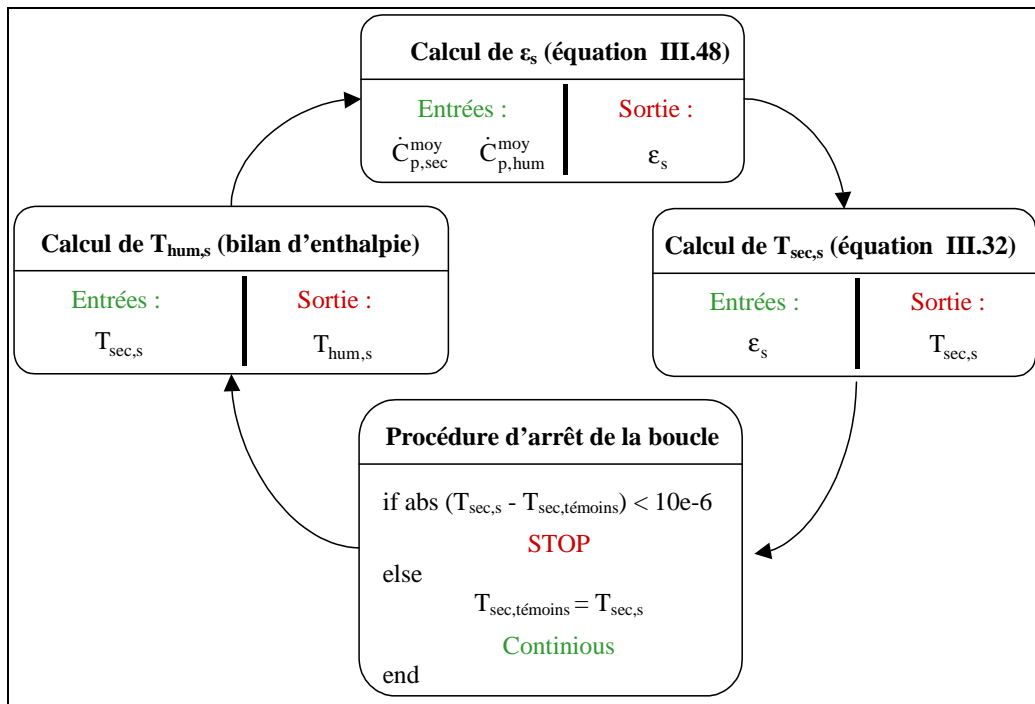


Figure III.14 : Boucle de convergence utilisée pour déterminer ϵ_s

3.2.2. Efficacité matière

La figure III.15 présente les efficacités matières déterminées à partir des résultats expérimentaux et des résultats du modèle fin (respectivement ϵ_m^{exp} et $\epsilon_m^{F.D}$) et l'efficacité matière déterminée à partir de la corrélation III.50 (ϵ_m^{cor}) en fonction de l'efficacité ϵ_m^{exp} . Les efficacités ϵ_m^{exp} et $\epsilon_m^{F.D}$ sont calculées à partir de l'expression III.21, c'est-à-dire à partir des paramètres d'entrée et sortie des fluides déterminés expérimentalement ou à partir du modèle fin de l'humidificateur.

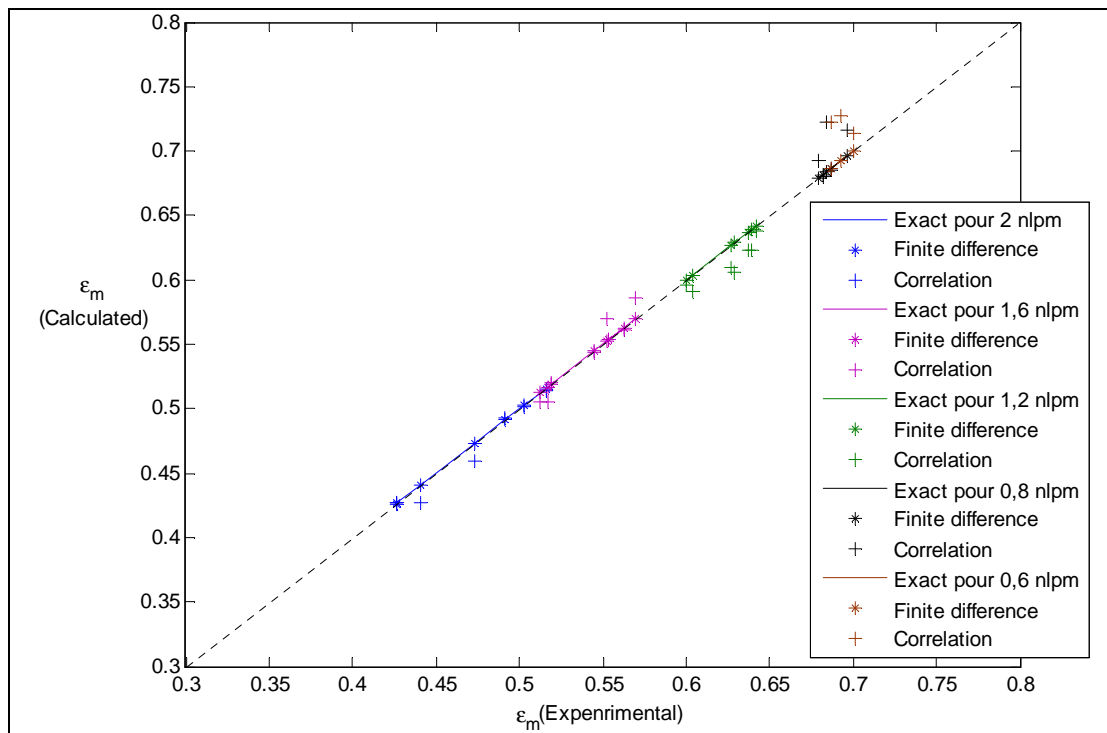


Figure III.15 : Comparaison des efficacités matières déterminées à partir des résultats expérimentaux avec celles issues du modèle fin et de la corrélation III.50.

La diagonale tracée sur la figure III.15 représente la solution exacte, c'est-à-dire l'efficacité matière égale à celle déterminée expérimentalement. On remarque que les efficacités $\epsilon_m^{F,D}$ correspondent parfaitement à cette droite. Ceci s'explique par le fait que le coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane (paramètre clé du modèle fin) a été déterminé à partir des résultats expérimentaux de telle sorte à ce qu'il y ait moins de 1% d'erreur entre les humidités spécifiques mesurées et calculées.

L'efficacité matière issue de la corrélation III.50 ϵ_m^{cor} représente une très bonne approximation de l'efficacité expérimentale ϵ_m^{exp} . L'erreur entre ces efficacités est généralement inférieure à 2 points pour les forts débits ($Q \geq 1,2$ nL/min). Elle augmente légèrement à faible débit ($Q = 0,6$ nL/min et $Q = 0,8$ nL/min), mais reste inférieure à 5 points.

3.2.3. Efficacité thermique

La figure III.16 présente les efficacités thermiques déterminées à partir des résultats expérimentaux et des résultats du modèle fin (respectivement ϵ_{th}^{exp} et $\epsilon_{th}^{F,D}$) et l'efficacité matière déterminée à partir de la corrélation III.34 (ϵ_{th}^{cor}) en fonction de l'efficacité ϵ_{th}^{exp} . Les efficacités ϵ_m^{exp} et $\epsilon_m^{F,D}$ sont calculées à partir de l'expression III.20, c'est-à-dire à partir des paramètres d'entrée et sortie des fluides déterminés expérimentalement ou à partir du modèle fin de l'humidificateur.

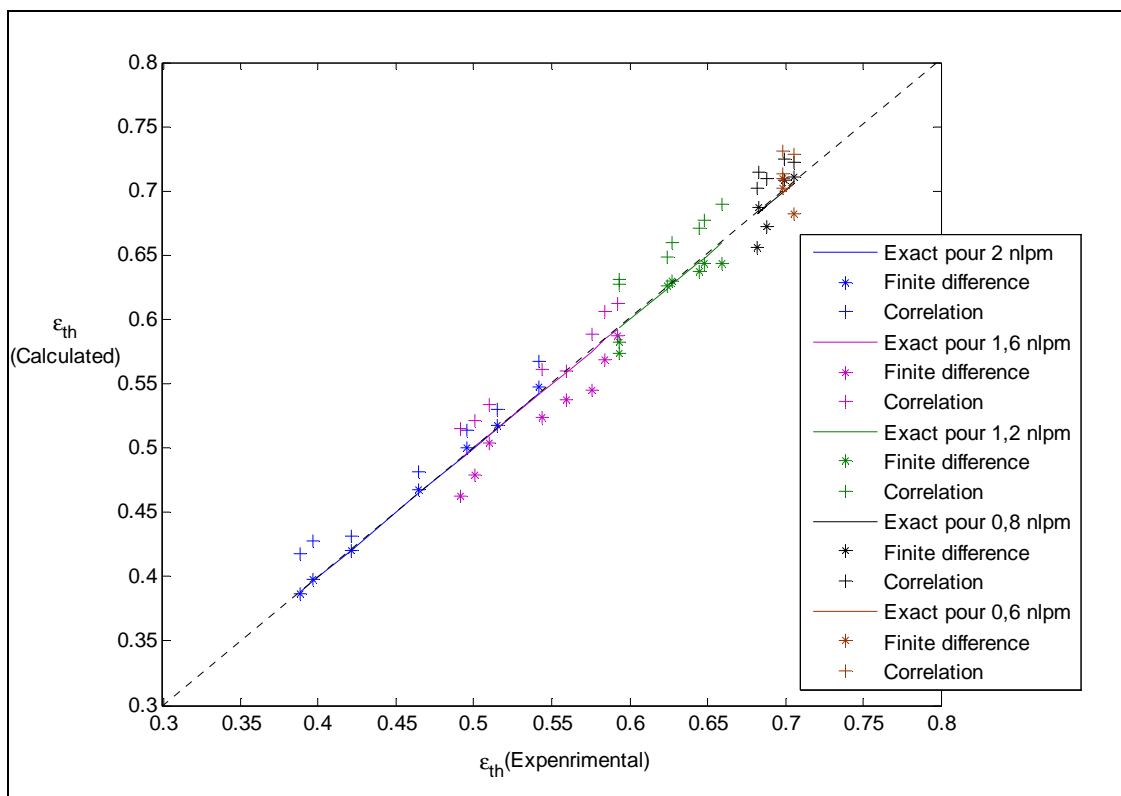


Figure III.16 : Comparaison des efficacités thermiques déterminées à partir des résultats expérimentaux avec celles issues du modèle fin et de la corrélation III.34

L'efficacité thermique $\epsilon_{th}^{F,D}$ calculée à partir des résultats du modèle fin n'est pas strictement égale à l'efficacité thermique ϵ_{th}^{exp} mais l'erreur entre les deux valeurs reste toutefois toujours inférieure à 4 points.

L'efficacité thermique issue de la corrélation III.34 ϵ_{th}^{cor} présente également une bonne approximation de l'efficacité ϵ_{th}^{exp} , bien qu'elle ait tendance à la surestimer. L'erreur entre ces deux

efficacités est de l'ordre de 5 points avec une erreur maximale de 7 points à fort débit ($Q=2 \text{ nL/min}$). Cette erreur entre les efficacités thermiques plus importante que celle entre les efficacité matière peut s'expliquer par le fait que le modèle des échanges thermiques utilisés pour trouver la corrélation de l'efficacité thermique (paragraphe 3.1.2) ignore les pertes thermiques vers le milieu extérieur et les phénomènes de condensation.

4. Conclusions

Ce chapitre propose une caractérisation des performances d'un système d'humidification à travers une approche système, c'est-à-dire un modèle entrées / sorties de l'humidificateur. L'étude repose sur la définition de deux paramètres, appelés efficacités, permettant d'évaluer respectivement les transferts de matière et de chaleur. Chacun de ces deux paramètres est exprimé de deux manières différentes :

- Ils peuvent être définis comme le rapport des échanges réels et des échanges idéaux (c'est-à-dire les transferts qui auraient lieu si l'humidificateur possédait une surface d'échange infinie). Les échanges de matière sont caractérisés par une variation d'humidité spécifique, tandis que les échanges thermiques sont caractérisés par une variation d'enthalpie. Définis de la sorte, les efficacités sont uniquement fonction des conditions d'entrée et sortie des fluides dans l'humidificateur : elles ne dépendent pas des paramètres géométriques de l'humidificateur. Ces expressions permettent d'évaluer les efficacités nécessaire à la réalisation des objectifs d'humidification, quelle que soit la géométrie de l'humidificateur.
- Les efficacités d'un humidificateur peuvent également être exprimées en fonction des conditions d'entrée des fluides et des nombres d'unité de transfert matière (pour l'efficacité matière) et thermique (pour l'efficacité thermique). Ces expressions permettent d'évaluer, pour une géométrie d'humidificateur donnée, les conditions de sortie des fluides en fonction de leurs conditions d'entrée.

L'association des deux expressions des efficacités permet de dimensionner l'humidificateur (i.e. de calculer ses nombres d'unité de transfert) en fonction des conditions opératoires du système et des objectifs d'humidification.

Une part importante de notre étude est consacrée à la définition des transferts idéaux. Ils sont évalués à partir des deux principes de la thermodynamique : ils correspondent aux échanges maximaux qui respectent le bilan d'enthalpie et qui engendrent un bilan d'entropie positif. L'étude des transferts idéaux revête un intérêt non négligeable pour la spécification des objectifs d'humidification. En effet, elle permet de s'assurer que, pour des conditions d'entrée des fluides données, les objectifs d'humidification fixés sont compatibles avec les principes de la thermodynamique. De plus, cette étude a permis de valider certains phénomènes observés lors de l'analyse paramétrique du modèle fin d'un humidificateur membranaire (chapitre 2) tel que l'effet *frigorigène* (température de sortie du fluide chaud inférieure à la température d'entrée du fluide froid) lorsque de l'eau liquide est présente en entrée humide.

La deuxième partie de l'étude traite des corrélations donnant les efficacités en fonction des nombres d'unité de transfert de l'humidificateur. Pour trouver celle donnant l'efficacité thermique, une efficacité intermédiaire (efficacité sensible) est introduite. Elle permet d'évaluer la variation de température des fluides aux cours des transferts couplés de matière et de chaleur. Elle diffère de l'efficacité sensible définie pour les échangeurs thermiques dans la mesure où les débits de capacité calorifique utilisés dans son expression ne sont pas les débits de capacité calorifique d'entrée des fluides. Pour un flux thermique donné, les variations de température dépendent fortement de la capacité calorifique du fluide. Or dans le cas d'un humidificateur, les capacités calorifiques des fluides varient fortement aux cours des échanges. Il est donc dangereux d'utiliser tel quel l'efficacité sensible définie pour les échangeurs thermiques. Cette modification de l'écriture de

l'efficacité sensible et la définition rigoureuse des échanges idéaux ont permis d'obtenir de très bonnes corrélations des efficacités thermique et matière. En effet, l'écart entre les efficacités calculées à partir des corrélations proposées et celles déterminées à partir de résultats expérimentaux est généralement inférieure à 5%.

Afin de consolider les résultats présentés dans ce chapitre et de valider la démarche permettant de déterminer les échanges de matière et de chaleur idéaux ainsi que les efficacités en fonction des paramètres géométriques, il faudrait envisager de nouvelles investigations expérimentales. Il serait en effet intéressant de vérifier que les corrélations fournissent une bonne estimation des transferts couplés quelles que soient les conditions d'entrée des fluides dans l'humidificateur (par exemple, lorsque les débits d'air dans les canaux sec et humide sont différents). De plus, il est possible d'envisager d'autres applications que les systèmes automobiles à pile à combustible tels que les systèmes de climatisation ou de séchage.

Bibliographie

- [1] W.M. KAYS, A.L. LONDON, *Compact Heat Exchanger*, third ed., Kierger, 1998
- [2] F.P. INCROPERA, D.P. DEWITT, *Foudamental s of Heat and Mass Transfer*, sixth ed., Wiley, 2006
- [3] J.H. HORLOCK, *Heat exchanger performance with water injection (with relevance to evaporative gas turbine (EGT) cycles)*, Energy Convers. Mgmt, Vol. 39, No. 16-18, pp. 1621-1630, 1998
- [4] O. LOTTIN, V. AYEL, H. PEERHOSSAINI, *Ice slurries phase transition thermodynamics: relations for determining concentration – temperature domains application*, Int. Journal of Refrigeration, Vol. 27, pp. 520-528, 2004
- [5] P. ATKINS, J. DE PAULA, *Physical Chemistry*, 8th ed., Oxford, 2006
- [6] D. KADYLAK, P. CAVE, W. MERIDA, *Effectiveness correlations for heat and mass transfer in membrane humidifiers*, Int. Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 52, pp. 1504 – 1509, 2009
- [7] E. M. SPARROW, J. C. K. TONG, M. R. JOHNSON, G. P. MARTIN, *Heat and Mass Transfer Characteristics of Rotating Regenerative Total Energy Wheel*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 50, pp. 1631-1636, 2007
- [8] L. Z. ZHANG, J. L. NIU, *Performance Comparisons of Desiccant Wheels for Air Dehumidification and Enthalpy Recovery*, Applied Thermal Engineering, Vol. 22, pp. 1347-1367, 2002
- [9] P. CAVE, W. MÉRIDA, *Water flux in membrane fuel cell humidifiers: Flow rate and channel location effects*, Journal of Power Sources 175 (2008), pp. 408-418, 2007
- [10] L.Z. ZHANG, J.L. NIU, *Effectiveness Correlations for Heat and Moisture Transfer Processes in an Enthalpy Exchanger With Membrane Cores*, Transactions of ASME, Vol. 124, oct. 2002

Chapitre IV

Etude expérimentale du système « humidificateur + pile »

Sommaire

1. Présentation des travaux expérimentaux.....	103
1.1 Piles à combustible	103
1.2 Humidificateurs	104
1.3 Objectifs	104
2. Synthèse bibliographique : répartition de l'eau dans la pile	105
2.1 Production et transport de l'eau dans la pile	105
2.2 Influence des conditions opératoires sur le coefficient de partage	106
2.3 Etat de l'eau en sortie cathode	107
3. Protocole expérimental	107
3.1 Montage	107
3.2 Mode opératoire et méthodologie	108
4. Résultats et discussions	110
4.1 Influence de la température de fonctionnement de la pile	110
4.2 Influence de la pression d'entrée des gaz	114
4.3 Influence de la température d'entrée des gaz.....	116
4.4 Synthèse sur l'influence du débit des fluides.....	120
5. Conclusions.....	121
Bibliographie.....	123

Les précédentes investigations réalisées par PSA ont permis d'évaluer l'intervalle dans lequel l'humidité relative des gaz en entrée de pile doit se trouver pour éviter les problèmes d'engorgement de la pile ou d'assèchement de l'électrolyte : $HR_{\text{entrée}} \in [40 - 70\%]$. Les études numériques présentées dans les deux chapitres précédents ont montré que les humidificateurs membranaires peuvent remplir ces objectifs d'humidification dans la mesure où ils sont correctement dimensionnés et utilisés dans des conditions de fonctionnement appropriées. Ils permettent également d'utiliser directement l'air en sortie de pile comme fluide vecteur d'humidité. L'absence de réserve d'eau et donc le gain en compacité engendré par cette configuration de la ligne d'air constituent un avantage significatif pour les applications mobiles des systèmes pile à combustible. Cependant, l'association de la pile et de l'humidificateur n'est possible que si leurs conditions opératoires sont compatibles.

Ce chapitre présente une série de résultats expérimentaux permettant de valider l'utilisation des humidificateurs membranaires dans une configuration de recyclage direct de l'eau produite dans le cœur de pile. Les investigations expérimentales ici présentées ont été réalisées sur le système « pile + humidificateur » en régime stabilisé. Deux approches sont adoptées dans l'analyse des résultats :

- les transferts couplés de matière et de chaleur sont évalués ;
- du point de vue des écoulements, les pertes de charge engendrées par l'intégration d'un humidificateur dans la ligne d'air du système sont estimées afin de s'assurer de l'absence de risque d'endommagement de la pile résultant d'un gradient de pression entre les compartiments anodique et cathodique.

1. Présentation des travaux expérimentaux

Ces études expérimentales ont été réalisées dans le cadre du projet FISYPAC (Programme ANR 2006). Le projet FISYPAC (**Fiabilisation Système Pile à Combustible**) vise l'intégration des piles à combustible de technologie GENEPAC (programme ANR 2002-2006, **Générateur Electrique Pile à Combustible**) dans un véhicule automobile.

1.1 Piles à combustible

Les piles à combustible GENEPAC [1], d'une puissance électrique maximale de 80 kW, ont été développées pour l'intégration véhicule et présentent une densité de puissance particulièrement élevée (parmi les meilleures au niveau mondial), à savoir 1 kW.kg^{-1} et $1,5 \text{ kW.L}^{-1}$. L'étude expérimentale a été réalisée avec deux piles GENEPAC de puissance 24 kW (figure IV.1.a) et 12 kW (figure IV.1.b).

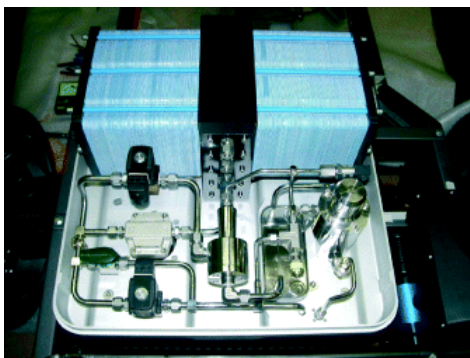


Figure IV.1.a : Pile GENEPAC 24 KW

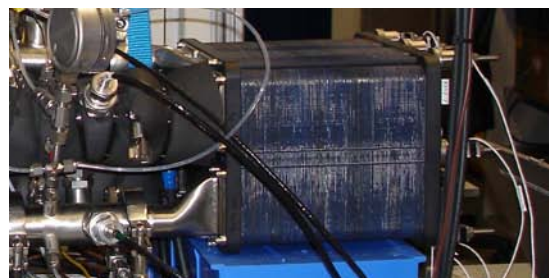


Figure IV.1.b : Pile GENEPAC 12 KW

Figure IV.1 : Photos des deux piles GENEPAC utilisées dans le cadre de la thèse

Ces piles sont composées d'éléments identiques (AME, couches de diffusion et plaques bipolaires de 220 cm²). Seul le nombre de cellules diffère : 120 cellules pour la pile 12 kW et 240 cellules pour la pile 24 kW. L'utilisation de ces deux piles permet de balayer une large gamme de débit d'air : [100 – 1200 nL/min].

1.2 Humidificateurs

Au cours des essais, deux humidificateurs membranaires tubulaires à courant croisé sont testés : un humidificateur commercialisé par la société PermaPure et un autre commercialisé par la société Freudenberg. Ils sont dimensionnés tous les deux pour une pile de 24 kW.



Figure IV.2.a : Humidificateur PermaPure



Figure IV.2.b : Humidificateur Freudenberg

Figure IV.2 : Photos des deux humidificateurs utilisés dans le cadre de la thèse

La principale différence entre les deux humidificateurs réside dans la nature des membranes : les fibres de l'humidificateur PermaPure sont en Nafion[®], celle de l'humidificateur Freudenberg sont à base de PPSu¹. Peu de données sur la géométrie interne des humidificateurs sont disponibles. Les quelques paramètres géométriques fournis par les constructeurs sont listés dans le tableau IV.1.

	PermaPure	Freudenberg
Nature des fibres	Nafion	PPSu 5
Nombre de fibres	1660	n.c.
Epaisseur de la membrane	0,12 mm	0,26 mm
Diamètre intérieur des fibres	1 mm	0,65 mm
Diamètre extérieur des fibres	1,12 mm	0,91 mm
Longueur des fibres	254 mm	200 mm

Tableau IV.1 : Caractéristiques géométriques des humidificateurs PermaPure et Freudenberg

1.3 Objectifs

L'objectif de ces investigations expérimentales est double :

- Il s'agit tout d'abord de valider la technologie d'humidification membranaire pour l'application pile à combustible. La comparaison des résultats obtenus pour les deux humidificateurs en termes de performances d'humidification et de pertes de charge doit permettre de sélectionner l'humidificateur le plus adaptée à une pile GENEPAC. On verra par la suite que les objectifs d'humidification sont atteints avec les deux appareils, bien que l'humidificateur PermaPure présente de meilleures performances (aussi bien du point de vue humidification que du point de vue pertes de charge) avec la pile 12 kW, tandis que pour la pile 24 kW, c'est l'humidificateur Freudenberg qui apparaît comme étant le plus performant.
- Une fois la technologie d'humidification membranaire validée, il est intéressant d'évaluer quelles sont les meilleures conditions opératoires, c'est-à-dire les conditions de fonctionnement du système assurant une humidification optimale de l'air. Cette étude permet de déterminer l'architecture de la ligne d'air la mieux adaptée. En effet, le contrôle

¹ PPSu : Polypropylène sulfone

des conditions d'entrée des gaz par le banc d'essais permet de simuler l'action d'autres organes en amont de l'humidificateur, telle que celle d'un compresseur. Le large éventail de températures d'entrée testées a démontré, par exemple, la nécessité d'intégrer un échangeur de chaleur entre le compresseur et l'humidificateur. De même, l'évaluation des pertes de charge engendrées par l'humidificateur (qui s'ajoutent à celles de la pile) est indispensable pour dimensionner correctement le compresseur.

Outre l'influence des conditions d'entrée de l'air dans les humidificateurs, l'impact des conditions de fonctionnement de la pile est étudié (température de fonctionnement et humidification côté anode). La pile à combustible tient lieu de source d'eau : la production d'eau dans la pile et sa répartition entre les compartiments anodique et cathodique influencent directement la composition du fluide vecteur d'humidité en entrée des humidificateurs et donc conditionnent leurs performances. Une brève étude bibliographique sur la production et la répartition de l'eau dans une cellule d'une pile à combustible est tout d'abord proposée afin d'identifier dans quelle mesure les conditions de fonctionnement de la pile impactent la quantité et l'état de l'eau en sortie cathode.

2. Synthèse bibliographique : répartition de l'eau dans la pile

Peu de données expérimentales sont disponibles dans la littérature sur les bilans d'eau dans les PEMFC. L'étude présentée ici s'efforce de dégager les principales tendances sur le transport de l'eau dans le cœur de pile. Alors que les mécanismes de transfert de l'eau dans la pile sont encore sujets à de nombreuses questions, sa production, résultant de la réduction de l'oxygène côté cathode, est facilement quantifiable.

2.1 Production et transport de l'eau dans la pile

La quantité d'eau produite est directement reliée au courant délivré par la pile. Autrement dit, la production de l'eau est fonction du flux d'électrons traversant le circuit externe. En notant i la densité de courant, la densité de flux molaire d'électrons s'écrit :

$$N_{e^-} = i/F \quad (IV.1)$$

où la constante de Faraday, $F = 96485 \text{ C}$, représente la charge d'une mole d'électrons.

L'équation de réduction de l'oxygène permet de relier la quantité d'électrons consommée à la cathode et la quantité d'eau produite :



$$\text{d'où } N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{prod}} = 1/2 N_{e^-} = \frac{i}{2F} \quad (IV.3)$$

Cette quantité d'eau produite est transférée vers l'anode à travers la membrane et/ou vers les canaux de distribution côté cathode à travers le diffuseur. Cette répartition de l'eau entre les compartiments anodique et cathodique est caractérisée par un coefficient de partage α_p permettant de déterminer la fraction de l'eau recueillie à l'anode² :

$$\alpha_p = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^a}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{prod}}} \quad (IV.4)$$

² On utilise également l'expression suivante du coefficient de partage : $\alpha_T = N_{\text{H}_2\text{O}}^a / (N_{\text{H}_2\text{O}}^a + N_{\text{H}_2\text{O}}^c)$.

Le coefficient α_T représente le rapport entre la quantité d'eau recueillie à l'anode et la quantité d'eau totale recueillie. Le coefficient α_p ramène la quantité d'eau recueillie à l'anode à la production d'eau. Ces deux coefficients de partage évoluent de manière identique en fonction des conditions de fonctionnement de la pile.

Une représentation schématique des flux d'eau dans une cellule de la pile est proposée sur la figure IV.3. On distingue deux mécanismes à l'origine du transport de l'eau dans la membrane :

- l'électro-osmose : le flux électro-osmotique, toujours orienté de l'anode vers la cathode, correspond au transport des molécules d'eau emportées par chaque proton traversant la membrane ;
- la diffusion : le flux diffusif provient d'un gradient de concentration en eau dans la membrane.

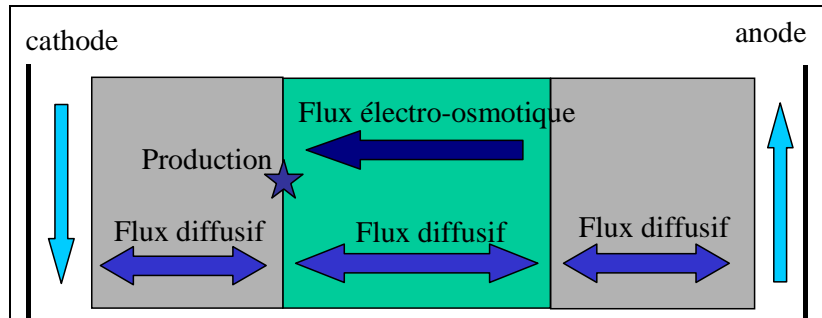


Figure IV.3 : Flux d'eau dans une pile à combustible

Le coefficient de partage dépend des conditions opératoires du système (cf. paragraphe suivant) mais également des matériaux et composants du cœur de pile. Par exemple, plus la membrane est fine, plus la quantité d'eau recueillie à l'anode est importante [2]. De même, une couche micro-poreuse très hydrophobe placée au contact de l'anode facilite l'évacuation de l'eau vers le canal anodique [3].

2.2 Influence des conditions opératoires sur le coefficient de partage

Les bilans d'eau d'une pile à combustible sont fortement influencés par les conditions de fonctionnement :

- Plus la stœchiométrie³ de l'hydrogène augmente, plus la quantité d'eau récupérée en sortie anode est importante [2, 4, 5, 6].
- De même, plus la stœchiométrie de l'air est élevée, plus la quantité d'eau récupérée en sortie cathode est importante [2, 3] : le coefficient de partage diminue lorsque le débit d'air augmente.
- Plus la température de fonctionnement est élevée, plus le coefficient de partage est élevé [4, 5, 7].
- Plus l'humidité de l'hydrogène en entrée de la pile est élevée, plus le flux d'eau de la cathode vers l'anode est faible [8, 9, 10].
- Dans le cas d'une pile à combustible alimentée par de l'hydrogène sec, le coefficient de partage croît avec l'intensité de courant ou reste pratiquement constant si l'air [9, 10, 11] est également sec [2].
- Un gradient de pression appliqué de part et d'autre de l'électrolyte n'a pas d'influence significative sur le bilan d'eau dans la pile [6].

³ Dans une pile à combustible, la stœchiométrie correspond au rapport entre le débit de gaz introduit et le débit de gaz théoriquement nécessaire à la production du courant électrique. La stœchiométrie ne se réfère donc pas à l'équation complète d'oxydoréduction, mais à chaque demi-réaction : il est possible par exemple d'avoir une stœchiométrie en air de 2 et une stœchiométrie en hydrogène de 1,5.

La position de la pile peut également avoir un impact sur le bilan d'eau. Mennola et al. [5] ont montré que dans le cas d'une pile respirante⁴ placée verticalement, le coefficient de partage est moins important quand l'hydrogène circule de haut en bas.

2.3 Etat de l'eau en sortie cathode

La majorité des études font état de la présence d'eau en phase liquide en sortie de pile (côté cathodique comme anodique) sur une large gamme de fonctionnement. Cette quantité d'eau liquide dépend des conditions opératoires :

- Plus le courant augmente, plus la fraction d'eau liquide est importante [11].
- Par contre, plus la stœchiométrie de l'hydrogène augmente, moins on recueille de l'eau sous forme liquide en sortie de pile [12] quel que soit le compartiment.
- Si la stœchiométrie de l'air augmente, la fraction d'eau liquide côté cathode diminue (voire tend vers zéro pour des stœchiométries de 4), tandis que la fraction d'eau liquide côté anode peut rester quasiment inchangée [12].
- Plus l'humidité relative en entrée cathode est élevée, plus la quantité d'eau liquide en sortie pile augmente. Cai et al. [8] montrent que si HR_{air} passe de 30% à 100%, la fraction d'eau liquide passe de 35% à 55% en sortie cathode, et de 77,5% à 85% en sortie anode.

Ce dernier point indique comment l'humidificateur et la pile interagissent lorsque le canal humide de l'humidificateur est connecté à la sortie cathode.

3. Protocole expérimental

Les humidificateurs sont connectés à la pile comme l'indique la figure IV.4 : le banc d'essai alimente en air sec l'humidificateur (connexion 1), tandis que l'eau est amenée par l'air provenant de la pile (connexion 3). L'air neuf humidifié entre dans la pile par la connexion 2 et l'air vecteur d'humidité est recueilli par le banc après son passage dans l'humidificateur (connexion 4).

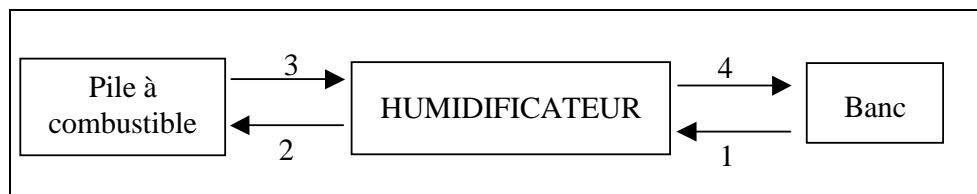


Figure IV.4 : Schéma simplifié de la ligne d'air : connexions et notations

Afin de faciliter la notation, on identifie par la suite les paramètres des fluides (température pression et humidité) en entrée et sortie de l'humidificateur en utilisant les indices :

- 1 : entrée de l'air neuf de l'humidificateur (connexion 1)
- 2 : sortie de l'air neuf de l'humidificateur et entrée cathode (connexion 2)
- 3 : entrée de l'air humide de l'humidificateur et sortie cathode (connexion 3)
- 4 : sortie du canal humide de l'humidificateur (connexion 4).

3.1 Montage

L'emplacement des capteurs sur le montage expérimental est indiqué dans la figure IV.5.

⁴ Une pile à combustible est dite respirante lorsqu'il n'y a pas de compresseur dans la ligne d'air : la dépression engendrée par la consommation de l'oxygène suffit à elle seule à créer un flux d'air.

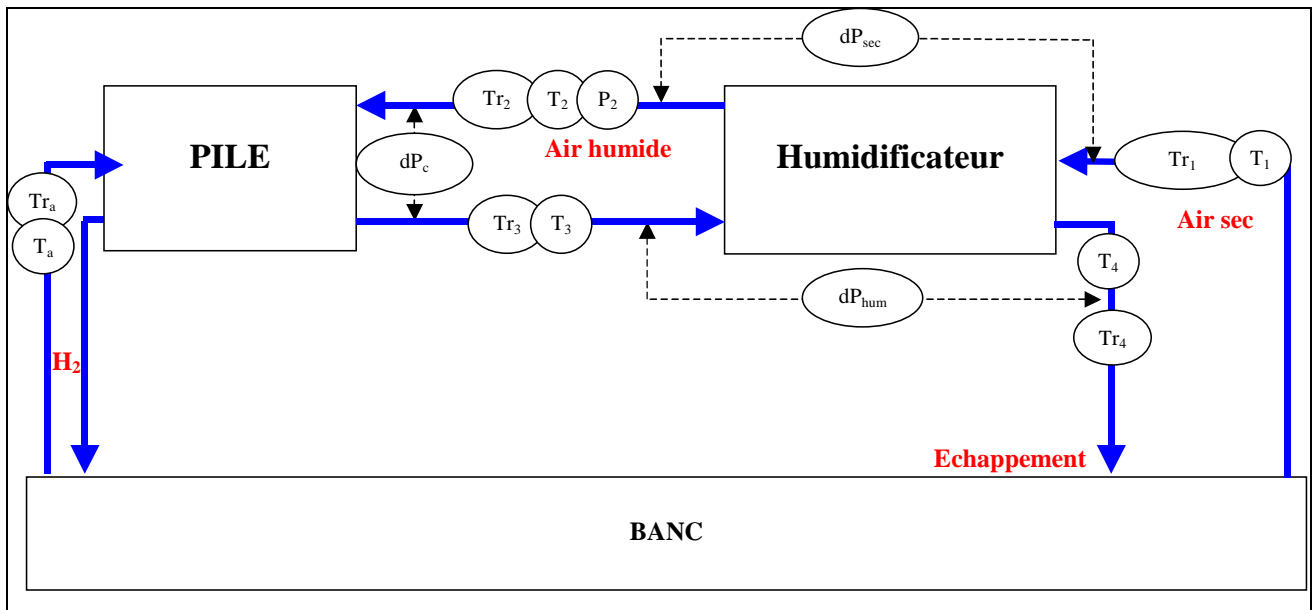


Figure IV.5 : Montage expérimental : schéma de la ligne d'air

Les grandeurs mesurées aux entrées/sorties de l'humidificateur sont :

- la température des gaz (T_1 , T_2 , T_3 et T_4) ,
- la température de rosée des gaz (Tr_1 , Tr_2 , Tr_3 et Tr_4) ,
- la pression pour la sortie 2,
- les pertes de charge dans les canaux secs et humides de l'humidificateur (ΔP_{sec} et ΔP_{hum})
- les pertes de charge dans la pile (ΔP_c et ΔP_a)

La température, la pression et le débit d'air sont contrôlés par le banc d'essais. De même, le refroidissement de la pile est régulé par le banc. Côté anode, l'alimentation de la pile en hydrogène est assurée par le banc d'essais. L'humidification de l'hydrogène est assurée par une boucle de re-circulation. La figure IV.6 présente le schéma de la boucle de re-circulation utilisée au cours des essais. Ce montage correspond à la configuration finale de la ligne d'hydrogène du système PSA. Outre l'humidification de l'hydrogène, cette configuration permet de recycler l'hydrogène non consommé après son passage dans la pile.

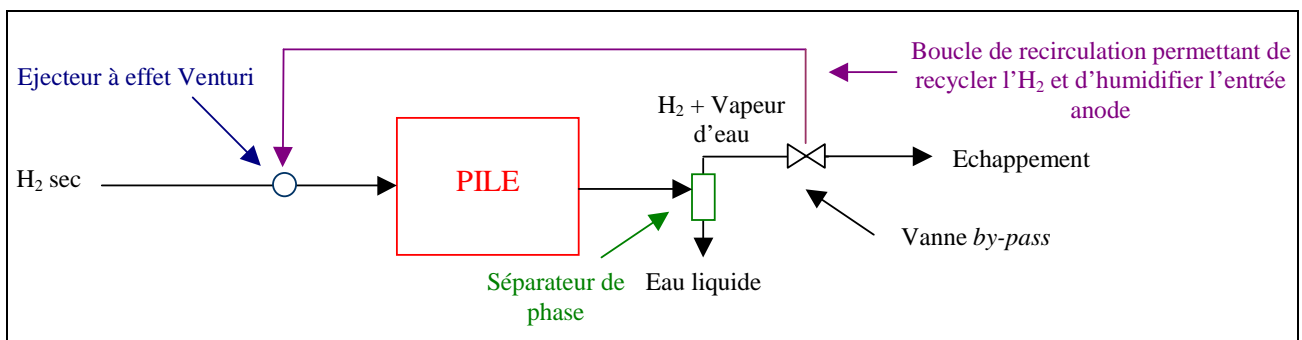


Figure IV.6 : Montage expérimental : humidification de l'hydrogène à partir d'une boucle de re-circulation

3.2 Mode opératoire et méthodologie

Les mesures sont effectuées avec une stœchiométrie de l'air de 2 et une stœchiométrie de l'hydrogène proche de 1. Outre ces conditions stœchiométriques, un point de fonctionnement est défini par trois paramètres supplémentaires : température de fonctionnement, pression de

fonctionnement et courant délivré par la pile. Pour préserver la pile, on reste dans des zones de fonctionnement connues :

- $T_{pile} \in \{50^{\circ}\text{C} ; 60^{\circ}\text{C} ; 75^{\circ}\text{C}\}$;
- $P_{pile} \in \{1,3\text{bar} ; 1,5\text{bar} ; 1,7\text{bar}\}$;
- $i \in [25\text{A} - 130\text{A}]$, soit $Q \in [100\text{nL/min} - 533\text{nL/min}]$, pour la pile 12 kW et $i \in [20\text{A} - 140\text{A}]$, soit $Q \in [159\text{nL/min} - 1116\text{nL/min}]$, pour la pile 24 kW.

Pour chaque point de fonctionnement, la température d'entrée de l'air sec dans l'humidificateur T_1 varie entre 30°C et 80°C .

Pour garantir la stabilité des valeurs lors du changement d'un de ces paramètres, les points de mesures sont maintenus 30 minutes avant le relevé des grandeurs.

Exploitation des résultats :

Deux approches sont utilisées pour caractériser les performances d'humidification :

- Une approche système caractérise les performances d'humidification de l'assemblage « pile + humidificateur » dans lequel la pile est considérée comme la source d'eau. Elle permet d'évaluer l'influence des conditions de fonctionnement (qui peuvent fortement modifier les quantités d'eau liquide et vapeur en sortie cathode) sur la quantité d'eau contenue dans l'air neuf en entrée cathode. Cette approche repose sur l'étude de l'évolution de deux paramètres :
 - la température de rosée en sortie 2 de l'humidificateur Tr_2 : exprimée en degré Celsius, c'est la température de condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'air neuf en entrée cathode ;
 - l'humidité relative de l'air en sortie 2 de l'humidificateur rapportée à la température de fonctionnement de la pile HR_{pile}^5 : en considérant que l'air entrant dans la pile atteint rapidement la température de fonctionnement T_{pile} (du fait de la petite taille des canaux de distribution des gaz), c'est donc l'humidité relative de l'air en entrée pile.
- La deuxième approche consiste à évaluer les performances de l'humidificateur indépendamment de l'humidité de l'air en entrée 4. Pour cela, on utilise la température de rosée approchée : c'est la différence entre les températures de rosée de l'air neuf en sortie de l'humidificateur et de l'air sortant de la pile $Tr_2 - Tr_3$. Elle donne un aperçu de la qualité des transferts de matière dans l'humidificateur.

Les transferts thermiques dans l'humidificateur sont caractérisés par :

- les températures des fluides en sortie de l'humidificateur, T_2 et T_4 ;
- la température approchée : c'est la différence entre la température de l'air neuf en sortie de l'humidificateur et la température de fonctionnement de la pile, $T_2 - T_{pile}$.

⁵ L'humidité relative de l'air en sortie de l'humidificateur rapportée à la température de fonctionnement de la pile, HR_{pile} , est calculé à partir de la température de rosée Tr_2 et de la température de fonctionnement de la pile, T_{pile} :

$$HR_{pile} = \frac{P_{v,2}}{P_{sat}(T_{pile})}$$

avec $P_{v,2} = P \cdot \exp(13,669 - 5096,23/Tr_2)$

et $P_{sat}(T_{pile}) = P \cdot \exp(13,669 - 5096,23/T_{pile})$

4. Résultats et discussions

En faisant varier les trois paramètres caractérisant le fonctionnement de la pile et la température d'entrée de l'air neuf dans l'humidificateur, il est possible d'évaluer l'impact sur les performances de l'humidificateur :

- du débit des fluides (les débits d'air sec et d'air humide sont liés par la quantité d'oxygène consommée par la pile) ;
- de la température de fonctionnement de la pile, qui est proche de la température d'entrée du fluide humide (cf. paragraphe 2.2) ;
- de la pression de fonctionnement du système ;
- de la température d'entrée de l'air sec : une plage de température d'entrée optimale a été mise en évidence dans les chapitres précédents.

4.1 Influence de la température de fonctionnement de la pile

L'impact de la température de fonctionnement de la pile est étudié lorsque chacun des deux humidificateurs est connecté à la pile GENEPAC 24 kW. La pression de fonctionnement du système est fixée à 1,5 bar et la température d'entrée de l'air sec est régulée par le banc d'essais de telle sorte que la différence $T_1 - T_{pile}$ soit de l'ordre de -10°C .

Performances d'humidification :

La figure IV.7 compare les performances des deux humidificateurs en termes de température de rosée en sortie sèche (Tr_2), d'humidité relative en entrée cathode (HR_{pile}) et de température de rosée approchée ($Tr_2 - Tr_3$), pour trois températures de fonctionnement de la pile (50°C , 60°C et 75°C). Du point de vue du système, on observe les tendances suivantes :

- **La température de rosée Tr_2** augmente avec la température de fonctionnement de la pile. Pour une température de fonctionnement et un débit d'air donnés, les deux humidificateurs ne présentent pas de différence significative. On note, toutefois, des températures de rosée en sortie de l'humidificateur Freudenberg légèrement supérieures à celles mesurées en sortie de l'humidificateur PermaPure sur la plage de fonctionnement $60^\circ\text{C} - 75^\circ\text{C}$. Inversement, lorsque T_{pile} est égale à 50°C , la température de rosée Tr_2 en sortie de l'humidificateur Freudenberg est légèrement inférieure à celle mesurée en sortie de l'humidificateur PermaPure.
- Ces légères différences sont néanmoins suffisantes pour engendrer un écart significatif entre les humidificateurs en termes d'**humidités relatives HR_{pile}** : de manière générale, l'humidificateur Freudenberg présente une meilleure humidité relative HR_{pile} pour les températures de fonctionnement élevées, tandis que lorsque T_{pile} est faible, l'humidité relative HR_{pile} en sortie de l'humidificateur PermaPure est la meilleure. On constate donc que l'augmentation de Tr_2 avec T_{pile} n'engendre pas forcément une augmentation de HR_{pile} . Autrement dit, l'augmentation de la température de rosée doit être particulièrement importante pour compenser la diminution de l'humidité relative qui résulte de l'augmentation de T_{pile} . On note également que l'influence de la température de fonctionnement de la pile sur HR_{pile} n'est plus significative à forts débits, quel que soit l'humidificateur considéré.

Du point de vue de l'humidificateur, on observe de meilleures **températures de rosée approchées $Tr_2 - Tr_3$** lorsque T_{pile} est faible quel que soit l'humidificateur considéré. De plus, pour chaque point de fonctionnement, l'écart entre les températures de rosée approchées $Tr_2 - Tr_3$ mesurées avec les deux humidificateurs est identique à celui qui existe entre les températures de rosée Tr_2 . Pour tous ces points de fonctionnement, la température de rosée en sortie pile Tr_3 est

donc la même quel que soit l'humidificateur utilisé en amont. On en déduit qu'une faible variation de la température de rosée en entrée de la pile Tr_2 , même si elle induit une assez forte variation de l'humidité relative en entrée pile, n'a pas d'impact significatif sur la température de rosée en sortie pile.

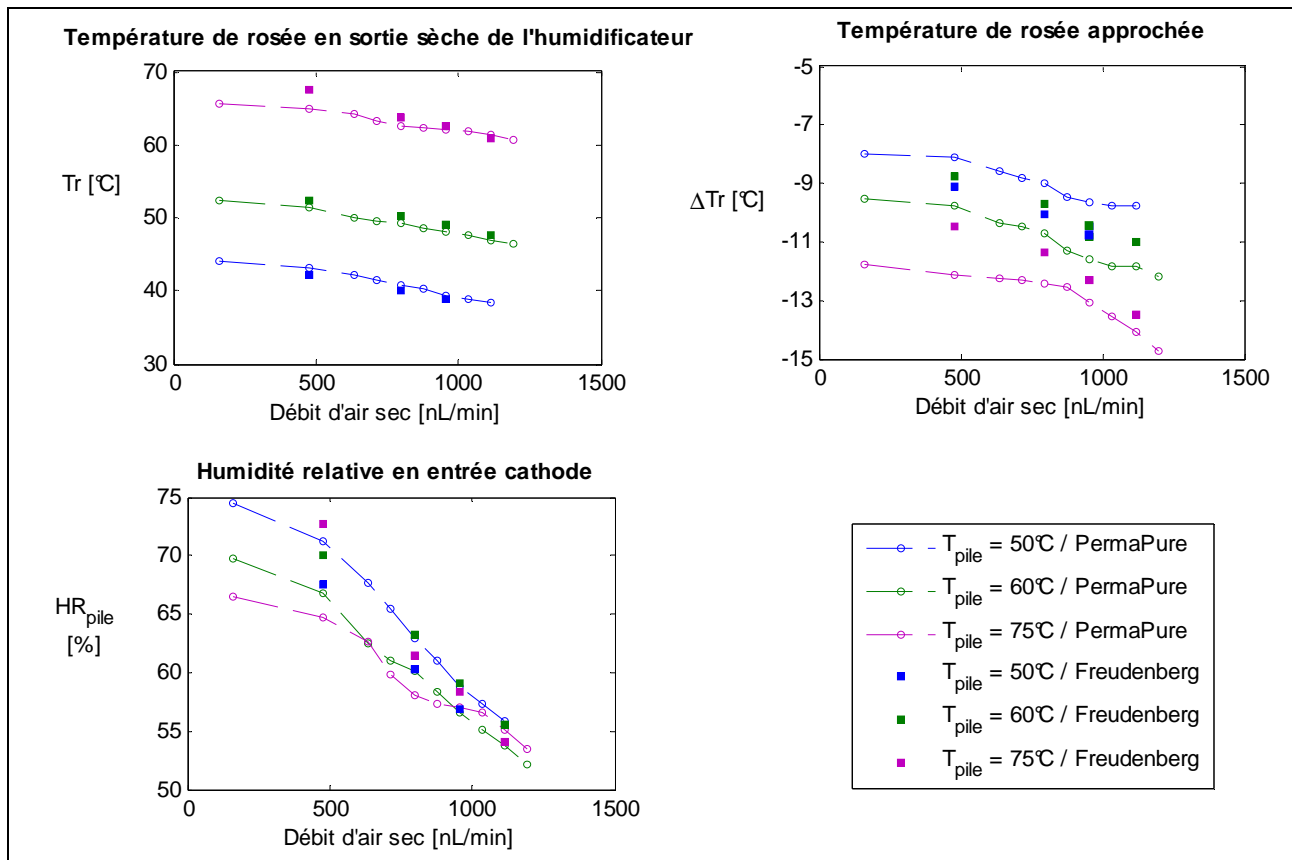


Figure IV.7 : Influence de la température de fonctionnement de la pile sur les transferts de matière dans les humidificateurs Freudenberg et PermaPure intégrés dans la ligne d'air de la pile GENEPAC 24 kW
 $P = 1,5 \text{ bar}$, $T_1 - T_{pile} \in [5^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}]$

Pour un débit donné, le passage d'une température de fonctionnement de la pile de 50°C à 75°C induit :

- pour l'humidificateur PermaPure :
 - une augmentation de l'ordre de 20°C de la température de rosée Tr_2
 - une diminution de l'ordre de 4°C de la température de rosée approchée $Tr_2 - Tr_3$
- pour l'humidificateur Freudenberg :
 - une augmentation de l'ordre de 20°C de la température de rosée Tr_2
 - une diminution de l'ordre de 2°C de la température de rosée approchée $Tr_2 - Tr_3$.

Il n'y a pas d'écart significatif entre les températures de rosée approchées à $T_{pile} = 60^\circ\text{C}$ et à $T_{pile} = 50^\circ\text{C}$, seule la valeur mesurée à $T_{pile} = 75^\circ\text{C}$ diffère.

On en déduit donc que la température de fonctionnement impacte beaucoup plus fortement le système « humidificateur + pile » que l'humidificateur seul (quel qu'il soit) : la température de rosée Tr_2 est beaucoup plus sensible à une variation de T_{pile} que ne l'est la température de rosée approchée $Tr_2 - Tr_3$.

De plus, les deux humidificateurs, considérés isolément de la pile, n'ont pas le même comportement face à une variation de la température de fonctionnement (i.e. de la température d'entrée de l'air humide) :

- L'humidificateur PermaPure est plus sensible à T_{pile} que l'humidificateur Freudenberg.
- On observe une diminution continue de la température de rosée approchée avec la température de fonctionnement de la pile pour l'humidificateur PermaPure, alors que la température de fonctionnement de la pile de 60°C apparaît comme une température de fonctionnement optimale pour l'humidificateur Freudenberg.

Transfert de chaleur dans l'humidificateur :

Avant d'exprimer les variations de température de l'air en sortie des humidificateurs, il faut noter que la température en sortie de pile T_3 est sensible au débit. On observe sur la figure IV.8 que pour les faibles débits, elle est égale à la température de fonctionnement de la pile, tandis que pour les forts débits, elle est légèrement inférieure à T_{pile} ($T_{pile} - T_{3max} = 3^\circ C$). A fort courant, les températures du fluide caloporteur⁶ en entrée et sortie peuvent être très différentes (jusqu'à 8°C en théorie ; en pratique l'écart ne dépasse pas 4°C), ce qui génère des champs de température non uniformes dans la pile. Ces hétérogénéités expliquent sans doute l'écart entre T_{pile} et T_3 .

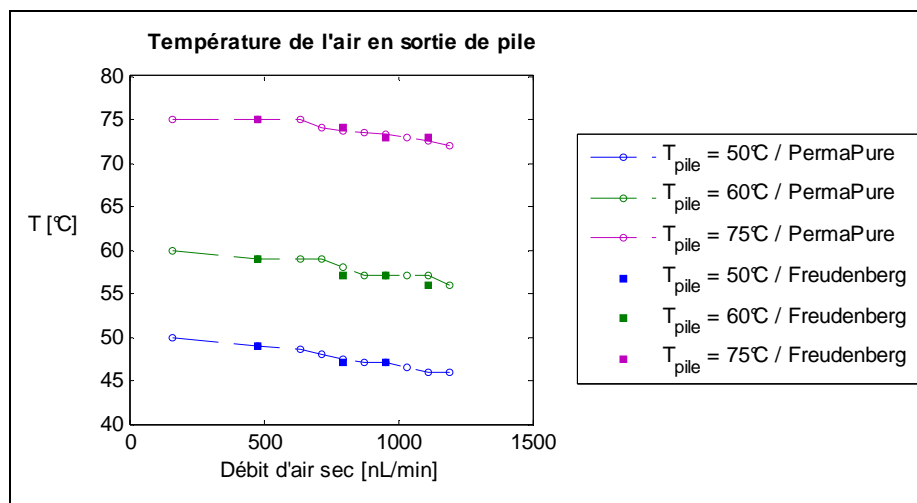


Figure IV.8 Température T_3 de l'air en sortie de la pile GENEPAC 24 kW

La figure IV.9 présente l'évolution de la température T_2 en sortie sèche des humidificateurs et celle des températures approchées $T_2 - T_3$.

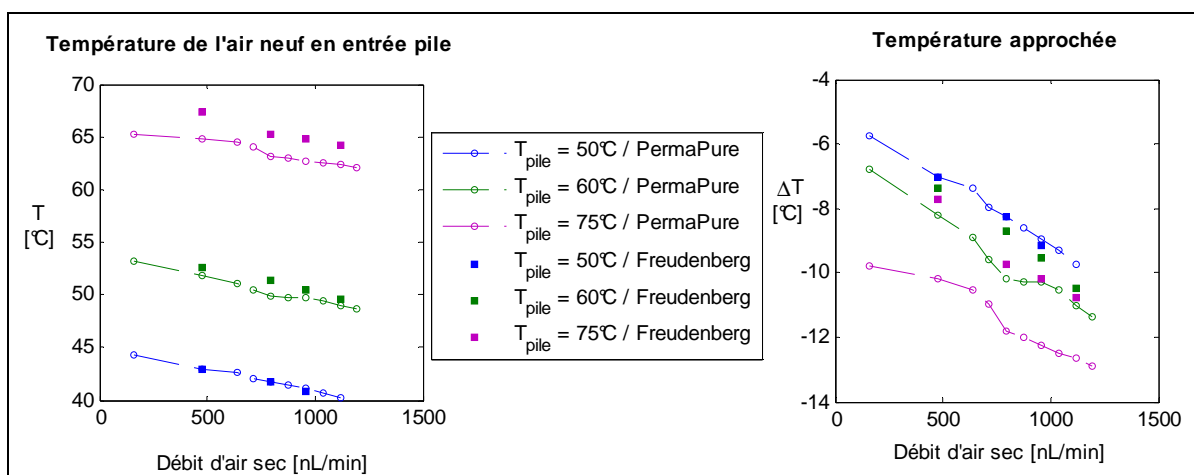


Figure IV.9 : Influence de la température de fonctionnement de la pile sur les transferts thermiques dans les humidificateurs Freudenberg et PermaPure intégrés dans la ligne d'air de la pile GENEPAC 24 kW
 $P = 1,5 \text{ bar}, T_1 - T_{pile} \in [5^\circ C - 10^\circ C]$

⁶ Le capteur permettant de réguler la température d'entrée du fluide caloporteur (qui contrôle la température moyenne de la pile) est placé à la sortie du circuit de refroidissement de la pile.

La température de sortie de l'air neuf humidifié T_2 augmente avec la température de fonctionnement de la pile (une tendance inverse aurait été surprenante dans la mesure où $T_3 \approx T_{pile}$ et que l'humidificateur se comporte également comme un échangeur de chaleur). Pour un point de fonctionnement donné, les températures de sortie T_2 sont du même ordre de grandeur avec les deux humidificateurs. On note toutefois que l'écart augmente légèrement avec la température de fonctionnement de la pile.

On retrouve cette tendance avec les températures approchées : plus T_{pile} augmente, plus l'écart entre les températures approchées des deux humidificateurs augmentent en faveur de l'humidificateur Freudenberg. On observe également que la capacité des humidificateurs à atteindre en sortie sèche la température d'entrée de l'air humide est meilleure à faible température de fonctionnement : plus T_{pile} diminue, plus la température d'entrée de l'air neuf en entrée cathode s'approche de la température de fonctionnement de la pile. Toutefois cette variation des températures approchées en fonction de T_{pile} est moins significative pour l'humidificateur Freudenberg (la température approchée diminue d'environ 1°C lorsque T_{pile} passe de 50°C à 75°C) que pour l'humidificateur PermaPure (la température approchée diminue de 3°C lorsque T_{pile} passe de 50°C à 75°C). L'humidificateur Freudenberg est le moins sensible à la température de fonctionnement de la pile en termes de performances thermiques.

Pertes de charge :

La figure IV.10 présente les pertes de charge mesurées dans les canaux secs et humides des humidificateurs PermaPure et Freudenberg et dans la pile côté cathode. Quel que soit l'humidificateur considéré, les pertes de charge dans la pile sont nettement supérieures à celles mesurées dans les humidificateurs. De plus, en rappelant que les pertes de charges augmentent avec le débit volumique du fluide, on retrouve que :

- les pertes de charges augmentent évidemment avec le débit d'air ;
- les pertes de charges augmentent lorsque la température de fonctionnement de la pile augmente.

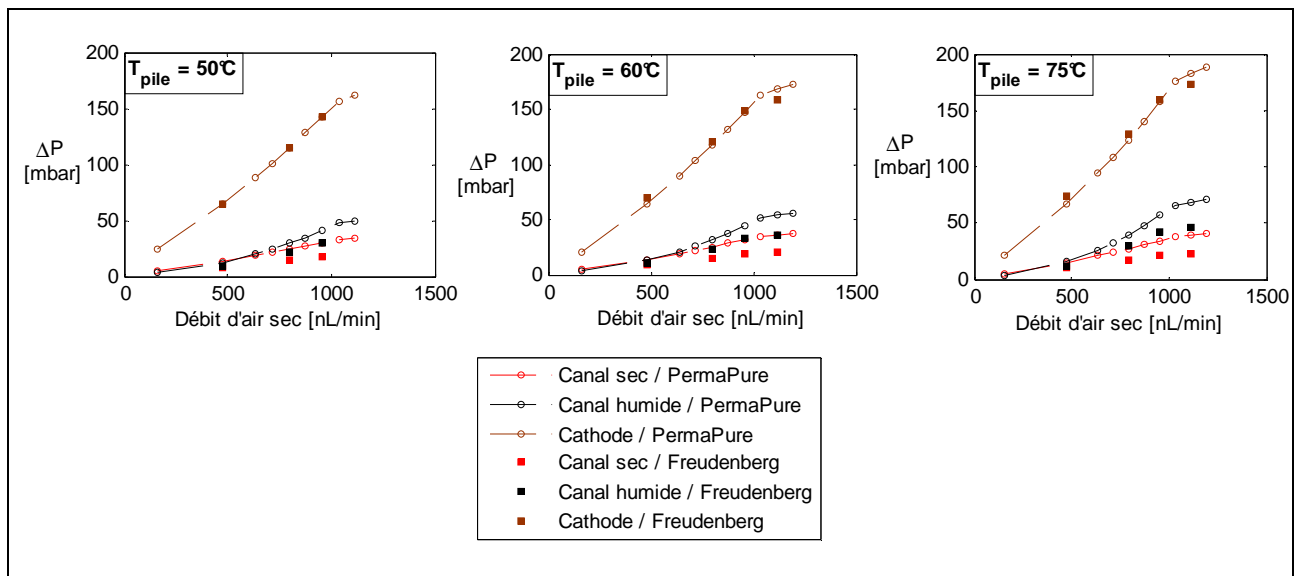


Figure IV.10 : Influence de la température de fonctionnement de la pile sur les pertes de charge dans les humidificateurs Freudenberg et PermaPure intégrés dans la ligne d'air de la pile GENEPAC 24 kW
 $P = 1,5 \text{ bar}, T_1 - T_{pile} \in [5^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}]$

Quel que soient le débit, la température de fonctionnement de la pile et l'humidificateur, les pertes de charge dans le canal humide sont plus élevées que celles mesurées dans le canal sec. Ceci s'explique sans doute par des pertes de charge singulières plus importantes dans le canal humide :

l'écoulement dans ce canal traverse un faisceau de fibre. L'état de l'eau dans les écoulements doit également influencer les pertes de charge : l'écoulement dans le canal humide est di-phasique (de l'eau liquide est souvent présente en sortie cathode).

On observe également une différence entre les deux humidificateurs : les pertes de charges dans l'humidificateur Freudenberg sont inférieures à celles mesurées dans l'humidificateur PermaPure. Cet écart devient significatif à fort débit : quelle que soit la température de fonctionnement de la pile, la différence entre les pertes de charges mesurées dans les deux humidificateurs s'élève à 10 mbar pour un débit d'air de 1120 nL/min.

4.2 Influence de la pression d'entrée des gaz

L'influence de la pression d'entrée des gaz sur les performances des deux humidificateurs est évaluée pour une température de fonctionnement de la pile de 75°C. Durant ces essais, les humidificateurs sont intégrés dans la ligne d'air de la pile GENEPAC 12 kW. Trois pressions de fonctionnement sont testées (1,3 bar, 1,5 bar et 1,7 bar) pour trois débits d'air (205 nL/min, 330 nL/min et 450 nL/min) et trois températures d'entrée de l'air sec (T_1 est égale à 55°C et 70°C pour l'humidificateur Freudenberg et à 85°C pour l'humidificateur PermaPure).

Performances d'humidification :

La figure IV.11 présente les performances d'humidification (en termes d'humidité relative en entrée pile HR_{pile} et de température de rosée approchée $Tr_2 - Tr_3$) en fonction de la pression de fonctionnement.

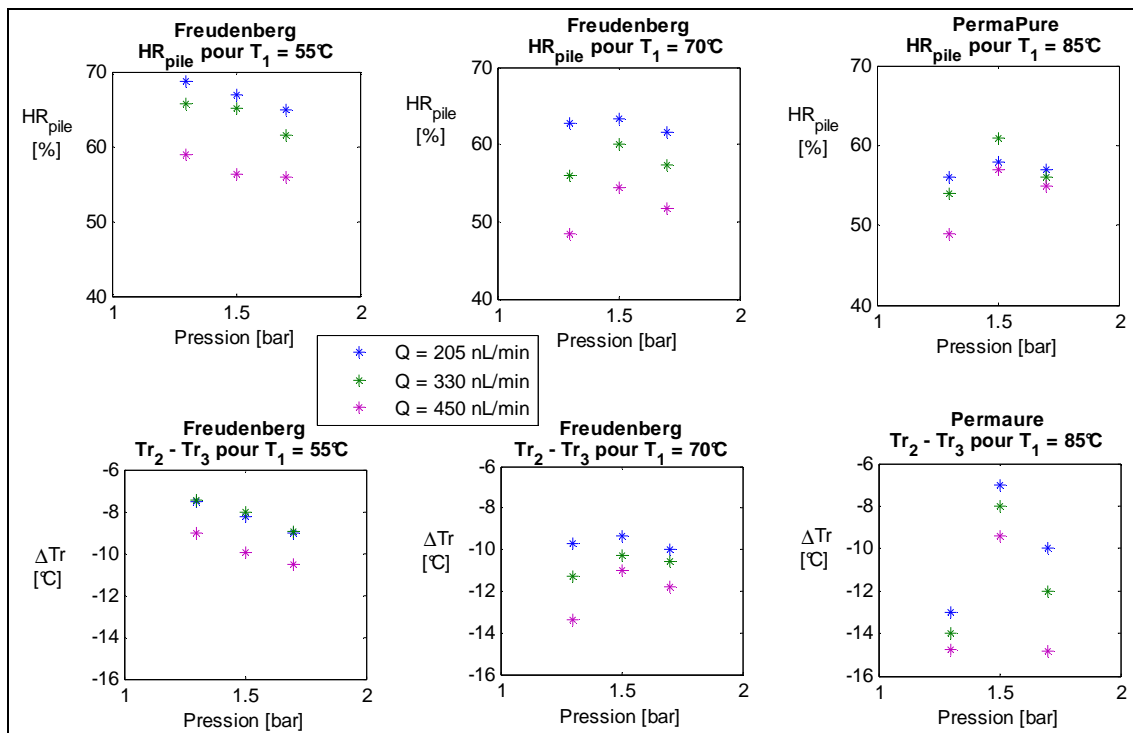


Figure IV.11 : Influence de la pression de fonctionnement sur les échanges de matière dans les humidificateurs Freudenberg et PermaPure intégrés dans la ligne d'air de la pile GENEPAC 12 kW pour $T_{pile} = 75^\circ C$

Pour l'humidificateur Freudenberg, on observe des tendances différentes suivant la température d'entrée de l'air neuf (ou air sec) T_1 . En effet, lorsque T_1 est significativement inférieure à la température d'entrée de l'air humide (qui correspond à la température de fonctionnement de la pile), l'humidité relative HR_{pile} , tout comme la température de rosée, diminuent quand la pression des gaz augmentent. Notons qu'à cette température d'entrée T_1 , l'air sort du canal sec saturé ($HR_2 = 100\%$). Par contre, lorsque les températures d'entrée d'air sec et

humide sont proches ($T_1 = 70^\circ\text{C}$), on observe un optimum à 1,5 bar. La présence d'une pression de fonctionnement optimale lorsque la température d'entrée de l'air sec est élevée, est confirmée avec l'humidificateur PermaPure ($T_1 = 85^\circ\text{C}$).

D'un point de vue théorique, on peut tenter l'analyse des phénomènes dans le canal sec et dans le canal humide :

1. **Du point de vue système**, à quantité d'eau produite par la pile constante et en supposant le coefficient de partage constant, le débit d'eau liquide en sortie pile est plus important si la pression est élevée. Ainsi, en supposant que la quantité d'eau liquide en contact direct avec la membrane augmente également, **une hausse de la pression devrait engendrer une amélioration des performances de l'humidificateur.**
2. **Du point de vue humidificateur :**
 - a. Dans les deux canaux, une augmentation de la pression engendre une diminution du débit volumique, et donc une diminution de la vitesse des gaz et une augmentation de leur temps de séjour dans l'humidificateur. Ainsi, **une augmentation de la pression de fonctionnement du système devrait logiquement se traduire par une augmentation des transferts de matière.**
 - b. Si on considère uniquement le canal sec, une augmentation de la pression engendre une diminution du débit de vapeur d'eau maximal⁷ pouvant être emporté dans le flux d'air, et donc une augmentation de l'activité de l'eau à la surface de la membrane. Ainsi, à activité d'eau constante à la surface de la membrane côté humide (c'est le cas quand les transferts thermiques favorisent la condensation sur cette surface), **l'augmentation de la pression diminue le gradient de teneur en eau dans la membrane et donc diminue les performances d'humidification.**
 - c. Côté humide, **une augmentation de la pression peut engendrer aussi bien une diminution qu'une augmentation des transferts** entre les canaux suivant la présence ou non d'un film d'eau liquide sur la membrane :
 - *Si un film d'eau liquide est déjà présent à la surface de la membrane* (i.e. condensation induite par les échanges thermiques entre les canaux, ce qui doit être le cas lorsque $T_1 = 55^\circ\text{C}$), une augmentation de la pression n'a aucune influence sur l'activité en eau (déjà égale à 1) et donc sur la teneur en eau à cette interface de la membrane. Ainsi, en considérant que l'augmentation de la pression engendre une diminution du débit de vapeur d'eau maximal dans le canal sec (point b) et n'a aucun impact sur la teneur en eau à la surface de la membrane côté canal humide, **les performances de l'humidificateur diminuerait lorsque la pression augmente.**
 - Par contre, *si à la surface de la membrane l'eau est uniquement sous forme vapeur*, l'augmentation de la pression diminue le débit maximal de vapeur d'eau pouvant être contenu dans le fluide humide. L'activité en eau à la surface de la membrane augmente et, avec elle, le gradient de teneur en eau dans la membrane. **L'augmentation de la pression engendrerait alors une augmentation des performances d'humidification** (il est cependant difficile de dire si cette amélioration serait suffisante au point de compenser le point b).

L'absence d'informations sur la nature de l'écoulement humide empêche d'expliquer de manière précise le comportement des humidificateurs lors d'un changement de pression. Les phénomènes cités ci-dessus doivent influencer de manière plus ou moins importante les transferts

⁷ Le débit de vapeur d'eau maximal est donné par la relation suivante : $\dot{m}_{\text{eau max}} = \frac{P_{\text{sat}}}{P} \dot{m}_{\text{air sec}}$

où P_{sat} est la pression de vapeur saturante, P la pression du fluide et $\dot{m}_{\text{air sec}}$ le débit d'air sec.

de matière, ce qui se traduit par l'optimum d'humidité relative HR_{pile} et de température de rosée de rosée approché à 1,5 bar pour les températures d'entrée de l'air sec élevées. Quoiqu'il en soit, on observe des variations non négligeables des températures de rosée approchées : pour une température T_1 égale à 85°C et à 450 nL/min, $Tr_2 - Tr_3$ augmente de 6°C lors du passage de 1,3 bar à 1,5 bar. L'influence de la pression de fonctionnement sur les performances d'humidification ne peut donc pas être ignorée.

Pertes de charge :

La figure IV.12 présente les pertes de charge dans les canaux sec et humide des deux humidificateurs. Elles évoluent en fonction de la pression des gaz conformément à la théorie : plus la pression augmente, plus le débit volumique et donc les pertes de charge diminuent. De même, plus la température d'entrée de l'air sec augmente, plus les pertes de charge sont élevées. Notons toutefois que le passage de 1,7 bar à 1,3 bar engendre une augmentation inférieure à 10 mbar.

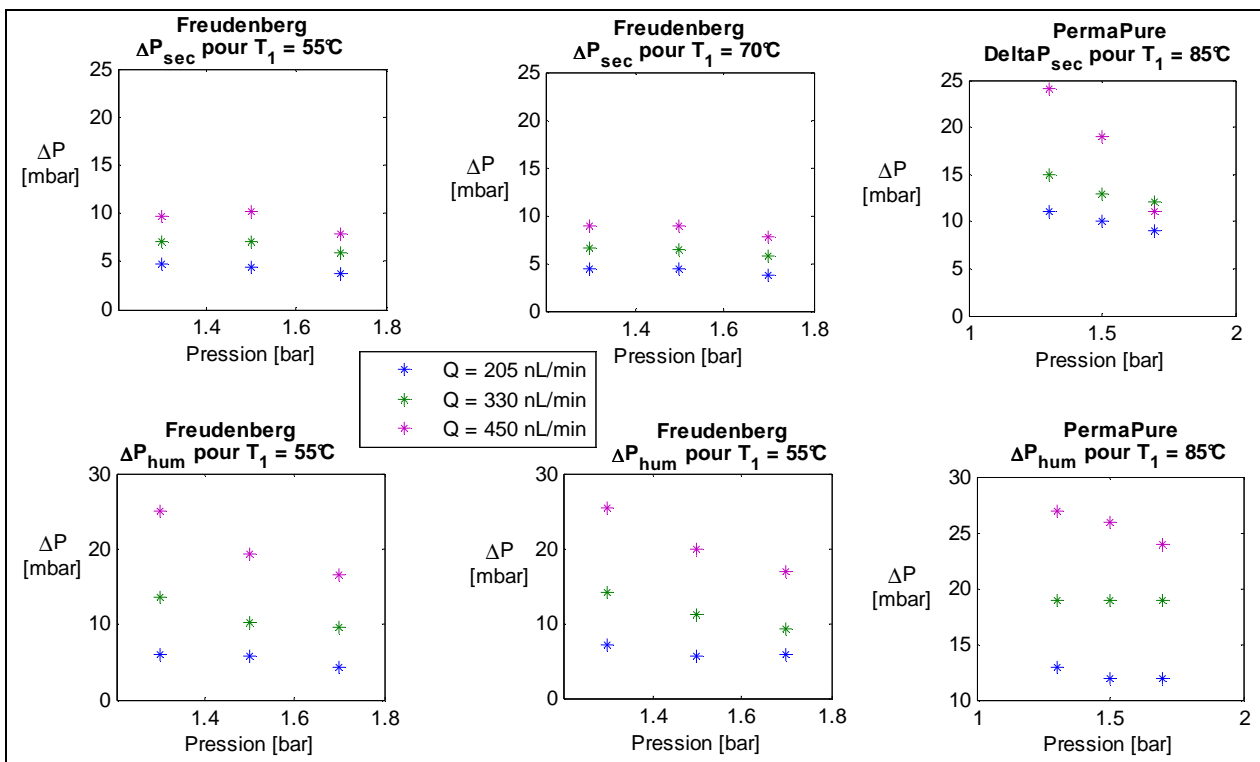


Figure IV.12 : Influence de la pression de fonctionnement sur les pertes de charge dans les humidificateurs Freudenberg et PermaPure intégrés dans la ligne d'air de la pile GENEPAC 12 kW pour $T_{pile} = 75^\circ C$

4.3 Influence de la température d'entrée des gaz

L'influence de la température d'entrée de l'air sec sur les performances des deux humidificateurs est évaluée pour une pression de fonctionnement de 1,5 bar, pour trois débits d'air (200 nL/min, 330 nL/min et 450 nL/min) et pour deux températures de fonctionnement de la pile (60°C et 75°C). Durant ces essais, les humidificateurs sont intégrés dans la ligne d'air de la pile GENEPAC 12 kW. La température d'entrée de l'air sec T_1 varie dans l'intervalle [30°C – 80°C].

Performances d'humidification :

Les figures IV.13 et IV.14 présentent l'humidité relative en entrée de pile HR_{pile} (figure IV.13) et la température de rosée approchée $Tr_2 - Tr_3$ (figure IV.14) en fonction de la température d'entrée de l'air sec dans l'humidificateur Freudenberg. Chaque graphe correspond à un débit d'air donné et présente les résultats obtenus pour deux températures de fonctionnement de la pile.

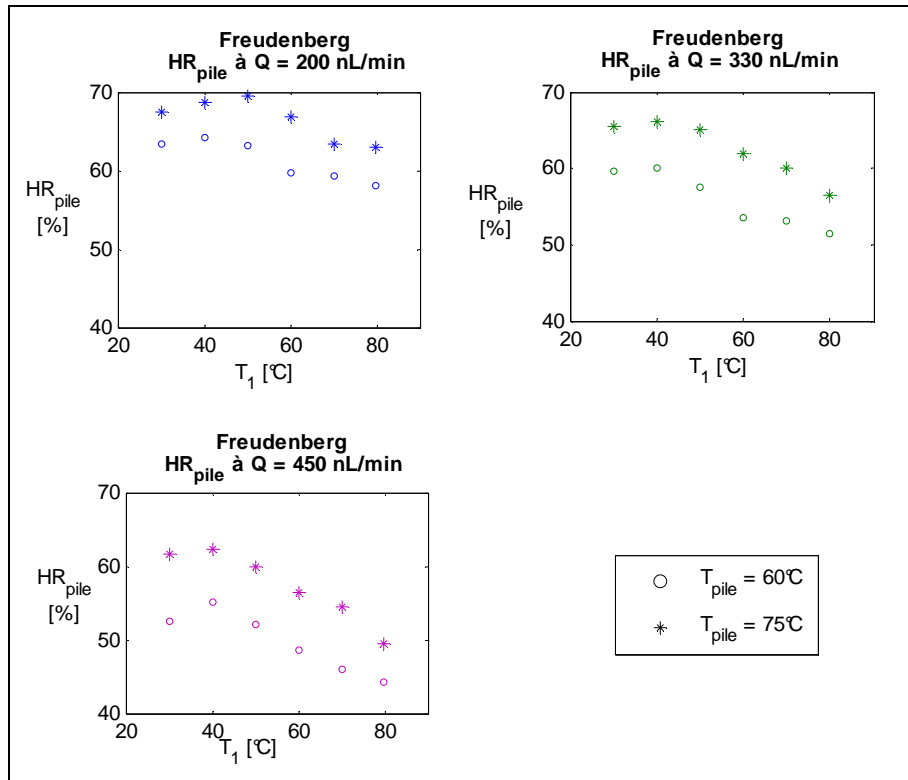


Figure IV.13 : Humidité relative en entrée cathode HR_{pile} en fonction de la température d'entrée de l'air sec T_1 lorsque l'humidificateur Freudenberg est connecté à la pile GENEPAC 12 kW pour trois valeurs du débit d'air

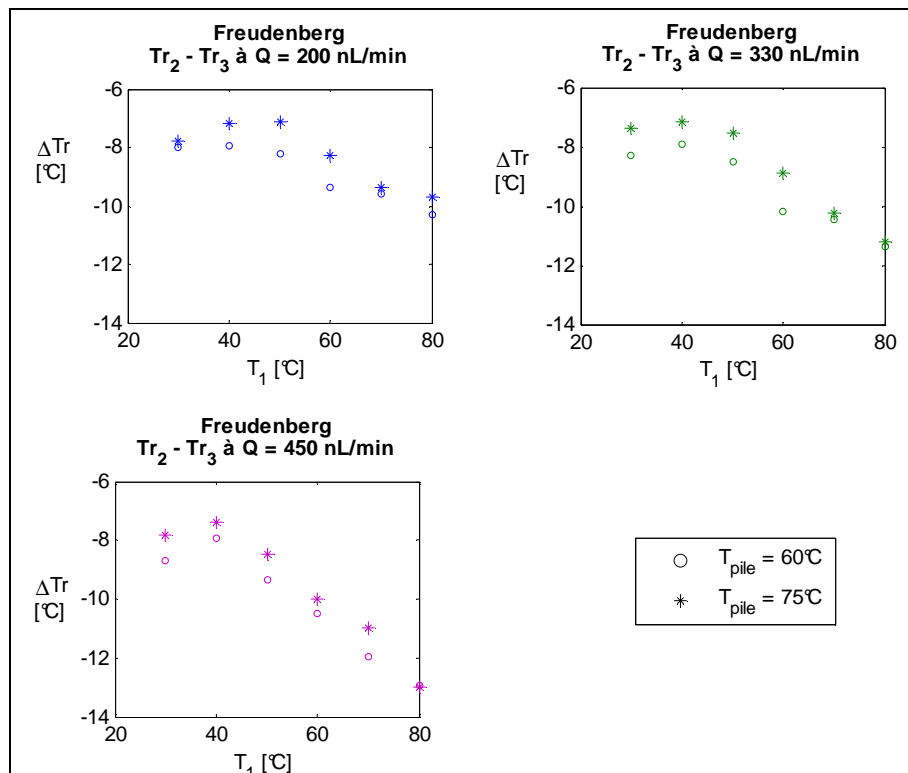


Figure IV.14 : Température de rosée approchée $Tr_2 - Tr_3$ en fonction de la température d'entrée de l'air sec T_1 lorsque l'humidificateur Freudenberg est connecté à la pile GENEPAC 12 kW pour trois valeurs des débits d'air

Que ce soit du point de vue système (HR_{pile}) ou humidificateur ($Tr_2 - Tr_3$), on observe une température d'entrée T_1 optimale, c'est-à-dire une température d'entrée de l'air sec pour laquelle le

transfert de matière dans l'humidificateur est optimal. Cette température optimale, mise en évidence dans le chapitre 2, correspond à un équilibre entre les deux tendances suivantes :

- Une température d'entrée de l'air sec inférieure à la température d'entrée de l'air humide favorise la condensation sur la membrane côté humide. Lorsque T_1 est suffisamment faible, un film d'eau est présent tout le long de la membrane, ce qui garantit une activité de l'eau, et donc une teneur en eau, maximales sur cette surface de la membrane. De manière générale, plus l'air sec entre froid, plus l'activité de l'eau à la surface de la membrane côté canal humide augmente et plus le flux d'eau à travers la membrane augmente.
- Cependant la diminution de T_1 entraîne également une augmentation de l'activité de l'eau à la surface de la membrane côté air neuf, ce qui ralentit le transfert de matière entre les deux canaux. De plus, la pression de saturation diminuant avec la température, l'air neuf risque de saturer prématurément.

Les graphes des figures III.13 et III.14 confirment par ailleurs les résultats discutés dans le paragraphe 4.1, à savoir les meilleures performances de l'humidificateur pour une température de fonctionnement de la pile élevée (i.e. : une température d'entrée de l'air humide élevée).

La figure IV.15 compare l'humidité relative HR_{pile} obtenue avec chacun des deux humidificateurs pour une température de fonctionnement de la pile de 75°C . On retrouve de nouveau une température d'entrée de l'air sec optimale avec l'humidificateur PermaPure (comme précédemment vu avec l'humidificateur Freudenberg). Ceci permet de confirmer que l'existence d'un $T_{1,opt}$ ne dépend pas des paramètres géométriques de l'humidificateur (tels que la nature de la membrane ou la géométrie de canal humide) mais plutôt de phénomènes de transferts et d'équilibre.

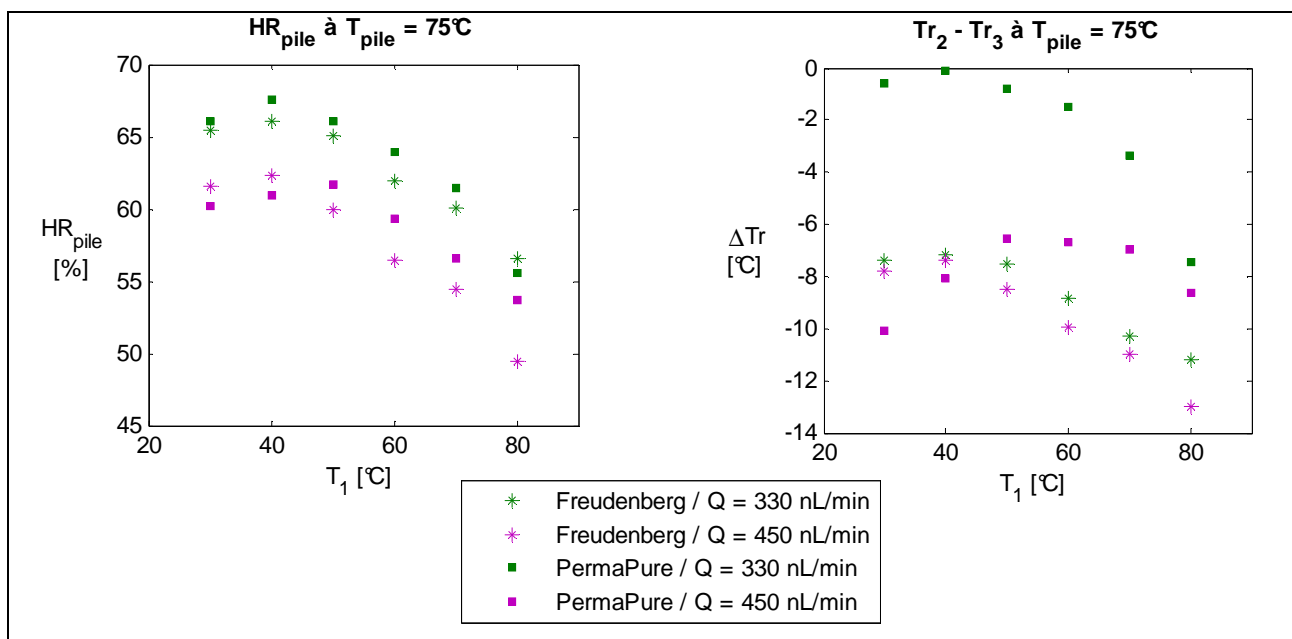


Figure IV.15 : Comparaison des performances des humidificateurs PermaPure et Freudenberg pour une température de fonctionnement de la pile de 75°C

Du point de vue du système (HR_{pile}), les résultats obtenus avec les deux humidificateurs ne présentent pas de différences significatives : l'écart entre les humidités relatives HR_{pile} est en moyenne de 1,5%. De ce fait, la température d'entrée de l'air neuf engendre une différence de performances d'humidification moins significative (du point de vue système) que la température de fonctionnement de la pile.

Du point de vue des humidificateurs, l'écart entre les températures de rosée approchées $Tr_2 - Tr_3$ est largement plus important que lors de l'étude de l'influence de la température de fonctionnement de la pile. A l'exception des faibles températures T_1 et pour un débit de $450\text{nL}/\text{min}$

uniquement, l'humidificateur PermaPure est plus performant que l'humidificateur Freudenberg. Ses performances sont même excellentes pour le plus faible débit.

Transfert de chaleur dans l'humidificateur :

La figure IV.15 présente les températures approchées en fonction de la température d'entrée de l'air neuf pour une température de fonctionnement de la pile de 75°C.

Comme vu dans le paragraphe 4.1, l'humidificateur Freudenberg est un meilleur échangeur thermique que l'humidificateur PermaPure. On observe également des tendances complètement opposées entre les échanges de matière et les échanges thermiques dans les deux humidificateurs. En effet, les variations de T_2 (et donc sa capacité à atteindre T_3) sont plus faibles à la température optimale d'entrée de l'air sec qui assure une humidité relative en tête de pile maximale. Ceci s'explique en considérant que l'énergie échangée entre les deux fluides se compose d'un flux de chaleur sensible (flux de chaleur engendrant une variation de température dans les deux fluides) et d'un flux de chaleur latent (flux de chaleur engendrant un changement de phase dans le fluide humide). Pour les faibles températures d'entrée de l'air sec, des phénomènes de condensation ont lieu à la surface de la membrane côté canal humide. Plus la quantité d'eau condensée est importante, plus la part *latente* dans les échanges entre les deux fluides augmente (au détriment de la part *sensible*). Pour cette raison, on mesure de faibles températures approchées. Inversement lorsque la température d'entrée de l'air sec est élevée, aucun phénomène de condensation ne se produit. Les échanges de chaleur se font sous forme sensible uniquement et on observe de bonnes performances thermiques (i.e. : les températures approchées sont proches de zéro).

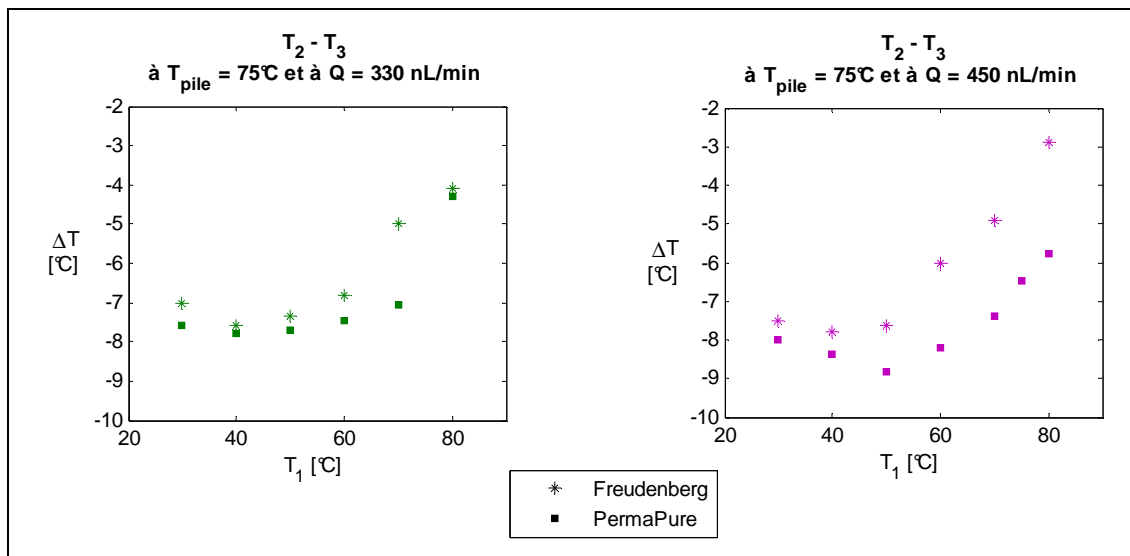


Figure IV.16 : Température approchée $T_2 - T_3$ en fonction de la température d'entrée de l'air sec T_1 mesurées aux entrées et sorties des deux humidificateurs pour une température de fonctionnement de la pile de 75°C

Pertes de charge :

La figure IV.16 présente l'évolution des pertes de charge mesurées dans les canaux des deux humidificateurs, en fonction de la température d'entrée de l'air sec, pour une température de fonctionnement de la pile égale à 75°C. La température d'entrée de l'air sec n'a aucun impact significatif sur les pertes de charge dans l'humidificateur Freudenberg, que ce soit dans le canal sec ou dans le canal humide. Les pertes de charge dans le canal humide sont toujours supérieures à celles du canal sec et plus le débit d'air est important, plus les pertes de charges dans les deux canaux augmentent.

On observe, conformément à la théorie, une légère augmentation des pertes de charge dans le canal sec de l'humidificateur PermaPure avec la température d'entrée de l'air sec. Par contre, dans le canal humide, l'augmentation de T_1 engendre une forte diminution des pertes de charge. Ceci peut s'expliquer en considérant la nature de l'écoulement dans le canal humide suivant la température d'entrée de l'air sec. En effet, on peut supposer que la quantité d'eau liquide présente dans le canal humide diminue lorsque la température de l'air sec augmente. Ce phénomène ne serait pas visible pour l'humidificateur Freudenberg du fait de sa configuration : l'eau liquide en entrée humide s'accumulerait à leur point bas de l'humidificateur et donc ne ralentirait pas l'écoulement, même à faible température d'entrée de l'air sec. Il est toutefois difficile d'avoir des certitudes vis-à-vis de ces évolutions des pertes de charges dans la mesure où on ne connaît pas la nature de l'écoulement dans les canaux humides des deux humidificateurs.

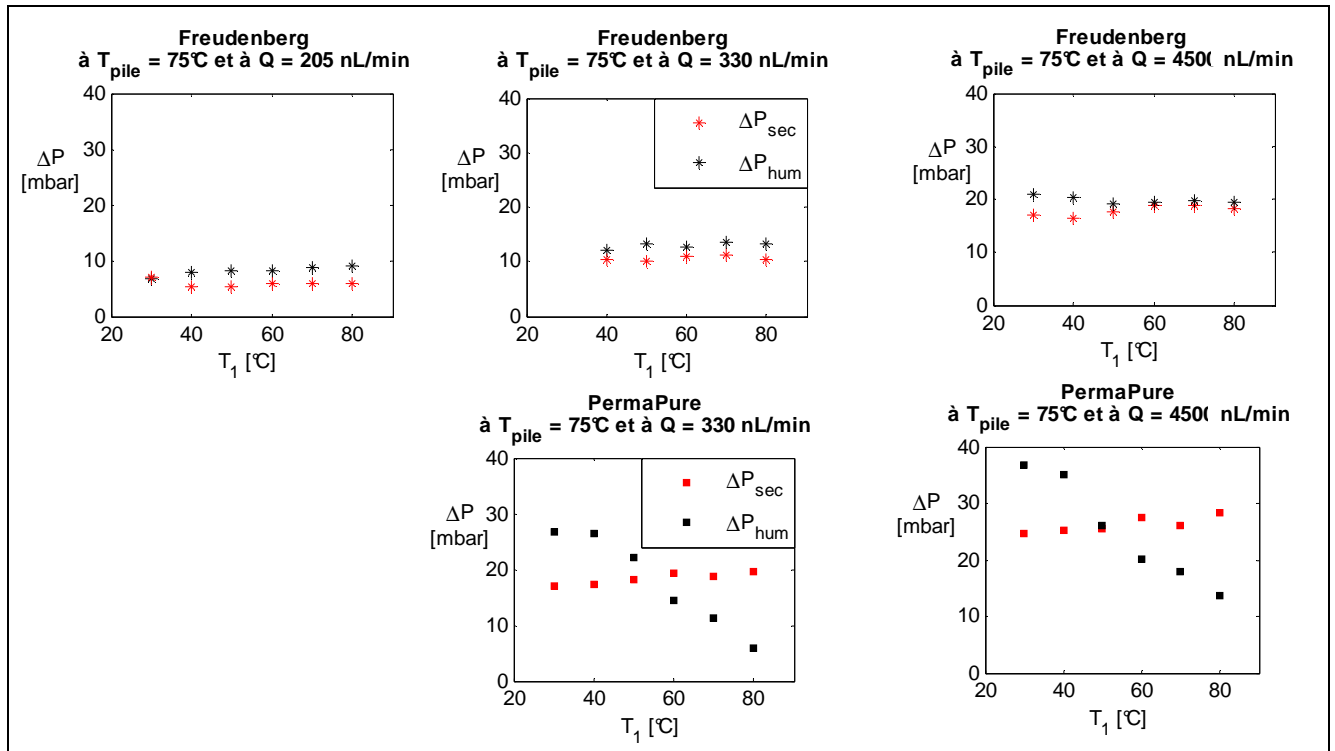


Figure IV.17 : Pertes de charge dans les canaux des humidificateur Freudenberg et PermaPure en fonction de la température d'entrée de l'air sec T_1 mesurées pour une température de fonctionnement de la pile de 75°C

4.4 Synthèse sur l'influence du débit des fluides

Dans les paragraphes précédents, l'influence des températures d'entrée des fluides dans l'humidificateur et de la pression de fonctionnement du système a été étudiée sur des gammes plus ou moins large ([150 nL/min – 1160 nL/min] pour la pile 24 kW et [200 nL/min – 450 nL/min] pour la pile 12 kW). De manière générale, l'influence du débit d'air sur les deux humidificateurs est la même, que ce soit du point de vue du système ou du point de vue humidificateur seul.

Performances d'humidification :

Quelles que soit les conditions d'entrée des fluides dans l'humidificateur (températures et pression), la température de rosée Tr_2 , l'humidité relative HR_{pile} et la température de rosée approchée diminuent logiquement lorsque le débit d'air augmente.

Dans l'étude de l'influence de la température de fonctionnement de la pile, on observe que la température de rosée Tr_2 est plus sensible à la variation de débit que la température de rosée approchée $Tr_2 - Tr_3$. En effet, le passage de 150 nL/min à 1120 nL/min engendre une diminution de 6°C de la température de rosée Tr_2 et de 3°C de la température de rosée approchée $Tr_2 - Tr_3$ quelle que soit la température de fonctionnement de la pile et quel que soit l'humidificateur. On en déduit

donc que le débit influence de manière plus significative le système « pile + humidificateur » que l'humidificateur seul⁸, ou encore qu'une variation du débit d'air a un impact plus important sur l'état de l'air en sortie pile que sur les performances de l'humidificateur proprement dites. On rappelle que le débit d'air est directement lié à l'intensité produite par la pile, et donc à la puissance thermique dissipée et à la quantité d'eau produite. Cette influence du débit d'air sur le système est particulièrement visible sur le graphe représentant HR_{pile} (figure IV. 7). On observe en effet une convergence des courbes à fort débit : à faible débit, la température de fonctionnement de la pile est un paramètre limitant (elle influence fortement HR_{pile}), tandis qu'à fort débit elle n'impacte plus de manière significative l'humidité relative HR_{pile} .

Transferts thermiques :

Quelles que soit les conditions d'entrée des fluides dans l'humidificateur (températures et pression), la température approchée $T_2 - T_{pile}$ diminue logiquement lorsque le débit d'air augmente.

Dans l'étude de l'influence de la température de fonctionnement de la pile, la température de l'air en sortie pile s'éloigne légèrement de la température de fonctionnement du système à fort débit (i.e. : à fort courant délivré par la pile) du fait des variations significatives de la température dans le circuit du liquide de refroidissement.

Pertes de charge :

De nouveau, quelles que soit les conditions d'entrée des fluides dans l'humidificateur, les pertes de charge dans les canaux de l'humidificateurs augmentent logiquement avec le débit. On note toutefois que pour l'humidificateur PermaPure, les pertes de charge augmentent moins à fort débit (> 1000 nL/min), qu'à faible débit (cf. figure IV.10).

5. Conclusions

Ce chapitre présente une synthèse des résultats expérimentaux obtenus en intégrant deux humidificateurs membranaires tubulaires dans la ligne d'air des piles GENEPAC 12 kW et 24 kW. Dans les montages étudiés, l'entrée humide de l'humidificateur est connectée à la sortie de la pile côté cathode, ce qui permet de recycler l'eau qu'elle produit. Ne connaissant pas la quantité d'eau liquide en sortie pile, ni la nature de l'écoulement dans le canal humide, il est difficile d'avoir des certitudes quant à l'impact des conditions de fonctionnement du système sur les performances des humidificateurs. Toutefois, en reliant les résultats expérimentaux aux résultats des modèles présentés dans les chapitres précédents et en s'appuyant sur une étude bibliographique relative à la répartition de l'eau dans une pile suivant les conditions opératoires, il est possible d'expliquer certaines tendances observées :

- La température de rosée, et donc l'humidité absolue de l'air neuf en sortie de l'humidificateur augmentent avec la température de fonctionnement de la pile T_{pile} . Ceci n'engendre pas forcément une augmentation de l'humidité relative de l'air en entrée pile HR_{pile} : seule une forte augmentation de Tr_2 permet de compenser la diminution de l'humidité relative de l'air qui résulte de l'augmentation de T_{pile} .
- Il existe une température d'entrée de l'air sec assurant des performances d'humidification maximales (aussi bien du point de vue système que de celui humidificateur seul). Cette température optimale correspond à une température d'entrée suffisamment faible ($T_1 < T_3$) pour que les échanges thermiques engendrent de la condensation à la surface de la

⁸ On voit dans le paragraphe 4.1 « **Transfert de chaleur dans l'humidificateur** » qu'à fort débit, la température de l'air en sortie pile n'est pas tout à fait égale à la température de fonctionnement de pile : $T_{pile} - T_3 = 3^\circ\text{C}$ pour les plus forts débits. Comme l'air sort toujours saturé de la pile, cette diminution de T_3 à fort débit engendre également une diminution de Tr_3 de 3°C .

membrane côté humide. En revanche, si T_1 est trop faible, l'humidité relative de l'air sec augmente rapidement, ce qui limite les transferts de matière.

- La pression de fonctionnement du système a également une influence sur les performances d'humidification : à faible température d'entrée de l'air sec, l'humidité relative en entrée de pile diminue quand la pression augmente, tandis qu'à température d'entrée élevée on observe un optimum à 1,5 bar. En l'absence de connaissance précise sur la nature de l'écoulement dans le canal humide, il est difficile d'expliquer ces tendances.

Du point de vue des pertes de charge, les tendances observées sont en général conformes à la théorie :

- Les pertes de charge dans le canal humide sont généralement supérieures à celles mesurées dans le canal sec. Elles restent toutefois nettement inférieures aux pertes de charge dans la pile : les pertes de charge dans la pile représentent $2/3$ des pertes de charge totales dans la ligne d'air
- Les pertes de charge augmentent avec la température de fonctionnement de la pile.
- Les pertes de charge diminuent lorsque la pression de fonctionnement augmente.
- La température d'entrée de l'air sec n'a pas d'impact significatif sur les pertes de charge dans l'humidificateur Freudenberg ni sur les pertes de charge dans le canal sec de l'humidificateur PermaPure. Par contre, on observe une nette diminution des pertes de charge dans le canal humide de l'humidificateur PermaPure lorsque la température d'entrée de l'air sec augmente. Cette tendance est probablement due à la diminution de la quantité d'eau liquide présente dans le canal humide lorsque T_1 est élevée.

De manière générale, les deux humidificateurs testés permettent d'atteindre les objectifs d'humidification fixés en entrée pile, à savoir $40\% < HR_{pile} < 70\%$. Ils sont donc parfaitement utilisables pour l'application visée. On observe toutefois des pertes de charge légèrement plus faibles avec l'humidificateur Freudenberg.

Bibliographie

- [1] L. ANTONI, J.P POIROT-CROUVEZIER, F. ROY, X. GLIPA, *Pile à Combustible GENAPAC*, Technique de l'ingénieur, réf. IN52, 2007
- [2] G.J.M. JANSSEN, M.L.J. OVERVELDE, *Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurement of the effective drag coefficient*, Journal of Power Sources, Vol 101 (1), pp. 117-125, 2001
- [3] H.K. ATIYEH, K. KARAN, B. PEPPEY, A. PHOENIX, E. HLLIOP, J; PHAROAH, *Experimental investigation of role of a microporous layer on the water transport and performances of a PEM fuel cell*, Journal of Power Sources, Vol 170 (1), pp. 1111-121, 2007
- [4] F.N. BUCHI, S. SRINIVASAN, *Opreting proton exchange membrane fuel cells without external humidification of reactant gases*, Journal of Electrochemical Society, Vol 144 (8), pp. 2767-2772, 1997
- [5] T. MENNOLA, M. NOPONEN, T. LALLIO, M. MIKKOLA, T. HOTTINEN, *Water balance in a free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell*, Journal of Applied Electrochemistry, Vol 34 (1), pp. 31-36, 2004
- [6] Q. YAN, H. TOGIANI, J. WU, *investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell: Comparison of model computation and measurements of effective drag*, Journal of Power Sources, Vol 162 (2), pp. 1130-1136, 2006
- [7] S.U. JEONG, A.E. CHO, H.J. KIM, T.H. LIM, I.H. OH, S.H. KIM, *A study an cathode structure and water transport in air-breathing PEM fuel cells*, Journal of Power Sources, Vol. 59 (2), pp. 108-1094, 2006
- [8] Y. CAI, J. HU, H. MA, B. YI, H. ZHANG, *Effect of water transport through membrane in a PEM fuel cell operating with dry hydrogen*, Electrochemica Acta, Vol. 51 (28), pp. 316-325, 2006
- [9] G.Q. LU, F.Q. LIU, C.Y. WANG, *An approach to measuring spatially resolved water crossover coefficient in a polymer electrolyte fuel cell*, Journal of Power Sources, Vol. 164 (1), pp. 134-140, 2007
- [10] F.Q. LIU, G.Q. LU, C.Y. WANG, *Water transport coefficient distribution through the membrane in a polymer electrolyte fuel cell*, Journal of Membranre Sciences, Vol. 287 (1), pp. 126-140, 2007
- [11] M. CIUREANU, M; BADITA, *Water balance in PEMFC Stacks – Measurements of water transport across the Nafion membrane*, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, Vol 6, pp. 163-168, 2007
- [12] C. BONNET, S. DIDIERJEAN, N. GUILLET, S. BESSE, T. COLINART, P. CARRE, *Design of an 80 kWe PEM fuel cell system : Scale up effect investigation*, Journal of Power Sources, Vol. 182 (2), pp. 441-448, 2008

Chapitre V

Etude expérimentale de l'ensemble de la ligne d'air du système

Sommaire

1. La ligne d'air d'un système PàC pour traction automobile	127
1.1 Filtre à air	127
1.2 Compresseur	128
1.3 Organes de contre-pression.....	130
1.4 Echangeur de chaleur.....	131
1.5 Humidificateur.....	132
2. Protocole expérimental	132
2.1 Montage et mode opératoire	132
2.2 Traitement des données	133
3. Résultats	134
3.1 Températures aux entrées et sorties de l'humidificateur.....	134
3.2 Humidité relative en entrée cathode	136
3.3 Pertes de charges dans l'humidificateur :	137
4. Conclusions.....	138

Les précédentes études ont montré qu'un choix judicieux des conditions opératoires permet d'atteindre les objectifs d'humidification ($HR_{pile} \in [40\% - 70\%]$) en entrée cathode en connectant en mode recyclage¹ l'humidificateur PermaPure à la pile à combustible GENEPAC 24 kW. La dernière étape de validation de cet organe d'humidification consiste à s'assurer du maintien de ses performances quand il est intégré dans la ligne d'air complète du système. Autrement dit, il convient de vérifier que les autres organes de la ligne d'air garantissent des conditions d'entrée de l'air dans l'humidificateur permettant d'atteindre les objectifs d'humidification.

Dans ce chapitre, une analyse fonctionnelle de chaque composant de la ligne d'air est tout d'abord proposée. Elle est complétée par la caractérisation des performances de ces organes. Les résultats des essais réalisés sur le système complet sont ensuite discutés. Contrairement aux campagnes de mesures précédentes (chapitre 4), on s'intéresse ici à la réponse dynamique de l'humidificateur face à des changements rapides du courant délivré par la pile.

1. La ligne d'air d'un système PàC pour traction automobile

La figure V.1 représente la ligne d'air du système pile à combustible GENEPAC 24 kW. On rappelle que cette pile possède 240 cellules composées d'un AME de 220 cm².

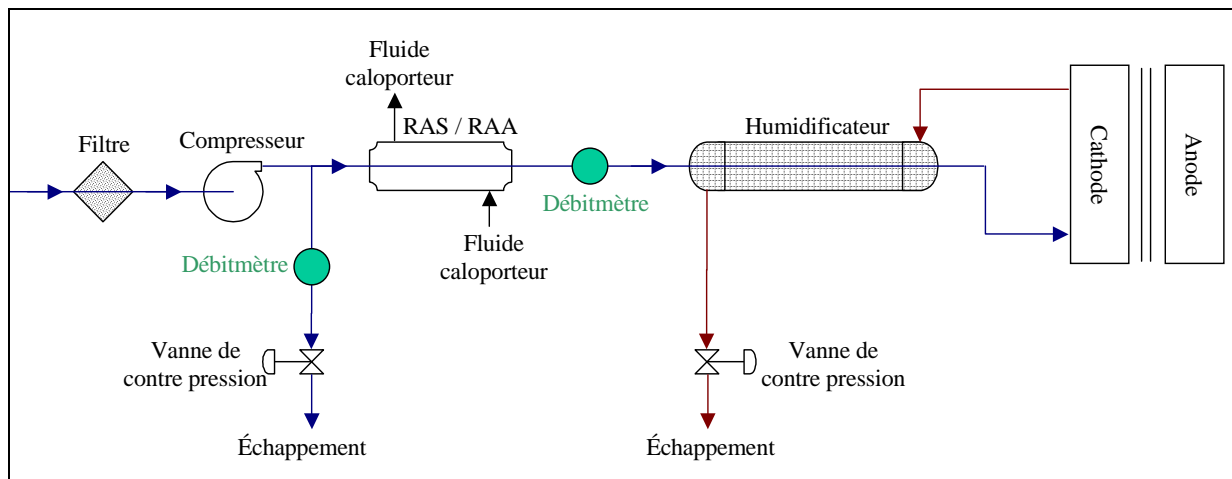


Figure V.1 : Ligne d'air du système pile à combustible

La ligne d'air est composée de 8 éléments :

- un filtre à air,
- un compresseur,
- un échangeur de chaleur (RAS/RAA)
- un humidificateur (pour ces essais, l'organe d'humidification est l'humidificateur PermaPure),
- deux vannes de contre-pression,
- deux débitmètres (contrôlant les débits d'air de la ligne de *by-pass* et de la ligne principale).

1.1 Filtre à air

La pile à combustible est généralement alimentée avec de l'air prélevé dans l'atmosphère environnante. Certaines particules contenues dans l'atmosphère peuvent endommager de manière définitive l'électrolyte de la pile et les membranes de l'humidificateur. L'air doit être par conséquent filtré en entrée de la ligne d'air. De précédentes études menées par PSA ont permis de

¹ L'entrée humide de l'humidificateur est reliée à la sortie du compartiment cathodique de la pile.

sélectionner et de caractériser le filtre à air. Un filtre à cartouche cylindrique a été choisi. La figure V.2 présente les pertes de charge occasionnées par ce filtre en fonction du débit d'air. Ces résultats ont été obtenus expérimentalement pour une température de 20°C. Quatre séries de mesures ont été effectuées pour vérifier la reproductibilité des résultats.

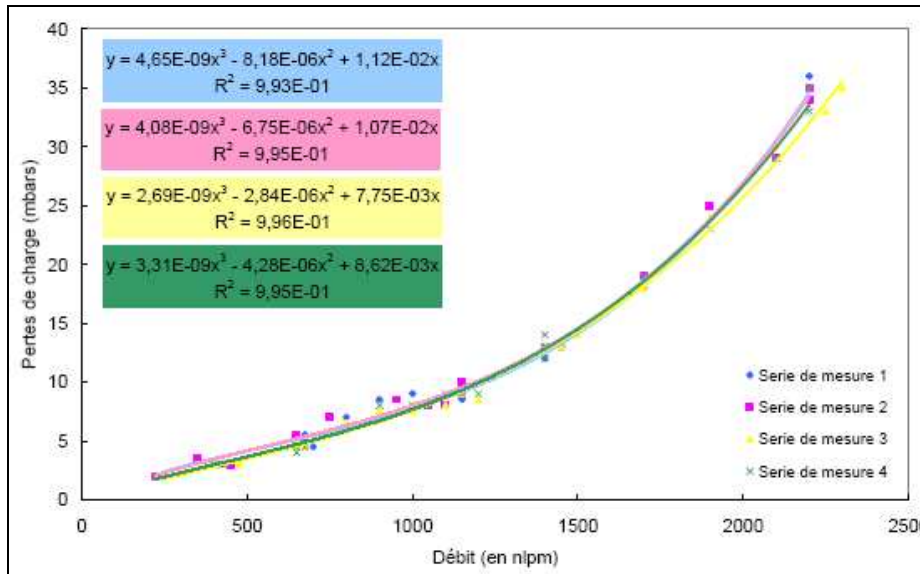


Figure V.2 : Pertes de charge occasionnées par le filtre à air en fonction du débit pour une température de 20°C

Ces essais sont reproduits pour différentes températures de l'air. A partir des résultats expérimentaux, il devient possible de déterminer une corrélation donnant les pertes de charge dans le filtre à air en fonction du débit d'air pour une température d'air donnée. A titre d'exemple, pour une température de 20°C, les pertes de charge sont modélisées de la manière suivante :

$$\Delta P_{\text{filtre}} = 4,08 \cdot 10^{-9} Q_{\text{air}}^2 + 6,75 \cdot 10^{-6} Q_{\text{air}}^2 + 1,07 \cdot 10^{-2} Q_{\text{air}}$$

1.2 Compresseur

Le compresseur (figure V.3) est de technologie centrifuge. Il est dimensionné pour assurer un débit d'air de 30,5 g/s (soit environ 1400 nL/min) sous une pression absolue de 1,55 bar. Sa caractérisation a fait l'objet de nombreuses investigations expérimentales : une cartographie *taux de compression / débit d'air / vitesse de rotation du compresseur* a été établie pour trois températures de son liquide de refroidissement (20°C, 40°C et 50°C). La figure V.4 représente le montage utilisé lors de ces essais. La vanne A a la même fonction que les organes de contre-pression utilisés dans le montage final de la ligne d'air : elle permet, suivant son angle d'ouverture, de maintenir la ligne en pression (cf. paragraphe suivant).

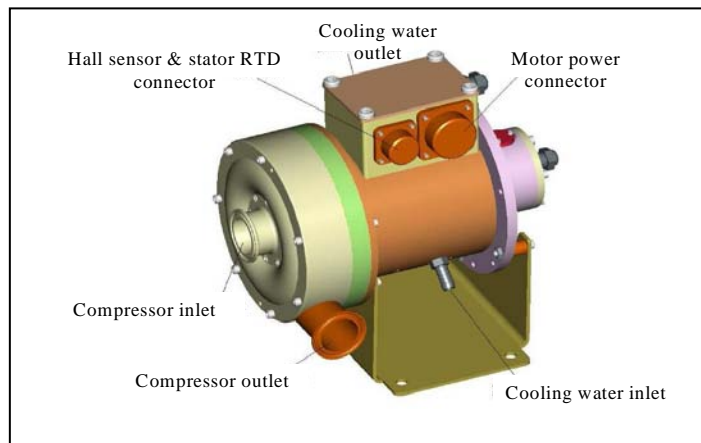


Figure V.3 : Compresseur centrifuge utilisé dans la ligne d'air du système pile à combustible

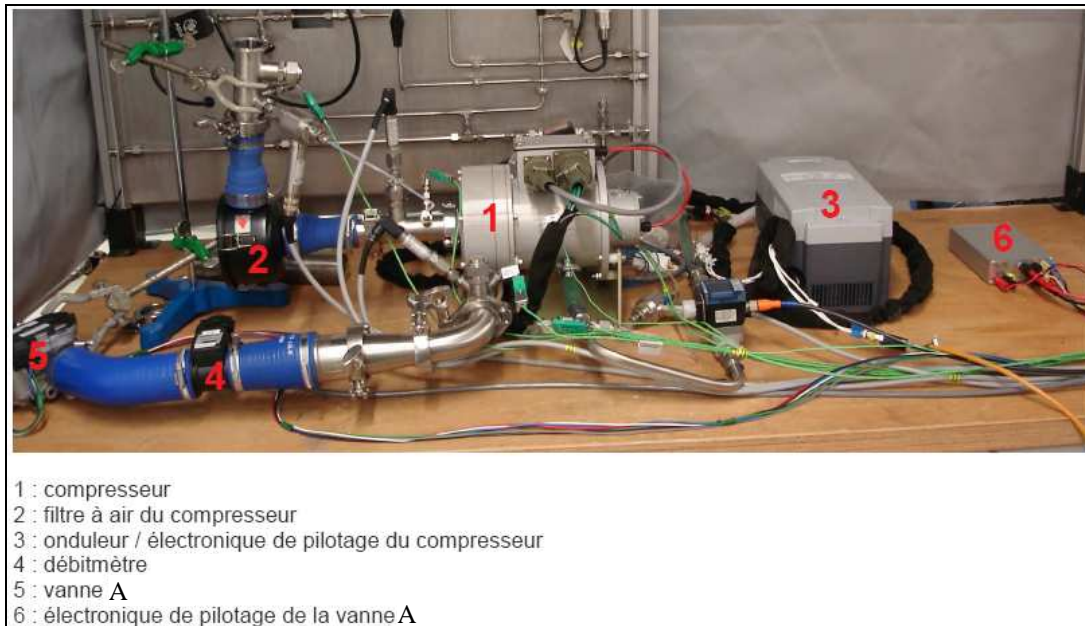


Figure V.4 : Montage expérimental utilisée pour la caractérisation du compresseur

Ces essais expérimentaux ont permis d'évaluer les conditions de sortie de l'air (température et pression) du compresseur en fonction du débit. A titre d'exemple, la figure V.5 présente le taux de compression (η_c) lorsque l'angle d'ouverture de la vanne est minimal pour les trois températures d'entrée du liquide de refroidissement testées.

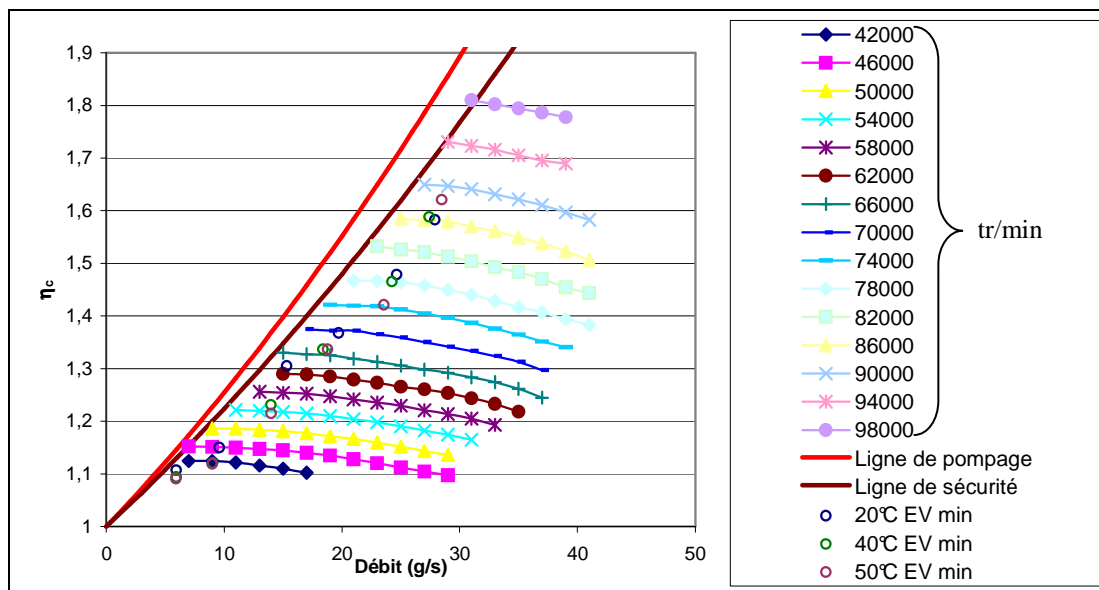


Figure V.5 : Cartographie taux de compression / débit d'air / vitesse de rotation du compresseur fournie par le constructeur et points de mesure obtenus par PSA pour trois températures du liquide de refroidissement et pour une ouverture minimale de la vanne de contre-pression.

Une fois le taux de compression connu, la température de l'air en sortie du compresseur (T_s) peut être déterminée en fonction de sa température d'entrée (T_e). Il est en effet possible d'établir une corrélation entre le rapport $T_e/(T_s - T_e)$ et le taux de compression pour une température d'entrée du liquide de refroidissement donnée. Ces corrélations sont tracées sur la figure V.6 dans le cas où l'ouverture de la vanne de contre-pression est minimale.

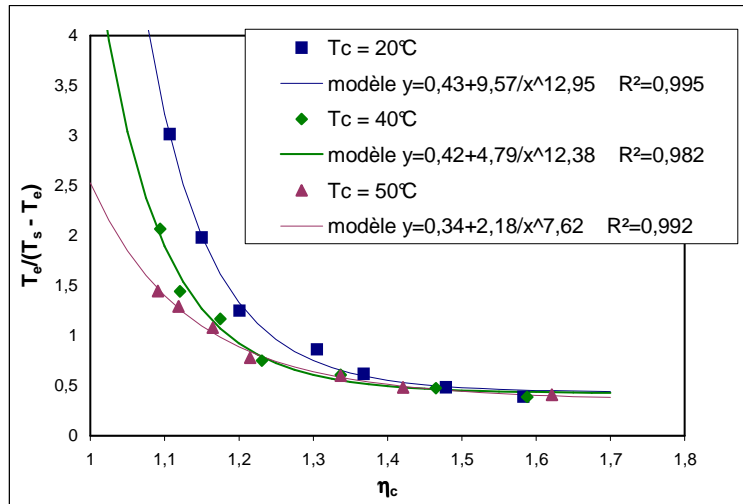


Figure V.6 : Corrélations donnant le rapport $T_e / (T_s - T_e)$ en fonction du taux de compression pour une température d'entrée du liquide de refroidissement (T_c) donnée.

1.3 Organes de contre-pression

Pour maintenir une pression moyenne en entrée pile de 1,5 bar, deux boîtiers papillon sont intégrés à la ligne d'air. Le premier, placé entre le compresseur et l'échangeur de chaleur, permet l'évacuation du surplus d'air en entrée compresseur nécessaire pour atteindre la pression de consigne. Le débit d'air à travers le compresseur peut être en effet supérieur à celui imposé par les conditions de fonctionnement de la pile (en terme de stœchiométrie). Le second boîtier papillon, placé en fin de circuit, assure le maintien en pression de la ligne d'air.

Un boîtier papillon est constitué d'un élément rotatif permettant l'obstruction plus ou moins complète d'une canalisation. Il crée des pertes de charge qui sont fonctions de son angle d'ouverture (angle entre la section de la canalisation et l'élément rotatif du boîtier) et du débit du gaz. Autrement dit, pour un débit donné, il est possible dans une certaine mesure de maintenir constante la pression en amont du boîtier en ajustant son angle d'ouverture. La relation angle d'ouverture / débit / perte de charge pour une température et une densité de gaz données est généralement donnée par des abaques. La figure V.8 présente celle des boîtiers papillon utilisés dans la ligne d'air du système pile à combustible PSA, lorsque le fluide traversant le boîtier est de l'air sec à 20°C .

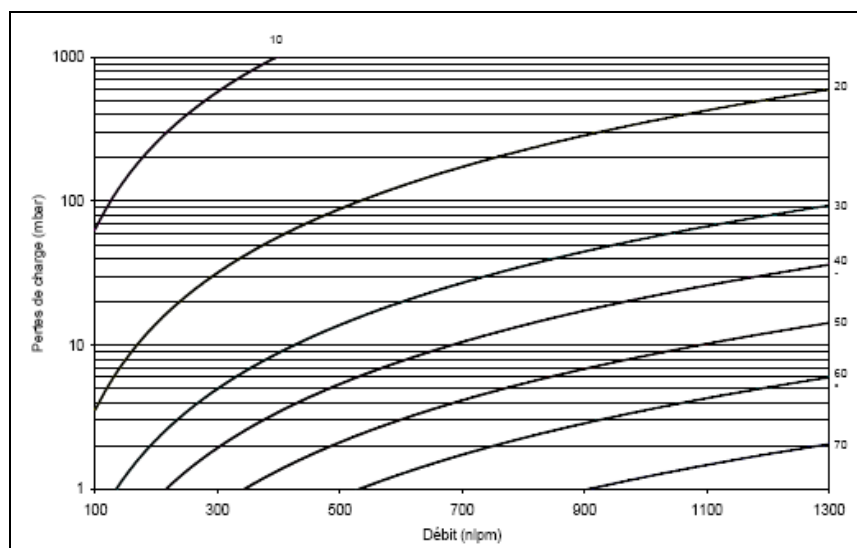


Figure V.7 : Abaque d'ouverture / débit / perte de charge des boîtiers papillon traversés par de l'air sec à 20°C

1.4 Echangeur de chaleur

L'échangeur de chaleur inséré entre le compresseur et l'humidificateur a été spécialement conçu pour l'application pile à combustible PSA à la suite de l'étude sur les conditions d'entrée optimales des fluides dans l'humidificateur. Il est communément appelé RAS-RAA. Sa fonction consiste à abaisser la température de l'air sortant du compresseur afin de la ramener dans l'intervalle des températures d'entrées optimales de l'humidificateur. La figure V.8 présente sa géométrie générale et le sens des écoulements (courants croisés).

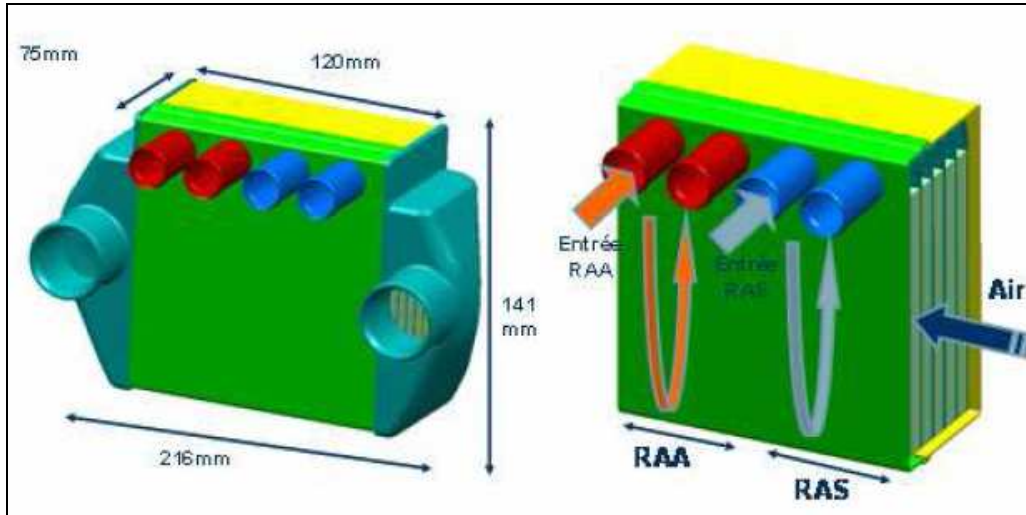


Figure V.8 : Echangeur de chaleur intégré dans la ligne d'air du système pile à combustible PSA.

Les paramètres géométriques (tel que son nombre d'unité de transfert), ainsi que les données expérimentales permettant de caractériser ses performances, sont confidentiels. Dans ce paragraphe, on ne présente donc que les outils permettant d'évaluer les conditions de sortie de l'air :

- La température de sortie de l'air est déterminée en fonction des conditions d'entrée des fluides et du nombre d'unités de transfert grâce à l'efficacité définie par Kays et London (cf. chapitre 3) pour un échangeur à courants croisés :

$$\epsilon_s = \begin{cases} \frac{\dot{m}_c c_{p,c} (T_{c,e} - T_{c,s})}{\min(\dot{m}_c c_{p,c}; \dot{m}_f c_{p,f}) (T_{c,e} - T_{f,e})} = \frac{\dot{m}_f c_{p,f} (T_{f,s} - T_{f,e})}{\min(\dot{m}_c c_{p,c}; \dot{m}_f c_{p,f}) (T_{c,e} - T_{f,e})} \\ 1 - \exp \left[\frac{\exp(-NTU^{0,78} \dot{C}_{\min} / \dot{C}_{\max}) - 1}{NTU^{-0,22} \dot{C}_{\min} / \dot{C}_{\max}} \right] \end{cases}$$

où \dot{C}_{\min} et \dot{C}_{\max} sont respectivement les débits de capacité calorifique minimal et maximal : $\dot{C}_{\min} = \min(\dot{m}_c c_{p,c}; \dot{m}_f c_{p,f})$ et $\dot{C}_{\max} = \max(\dot{m}_c c_{p,c}; \dot{m}_f c_{p,f})$

NTU est le nombre d'unités de transfert : $NTU = \frac{U_{th} S}{\dot{C}_{\min}}$ (U_{th} est la conductance et S est la surface d'échange)

- Les pertes de charge dans l'échangeur de chaleur sont évaluées expérimentalement. A titre d'exemple, pour une température de l'air de 20°C et en l'absence de transfert thermique, la corrélation donnant les pertes de charge en fonction du débit est :

$$\Delta P = 9,06 \cdot 10^{-6} Q_{air}^2 + 2,89 \cdot 10^{-4} Q_{air}$$

1.5 Humidificateur

L'organe d'humidification utilisé est l'humidificateur PermaPure (figure V.9) décrit dans le chapitre précédent. Ses caractéristiques géométriques sont rappelées dans le tableau V.1.



Figure V.9 : Humidificateur PermaPure

Humidificateur PermaPure	
Nature de fibre	Nafion
Nombre de fibre	1660
Epaisseur de la membrane	0,12 mm
Diamètre intérieur des fibres	1 mm
Diamètre extérieur des fibres	1,12 mm
Longueur des fibres	254 mm

Tableau V.1 : Caractéristiques géométriques de l'humidificateur PermaPure

2. Protocole expérimental

2.1 Montage et mode opératoire

La figure V.10 présente l'emplacement sur la ligne d'air des capteurs permettant de mesurer la température (capteurs **T**), la température de rosée (capteurs **Tr**) et les pertes de charge (capteurs **dP**) aux entrées et sorties de l'humidificateur.

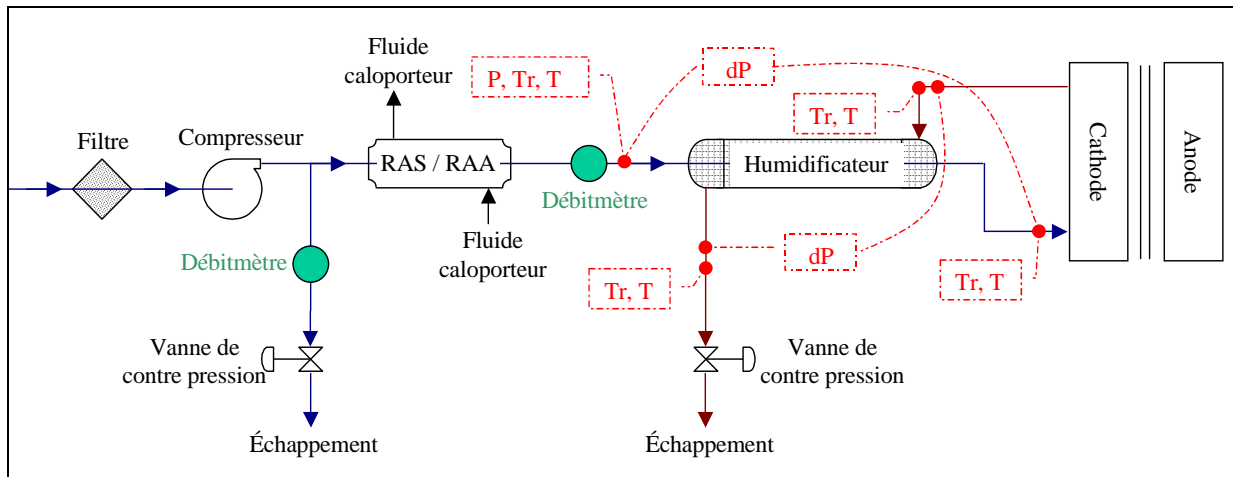


Figure V.10 : Ligne d'air du système pile à combustible : emplacement des capteurs

Seules la température et la pression d'entrée du liquide de refroidissement de la pile sont pilotées par le banc d'essais. La charge électronique permettant de fixer l'intensité délivrée par la pile, est contrôlée manuellement. Tous les autres organes sont pilotés par une *micro auto box* qui assure, à partir d'une consigne de débit d'air et de pressions dans les lignes d'air et d'hydrogène, l'ouverture de la vanne d'admission de l'hydrogène, l'ouverture du boîtier papillon de la ligne d'air et la vitesse de rotation du compresseur. L'humidification de l'hydrogène est assurée par la boucle de recirculation décrite dans le chapitre précédent.

Mode opératoire :

La phase de démarrage du système comprend une étape de vidange de l'humidificateur : on évacue l'eau liquide accumulée dans l'humidificateur au cours des essais précédents à l'aide des vannes de purges situées en partie basse. De la même manière, la ligne d'hydrogène est purgée en

utilisant l'électrovanne de purge du séparateur de phase et en ouvrant l'électrovanne servant à réaliser la micro fuite. Ces deux opérations permettent ainsi de protéger la pile d'un noyage au redémarrage que ce soit du côté cathodique ou du côté anodique.

L'ensemble des mesures est effectué avec une stœchiométrie de l'air de 2 et une stœchiométrie de l'hydrogène proche de 1. Un point de fonctionnement est défini par deux paramètres : température de fonctionnement et courant délivré par la pile. Pour préserver la pile, on reste dans des zones de fonctionnement connues :

- $T_{\text{pile}} \in \{60^{\circ}\text{C} ; 70^{\circ}\text{C}\}$;
- $i \in [20\text{A} - 140\text{A}]$, soit $Q \in [160\text{nL}/\text{min} - 1115\text{nL}/\text{min}]$.

Pour un point de fonctionnement donné, l'acquisition des mesures est réalisée en continu sur une période variant entre 10 et 25 minutes avec une fréquence de 1 seconde. Les points de fonctionnement ayant fait l'objet de mesures sont récapitulés dans le tableau V.2. On note la diminution de la pression avec le débit d'air (i.e. le courant délivré par la pile). Cette variation de la pression suivant le point de fonctionnement est liée aux caractéristiques du compresseur.

T_{pile}	Intensité délivrée par la pile	Pression en entrée cathode	Durée de la mesure
60	140 A (1070 nL/min)	1,44 bar	7 min
	130 A (1023 nL/min)	1,42 bar	7 min
	110 A (884 nL/min)	1,43 bar	10 min
	100 A (791 nL/min)	1,41 bar	8 min
	80 A (628 nL/min)	1,35 bar	9 min
	60 A (465 nL/min)	1,27 bar	8 min
	20 A (200 nL/min)	1,17 bar	9 min
70	140 A (1070 nL/min)	1,43 bar	30 min
	130 A (1023 nL/min)	1,43 bar	21 min
	110 A (884 nL/min)	1,42 bar	22 min
	100 A (791 nL/min)	1,40 bar	23 min
	80 A (628 nL/min)	1,35 bar	22 min
	60 A (465 nL/min)	1,28 bar	22 min
	20 A (200 nL/min)	1,16 bar	20 min

Tableau V.2 : Points de fonctionnement ayant fait l'objet de mesures

2.2 Traitement des données

Un des composants de la ligne engendre une fréquence parasite qui perturbe les signaux enregistrés par les capteurs. Afin de s'affranchir de ce bruit, les données mesurées doivent être filtrées. La fréquence parasite est repérée en traçant le spectre de la transformée de Fourier correspondant au signal : elle se situe aux environs de 0,04 Hz. La figure V.11 présente sur le même graphe un signal non traité et le même signal après suppression de la fréquence parasite. Les mesures présentées dans la suite de ce chapitre correspondent aux signaux filtrés.

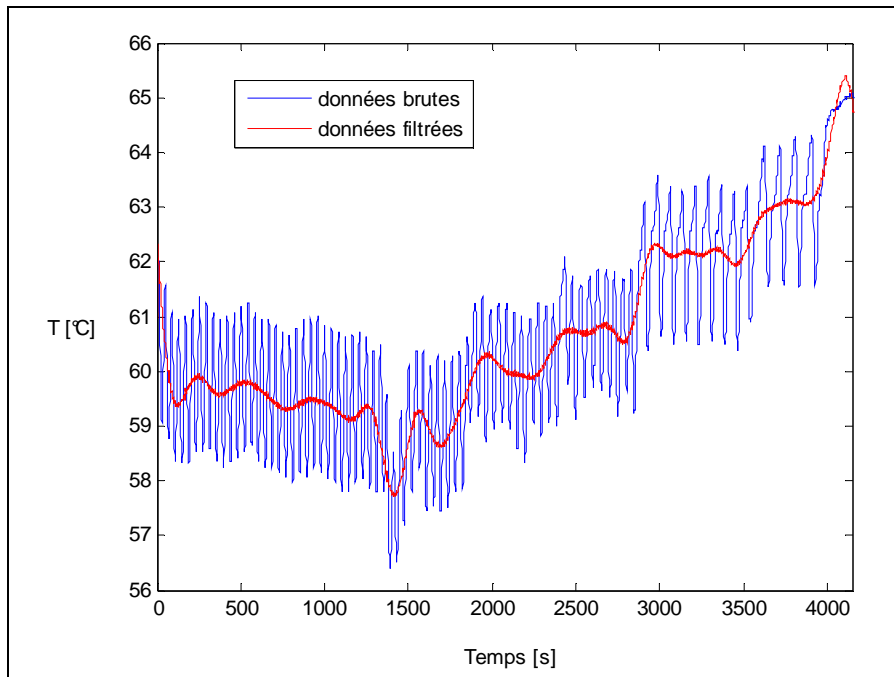


Figure V.11 : Température mesurées pendant 1 heure en sortie sèche de l'humidificateur (entrée pile) : comparaison du signal brut et du signal traité.

3. Résultats

Dans ce chapitre, une approche système est adoptée pour caractériser les performances de l'humidificateur. Elle consiste à prendre en compte l'influence des conditions de fonctionnement de tous les composants de la ligne d'air (pile incluse) sur la quantité d'eau contenue dans l'air neuf en entrée cathode. Cette approche repose sur l'étude de l'évolution de l'humidité relative de l'air en sortie sèche de l'humidificateur rapportée à la température de fonctionnement de la pile HR_{pile}^2 . En considérant que l'air entrant dans la pile atteint rapidement la température de fonctionnement T_{pile} (du fait de la petite taille des canaux de distribution des gaz), HR_{pile} est donc l'humidité relative de l'air en entrée pile. Cette étude est complétée par l'analyse de l'évolution des températures des fluides aux bornes de l'humidificateur et des pertes de charges dans les canaux de l'humidificateur.

3.1 Températures aux entrées et sorties de l'humidificateur

La figure V.12 présente les températures aux entrées et sorties des canaux sec et humides de l'humidificateur lorsque la température de fonctionnement de la pile est 60°C (figure V.12 a) et 70°C (figure V.12.b).

La stabilité thermique est rapidement atteinte quelle que soit l'extrémité de l'humidificateur : elles deviennent en générale à peu près constantes (variations inférieures ou égales à 1°C) au bout de 3 minutes sans passer par un *overshoot* ou un *undershoot*, à l'exception du passage de 60A à 20A pour $T_{pile} = 70^\circ\text{C}$ (figure V.12.b) pour lequel elles se stabilisent seulement au bout de 8 minutes, après un *undershoot*.

² L'humidité relative de l'air en sortie de l'humidificateur rapportée à la température de fonctionnement de la pile, HR_{pile} , est calculé à partir de la température de rosée Tr_2 et de la température de fonctionnement de la pile, T_{pile} :

$$HR_{pile} = \frac{P_{v,2}}{P_{sat}(T_{pile})}$$

avec $P_{v,2} = P \cdot \exp(13,669 - 5096,23/Tr_2)$

et $P_{sat}(T_{pile}) = P \cdot \exp(13,669 - 5096,23/T_{pile})$

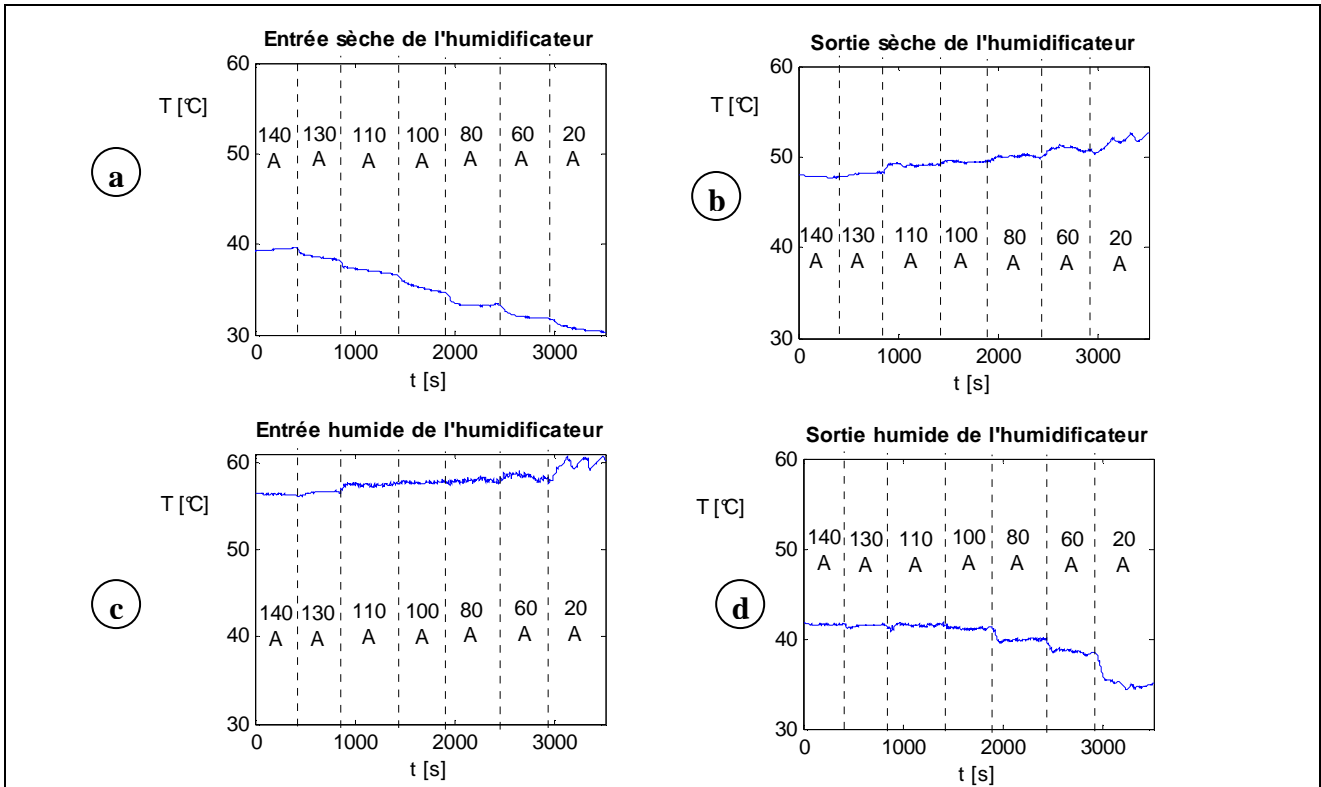


Figure V.12.a : $T_{pile} = 60^{\circ}\text{C}$

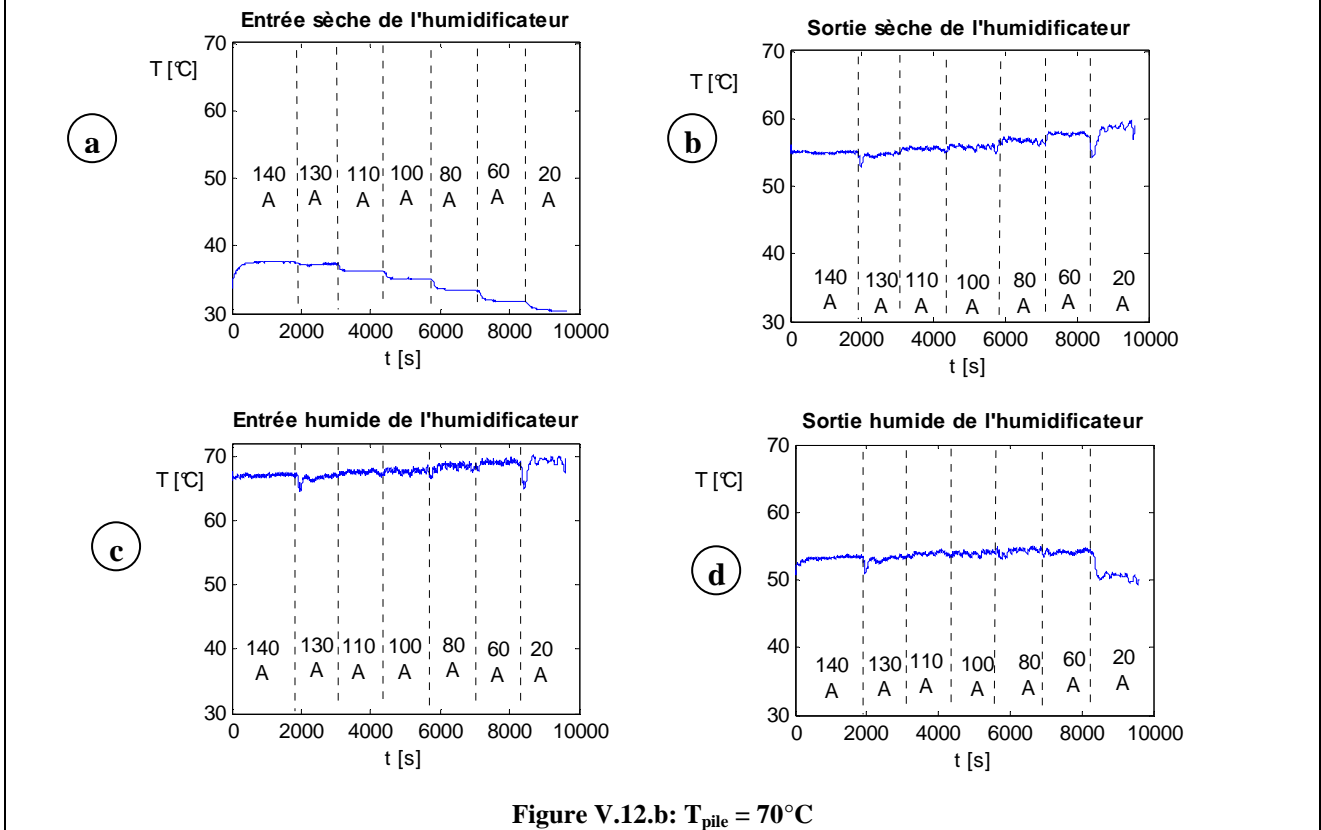


Figure V.12.b: $T_{pile} = 70^{\circ}\text{C}$

Figure V.12 : Températures aux entrées et sorties de l'humidificateur

On remarque que la température de l'air en entrée du canal humide (i.e. sortie cathode) est légèrement inférieure à la température de fonctionnement de la pile (graphes c). Pour les plus forts

débites (i.e. 140 A), l'écart entre la température de fonctionnement de la pile et la température en sortie cathode s'élève à 4°C. Cet écart s'explique, comme dans le chapitre précédent, par des hétérogénéités de température du liquide de refroidissement lorsque la puissance thermique à évacuer est importante, ce qui est le cas à fort courant.

La température d'entrée de l'air sec (graphe a) varie entre 40°C (pour les forts débits d'air et 30°C (pour les faibles débits d'air). Cette température dépend essentiellement du taux de compression et du temps de séjour de l'air dans l'échangeur de chaleur. A fort courant, le taux de compression est le plus important et le temps de séjour de l'air dans l'échangeur de chaleur est le plus faible. Les températures d'entrée de l'air sec restent néanmoins nettement inférieures à la température d'entrée de l'air humide : la différence entre les températures d'entrée de l'air dans l'humidificateur varie entre 20°C et 30°C lorsque $T_{pile} = 60°C$ et entre 30°C et 40°C lorsque $T_{pile} = 70°C$. Cette différence permet de garantir de bons transferts de matière dans l'humidificateur (cf. chapitres précédents). Elle induit cependant une température de l'air en entrée cathode inférieure de 15°C à 10°C à la température de fonctionnement de la pile.

3.2 Humidité relative en entrée cathode

La figure V.13 présente l'humidité relative en entrée cathode lorsque la température de fonctionnement de la pile est 60°C (figure V.13.a) et 70°C (figure V.13.b).

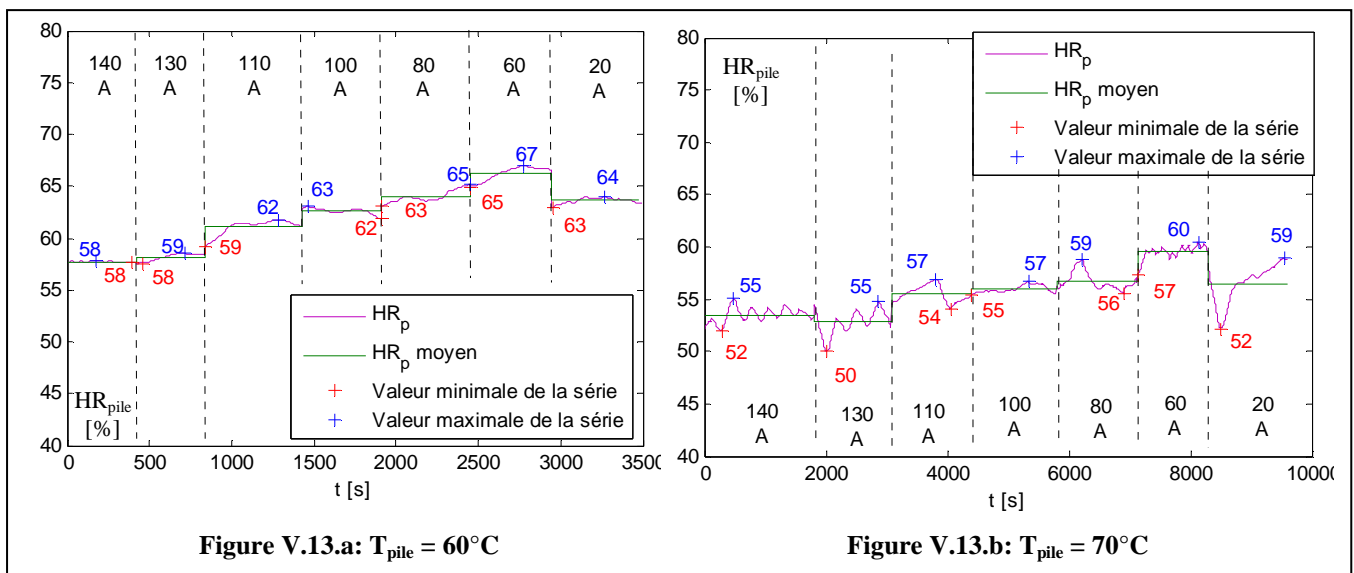


Figure V.13 : Humidité relative en entrée cathode

La stabilité en terme de HR_{pile} est plus difficile à atteindre que la stabilité thermique. Ceci est particulièrement visible sur le graphe correspondant à $T_{pile} = 70°C$. A cette température de fonctionnement de la pile, une diminution de courant peut provoquer aussi bien un *undershoot* (diminution brusque de 5% lors du passage de 140A à 130A et de 8% lors du passage de 60A à 20A) qu'un *overshoot* (augmentation de 5% lors du passage de 130A à 110A et de 3% lors du passage de 100A à 80A).

De manière générale, lorsque le courant varie dans l'intervalle [60A – 140A], l'humidité relative moyenne augmente lorsque le débit d'air diminue. Ceci s'explique en considérant les temps de séjour des fluides dans l'humidificateur qui augmentent lorsque le courant diminue. De plus, on a vu dans le paragraphe précédent que :

1. la température de l'air sec en entrée de l'humidificateur baisse avec le taux de compression qui diminue avec le débit d'air,

2. tandis que la température de l'air humide à l'entrée de l'humidificateur se rapproche de la température de fonctionnement de la pile lorsque le débit d'air diminue.

Cette évolution des températures avec le débit d'air va dans le sens d'une augmentation du transfert de matière dans l'humidificateur : elle engendre non seulement une amplification des phénomènes de condensation sur les membranes de l'humidificateur côté canal humide, mais aussi une augmentation de la température de l'air en entrée de pile ce qui induit une augmentation de la pression de vapeur saturante dans le canal sec.

Par contre, on observe une brusque diminution de l'humidité relative lors du passage de 60 A à 20 A. Trois phénomènes peuvent expliquer cette chute de HR_{pile} pour le plus faible débit :

- Pour le débit correspondant à un courant de 20 A, les pertes de charge sont alors très faibles, ce qui rend difficile l'évacuation de l'eau liquide dans la pile (en particulier l'eau liquide produite avant la diminution de courant et qui est encore dans les canaux de distribution de la pile). Le risque que les canaux de distribution dans le compartiment cathodique soient obstrués par des gouttes d'eau est donc important. Lorsque cela se produit (autrement dit lorsque l'on se trouve dans une situation de noyage de la pile), peu d'eau liquide atteint l'entrée humide de l'humidificateur. On assiste alors à une chute des transferts de matière dans l'humidificateur qui se traduit par une brusque diminution de l'humidité relative en entrée cathode qui peut être suivie par une augmentation rapide de HR_{pile} lorsque l'eau liquide obstruant les canaux de distribution de la cathode est évacuée (cf. figure V.13.b).
- A faible débit, la nature de l'écoulement dans le canal humide de l'humidificateur peut également changer : l'eau liquide n'est plus entraînée sur les fibres mais s'accumule préférentiellement dans le point bas de l'humidificateur. Il s'en suit une diminution des transferts de matière dans l'humidificateur.
- Il est également intéressant d'analyser l'impact de l'humidification de l'hydrogène sur la teneur en eau de l'air en sortie pile. En effet, l'humidification de l'hydrogène est assurée par une boucle de re-circulation dont le principe de fonctionnement est basé sur l'effet venturi. Or, des investigations expérimentales précédemment menées par PSA ont montré une faible performance de la boucle à faible débit. Il est donc possible que pour un courant de 20 A l'humidité relative de l'hydrogène en entrée de pile soit faible, ce qui amplifie la diffusion de l'eau dans l'électrolyte. La quantité d'eau liquide contenue dans l'écoulement en sortie cathode est donc plus faible.

On note toutefois que, quelle que soit la température de fonctionnement de la pile, l'humidité relative en entrée cathode reste dans l'intervalle fixé par objectif d'humidification, à savoir [50% - 70%].

3.3 Pertes de charges dans l'humidificateur :

La figure V.14 présente les pertes de charge dans les canaux sec et humide de l'humidificateur pour une température de fonctionnement de la pile de 60°C (figure V.14.a) et de 70°C (figure V.14.b). Notons que les pertes de charge négatives dans le canal sec pour le plus faible débit sont dues à un problème de calibrage du capteur : il convient de corriger toutes les données en ajoutant la valeur enregistrée par le capteur lorsque le débit est nul, à savoir 8 mbar. Les tendances observées sont conformes à la théorie :

- les pertes de charges augmentent logiquement avec le débit d'air ;
- les pertes de charges augmentent avec la température de fonctionnement de la pile.

De plus, on constate comme dans le chapitre IV que les pertes de charge sont plus importantes dans le canal humide que dans le canal sec. Ceci s'explique sans doute par des pertes de charge singulières plus importantes dans le canal humide : l'écoulement dans ce canal traverse un faisceau de fibres. L'état de l'eau dans les écoulements doit également influencer les pertes de charge : les écoulements dans le canal humide sont diphasiques (de l'eau liquide est souvent présente en sortie cathode).

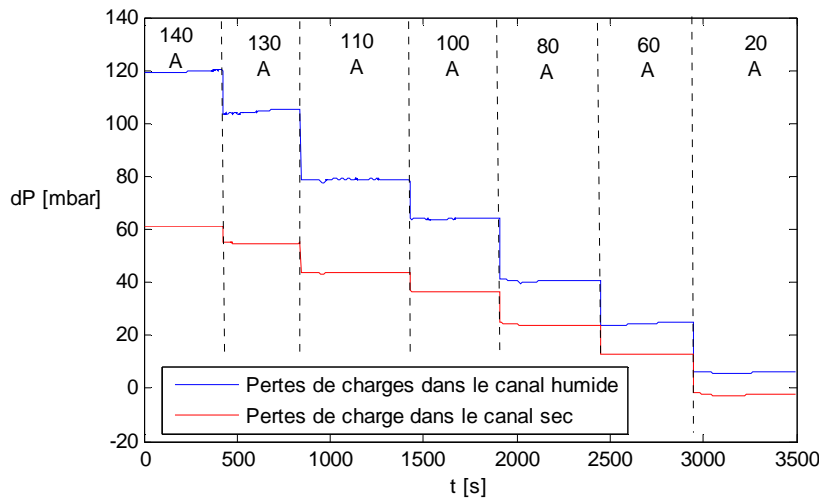


Figure V.14.a : $T_{pile} = 60^{\circ}C$

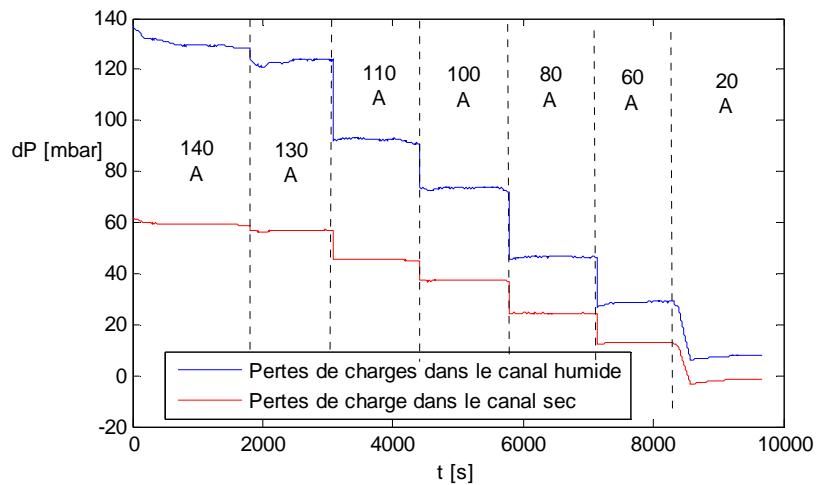


Figure V.14.b : $T_{pile} = 70^{\circ}C$

Figure V.14 : Perte de charge dans les canaux sec et humide de l'humidificateur

4. Conclusions

Ce chapitre présente une synthèse des résultats expérimentaux obtenus en intégrant l'humidificateur PermaPure dans la ligne d'air complète d'un système pile à combustible. Ces campagnes de mesure ont permis de valider l'architecture de la ligne d'air. Le montage étudié permet en effet de conditionner l'air en tête de pile de manière à éviter tout problème de noyage de la pile ou d'assèchement de l'électrolyte : l'humidité relative de l'air en entrée cathode reste dans l'intervalle [50% - 70%], quel que soit le débit d'air ou la température de fonctionnement. On note cependant de légères chutes de performances de l'humidificateur à faible courant (20 A) qui sont probablement une conséquence des faibles pertes de charge dans la pile à ces faibles débits et non un phénomène intrinsèque à l'humidificateur.

L'ensemble des investigations expérimentales et numériques effectuées dans cette thèse a permis de caractériser les performances d'un humidificateur membranaire. D'autres campagnes de mesures réalisées sur les autres composants de la ligne d'air (brièvement résumées dans ce chapitre) ont permis également de caractériser les performances de ces derniers. En guise de perspectives à ce travail, il est possible d'envisager un modèle global de la ligne d'air dans lequel chaque organe sera caractérisé par un ou plusieurs paramètres permettant d'évaluer ses performances.

Conclusions et Perspectives

Ce mémoire présente une synthèse des travaux effectués au cours d'une thèse s'inscrivant dans le programme de développement de voitures à Pile à Combustible du groupe PSA Peugeot-Citroën, co-financé par Héliion. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (dite PEM) est une candidate prometteuse pour remplacer à long terme les batteries des voitures électriques. Depuis une décennie les recherches fondamentales et industrielles sur cette technologie de pile se sont accélérées de telle sorte qu'elle est au stade de la commercialisation. Il reste néanmoins de nombreux points scientifiques, technologiques et économiques à éclaircir et à optimiser. Parmi eux, la problématique de la gestion de l'eau dans le cœur de pile tient une place importante. La concentration en eau dans la pile doit en effet être suffisamment importante pour éviter l'assèchement de la membrane électrolytique dont la conductivité protonique est fortement liée à son contenu en eau. Cependant, une quantité d'eau trop importante peut engendrer une mauvaise diffusion des réactifs vers les sites catalytiques ou des difficultés d'évacuation des gaz en sortie de pile. De ce fait, la teneur en eau des gaz en tête de pile doit être parfaitement maîtrisée. La ligne d'air d'un système pile est donc constituée de différents organes permettant le conditionnement des gaz réactifs, parmi lesquels on trouve un système d'humidification dont la caractérisation des performances est l'objet de la thèse.

L'humidificateur sélectionné pour la ligne d'air du système pile est un humidificateur membranaire à contre-courant. Cette technologie présente de nombreux avantages pour l'application automobile. Elle permet de recycler directement l'eau produite dans la pile : nul besoin d'un séparateur de phase ou d'une réserve d'eau entre la pile et l'humidificateur, ce qui permet de gagner en compacité. De plus, c'est un système d'humidification passif : aucun apport d'énergie n'est nécessaire à l'humidification de l'air en amont de la pile. De même, l'absence de pièce mobile devrait garantir une durée de vie de l'organe correcte. Reste à savoir si cette technologie d'humidification est compatible avec les conditions opératoires d'un système pile à combustible de type PEM pour assurer une humidité de l'air en entrée de la pile variant entre 40% et 70% (objectifs d'humidification fixés par de précédentes études de PSA) sans engendrer des pertes de charge trop importantes dans la ligne d'air du système. Cette étude a été réalisée en quatre étapes faisant appel aussi bien à des travaux expérimentaux qu'à la réalisation de modèles numériques :

- un modèle numérique des transferts couplés de chaleur et de matière dans un système membranaire est tout d'abord développé ;
- à partir de ce modèle numérique et d'une analyse thermodynamique d'un système d'humidification, il est possible de définir deux paramètres caractérisant respectivement les échanges de matière et de chaleur en fonction des conditions d'entrée des fluides ou en fonction des caractéristiques géométriques de l'échangeur ;
- la troisième étape consiste à évaluer expérimentalement les interactions entre une pile à combustible et un humidificateur membranaire afin de vérifier que les conditions opératoires du système sont compatibles avec la technologie d'humidification choisie ;
- la dernière phase de validation réside dans l'intégration de l'humidificateur dans la ligne d'air complète du système incluant compresseur et échangeur de chaleur : l'étude du système complet évalue la réponse de chaque organe de la ligne d'air à une variation du courant délivré par la pile.

L'étude des transferts couplés de matière et de chaleur à l'échelle des canaux de l'humidificateur a montré le rôle important de l'état de l'eau (liquide ou vapeur) à la surface de la

membrane dans le processus de transfert de matière. La présence d'un film d'eau liquide sur la membrane côté humide maximise le flux d'eau la traversant. Ce résultat permet de définir des conditions optimales d'entrée des fluides dans l'humidificateur : la condensation à la surface de la membrane côté humide est favorisée lorsque le fluide chaud de l'échangeur est le fluide humide en entrée. L'existence de conditions optimales d'entrée des fluides a été confirmée expérimentalement. Ces investigations expérimentales ont notamment permis d'évaluer le coefficient de diffusion de l'eau dans une membrane Nafion, paramètre clé du modèle.

Une analyse thermodynamique des transferts à l'échelle de l'humidificateur permet ensuite d'évaluer les échanges idéaux, c'est-à-dire les échanges maximaux autorisés par les premiers et second principes de la thermodynamique. La nouvelle méthode développée dans cette thèse pour la détermination de ces échanges idéaux présente de nombreux avantages. Elle permet notamment de les calculer sans connaissance a priori du fluide limitant ou des intervalles de validité des températures de sortie. Par ailleurs, des résultats expérimentaux et numériques, tel que l'effet frigorifique (température de sortie du fluide chaud inférieure à la température d'entrée du fluide froid lorsque de l'eau liquide est présente en entrée de l'humidificateur), ont pu être expliqués grâce à cette méthode. A partir des conditions de sortie idéales des fluides et des résultats des modèles détaillés, des expressions des efficacités thermique et matière sont proposées en fonction des conditions d'entrée des fluides uniquement et en fonction des paramètres géométriques (nombres d'unités de transfert) de l'humidificateur. Ces expressions, validées expérimentalement, permettent de dimensionner l'humidificateur en fonction des conditions opératoires du système. Il est possible de faire correspondre à chaque organe de la ligne d'air un paramètre caractérisant ses performances. Un modèle global de la ligne d'air peut donc être envisagé.

Une fois les outils de dimensionnement définis, il convient de s'assurer expérimentalement que l'humidificateur membranaire est compatible avec les conditions de fonctionnement d'un système pile à combustible. Nous avons procédé en deux étapes. Tout d'abord, l'humidificateur est connecté à une pile à combustible. En faisant varier les points de fonctionnement de la pile, il a été possible d'évaluer les interactions entre la pile et l'humidificateur. Les conditions optimales d'entrées des fluides ont pu ainsi être confirmées. De plus, les pertes de charge supplémentaires engendrées par l'intégration de l'humidificateur dans la ligne d'air sont acceptables.

L'humidificateur est ensuite intégré dans la ligne d'air complète. Cette campagne de mesures a permis d'étudier le comportement de l'ensemble des organes de la ligne face à un changement de point de fonctionnement de la pile (défini par la quantité de courant délivrée). Grâce à l'échangeur intégré entre le compresseur et l'humidificateur, les conditions d'entrée des fluides dans l'humidificateur permettent d'atteindre une humidité relative en tête de pile variant entre 40% et 70%. Du point de vue thermique, l'humidificateur est parfaitement stable lors d'un changement de la quantité de courant délivrée par la pile. Du point de vue humidité relative, le passage d'un point de fonctionnement de la pile à un autre n'engendre pas d'*overshoot* ou d'*undershoot* significatifs à faible température (60°C). Par contre à température élevée (70°C), la stabilité de l'humidité relative en entrée cathode est particulièrement difficile à atteindre : ses variations sont encore de l'ordre de 5% dix minutes après le changement de courant. On observe également une chute des performances de l'humidificateur à faible courant (20A), ce qui est probablement dû à l'engorgement de la pile. La résolution de ce problème s'inscrit dans les perspectives de la thèse. Il est toutefois possible d'envisager un système hybride dans lequel des batteries assureraient les points de fonctionnement à faible courant.

L'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse a abouti à la définition et la validation d'une architecture de la ligne d'air pour un système pile à combustible pour traction automobile permettant un bon conditionnement de l'air avant son entrée dans la pile. Tous les éléments

techniques sont maintenant en bonne voie d'être réunis pour envisager le lancement de flottes et la commercialisation de véhicules à pile à combustible !

Annexe A

Les bases de la thermodynamique

Sommaire

1. Energie interne	147
2. Travail et Chaleur.....	147
3. Entropie.....	148
4. Potentiels thermodynamiques	150

La thermodynamique est discipline de la physique statique liée à l'étude de l'énergie et de ses transformations. Autrement dit, elle étudie la transformation des systèmes (ensembles de corps séparés par une frontière matérielle ou non) ouverts ou fermés (selon qu'ils échangent ou non de la matière avec l'extérieur) isolés ou non (selon qu'ils échangent ou non de l'énergie avec l'extérieur) représentés par des variables d'état (intensives ou extensives).

Les notions théoriques de base de la thermodynamique sont la chaleur, la température thermodynamique, l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie, la réversibilité. A vrai dire, personne ne comprend réellement le sens de ces grandeurs. Par exemple, le prix Nobel Richard Feynman écrit dans son *Lecture on Physics* : « Il est important de réaliser qu'aujourd'hui, dans la physique moderne, nous n'avons aucune connaissance de ce qu'est l'énergie ». Les hypothèses fondamentales de la thermodynamique sont adoptées uniquement parce qu'elles sont vérifiées par toutes nos observations (par exemple l'énergie ne peut être créée ni détruite, premier principe de la thermodynamique) bien que personne ne puisse démontrer pourquoi cela devrait être comme ça.

Cependant, si nous acceptons les quelques hypothèses (ou lois) fondamentales de la thermodynamique, il est possible de développer une solide description mathématique qui permet de relier des grandeurs importantes (comme l'énergie, la température, la pression et le volume) et de déterminer les transformations et l'équilibre de systèmes énergétiques.

1. Energie interne

L'énergie interne (U) est l'énergie totale intrinsèque d'une substance. Autrement dit, **l'énergie interne d'un système thermodynamique est la somme de ses énergies microscopiques**. Un système thermodynamique est en effet un objet constitué de molécules ou d'atomes qui possède une énergie totale pouvant être décomposée en deux parties :

- une **énergie cinétique** correspondant au *mouvement de l'objet dans son ensemble* ainsi qu'aux *mouvements des particules* qui le constituent,
- une **énergie potentielle** due aux *interactions de l'objet avec le milieu extérieur* par l'intermédiaire de champs, gravitationnel, électriques ou magnétiques mais aussi due *aux interactions entre les molécules, ions, atomes, électrons, noyaux, nucléons...* qui constituent ce système.

Il existe donc deux niveaux de réalité pour l'énergie totale du système :

- un **niveau macroscopique** correspondant à l'énergie cinétique macroscopique du système en mouvement dans un référentiel donné et aux énergies potentielles macroscopiques du système placé dans des champs de gravitation, électriques ou magnétiques,
- un **niveau microscopique** correspondant aux énergies cinétiques microscopiques que l'on peut assimiler à l'agitation thermique des particules et à toutes les énergies potentielles d'interactions microscopiques que l'on peut assimiler, entre autres, aux énergies de liaison chimique et aux énergies d'interactions entre les nucléons (énergies nucléaires).

2. Travail et Chaleur

Contrairement à l'énergie interne, le travail (W) et la chaleur (Q) ne sont pas des propriétés intrinsèques d'un corps ou d'une substance. Ils représentent l'énergie en transite, c'est-à-dire l'énergie qui est transférée entre les substances ou les corps. Ce ne sont donc pas des fonctions d'état, mais des **modes transferts d'énergie** : ordonné macroscopique ou microscopique entre le milieu extérieur et le système pour le travail, ou microscopique et désordonné pour la chaleur.

Dans le cas du travail, le transfert d'énergie se fait par l'application d'une force sur une distance. Autrement dit, le travail d'une force est l'énergie fournie par cette force lorsque son point

d'application se déplace (l'objet subissant la force se déplace ou se déforme). Il existe plusieurs **transferts ordonnés d'énergie** : travail des forces de pression, travail électrique fourni par une réaction électrochimique de pile ou par rayonnement ...

La chaleur correspond à un transfert de l'agitation thermique entre particules, au gré des chocs aléatoires qui se produisent à l'échelle microscopique. Un système dont les particules sont statistiquement plus agitées présentera une température d'équilibre, définie à l'échelle macroscopique, plus élevée. **La température est donc une grandeur macroscopique qui est le reflet statistique des énergies cinétiques des particules à l'échelle microscopique**. Au cours de chocs aléatoires, les particules les plus agitées transmettent leurs énergies cinétiques aux particules les moins agitées. Le bilan de ces transferts d'énergies cinétiques microscopiques correspond à la chaleur échangée entre des systèmes constitués de particules dont l'agitation thermique moyenne est différente. Il existe plusieurs processus de transfert thermique dont les plus courants sont la conduction, la convection et le rayonnement.

Le travail est souvent considéré comme le mode de transfert d'énergie noble : c'est un donneur universel dans la mesure où l'énergie, sous forme de travail, peut être convertie en toute autre forme d'énergie avec 100% d'efficacité théorique. Inversement, la chaleur est la plus *ignoble* forme d'énergie : c'est un accepteur universel dans la mesure où n'importe quelle forme d'énergie peut être 100% dissipée sous forme de chaleur alors que la chaleur ne peut jamais être à 100% convertie en travail.

Le premier principe de la thermodynamique, connu également en tant que loi de conservation de l'énergie, permet de relier l'énergie interne avec les deux modes de transport d'énergie :

$$dU = dQ - dW \quad (\text{A.1})$$

Cette expression traduit le fait qu'une variation de l'énergie interne d'un système fermé doit être égale à la chaleur transférée au système moins le travail donné par le système.

3. Entropie

L'entropie correspond au nombre de micro-états possibles accessible à un système, c'est-à-dire le nombre de manières possibles de configurer un système. La manière la plus simple d'envisager cette grandeur est de considérer un système parfait constitué de 100 atomes strictement identiques (figure 1.a). L'apparence d'un tel système n'est pas affectée par une inversion de deux atomes. Son entropie est donc égale à zéro.

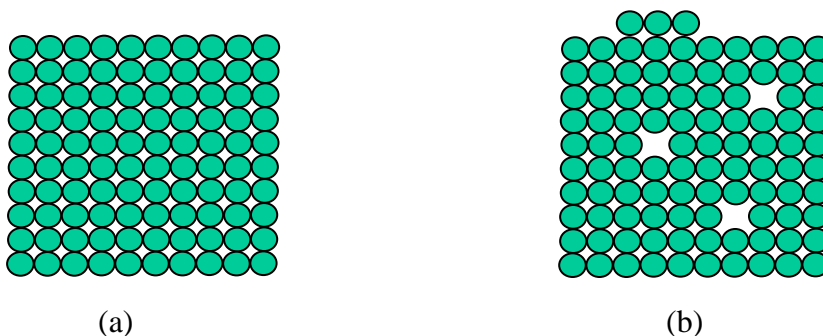


Figure A.1 : Notion d'entropie à travers la représentation d'un système constitué de 100 atomes identiques

Maintenant considérons la figure 1.b représentant le système après avoir subi la transformation suivante : trois atomes ont été déplacés de leur position d'origine et placés à la surface du système. N'importe quels atomes auraient pu être déplacés, et suivant quels atomes sont déplacés, la configuration finale du système sera différente. Dans ce cas là, il y a donc plusieurs micro-états du système possibles (la figure 1.b représente juste l'un d'eux). Le nombre micro-état

possibles peut être déterminé en évaluant le nombre de manière possible il y a de prendre N atomes d'un total de Z atomes :

$$\Omega = \frac{Z!}{(Z-N)!(N!)}$$

L'entropie du système dans ce cas simple est donné par $S = k \log(\Omega)$ où k est la constante de Boltzmann.

A l'exception d'un système extrêmement simple comme celui décrit ci-dessus, il est impossible de calculer l'entropie de manière exacte. Il est néanmoins possible d'évaluer la variation d'entropie d'un système subissant une transformation physique ou chimique. L'estimation de la variation d'entropie repose sur l'idée que le changement subit par le système et engendrant une dissipation d'énergie dépend de comment l'énergie est transférée sous forme de chaleur. On a en effet remarqué que la chaleur induit des mouvements désordonnés des particules dans le milieu et donc un changement d'entropie du système. Par contre le travail qui engendre un mouvement ordonné des atomes dans le milieu étudié ne change pas l'entropie du système. L'entropie peut ainsi être définie pour **dans le cas d'un transfert de chaleur réversible** à pression constante par l'équation suivante :

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{A.2})$$

Pour une transformation réversible d'un état i à un état f , la variation d'entropie devient donc :

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{A.3})$$

Dans le cas d'un transfert irréversible de chaleur, l'augmentation de l'entropie est largement plus importante que ce que prédit l'équation précédente. Ceci conduit au second principe de la thermodynamique, à savoir : la variation d'entropie d'un système et de son environnement est positive ou nul quelle que soit la transformation qu'ils subissent :

$$dS_{\text{univ}} \geq 0 \quad (\text{A.4})$$

A partir de l'équation A.2, il est possible de déterminer la variation d'entropie d'un système au cours de transformations réversibles simples :

1. **Expansion.** La variation d'entropie d'un système constitué d'un gaz parfait quand il subit une expansion isotherme d'un volume V_i à un volume V_f est donné par l'équation :

$$\Delta S = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (\text{A.5})$$

Démonstration : La transformation étant isotherme, la température peut être sortie de l'intégrale dans l'équation A.3 :

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

De plus, l'énergie abordée sous forme de chaleur au cours d'une expansion réversible isotherme se déduit du premier principe $\Delta U = q - w$, sachant que $\Delta U = 0$:

$$q_{\text{rev}} = w = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

2. **Variation de pression.** On démontre de la même manière que la variation d'entropie d'un système constitué d'un gaz parfait quand il subit une variation de pression isotherme est donné par l'équation :

$$\Delta S = nRT \ln \frac{P_i}{P_f} \quad (\text{A.6})$$

3. **Variation de la température.** La variation d'entropie d'un système constitué d'un gaz parfait quand il subit une élévation de température est donnée par :

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \int_i^f \frac{C_p dT}{T}$$

On supposant que la capacité calorifique C_p ne dépend pas de la température, on obtient :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (\text{A.7})$$

Notons que si on connaît l'entropie d'un système constitué d'un gaz parfait à une température (T_{st}) et une pression (P_{st}) données, il est possible de déterminer l'entropie de ce système pour n'importe quelle température et pression à partir des équations A.6 et A.7 :

$$S_i(T, p_i) = n_i \left[S_i^{\text{st}} + c_{p,i} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{st}}} \right) - R \ln \left(\frac{P_i}{P_{\text{st}}} \right) \right]$$

où R est la constante des gaz parfaits

p_i est la pression partielle de l'espèce i

n_i est le nombre de mole de l'espèce i

T_{st} est la température standard

P_{st} est la pression standard

S_i^{st} est l'entropie standard de l'espèce i (à la température T_{st} et à la pression P_{st})

4. Potentiels thermodynamiques

En combinant les grandeurs de la thermodynamique décrites ci-dessus, il est possible de définir de nouvelles grandeurs permettant de décrire un système du point de vue de la thermodynamique. Ces grandeurs sont appelées potentiels thermodynamiques. Nous sommes déjà familiarisés avec l'un d'eux, à savoir l'énergie interne qui s'écrit en combinant les deux premiers principes de la thermodynamique de la manière suivante :

$$dU = TdS - pdV$$

où TdS représente le transfert de chaleur réversible et pdV le travail mécanique.

L'énergie interne est donc fonction de l'entropie et du volume, $U = U(S, V)$, telle que :

$$dU = \left(\frac{dU}{dS} \right)_V dS + \left(\frac{dU}{dV} \right)_S dV$$

Malheureusement, l'entropie et le volume ne sont pas aisément mesurables. Pour cette raison, on peut définir un autre potentiel thermodynamique, appelé énergie libre de Gibbs, qui dépend de variables plus facilement mesurables que l'entropie et le volume, à savoir la température et la pression :

$$G = U - TS + pV$$

On démontre facilement que :

$$dG = \left(\frac{dG}{dT} \right)_P dT + \left(\frac{dG}{dP} \right)_T dP \quad \text{où} \quad \left(\frac{dG}{dT} \right)_P = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{dG}{dP} \right)_T = V.$$

De même, il est possible de définir un potentiel thermodynamique dépendant de l'entropie et de la pression et appelé enthalpie :

$$H = U + pV$$

On démontre facilement que :

$$dH = TdS + VdP .$$

Il reste à définir un dernier potentiel thermodynamique dépendant cette fois de la température et du volume : l'énergie libre d'Helmholtz.

$$F = U - TS$$

On démontre facilement que :

$$dF = -SdT - pdV .$$

La figure A.2 propose une synthèse de ces quatre potentiels thermodynamiques. Ce diagramme, initialement proposée par Schroeder¹ peut aider à concevoir une signification physique des potentiels thermodynamiques :

- **Energie interne (U)**. L'énergie nécessaire pour créer un système en l'absence de changement de température ou de volume.
- **Enthalpie (H)**. L'énergie nécessaire pour créer un système + le travail nécessaire pour qu'il ait un volume (à partir d'un volume nul).
- **Energie libre d'Helmholtz (F)**. L'énergie nécessaire pour créer un système – l'énergie pris à l'environnement du fait des transferts de chaleur spontanés (à température constante).
- **Energie libre de Gibbs (G)**. L'énergie nécessaire pour créer un système + le travail nécessaire pour qu'il ait un volume (à partir d'un volume nul) système – l'énergie pris à l'environnement du fait des transferts de chaleur spontanés (à température constante).

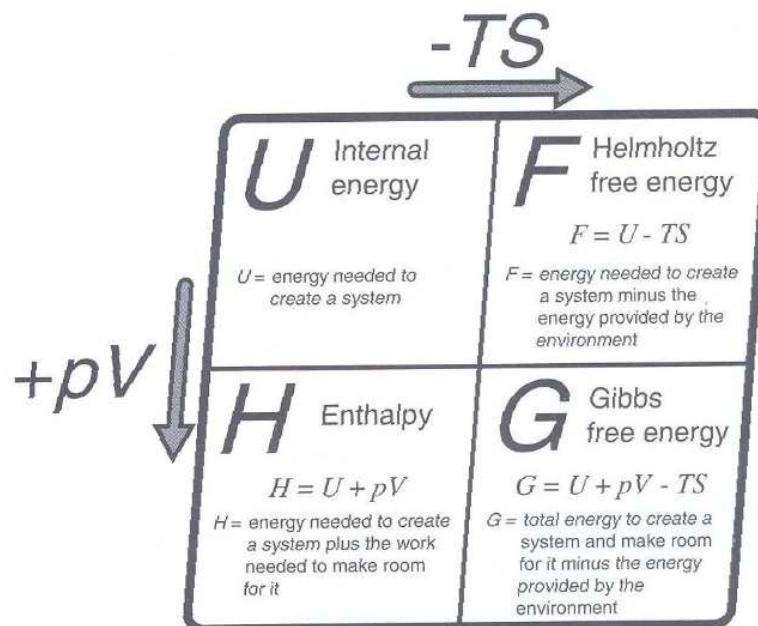


Figure A.2 : Relation entre les quatre potentiels thermodynamiques

¹ D. V. Schroeder, *An introduction to the Thermal Physics*. Addison-Wesley, Reading, MA, 2000

Annexe B

Propriétés de l'air humide

Sommaire

1. Grandeurs Fondamentales de l' Air Humide.....	155
1.1 Humidité spécifique	155
1.2 Humidité relative.....	156
1.3 Enthalpie spécifique de l' air humide.....	156
1.4 Températures caractéristiques de l' air humide.....	156
2. Quelques Propriétés Thermodynamiques de l' Air Humide	157
2.1 Pression de Vapeur Saturante.....	157
2.2 Chaleur Latente d'Evaporation de l' Eau	157
2.3 Conductivité Thermique	158
2.4 Coefficient de Diffusion de la Vapeur d' Eau dans l' Air.....	159

L'appellation « air humide » est utilisée lorsque l'air est considéré comme un vecteur de vapeur d'eau. La quantité d'eau contenue dans l'air (toujours sous forme vapeur, accompagnée parfois de sa forme condensée) lui confère des propriétés particulières. L'air humide est alors caractérisé par plusieurs grandeurs :

- la température (dite température sèche)
- la température humide ou température de thermomètre humide
- la température de rosée ou point de rosée
- l'humidité absolue ou teneur en eau
- l'humidité relative
- l'enthalpie

Ces différents paramètres ont été regroupés dans des diagrammes, appelés diagrammes enthalpiques de l'air humide, sur lesquels figurent 4 types de courbes (enthalpie, température, teneur en eau et humidité relative). Ils se différencient par le choix des coordonnées :

- diagramme de Carrier (la teneur en eau en fonction de la température)
- diagramme de Mollier (l'enthalpie en fonction de la teneur en eau en fonction de la température en coordonnées rectangulaires)
- diagramme de Mollier-Ramzin (l'enthalpie en fonction de la teneur en eau en fonction de la température en coordonnées obliques)
- diagramme de Mahn (l'enthalpie en fonction de l'humidité relative)
- diagramme de Höhn (l'enthalpie en fonction de la température)

Les diagrammes les plus couramment utilisés sont les diagrammes de Carrier et de Mollier.

1. Grandeurs Fondamentales de l'Air Humide

On adopte généralement l'hypothèse simplificatrice selon laquelle l'air sec et la vapeur d'eau se comportent comme des gaz parfaits. Ceci permet l'utilisation de la loi des gaz parfaits et de la loi de Dalton à l'aide desquelles les masses de vapeur d'eau m_v et d'air sec m_a contenues dans un volume donné d'air humide peuvent être déterminées. Les grandeurs caractéristiques de l'air humide peuvent être ensuite calculées à partir de m_v et m_a .

Loi des gaz parfaits :

$$\begin{aligned} \checkmark \text{ Air sec :} & \quad p_a \rho_a = r_a T & \text{d'où} & \quad m_a = \frac{V}{\rho_a} = \frac{p_a V}{r_a T} ; \\ \checkmark \text{ Vapeur d'eau :} & \quad p_v \rho_v = r_v T & \text{d'où} & \quad m_v = \frac{V}{\rho_v} = \frac{p_v V}{r_v T} . \end{aligned}$$

$$\text{Loi de Dalton :} \quad p = p_a + p_v \quad \text{d'où} \quad m_a = \frac{(p - p_v)V}{r_a T}$$

1.1 Humidité spécifique

L'humidité spécifique r_s est par définition le rapport entre la masse de vapeur d'eau et la masse d'air sec. Cette grandeur est également appelée rapport de mélange, humidité absolue ou teneur en eau.

$$r = \frac{m_v}{m_a} = \frac{r_a}{r_v} \frac{p_v}{p - p_v}.$$

Si l'air humide est saturé et renferme en plus une masse m_e d'eau sous forme liquide, l'humidité spécifique totale dévient :

$$r = \frac{m_v + m_e}{m_a} = \frac{r_a}{r_v} \frac{p_v^{\text{sat}}}{p - p_v^{\text{sat}}} + \frac{m_e}{m_a} = r_s + r_e.$$

1.2 Humidité relative

L'humidité relative HR représente le rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air et la pression de saturation de cette vapeur d'eau à la température de l'air T :

$$HR = \frac{p_v}{p^{\text{sat}}(T)}.$$

On en déduit le degré de saturation de l'air W : $W = HR \frac{(p - p^{\text{sat}}(T))}{(p - p_v)}$.

1.3 Enthalpie spécifique de l'air humide

L'enthalpie massique d'un mélange air sec / vapeur d'eau est donnée par la relation suivante :

$$H = m_a H_a + m_v H_v.$$

L'enthalpie spécifique de l'air humide correspond à l'enthalpie massique du mélange air sec / vapeur d'eau, rapportée à la masse d'air sec. On obtient alors la relation :

$$H_s = H_a + r H_v = (c_{pa} + r c_{pv}) T + r L_v(T).$$

Si l'air humide contient de l'eau liquide, son enthalpie spécifique devient :

$$H_s = H_a + r_s H_v + r_e H_e.$$

1.4 Températures caractéristiques de l'air humide

On distingue généralement trois températures caractéristiques de l'air humide :

- ✓ La **température sèche**, T , est la température indiquée par une sonde de température nue placée dans le courant gazeux. Il s'agit de la température d'un gaz au sens habituel
- ✓ La **température humide**, T_h , (ou température de bulbe humide) est la température qu'un volume d'air atteindrait si on y évaporait de l'eau liquide jusqu'à saturation tout en gardant la pression constante. Autrement dit, c'est la température d'équilibre, T_h , d'une masse d'eau s'évaporant dans l'air, dans le cas où la chaleur nécessaire à l'évaporation n'est prélevée que sur l'air. Cette température est donnée par une sonde enrobée d'une mèche placée dans un courant gazeux et humidifiée en permanence par de l'eau pure.
- ✓ La **température de rosée**, T_r , est la température de l'air humide à partir de laquelle la vapeur d'eau commence à se condenser.

2. Quelques Propriétés Thermodynamiques de l'Air Humide

La définition des grandeurs fondamentales de l'air humide et les relations les liant font intervenir des propriétés thermodynamiques de l'eau telles que la pression de vapeur saturante ou la notion de chaleur latente d'évaporation. Associées à d'autres grandeurs thermodynamiques comme la conductivité thermique, la capacité calorifique massique et le coefficient de diffusivité thermique de l'air humide, elles permettent de déterminer les performances des systèmes d'humidification.

2.1 Pression de Vapeur Saturante

Plusieurs expressions de la pression de vapeur saturante de l'eau existent dans la littérature :

- Formule de Dupré, valable de -50°C à 200°C (T est en $^{\circ}\text{C}$ et p_s en mmHg):

$$p_s(T) = \exp\left[46,784 - \frac{6435}{T + 276,15} - 3,868 \ln(T + 273,15)\right];$$

- Formule de Clapeyron (T est en $^{\circ}\text{C}$ et p_s en Pa):

$$p_s(T) = 1,013 \times 10^5 \exp\left[\frac{M \times L_v}{R} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T + 273,15}\right)\right];$$

où M est la masse molaire de l'eau
 L_v la chaleur latente de vaporisation de l'eau
 R la constante des gaz parfait

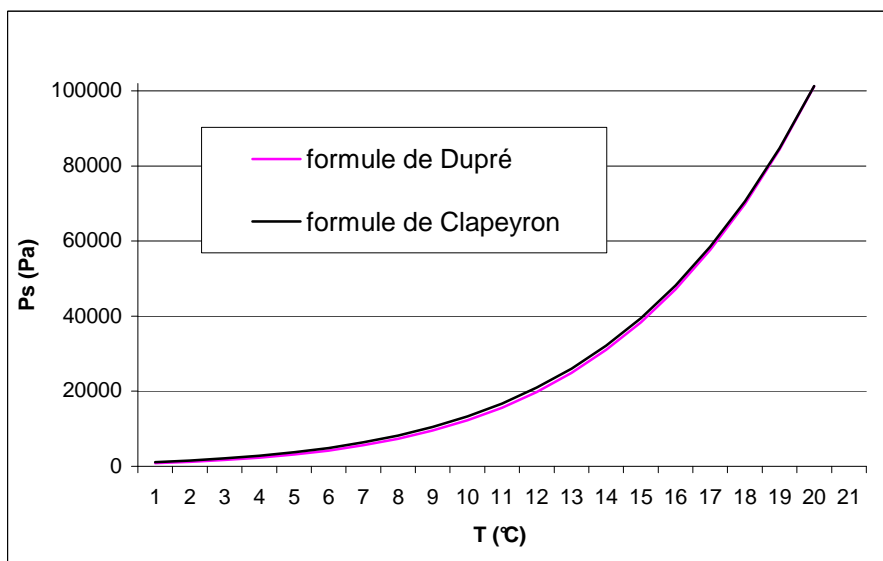


Figure B.1 : Pression de saturation en fonction de la température

2.2 Chaleur Latente d'Évaporation de l'Eau

La chaleur latente de vaporisation de l'eau est généralement donnée par la relation suivante (Janot [2005]), valable entre 0°C et 180°C et permettant de calculer la chaleur latente d'évaporation avec une erreur relative inférieure à 1 %.

$$L_v = 2501 - 2,65T \quad \text{où } T \text{ est en } ^{\circ}\text{C}.$$

On trouve également dans la littérature la relation de Nguyen [1993] :

$$L_v = \left[45070 - 41,94T + 3,44 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,54 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,98 \cdot 10^{-10}T^4 \right] \times \frac{1}{M} ;$$

où T est en $^{\circ}\text{C}$ et M , la masse molaire de l'eau, est en kg/mol .

2.3 Conductivité Thermique

Les figures B.2 et B.3 proposent des courbes représentatives de la conductivité thermique de l'air humide en fonction de la température et de l'humidité spécifique. Ces courbes ont été établies à partir des fonctions de calculs intégrées dans le programme EES (version 6.022).

On remarque que les variations de la conductivité thermique en fonction de la teneur en eau de l'air peuvent être négligées devant ses variations en fonction de la température.

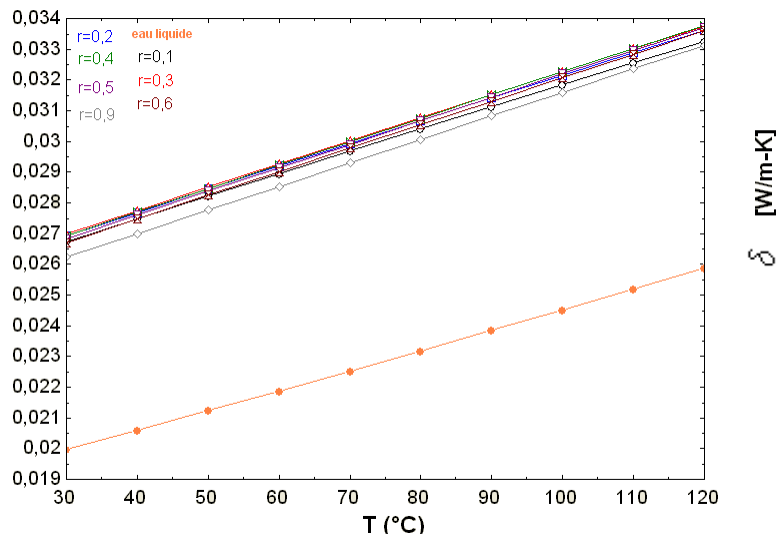


Figure B.2 : Conductivité thermique de l'air humide en fonction de la température (d'après le logiciel EES)

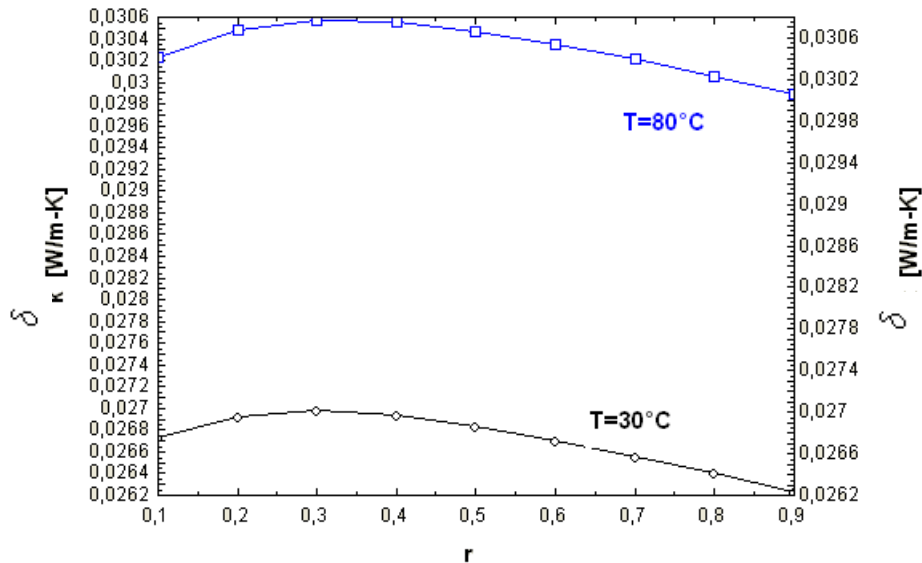


Figure B.3 : Conductivité thermique de l'air humide en fonction de l'humidité spécifique (d'après le logiciel EES)

À partir de ces courbes, on peut déduire le coefficient thermique convectif à l'aide :

- du nombre de Nusselt : $Nu = \frac{hL}{\delta}$; où δ conductivité thermique,
h coefficient de convection,
L dimension caractéristique de l'écoulement.
- et d'une corrélation donnant le nombre Nusselt en fonction du nombre de Rayleigh.

2.4 Coefficient de Diffusion de la Vapeur d'Eau dans l'Air

Bird *et al.* [1960] proposent l'expression suivante du coefficient de diffusion de l'eau dans l'air en fonction de la température (°C) et de la pression (Pa):

$$D_{H_2O,air} = \frac{4,2 \cdot 10^{-6} T^{2,334}}{P} ; \text{ où } D_{H_2O,air} \text{ est en m}^2/\text{s}.$$

On déduit de cette expression le coefficient de transfert convectif λ à l'aide du nombre de Sherwood, $Sh = \frac{k L}{D_{H_2O,air}}$, et d'une corrélation donnant Sh en fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt comme par exemple :

$$Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,33} \text{ (formule de Colburn valable pour un régime turbulent)}$$

