



HAL
open science

Étude et modélisation d'une plate-forme industrielle de production d'hydrogène par électrolyse de vapeur d'eau à haute température

Luc Bertier

► **To cite this version:**

Luc Bertier. Étude et modélisation d'une plate-forme industrielle de production d'hydrogène par électrolyse de vapeur d'eau à haute température. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0127 . tel-01749339

HAL Id: tel-01749339

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749339>

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>

UNIVERSITE DE LORRAINE

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Préparée au Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les Nanomatériaux
(LITEN)

Dans le cadre de l'école doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement
(RP2E)

Présentée et soutenue publiquement par

Luc Bertier

le 10 Octobre 2012

**Etude et modélisation d'une plate-forme industrielle de
production d'hydrogène par électrolyse de vapeur d'eau à
haute température**

Directeur de thèse : M. LAPICQUE François

Encadrant CEA : M. BAURENS Pierre

JURY

M^{me} DIDIERJEAN Sophie

M. JOULIA Xavier

M. MARTEMIANOV Serguei

M. LAPICQUE François

M. BAURENS Pierre

M. BOUALLOU Chakib

M^{me} TCHICAYA Lydie

M. GILLARDI Thierry

Présidente du jury

Rapporteur

Rapporteur

Directeur de thèse

Encadrant CEA

Examineur

Invitée

Invité

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit est le fruit du travail de 3 ans, d'abord à Cadarache au sein du Laboratoire Procédés physico-chimique sur les Caloporteurs, de octobre à juillet 2009, puis à Grenoble au sein du Laboratoire des Technologies de l'Hydrogène LTH jusqu'à octobre 2012. Ces trois années ont été riches en rencontres, discussions, débats et rires. D'abord au sein du chaleureux laboratoire méridional, puis avec mes collègues du LTH et de mon « laboratoire d'adoption » le L2ED. Je tiens à remercier mes encadrants, d'abord Thierry Gillardi qui était au début mon principal encadrant avant de laisser la main à Pierre Baurens lors de mon déménagement de Cadarache à Grenoble. Avec ce dernier je retiendrai particulièrement les longues discussions portant l'orientation à donner à la thèse, à la discussion de choix des modèles, en particulier sur le transport d'espèces, mais également sur des hors-sujets passionnants à propos de religions, philosophie ou politique. Je remercie également François Lopicque, mon directeur de thèse, qui malgré l'éloignement géographique (Nancy), aura toujours été présent dès que l'on avait besoin de lui. Lui et Pierre auront beaucoup souffert lors des multiples relectures de mon (trop ?) long manuscrit qui en aura eu grand besoin.

Je rends hommage à mes collègues qui ont tour à tour partagé mon bureau, d'abord Chenjie Huan qui m'a aidé à travailler mon anglais et m'a fait découvrir la culture chinoise. Ensuite les membres du bureau 336D, Quentin Bernical et Sylvain Gabarrou, avec qui j'ai débattu sur de vastes sujets : les énergies renouvelables et nucléaire, la résolution de problèmes mathématiques, ainsi que des thèmes plus surprenants : dit-on une ou un espace ? Quel oiseau à la plus grande envergure ? Quelle est la différence entre goule et zombie ? Et encore de nombreux "points Wikipedia" qui, à défaut de faire avancer nos thèses, nous auront amusés et auront étoffés notre culture générale. Lors des derniers mois, c'est Elise Naveaux qui aura subi avec le sourire ma présence dans la dernière ligne droite, acceptant de m'aider chaque fois que j'avais besoin d'un point de vue extérieur pour faire progresser ma soutenance. Je dédicace mon manuscrit et mes schémas de procédés à mes collègues utilisateurs de ProSimPlus : Julie Cren, Vincent Lacroix, Quentin Bernical et Myriam De Saint Jean avec qui j'aurai beaucoup échangé parfois au prix de maux de crâne carabinés.

Je remercie également ceux qui ont accepté d'assister à mes répétitions et dont les critiques, parfois nombreuses, auront permis d'aboutir à une soutenance qui s'est très bien déroulée. Enfin je remercie mes proches et surtout Amélie qui m'aura beaucoup soutenu dans les moments les plus difficiles, en particulier dans les derniers mois de la rédaction du mémoire.

TABLE DES MATIERES GLOBALE

NOMENCLATURE	5
CHAPITRE I : CONTEXTE ET OBJECTIFS.....	7
1 INTRODUCTION	9
2 PRESENTATION GENERALE DE L'EVHT.....	10
3 LES OBJECTIFS DE LA THESE	16
CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET CHOIX DES MODELES	21
1 INTRODUCTION	23
2 DESCRIPTION DES PHENOMENES ET MECANISMES SE PRODUISANT DANS UN SRU	27
3 REVUE DES MODELISATIONS DES ELECTRODES ET DE LA CELLULE	30
4 MODELISATION DES CANAUX ET DU COLLECTEUR	62
5 MODELISATION DU STACK.....	64
6 CONCLUSION.....	66
CHAPITRE III : PRESENTATION DE LA CHAINE DE MODELES.....	71
1 INTRODUCTION	73
2 LE MODELE ELEC2D.....	73
3 LE MODELE ELEC6PT.....	73
4 LE MODELE STACK	73
5 LE MODELE STACKEQ.....	74
6 LE MODELE SYSTEME EVHTSYST.....	74
7 LE MODELE AUTOCLAVE.....	75
8 RESUME DE LA DEMARCHE	75
CHAPITRE IV : MODELE DE SRU.....	77
1 INTRODUCTION AU MODELE DE SRU.....	79
2 DEFINITIONS DES PARAMETRES OPERATOIRES ET GEOMETRIQUES D'UN SRU.....	81
3 PRESENTATION DU MODELE ELEC2D.....	81
4 L'OUTIL ELEC6PT.....	87
5 LIMITES DU MODELE ELEC6PT	101
6 CONCLUSION.....	103
CHAPITRE V : MODELE STACK.....	105
1 GENERALITES SUR LE MODELE "STACK".....	107
2 MODELE TRANSPORT ET ELECTROCHIMIE.....	110
3 MODELE ELECTRIQUE	114
4 MODELE THERMIQUE	115
5 CALAGE DES PARAMETRES DU MODELE.....	126
6 SENSIBILITE DU MAILLAGE	129
7 CONCLUSION.....	131
CHAPITRE VI : APPLICATION DU MODELE STACK A LA DEFINITION DES STACKS POUR UN SYSTEME INDUSTRIEL	133
1 INTRODUCTION	135
2 CONSEQUENCES LOCALES DES CHOIX DE CELLULE ET DE COLLECTEUR.....	135
3 FONCTIONNEMENT D'UN SRU SEUL.....	144
4 COMPORTEMENT DES EMPILEMENTS	154
5 MODELE DE STACK EQUIVALENT	164
6 CONCLUSION.....	170
CHAPITRE VII : ETUDE D'UNE USINE EVHT	171
1 INTRODUCTION	173
2 DEFINITION D'UNE USINE DE PRODUCTION D'HYDROGENE PAR EVHT.....	173
3 JUSTIFICATION TECHNICO-ECONOMIQUE DE L'INTERET DE L'OPTIMISATION COUPLEE DU SYSTEME EVHT ET DU BLOC ELECTROLYSEUR.....	177
4 PRESENTATION DE L'OUTIL SIMULATION SYSTEME PROSIMPLUS.....	182
5 ETABLISSEMENT D'UN SCHEMA DE SYSTEME AUTO-ADAPTABLE.....	184
6 ETUDE DE SENSIBILITE D'UNE UNITE DE PRODUCTION EN FONCTIONNEMENT EXOTHERMIQUE.....	197

7	ETUDE D'UNE UNITE DE PRODUCTION EN FONCTIONNEMENT ALLOTHERMIQUE	203
8	CONCLUSION SUR L'ETUDE DE SENSIBILITE DU COUT DE PRODUCTION AUX POINTS DE FONCTIONNEMENT DU BLOC D'ELECTROLYSE.....	213
CHAPITRE VIII : ETUDE DU BLOC ELECTROLYSEUR.....		215
1	INTRODUCTION	217
2	PRESENTATION DE LA METHODE DE MODELISATION	217
3	ETUDE D'UN BLOC ELECTROLYSEUR A FONCTIONNEMENT EXOTHERMIQUE	218
4	ETUDE D'UN BLOC ELECTROLYSEUR EN FONCTIONNEMENT ALLOTHERME	225
5	CONCLUSION.....	231
CONCLUSION		233
ANNEXES		239
A.	COMPLEMENTS DU CHAPITRE II.....	241
B.	COMPLEMENTS DU CHAPITRE V.....	252
C.	COMPLEMENTS DU CHAPITRE VI	257

Nomenclature

a_i	activité de l'espèce i	j_m	densité de courant surfacique de référence ($A.m^{-2}$)
A_i	coefficient de transport de Todd & Young	K_N	nombre de Knudsen
B_g	perméabilité du milieu poreux (m^2)	Li	longueur (m)
C_i	concentration molaire ($mol.m^{-3}$)	M_i	masse molaire de l'espèce i ($kg.mol^{-1}$)
C_p	la chaleur spécifique à pression constante ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	N	flux molaire ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
d_H	diamètre hydraulique (m)	Nu	nombre de Nusselt
D_{ij}	coefficient de diffusion moléculaire ($m^2.s^{-1}$)	P	pression (Pa)
D_{Ki}	coefficient de diffusion Knudsen ($m^2.s^{-1}$)	p'	pression adimensionnée
d_p	diamètre moyen des particules caractérisant le milieu poreux (m)	P_{atm}	pression atmosphérique (101325 Pa)
E	tension SRU (V)	P_i	pression partielle (Pa)
E_0	tension de Nernst (V)	Q	flux de chaleur (W)
E_a	énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)	q	flux de chaleur surfacique ($W.m^{-2}$)
E_{th}	tension thermoneutre (V)	R	constante des gaz parfait ($8,314 J.mol^{-1}$)
F	constante de Faraday (96485 C)	R_e	nombre de Reynolds
f	débit molaire ($mol.s^{-1}$)	R_i	résistance thermique ($K.W^{-1}$) ou ohmique (Ω)
f_i	débit molaire partiel de l'espèce i ($mol.s^{-1}$)	r_p	rayon de pore (m)
G	enthalpie libre (J)	S	entropie ($J.K^{-1}$)
h	coefficient d'échange ($W.m^{-2}.K^{-1}$)	S	Surface (m^2)
H	enthalpie (J)	S_h	Nombre de Sherwood
\dot{H}	débit enthalpique ($J.s^{-1}$)	T	température (K)
i	densité de courant volumique ($A.m^{-3}$)	U	tension (V)
I	intensité (A)	x	coordonnée spatiale dans la direction de l'écoulement (m)
i_0	densité de courant volumique d'échange ($A.m^{-3}$)	y	coordonnée spatiale dans la direction transversale (m)
j	densité de courant surfacique ($A.m^{-2}$)	y_i	fraction molaire de l'espèce i
j_0	densité de courant surfacique d'échange ($A.m^{-2}$)	z	coordonnée spatiale dans la direction de l'empilement (m)

Lettres grecques

α	coefficient de transfert de charge apparent	μ_i	potentiel chimique de l'espèce i ($J.mol^{-1}$)
β	coefficient de transfert de charge	ν	viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$)
ΔX	longueur d'une maille dans le sens x	ν_e	nombre d'électrons mis en jeu dans un processus électrochimique
δ_i	épaisseur de la couche i (m)	ρ	masse volumique ($kg.m^{-3}$)
ε	porosité	ρ	résistivité électrique ou ionique ($\Omega.m$)
ϕ	potentiel (V)	σ	conductivité ionique ou électrique ($S.m^{-1}$)
η	surtension (V)	τ	tortuosité
λ	conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	ω	"coefficient de profil"
λ_m	libre parcours moyen (m)		
μ	viscosité dynamique (Pa.s)		

Indices

0	pour $y'=0$	equi	à l'équilibre
a	anode	ext	extérieur
<i>Ar</i>	vers l'arrière (sens $-Ox$)	<i>f</i>	fluide
<i>Av</i>	vers l'avant (sens Ox)	func	dans la couche fonctionnelle
c	cathode	<i>g</i>	gaz
can	du coté canal	io	dans la phase ionique
chan	du coté canal	m	à l'interface de la membrane ($z'=0$)
col	du coté collecteur	<i>N</i>	Nord (sens z)
collec	dans la couche collectrice	rad	rayonnement (radiation)
cond	conduction	<i>s</i>	solide
conv	convection	<i>S</i>	Sud (sens $-Oz$)
<i>E</i>	Est (sens Oy)	<i>th</i>	thermique
el	dans la phase électrique	<i>W</i>	Ouest (sens $-Oy$)

Exposant

'	Variable adimensionnée
e	Effective (adaptée au milieu poreux)

Acronyme

ASC	Anode Supported Cell désigne en électrolyse une cellule de type CSC.
CSC	Cathode Supported Cell
DTLM	Différence de Température Logarithmique Moyenne
ELEC6pt	Modèle d'ELECTrode en six points
ELECVF2D	Modèle d'ELECTrode Volumes Finis 2D
EVHT	Electrolyse de Vapeur d'eau à haute Température.
PEN	(Positive electrode, Electrolyte, Negative electrode body), désigne une cellule et ces deux électrodes
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cell.
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell.
SRU	Single Repeat Unit
STACKEq	Modèle équivalent à un Stack

Chapitre I :
Contexte et objectifs

TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE I

1	INTRODUCTION	9
2	PRESENTATION GENERALE DE L'EVHT.....	10
2.1	PRINCIPE DE L'ELECTROLYSE DE VAPEUR D'EAU A HAUTE TEMPERATURE	10
2.2	LES DIFFERENTS TYPES D'ARCHITECTURE DE SRU.....	12
2.3	PRESENTATION SOMMAIRE DES COMPOSANTS CLASSIQUES	14
2.3.a	<i>Rôle des différents éléments fonctionnels d'un SRU</i>	<i>14</i>
2.3.b	<i>Formes et dimensions caractéristiques des milieux</i>	<i>15</i>
3	LES OBJECTIFS DE LA THESE.....	16
3.1	OBJECTIF 1 : UN OUTIL POUR PERMETTRE DES ETUDES TECHNICO-ECONOMIQUE D'USINE DE PRODUCTION MASSIVE D'HYDROGENE PAR EVHT	18
3.2	OBJECTIF 2 : UN OUTIL POUR L'EDITION DES SPECIFICATIONS DES BLOCS ELECTROLYSEURS.....	18
3.3	OBJECTIF 3 : UN OUTIL POUR PRECISER LES PARAMETRES IMPACTANT LE CHOIX DES SRU ET DES STACKS AU NIVEAU DU SYSTEME.....	19
3.4	OBJECTIF 4 : UN OUTIL D'AIDE A L'INTERPRETATION DES ESSAIS EFFECTUES AU CEA SUR DES EMPILEMENTS ET SYSTEMES DE PETITE TAILLE.....	19
3.5	BILAN DES CONTRAINTES SUR LE MODELE D'ELECTROLYSEUR	19

1 Introduction

La demande énergétique en France et dans le monde est en forte augmentation. Les différentes prévisions montrent que cette tendance va encore s'amplifier, accentuée par deux phénomènes principaux que sont le développement accéléré de pays émergents (tels que la Chine et l'Inde) et l'augmentation croissante de la population.

Au niveau environnemental, le réchauffement du climat lié aux dégagements excessifs des gaz à effet de serre est inéluctable et la limitation de celui-ci devient un enjeu majeur pour les décennies à venir. L'émission de ces gaz provient en grande partie de la combustion de hydrocarbures fossiles pour la production d'énergie et les transports. Ces ressources fossiles sont par ailleurs épuisables.

Ce constat a naturellement entraîné des recherches sur de nouvelles technologies capables de répondre à la demande énergétique tout en limitant les émissions de gaz carbonique, constituant majeur des émissions de gaz à effet de serre. L'hydrogène est considéré aujourd'hui comme un candidat à fort potentiel pour relever ces défis. Il dispose en effet de qualités essentielles pour devenir un vecteur énergétique majeur dans les prochaines décennies : son utilisation pour produire de l'électricité par des piles à combustible ne génère ni produit polluant (seule de la vapeur d'eau est produite), ni gaz à effet de serre, et de plus s'il est produit par dissociation de la molécule d'eau à partir d'énergie primaire non fossile, sa production n'émet pas de CO₂ et n'épuise pas les réserves.

Le CEA se positionne clairement, depuis une dizaine d'années, dans le développement des technologies de l'hydrogène avec plusieurs projets concernant la production, le stockage et l'utilisation de ce vecteur énergétique.

L'essentiel de la production actuelle repose sur trois procédés de production :

- le reformage d'hydrocarbures fossiles : essentiellement de gaz naturel (48%) et pétrole (30% [I-1]),
- la gazéification du charbon (18%),
- l'électrolyse de l'eau par la technologie alcaline à basse température (4%).

L'électrolyse de l'eau se démarque de deux autres procédés car, si l'énergie électrique provient d'une source sans CO₂ (ENR, nucléaire), elle n'utilise aucune énergie fossile et n'émet pas de gaz à effet de serre. Par contre, elle utilise de l'énergie électrique, qui est coûteuse. C'est pourquoi des études sont conduites depuis plusieurs années pour évaluer le potentiel de l'Electrolyse de Vapeur d'eau à Haute Température (EVHT) qui est d'une part moins énergivore et d'autre part permet de remplacer une part de l'énergie électrique requise par un apport direct de chaleur à valeur exergétique bien plus faible que l'électricité et donc a priori moins cher.

Avant de détailler comment le travail de cette thèse se positionne dans l'ensemble du développement de l'EVHT, nous allons présenter le principe de fonctionnement de l'EVHT ainsi que les principaux composants de l'électrolyseur. Ensuite nous expliquerons plus précisément où se situe notre travail dans la phase de développement actuel de l'EVHT, et quels sont les objectifs de cette thèse.

2 Présentation générale de l'EVHT

2.1 Principe de l'Electrolyse de Vapeur d'eau à Haute Température

L'électrolyseur EVHT permet de réaliser la dissociation de la molécule d'eau en hydrogène et en oxygène par la combinaison de deux demi-réactions électrochimiques se déroulant sur deux électrodes, la cathode et l'anode où sont produits respectivement l'hydrogène et l'oxygène.

La cellule électrochimique élémentaire est constituée par l'assemblage de la cathode, de l'électrolyte et de l'anode. Elle fonctionne à température élevée dans ce procédé (entre 700 et 1000°C). L'électrolyte, l'anode et la cathode sont réalisés avec des matériaux céramiques. La nature de ces matériaux peut varier selon les types de cellules (voir 2.2). Le schéma de principe d'une cellule d'électrolyse est présenté sur la Figure I-1.

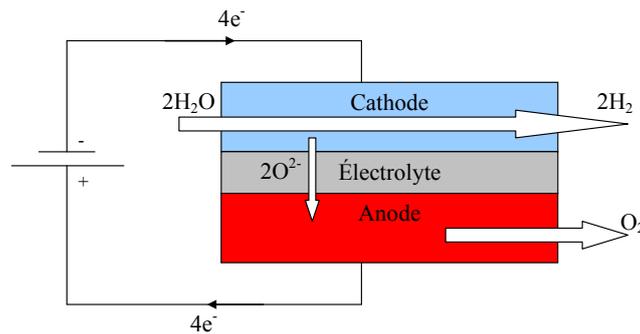
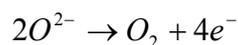


Figure I-1 : Principe d'une cellule d'électrolyse d'EVHT.

La vapeur d'eau est introduite à la cathode et une réaction de réduction électrochimique est générée par le champ électrique dû à la différence de potentiel électrique imposée entre les électrodes de la cellule. Cette réaction conduit à la formation d'ions O^{2-} et d'hydrogène, lequel est évacué en sortie de la cellule avec le surplus de vapeur d'eau non transformée.



A l'anode, les anions O^{2-} , migrant depuis la cathode à travers la membrane électrolytique sous l'effet du champ électrique, sont oxydés en dioxygène et évacués en sortie de la cellule :



Afin de faciliter l'évacuation de l'oxygène, un gaz de balayage (air, azote ou vapeur d'eau), est parfois ajoutée coté anode.

Une unité élémentaire d'électrolyse nommée **SRU** (Single Repeat Unit : Figure I-2) est constituée par association d'une cellule et de deux demi-interconnecteurs. Ces derniers assurent la distribution fluidique et électrique sur les électrodes respectives, la connexion électrique et l'étanchéité entre SRU.

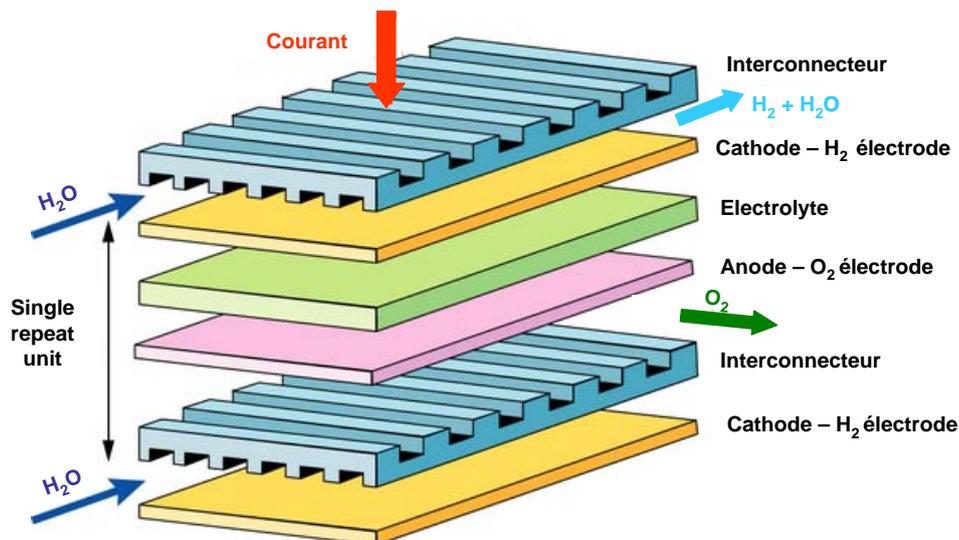


Figure I-2 : Vue éclatée d'un SRU (Single Repeat Unit) à alimentation croisée.

Le SRU sera répété de l'ordre de 10 à 200 fois pour former un empilement que l'on nommera **stack dans la suite**. Celui-ci sera finalisé par deux plaques terminales et un système de maintien en compression.

Le **bloc électrolyseur** est ensuite constitué par groupement de plusieurs stacks. Ce bloc est placé dans une enceinte chauffante isolée thermiquement. Elle sert à monter les stacks à la température de fonctionnement souhaitée. Cette enceinte étant généralement sous pression, on parlera alors d'**autoclave**. Il peut contenir, en plus du bloc électrolyseur, des échangeurs de chaleur.

L'autoclave qui peut lui-même être répété plusieurs fois, est associé avec des auxiliaires lui permettant de fonctionner à partir des sources d'énergie et de matière externes et de produire de l'hydrogène et de l'oxygène à un niveau de pression, de pureté et pour un débit fixé. Ces auxiliaires forment le **système** et leur assemblage avec l'autoclave constitue l'unité d'électrolyse. Le tout est finalement englobé dans l'**usine** de production, qui peut contenir plusieurs unités d'électrolyse, et assure les liaisons aux sources de matière et d'énergie, ainsi qu'aux réseaux de transport ou de stockage des gaz (Figure I-3). La capacité de production de l'usine est obtenue en installant un nombre adéquat de SRU, et donc de stacks et d'autoclaves.

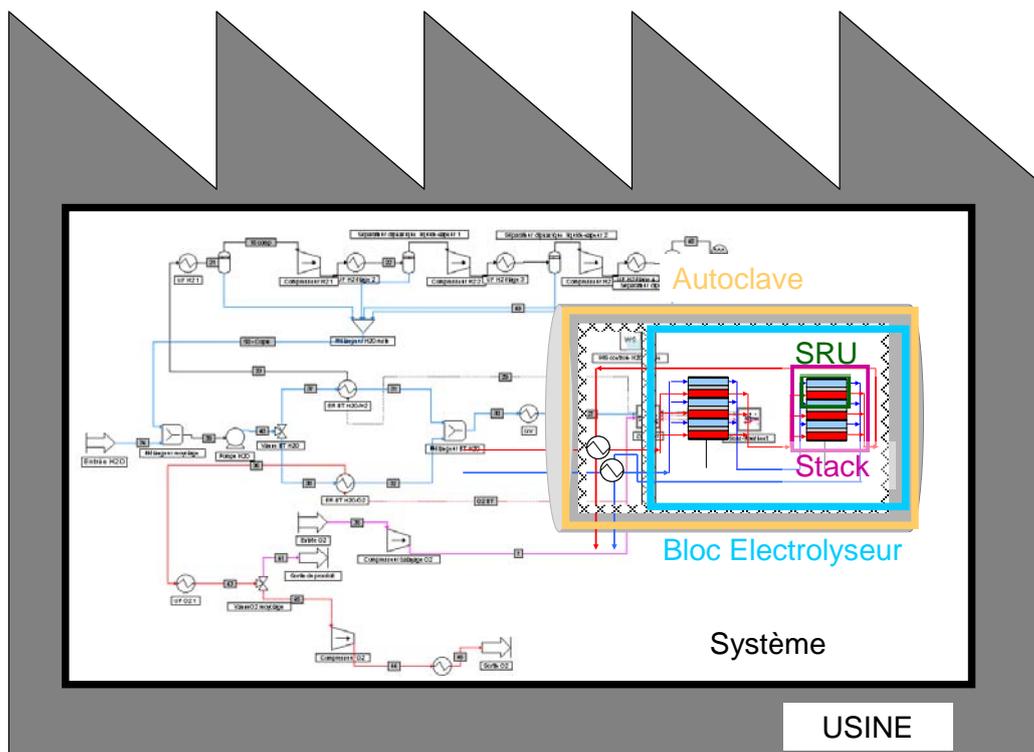


Figure I-3 : Présentation des différents "niveaux" d'une usine d'électrolyse.

2.2 Les différents types d'architecture de SRU

Dans un stack, les SRU sont mis en série électriquement par leurs électrodes. L'architecture du SRU doit concilier cette contrainte avec la réalisation des deux autres fonctions principales que sont l'alimentation en gaz des anodes et des cathodes et l'étanchéité entre anodes et cathodes.

Trois configurations types, représentées sur la Figure I-5, sont pratiquées, elles sont toutes issues des développements de piles à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) :

- Architecture dite "tubulaire"

Les électrodes sont reliées par la tranche, ou par un "câble" fixé en un point de chacune des électrodes. La cellule élémentaire est faite à partir d'un cylindre poreux sur lequel sont déposées successivement la cathode, la couche dense d'électrolyte, et l'anode. Un des gaz circule à l'intérieur des tubes, l'autre à l'extérieur. Les anodes et cathodes des différents tubes sont connectées électriquement par l'intermédiaire de feutre de nickel. L'intérêt de cette architecture est de séparer les fonctions étanchéité et liaison électrique, ce qui permet de les traiter avec des matériaux plus adaptés et dans des conditions plus propices, en température en particulier. Ses inconvénients sont la forte résistance de la liaison électrique entre les deux électrodes et dans l'électrode et la faible densité énergétique des assemblages, le nombre de SRU empilables dans un volume donné étant faible.

Ce type de SRU est réalisé entre autres par Siemens [I-2].

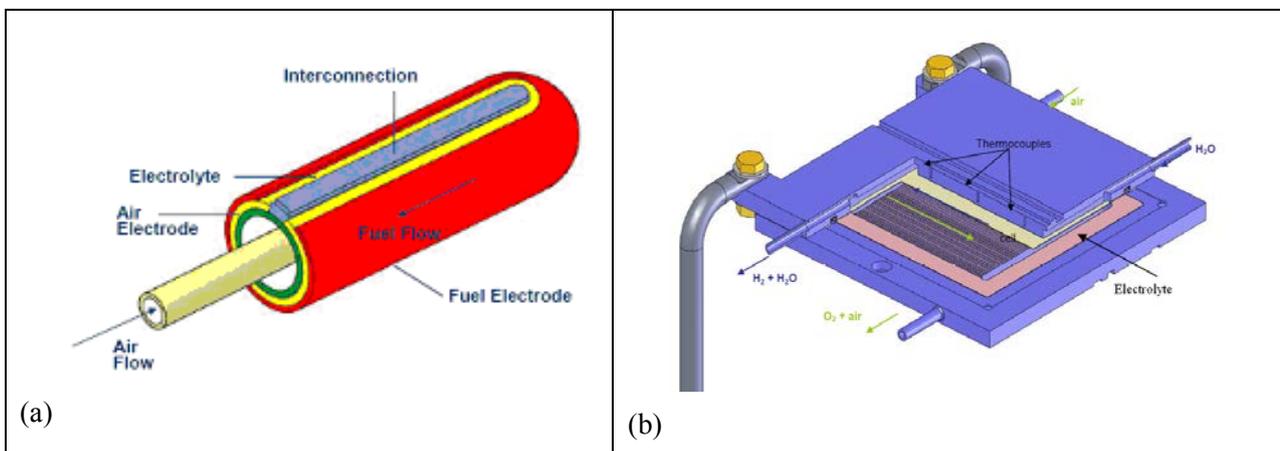


Figure I-4 : SRU de type tubulaire (a) [I-3] et de type planaire (architecture Relhy) (b)

- Architecture planaire

Dans cette configuration, le même composant réalise les fonctions étanchéité et connexion électrique. Le courant électrique issu d'une cathode est transféré à l'anode de la cellule suivante dans le plan principal de l'électrode par l'intermédiaire d'une plaque conductrice électronique qui est, de plus, étanche aux gaz réactifs circulant de part et d'autre. Cette plaque reliant le pôle plus d'une cellule au pôle moins est nommée interconnecteur (ou plaque bipolaire).

Son intérêt principal est de minimiser le chemin de conduction électronique et donc la résistance électrique entre deux cellules et dans l'électrode, les pertes ohmiques sont donc minimales. La plaque bipolaire permet une meilleure homogénéisation du potentiel imposé à la cellule et évite ainsi les différences de potentiel le long de l'électrode, rencontrés dans les architectures tubulaires. De plus, la géométrie planaire facilite la mise en œuvre d'un assemblage de plusieurs SRU, permettant une bien meilleure compacité.

Son inconvénient majeur est de réaliser sur le même composant les deux fonctions nécessaires au fonctionnement de la cellule (étanchéité et liaison électrique). Les matériaux utilisés pour ces fonctions sont alors soumis à des contraintes de corrosion et de conduction électronique qui peuvent être difficilement compatibles à hautes températures. Haldor Topsøe produit ce type de SRU en SOFC [I-4].

- Architecture à alimentation fluide en série

Dans les deux architectures précédentes, l'alimentation en gaz des cellules est réalisée en parallèle. Une dernière configuration, moins courante, consiste à mettre en série les cellules au niveau électrique et au niveau fluide [I-5].

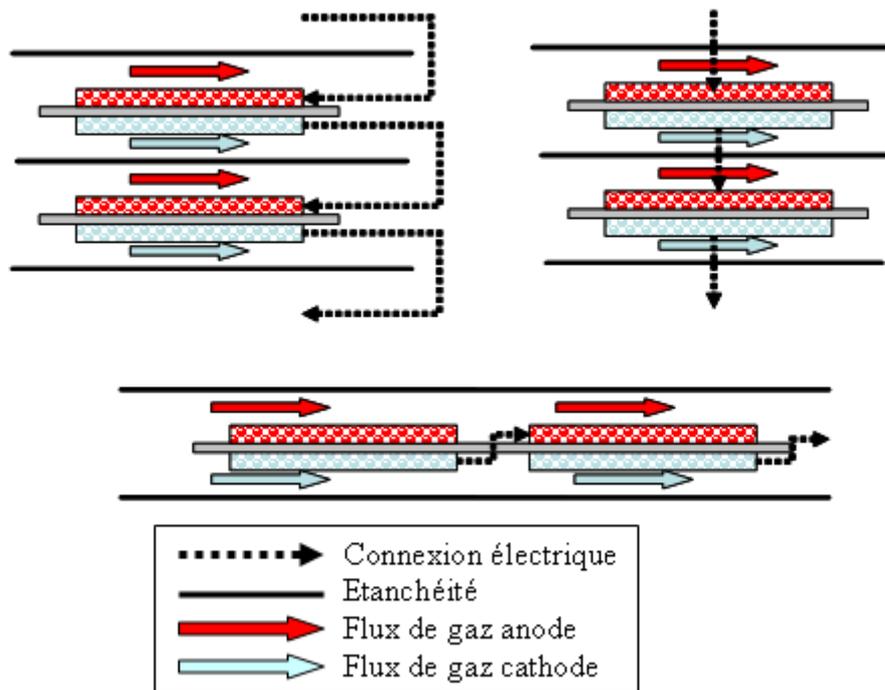


Figure I-5 : Configurations d'agencement de SRU possibles : tubulaire, planaire, et série.

Les efforts du CEA sont concentrés sur la configuration planaire dans le domaine de l'EVHT, car elle a été identifiée comme étant la plus à même de répondre aux contraintes de la production massive d'hydrogène, en termes de coût et de performances. C'est pourquoi cette étude se focalisera sur les cellules d'électrolyse de type planaire.

Pour ce type d'architecture, il existe plusieurs variantes selon :

- **La forme du SRU**

La plupart des géométries sont de forme ronde ou carrée, cette dernière étant généralement privilégiée afin d'éviter les chutes de matériaux lors de leur fabrication (découpe des interconnecteurs) et maximiser la densité volumique de puissance du bloc d'électrolyseurs.

- **Le mode d'alimentation**

La cathode est systématiquement alimentée en vapeur d'eau, souvent avec un ajout de quelques pour cent d'hydrogène afin de conserver une atmosphère réductrice dans la cathode en tout point de l'électrode. Par contre, l'anode peut ou non être alimentée par un gaz vecteur afin de faciliter l'évacuation de l'oxygène produit. Ce gaz est généralement de l'air (peu coûteux). Il existe des SRU dont les deux côtés sont alimentés en vapeur d'eau. La distribution des gaz sur les électrodes est en général réalisée à l'aide de canaux parallèles de faibles dimensions.

Les configurations de l'alimentation de l'anode et de la cathode sont soit à courants croisés (canaux anodiques et cathodiques orientés à 90°), soit à co-courant (canaux parallèles et avec le même sens de circulation) ou encore à contre-courant (canaux parallèles et sens opposés).

- **Le support mécanique**

Afin d'assurer la tenue mécanique de la cellule, une de ses couches (cathode, anode, électrolyte) doit servir de support mécanique afin de pouvoir résister à la pression imposée par les gaz et par l'effort de compression imposé au stack. Le choix de la couche support impacte le choix des matériaux et la structure de la cellule. La couche servant de support mécanique doit être plus épaisse et bénéficier de bonnes propriétés mécaniques, les autres pouvant maximiser les propriétés de conduction électronique et ionique. Deux types de cellules sont généralement proposés : la cellule à électrolyte support (ESC) et celle à cathode support (CSC), illustrées sur la Figure I-6.

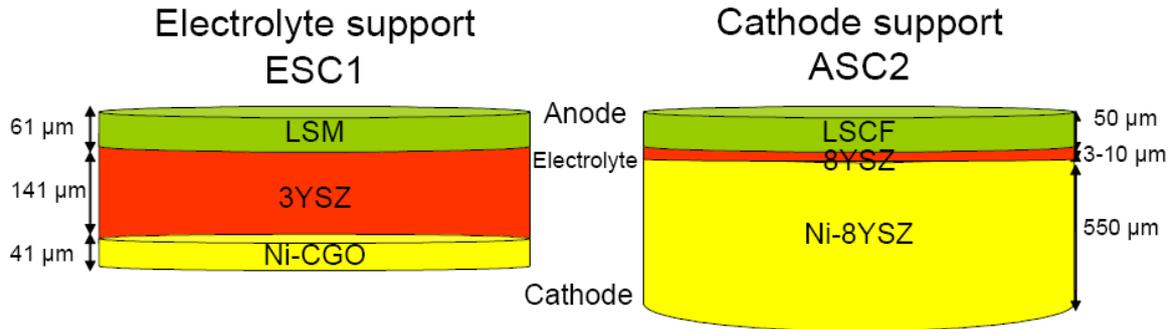


Figure I-6 : Exemple de cellules à électrolyte et cathode support.

Les matériaux et les épaisseurs indiqués sur la Figure I-6 sont ceux rencontrés sur les cellules commerciales de HC Starck ESC1 et ASC2¹:

- YSZ : Ytria-Stabilized Zirconia : Zircone stabilisée à l'oxyde d'Yttrium (8 et 3 représentent les pourcentages de dopage à l'oxyde d'yttrium).
- LSCF : $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$: Cobalto-Ferrite de Lanthane dopé au strontium.
- LSM : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: Manganite de Lanthane dopé au strontium.
- Ni : Nickel.
- Ni-CGO : Cermet de Nickel et de Cerine Gadolinée.

Il s'agit de matériaux et d'épaisseurs classiques.

2.3 Présentation sommaire des composants classiques

2.3.a Rôle des différents éléments fonctionnels d'un SRU

Malgré les différentes technologies, tous les SRU de type planaire à canaux sont constitués des mêmes éléments fonctionnels :

- Un interconnecteur supérieur, généralement usiné et en acier inoxydable. Il réalise l'alimentation électrique de la cellule, et assure généralement le portage de l'étanchéité entre la cathode et l'anode du SRU supérieur, ainsi que la tenue mécanique de l'ensemble du SRU.
- Les canaux de la cathode. Leur fonction est d'apporter la vapeur d'eau nécessaire à la réaction et d'évacuer l'hydrogène produit et le surplus de vapeur. Ils peuvent également avoir pour rôle d'apporter ou d'évacuer de la chaleur selon le mode de fonctionnement.
- L'électrode cathode. Il s'agit d'une électrode volumique en général constituée d'un milieu poreux contenant deux types de conducteurs électriques : les conducteurs ioniques et les conducteurs électroniques. Les électrodes seront décrites en détail dans le chapitre II. L'électrode cathode est constituée de deux couches :
 - Une couche collectrice, en contact avec le canal, et dont la phase solide est constituée par un conducteur électronique. Elle assure :
 - le transport de la vapeur vers la couche fonctionnelle et l'évacuation de l'hydrogène formé, ceci par la phase gaz du milieu poreux,

¹ Ces cellules ayant été développées pour la SOFC, et étant dans ce cas des Anodes support, on conserve cette acronyme en EVHT. Comme on ne dispose pas aujourd'hui de cellule pour laquelle la couche support est le côté O₂, il n'y pas de risque de confusion entre les notations ASC et CSC

- le transport des électrons vers la couche fonctionnelle, ceci par la phase solide conductrice électronique du milieu poreux.
- Une couche fonctionnelle, en contact avec l'électrolyte et dont la phase solide est constituée par un conducteur électronique et un conducteur ionique. Elle assure :
 - le transport des électrons vers le point de réaction par le conducteur électronique de la phase solide,
 - la catalyse de la réaction $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$
 - le transport des ions O^{2-} vers l'électrolyte par le conducteur ionique de la phase solide,
 - évacue l'hydrogène produit vers la couche fonctionnelle (milieu poreux).
- L'électrolyte, qui assure :
 - le transport des ions O^{2-} entre les deux électrodes,
 - l'étanchéité entre les deux électrodes,
 - l'isolation électronique entre les deux électrodes pour éviter un court circuit.
- L'électrode anode, du même type de structure que la cathode, qui assure :
 - le transport des ions O^{2-} vers le point de réaction,
 - la réaction $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$
 - l'évacuation de l'oxygène produit vers le canal anodique (milieu poreux),
 - l'évacuation des électrons vers l'interconnecteur inférieur (conducteur électronique).
- L'interconnecteur inférieur qui a le même rôle que l'interconnecteur supérieur.

2.3.b Formes et dimensions caractéristiques des milieux

Une des difficultés de la modélisation d'un SRU est la grande disparité des échelles caractéristiques des différents milieux et composants. Les dimensions citées concernent les SRU RELHY [I-6], mais se rencontrent classiquement dans les SRU de la littérature. Ces dimensions sont présentées ici à titre d'ordre de grandeurs.

- Canaux :
 - Diamètre hydraulique : 0,5 mm.
 - Longueur : 130mm.
 - Pas : 2mm.
- Interconnecteur :
 - Hauteur : 10mm (le plus souvent la hauteur des interconnecteurs est de l'ordre de 1mm).
 - Surface : 150mm x 150mm.
- Electrode cathode :
 - Couche collectrice : 20µm ou 500 µm dans le cas d'une cathode support.
 - Couche fonctionnelle : 30µm.
 - Surface : 120mm x 120mm.
- Electrolyte :
 - Epaisseur : 10µm ou 140µm dans le cas d'une cellule à électrolyte support.
 - Surface : 120mm x 120mm.

- Electrode anode :
 - Couche collectrice : 20 μ m.
 - Couche fonctionnelle : 30 μ m.
 - Surface : 120mm x 120mm.

Les grandes différences d'échelle posent un problème pour le simulateur. De plus, les phénomènes intervenant dans les différents milieux peuvent être très différents les uns des autres, ce qui implique des approches spécifiques.

3 Les objectifs de la thèse

La technologie EVHT est en développement, et on constate dans ces dernières années de fortes progressions en termes de performance et de durabilité. Bien que les cellules, et à plus forte raison les SRU et les stacks, ne sont pas encore au stade de maturité industrielle et seront amenés à évoluer, on peut dire que l'EVHT est sortie de la phase de recherche pour entrer en phase de développement. Il n'est donc plus question de produire des SRU EVHT dits de démonstration, n'ayant comme objectif que de montrer la faisabilité du procédé, il faut maintenant prouver et si possible améliorer sa compétitivité.

Demain, les acteurs de l'EVHT ne seront plus des expérimentateurs souhaitant produire un faible débit d'hydrogène dans des conditions très contrôlées, mais plutôt des industriels répartis en deux catégories :

- les producteurs possédant des usines optimisées pour produire de manière importante de l'hydrogène au meilleur prix,
- les fabricants cherchant à produire et vendre des stacks les plus compétitifs pour les usines des acteurs précédents.

Le producteur va donc réaliser des études technico-économiques afin de s'assurer du potentiel de son usine. Celles-ci vont imposer des spécifications au bloc électrolyseur. Il cherchera ensuite à modéliser le comportement de différents stacks et SRU afin de choisir le stack le plus adapté parmi l'offre des fabricants.

De même le fabricant du stack va chercher à développer des produits respectant les cahiers des charges de ses clients, et de préférence, il cherchera à concevoir des stacks adaptés à la demande d'un maximum de clients possibles.

Ces deux acteurs vont devoir s'entendre pour choisir et produire un stack ou des stacks adaptés aux besoins du premier. Ces besoins peuvent être très variables selon les conditions dans lesquels le producteur d'hydrogène cherche à opérer.

Le passage à cette nouvelle échelle de réalisation ouvre de nouvelles questions et contraintes. Alors que la méthode classique en recherche consiste à se baser sur l'objet cœur du procédé (ici la cellule d'électrolyse) et à bâtir autour un environnement conçu pour permettre son fonctionnement dans les meilleures conditions (ordre croissant sur la Figure I-3), l'industriel souhaitant produire de l'hydrogène au plus faible coût voudra imposer à l'objet considéré des contraintes de fonctionnement issues de l'optimisation du système (spécifications : ordre décroissant).

Les réflexions des deux acteurs vont se croiser au niveau du bloc électrolyseur où les domaines de compétence se rencontrent et où ils vont devoir interagir pour trouver les meilleurs compromis.

Pour cela, il manque aujourd'hui l'outil réalisant le lien entre les contraintes système imposées dans une usine et les spécifications qu'elles vont imposer sur les échelles inférieures, ainsi que la démarche permettant d'optimiser l'ensemble.

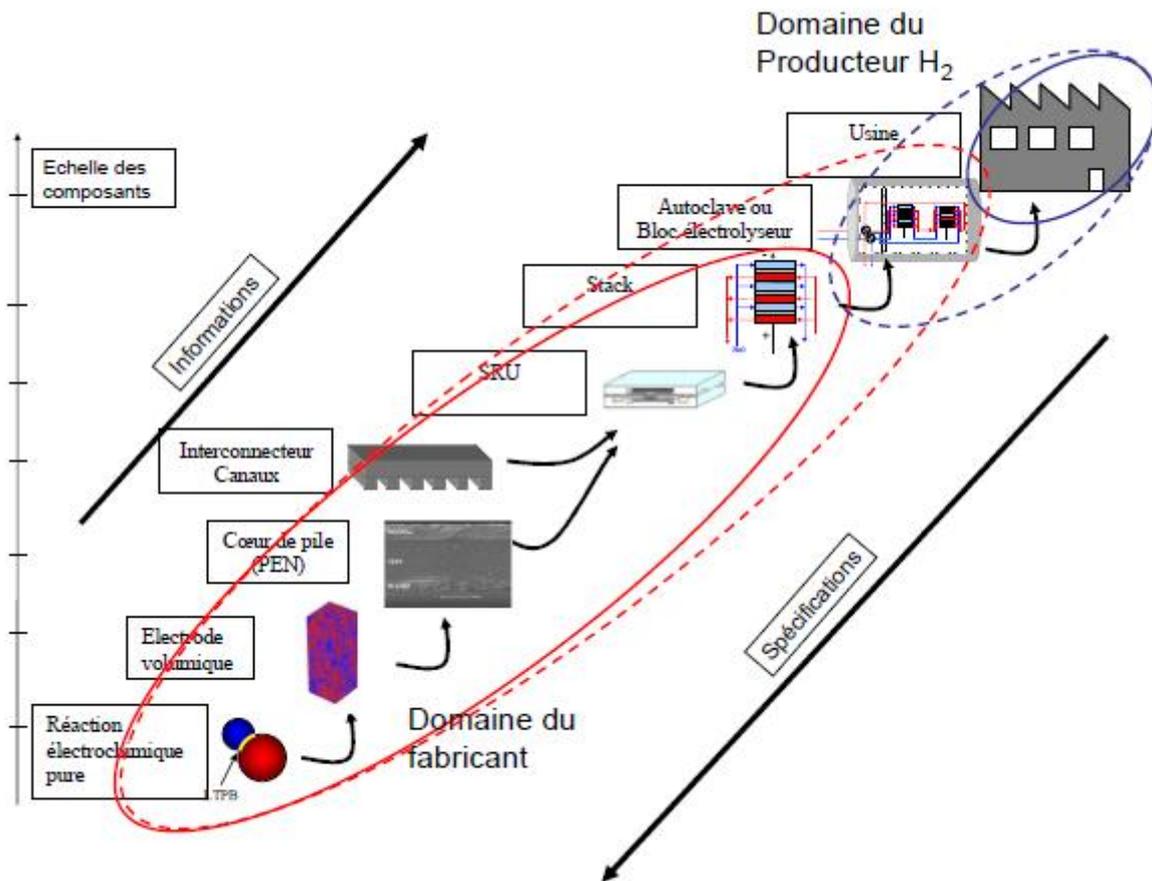


Figure I-7 : Représentation de différentes échelles intervenant dans la conception d'une usine EVHT et des domaines de compétence du producteur d'hydrogène et du producteur de stack.

Dans cette thèse, nous allons donc chercher à concevoir un outil répondant à ce besoin en liant les différentes échelles de l'EVHT (Figure I-3 : Usine, bloc électrolyseur, stack, SRU). Nous chercherons à réaliser un outil représentatif des technologies utilisées (SRU stack) pour que le producteur puisse observer le comportement d'un stack dans un système afin de faire son choix, ou au producteur de stack, d'adapter son stack au système.

Une autre utilisation de l'outil s'adressera aux expérimentateurs qui l'utiliseront pour analyser ce qui est observé à leur échelle, sur des systèmes de petite taille que sont les bancs de laboratoire. Cette utilisation de l'outil permettra de le valider sur des objets réels afin de se baser sur ce qui est fait aujourd'hui pour imaginer les usines de demain.

L'**outil** ainsi développé devra être capable de répondre aux objectifs suivants dont certains peuvent être contradictoires.

1. Permettre l'optimisation technico-économique d'usines de production massive d'hydrogène par EVHT.
2. Permettre l'édition des spécifications des blocs électrolyseurs des usines.
3. Préciser les paramètres impactant le choix des SRU et des stacks au niveau du système.
4. Analyser des essais effectués au CEA sur des empilements et systèmes de petite taille.

Ces objectifs sont détaillés et justifiés dans les paragraphes suivants.

3.1 Objectif 1 : Un outil pour permettre des études technico-économique d'usine de production massive d'Hydrogène par EVHT

Malgré le nombre de SRU développés à travers le monde, il n'existe pas encore de technologie exploitable dans un procédé industriel. Bien que techniquement faisable, le procédé n'est pas suffisamment mûr pour permettre une production massive à un coût inférieur ou égal à son concurrent principal : l'électrolyse alcaline.

Le critère de compétitivité est évidemment le coût de production de l'hydrogène (exprimé en €/kg). Il doit prendre en compte l'ensemble des dépenses liées à la construction, au fonctionnement et au démantèlement de l'usine. Les composantes du coût sont divisées en quatre grands postes :

- la consommation d'énergie (électrique et thermique),
- le coût d'investissement initial,
- le coût de remplacement régulier des électrolyseurs,
- le coût d'exploitation (hors remplacement des électrolyseurs).

Pour évaluer les deux premiers points, il est nécessaire de connaître précisément le système de production (investissement) ainsi que sa consommation d'énergie. Une modélisation d'un système EVHT permettra :

- de concevoir le schéma de procédé optimisé au niveau énergétique,
- de dimensionner et chiffrer les différents éléments du système.

Pour répondre à cet objectif, il est nécessaire d'avoir un modèle de bloc électrolyseur, insérable dans une simulation de procédé usine, et capable de fournir les données entrées/sorties d'un bloc électrolyseur de taille industrielle (Figure I-8).

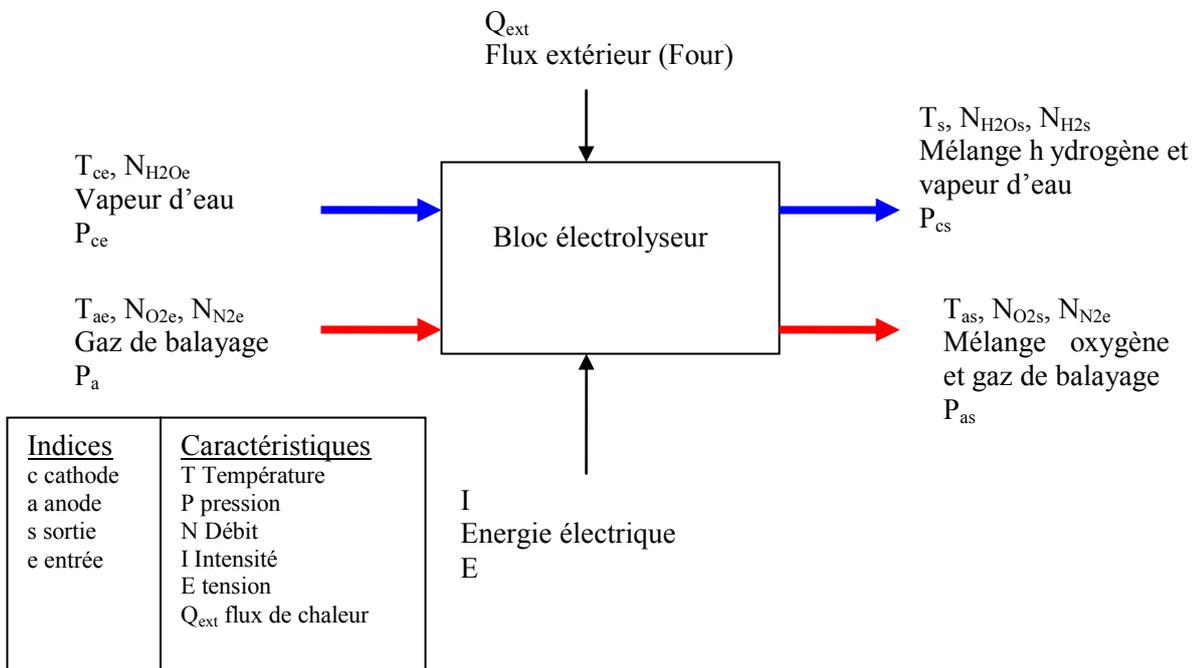


Figure I-8 : Schéma entrées/sorties du bloc électrolyseur.

La couleur bleue représente le circuit des gaz hydrogène et eau, la couleur rouge représente le circuit des gaz de balayage et de l'oxygène.

3.2 Objectif 2 : Un outil pour l'édition des spécifications des blocs électrolyseurs

Une étude de système, comme évoquée dans le paragraphe précédent, permet de mettre en avant les conditions optimales de fonctionnement du système qui permettrait une optimisation énergétique et financière du procédé. Ces conditions ont de fortes chances d'être différentes des conditions de

fonctionnement des SRU testés précédemment. On pourra par exemple trouver qu'une température de fonctionnement supérieure est préférable, ou qu'un fonctionnement à plus haute pression serait souhaitable. Cette étude pourra alors permettre de définir le cahier des charges des prochains modèles de SRU, en fournissant des objectifs de performances, ainsi que des contraintes de fonctionnement à supporter.

Cet objectif nous impose les mêmes contraintes sur le modèle à développer que l'objectif 1 (voir Figure I-8).

3.3 Objectif 3 : Un outil pour préciser les paramètres impactant le choix des SRU et des stacks au niveau du système

Il existe plusieurs technologies de SRU, qui diffèrent par leurs matériaux ou leurs architectures (voir 2.2) et qui ont évidemment des comportements différents. Pour permettre de faire un choix pertinent entre différentes technologies de SRU, il faut étudier leurs comportements à la fois dans un stack et dans un système complet. En effet, la comparaison de deux SRU isolés n'est pas représentative de leurs comportements dans le système final. Les effets de stack, ainsi que les changements à apporter au niveau du système peuvent modifier le rendement et le coût global.

Il en va de même pour le choix d'un stack qui peut différer par sa taille d'empilement ou son conditionnement thermique.

Il est donc nécessaire de développer une modélisation représentative du SRU et du stack spécifique étudié pour la simulation du système.

Le comportement d'un SRU est très influencé par les variations des conditions de fonctionnement (température, débits...). Ces conditions peuvent changer selon l'emplacement du SRU dans un stack. Le comportement du stack va donc varier selon le nombre, la taille et la disposition des SRU. De plus, les procédés de fabrication des SRU n'étant pas parfaits, les différents SRU d'un même stack peuvent avoir des comportements différents (variation de la résistance électrique équivalente par exemple), ce qui peut affecter la distribution de la production dans le stack.

Une réponse précise aux deux premiers objectifs passe par le calcul de l'influence du stack sur la production globale. De plus, les SRU sont des objets fragiles, les écarts de conditions de fonctionnement peuvent amener un ou plusieurs SRU à franchir un critère de rupture mécanique de la cellule.

Il est donc nécessaire de connaître les conditions de fonctionnement et le comportement de chaque SRU individuellement.

Les SRU sont des objets coûteux, ce qui rend les essais à l'échelle de stacks de moyenne ou grande taille extrêmement onéreux. En conséquence, il faut limiter les expérimentations, ce qui renforce le besoin d'un outil de simulation pour estimer le comportement d'un stack dans son ensemble.

3.4 Objectif 4 : Un outil d'aide à l'interprétation des essais effectués au CEA sur des empilements et systèmes de petite taille.

Au vu des verrous technologiques à lever, la réalisation d'un système à taille industrielle ou semi-industrielle reste un objectif à long terme. La réalisation d'un outil de simulation adapté à un système de grande taille ne sera pas appliquée à un système réel dans le court terme. Par contre, des projets de construction de systèmes de petite taille sont actuellement à l'étude, sur lesquels les aspects système commenceront à être significatifs.

La réalisation d'un outil adapté à cette autre échelle de production permettra, comme pour les systèmes de grande taille, de dimensionner et concevoir le système, ainsi que de prédire son comportement pour différentes configurations et différents électrolyseurs, afin de diminuer le nombre d'essais.

Le modèle développé doit donc être adaptable à la modélisation de petits stacks (quelques SRU) et de systèmes de petite taille (faible puissance).

3.5 Bilan des contraintes sur le modèle d'électrolyseur

Le modèle doit:

- C1 : être insérable dans un schéma usine (logiciel de simulation de procédé),

- C2 : être capable de fournir les entrées/sorties d'un système de grande taille (quelques centaines de SRU et des dizaines voir des centaines de stacks),
- C3 : être représentatif du SRU utilisé,
- C4 : permettre de connaître les conditions de fonctionnement et le comportement de chaque SRU individuellement dans un stack de grande taille,
- C5 : être adaptable à un système de petite taille (un stack d'une dizaine de SRU).

Le fait de vouloir modéliser des stacks de grande ou de petite taille impose une forte contrainte d'adaptabilité de l'outil développé. En effet, certains phénomènes peuvent être significatifs sur un empilement de petite taille (effet de bord des cellules supérieures et inférieures par exemple) et être complètement insignifiant pour un empilement de grande taille.

De plus, une modélisation permettant de prendre en compte précisément la disparité de l'écoulement (par exemple) et de modéliser un système global dans son ensemble nécessite également une grande flexibilité de l'outil.

Références bibliographiques

[I-1] R. Rivero-Tinoco, *Etude technico-économique de la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse haute température pour différentes sources d'énergie thermique* 30 Mars 2009 ED n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

[I-2] Site officiel de Siemens : http://www.siemens.com/innovation/en/publikationen/publications_pof/pof_spring_2002/energy/gentle_revolution.htm

[I-3] D. Vora, *SECA Program Review*, 9 Th Annual SECA Workshop, Pittsburgh, PA August 5, 2008

[I-4] Site officiel de Haldor Topsoe <http://www.topsoefuelcell.com/>

[I-5] R. GOETTLER, *Overview of the Rolls-Royce SOFC technology*, Annual review SECA Program, 2009

[I-6] H. Sassoulas, J. L. Sarro, D. Gallet, *Description of RelHy single repeat unit and its instrumentation*: November 2008. CEA

Chapitre II :
Etude bibliographique et
choix des modèles

TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE II

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET CHOIX DES MODELES.....	21
1 INTRODUCTION	23
2 DESCRIPTION DES PHENOMENES ET MECANISMES SE PRODUISANT DANS UN SRU.....	27
3 REVUE DES MODELISATIONS DES ELECTRODES ET DE LA CELLULE	30
3.1 DESCRIPTION DES ELECTRODES	30
3.2 LES DIFFERENTS ECHELLES DE MODELISATION	32
3.3 LE TRANSPORT DES ESPECES GAZEUSES DANS L'ELECTRODE	32
3.3.a <i>Dusty Gas Model (DGM)</i>	35
3.3.b <i>Retour sur le DGM</i>	37
3.4 MODELISATION DES RESISTANCES ELECTRIQUES ET IONIQUES DES MILIEUX	40
3.5 MODELISATION DES TRANSFERTS DE CHALEUR DANS L'ELECTRODE	40
3.5.a <i>Evaluation des flux de chaleur dans l'électrode</i>	42
3.5.b <i>Traitement du terme de source de chaleur</i>	43
3.6 CONCLUSION : MODELISATION DE LA REACTION ELECTROCHIMIQUE	44
3.6.a <i>Problème de la localisation de la réaction et de l'effet du collecteur</i>	44
3.6.b <i>Ecriture de la tension à l'équilibre locale</i>	46
3.6.c <i>Modélisation de la production/consommation des réactifs</i>	47
3.6.d <i>Rappel électrochimique : La théorie du complexe activé</i>	49
3.6.e <i>Modèles considérant deux demi-réactions élémentaires</i>	50
3.6.f <i>Modèles utilisant des conditions de références pour l'établissement de la densité de courant</i>	53
3.6.g <i>Mécanisme réactionnel à plusieurs étapes dont une seule est considérée comme limitante</i>	56
3.6.h <i>Mécanisme réactionnel sans réaction limitante unique</i>	60
3.6.i <i>Bilan sur les expressions de la densité de courant</i>	61
4 MODELISATION DES CANAUX ET DU COLLECTEUR	62
4.1 EFFETS DUS A LA FORME DES CANAUX SUR LES TRANSFERTS DE CHALEUR ET D'ESPECES	62
4.2 MODELISATION DES INTERCONNECTEURS.....	62
4.2.a <i>Echange de chaleur par rayonnement</i>	63
4.2.b <i>Rayonnement extérieur</i>	63
4.2.c <i>Rayonnement interne</i>	63
5 MODELISATION DU STACK	64
6 CONCLUSION	66

1 Introduction

Comme expliqué dans le chapitre précédent, notre étude a pour objectif de créer un modèle du bloc électrolyseur permettant d'étudier un système global tout en restant représentatif du choix de technologie adopté.

Afin de développer un modèle répondant à ces contraintes et objectifs exprimés précédemment, nous avons réalisé une étude bibliographique faisant la revue des modèles susceptibles de répondre à notre problématique.

Dans le chapitre précédent nous avons détaillé le fonctionnement d'un SRU et d'un empilement (stack), pour présenter les différents phénomènes impliqués dans le fonctionnement des électrolyseurs. Nous allons maintenant présenter les différents modèles issus de la littérature et analyser leurs pertinences pour notre besoin.

La similarité des phénomènes rencontrés dans l'EVHT (ou SOEC : Solid Oxyde Electrolysis Cell) et dans les piles à combustible (ou SOFC : Solid Oxyde Fuel Cell) nous permet de nous baser également sur les modèles réalisés pour la SOFC. En effet, il s'agit des mêmes réactions, mais en sens inverse, et les cellules et SRU utilisés sont généralement identiques.

La question que l'on se pose donc dans ce chapitre est donc : Quels sont les modèles actuels permettant des études EVHT ? Sont-ils compatibles avec notre problématique ?

Mais tout d'abord : **Qu'est qu'un modèle ?**

La définition d'un modèle serait la représentation réduite d'un processus.

« Abstraction de la réalité qui peut être utilisée pour représenter certains aspects d'un procédé réel, considérés comme importants par le modéleur » (Marquard, 1994)

Un modèle n'a pas pour vocation de considérer la totalité des phénomènes intervenant dans un problème. Un bon modèle est celui qui se concentrera sur les phénomènes nécessaires et suffisants pour un objectif donné. En effet, la prise en compte de trop de paramètres peut nuire à la compréhension des phénomènes principaux, ou à l'efficacité de la simulation.

Les objectifs d'un modèle peuvent être orientés dans quatre directions [II-1]:

- Pour comprendre ou améliorer la connaissance : on peut réaliser un modèle afin de comprendre un phénomène nouveau et montrer l'influence de paramètres jusque là ignorés.
- Pour concevoir ou optimiser un objet.
- Pour prédire le comportement d'un objet connu dans son fonctionnement habituel: On peut réaliser un modèle afin de prévoir le résultat d'un procédé.
- Pour commander et automatiser un système.

Une fois les objectifs fixés, il faut déterminer une approche ("Un modèle comment faire ?" [II-1]). Pour cela, on peut répertorier les modèles en deux classes, celle des modèles de connaissance et celle de ceux de représentation [II-2].

Le modèle de connaissance est une représentation à l'aide de modèles utilisant les lois de la physique. Les paramètres intervenant dans les équations ont un "sens physique".

Le modèle de représentation est décrit par une représentation mathématique "boîte noire" plaquée sur des données expérimentales. Les paramètres intervenant n'ont pas de signification particulière.

Ces types de modèles présentent les avantages et les inconvénients répertoriés dans le tableau suivant :

	Modèle de représentation	Modèle de connaissance
Avantages	<p>Corrélations simples (Souvent polynomiales).</p> <p>Développement rapide du modèle.</p> <p>Simulation rapide.</p>	<p>Peu d'informations expérimentales nécessaires.</p> <p>Domaine de prédictivité important.</p> <p>Permet l'analyse.</p>
Inconvénients	<p>Domaine de prédictivité limité.</p> <p>Pas de fondement théorique, ne permet donc pas l'analyse ni la prédiction.</p> <p>Nécessite beaucoup d'informations expérimentales.</p>	<p>Temps de développement important.</p> <p>Puissance de calcul importante nécessaire.</p> <p>Requiert des méthodes numériques sophistiquées.</p> <p>Requiert la connaissance de paramètres parfois difficilement accessibles.</p>

Tableau II-1: Comparaison des modèles de représentation et de connaissance.

Pour réaliser un modèle prédictif, il est important de se baser sur une forte base de connaissance. L'utilisation limitée de corrélations expérimentales est possible pour simplifier un modèle à condition de faire attention à rester dans le domaine de validité de la dite corrélation. L'utilisation de corrélations peut même s'avérer nécessaire, dans le cas où une contrainte en termes de temps et de capacité de calcul est imposée.

En effet "La connaissance est relativisée par son utilité" [II-2], le modélisateur doit réussir à trouver un bon compromis entre ces deux concepts, afin d'élaborer un modèle contenant la connaissance juste nécessaire à son besoin. Il doit donc en premier lieu bien définir ce dernier.

Quel besoin pour la modélisation de l'EVHT aujourd'hui ?

L'EVHT est un procédé en développement. Le procédé a d'abord été conçu, ensuite des études de faisabilité ont été réalisées ; enfin, avant de devenir un procédé compétitif, le procédé doit être amélioré, optimisé. C'est dans cette phase que le niveau de sophistication de l'analyse et de la prédiction doit être augmenté. La difficulté est de savoir jusqu'à quel point il faut pousser le modèle, sans trop augmenter le "coût" de la modélisation (temps du développement du modèle et puissance de calcul requise).

La complexité du procédé, due aux différentes « physiques » impliqués, et aux différentes échelles caractéristiques rend très délicate, voire impossible la réalisation d'un modèle considérant l'ensemble des échelles et phénomènes de manière précise. C'est pourquoi, selon l'objectif, de nombreux modèles, considérant un nombre de phénomènes et d'échelles plus ou moins large, ont été élaborés et mis au point. Les différentes échelles et composants d'une usine EVHT sont illustrés sur la Figure II-1.

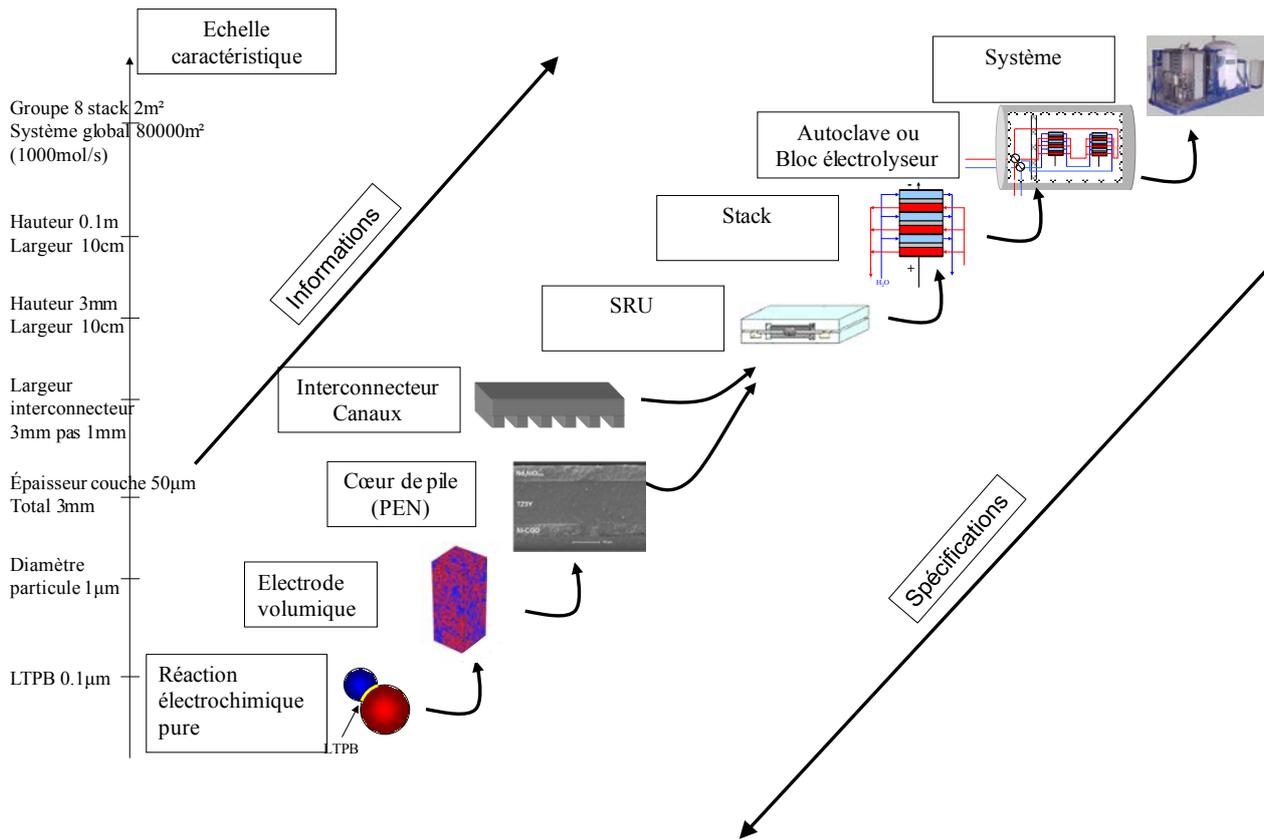


Figure II-1 : Représentation des différentes échelles des objets à modéliser pour une usine EVHT

Les premiers modèles de la littérature étaient basés sur l'expérience et concernaient la cellule (notée PEN : Positive electrode, Electrolyte, Negative electrode body). Ils avaient pour objectifs de comprendre les phénomènes intervenant dans la PEN et de la dimensionner. Ensuite, les modèles ont cherché à prendre en compte l'impact du collecteur, souvent de manière approximative, ils ont abouti à des modèles de "pseudo" SRU. A partir de ces résultats, les premières études de faisabilité sur un système ont été réalisées en assimilant le comportement d'un stack à celui d'un ensemble de SRU identiques, et parfois complétées d'une modélisation économique.

Celles-ci ont permis de prouver l'intérêt de l'EVHT sur le marché de l'hydrogène. A partir de ces études, des objectifs de compétitivité ont pu être fixés, afin d'entamer la troisième phase de l'étude, c'est à dire l'optimisation. A partir des besoins exprimés par les études technico-économique, on peut donc imposer donc aux échelles inférieures de nouveaux critères de performance.

Dans cette phase, de nouveaux modèles se sont avérés nécessaires. Pour pouvoir améliorer les performances de l'ensemble du système il faut travailler sur l'ensemble des échelles et des composants. Comme il est impossible de se baser uniquement sur des méthodes expérimentales, car elles nécessiteraient trop d'essais par ailleurs fort coûteux, le développement de modèles basés sur des modèles de connaissance est nécessaire (Figure II-2).

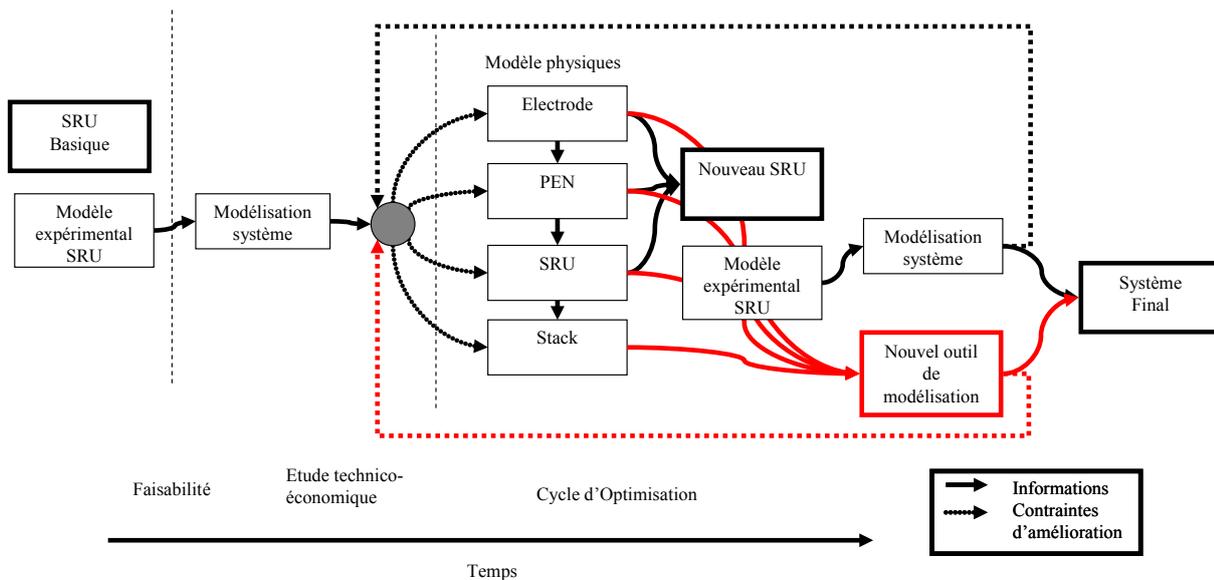


Figure II-2 : Modèles existants et nouvelle démarche.

De nombreux modèles traitent donc des différents domaines à une échelle et une précision adaptée à leurs raisons d'être. Selon leurs échelles, les modèles les plus courants sont :

- Les micro-modèles : Ils ne portent que sur une électrode et considèrent l'ensemble des phénomènes allant de l'échelle de la ligne de triple contact locale ($0,1\mu\text{m}$) jusqu'à celle de l'électrode ($50\text{-}100\mu\text{m}$) [II-3]. Ces modèles peuvent permettre de mieux comprendre l'incidence de la composition du milieu poreux de l'électrode et des conditions opératoires, mais également de fournir des données exploitables pour les échelles supérieures. Ils permettent d'optimiser la fabrication et les quantités de matière mises en œuvre lors de la production des électrodes.
- Les modèles de cellule : Ce sont les plus nombreux. Ils considèrent les trois couches de la cellule (exemple : [II-4][II-5]). Ces modèles permettent d'étudier l'impact des caractéristiques de la cellule et de prévoir leur comportement. L'échelle considérée reste de l'ordre de grandeur des couches les plus minces ($10\text{-}100\mu\text{m}$)
- Les modèles de SRU : Ils prennent en compte à la fois la cellule et les caractéristiques du collecteur et des canaux. Généralement le modèle des électrodes est moins poussé que dans le cas précédent, et considère souvent les électrodes comme une monocouche isotrope [II-6][II-7] (ordre de grandeur $50\mu\text{m}$ à 5mm). De plus, le SRU est généralement considéré comme isolé thermiquement (parois adiabatiques)
- Les modèles de stack : Ceux-ci sont rares, ils visent à comprendre les variations de fonctionnement observées expérimentalement [II-8]. Les électrodes sont alors décrites grossièrement. Leur objectif est en général d'évaluer les effets dus à l'alimentation (électrique et fluide) et aux échanges thermiques entre SRU et avec l'extérieur.
- Les modèles de système : Ils représentent généralement grossièrement les technologies utilisés, souvent au moyen de paramètres purement expérimentaux, comme l'ASR (Area Specific Resistance) [II-9]. Certains modèles ne sont basés que sur des bilans thermodynamiques et ne représentent donc pas de technologie particulière [II-10].

Lors de la phase d'optimisation évoquée précédemment, les modèles développés récupèrent les informations des modèles d'échelles inférieures (Figure II-2 et Figure II-1). Mais, comme on peut le voir sur la Figure II-2, il n'y a pas de modèle de connaissance au niveau du système. De plus l'effet des stack est étudié, mais n'est pas vraiment considéré à l'échelle supérieure. La modélisation du système ne représente pas réellement la technologie utilisée, il est donc difficile d'évaluer l'impact des phénomènes observés et modélisés aux échelles inférieures au niveau du système. Pourtant c'est bien au niveau global que l'on peut juger l'efficacité d'un procédé.

C'est pourquoi nous souhaitons réaliser le « chaînon manquant », c'est à dire réaliser un modèle du bloc électrolyseur utilisable pour une simulation de procédé, qui reste le plus représentatif possible du SRU utilisé. Comme nous voulons pouvoir utiliser ce modèle à la fois pour optimiser le système, mais également pour simuler le comportement de SRU non réalisé ou en cours de conception, une approche expérimentale est exclue.

Ce modèle devra permettre donc de simuler directement au niveau du système l'impact des différents paramètres du SRU, que ce soit des paramètres microscopiques (composition des électrodes...) ou macroscopiques (nombre de cellules...). Le modèle devra donc utiliser les connaissances acquises grâce aux modèles d'échelles inférieures afin de représenter les effets des différents paramètres (épaisseur des couches de l'électrode, taille et "pas" des canaux...). Evidemment des simplifications seront nécessaires, en effet il n'est pas envisageable d'intégrer une approche CFD dans une modélisation système.

Pour réaliser ce modèle il devra réussir à trouver un compromis entre finesse de représentation et simplicité, pour permettre des temps de calcul acceptables. Le but de cette étude bibliographique, est donc d'examiner les différents modèles existant dans la littérature, afin d'en retirer les approches utilisées applicables dans ce contexte. On cherchera ainsi à trouver à quel niveau maximum de modélisation chaque phénomène et chaque composant doivent être pris en considération, ou si certains peuvent être complètement négligés.

2 Description des phénomènes et mécanismes se produisant dans un SRU

Le procédé d'EVHT est caractérisé par un grand nombre phénomènes, dont une grande partie à lieu dans le SRU. Cette partie a pour but de faire un inventaire et une synthèse de ces phénomènes afin de permettre une meilleure compréhension générale de l'EVHT.

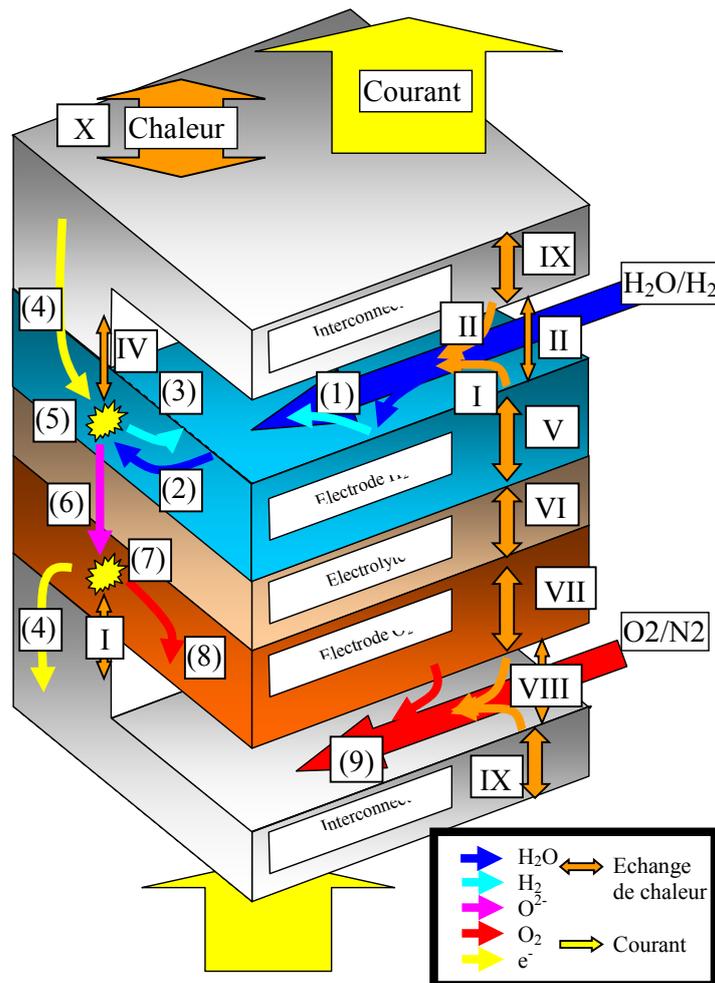


Figure II-3 : Mécanismes intervenant dans un SRU d'EVHT planaire à canaux. Vue en coupe sur une portion de canal et d'interconnecteur.

La transformation d'une molécule d'eau en hydrogène et oxygène est réalisée par une succession de mécanismes physiques.

Cinq domaines de la physique sont rencontrés dans un SRU :

- La thermique.
- L'hydraulique.
- Le transport des espèces gazeuses.
- Le transport de charges électriques.
- L'électrochimie (cinétique de la réaction électrochimique).

La principale difficulté lors de la modélisation d'un SRU est la prise en compte du couplage entre ces différentes physiques.

Nous allons maintenant décrire les différents phénomènes se déroulant dans un SRU, en précisant les mécanismes physiques impliqués. Tout d'abord nous allons suivre le processus qui, à partir d'une molécule de vapeur d'eau, aboutit à la formation d'une molécule d'hydrogène et d'oxygène (à gauche sur la Figure II-3), et ensuite nous nous décrirons plus précisément les transferts thermiques associés à ces processus.

Remarque : Dans la suite nous parlerons de gaz pour désigner le mélange gazeux et d'espèces pour les constituants.

Phénomène (1) : La vapeur d'eau, généralement mélangée avec de l'hydrogène, entre dans le SRU et circule dans le canal. Les physiques associées sont de nature :

- Hydraulique : Les gaz sont transportés par convection le long de la surface de l'électrode.
- Thermique : Le gaz est caloporteur, il apporte, ou évacue, de la chaleur dans le SRU par convection et conduction.

Phénomène (2) : Les molécules d'eau se déplacent vers le point de réaction à travers les pores de la zone collectrice puis de la zone fonctionnelle.

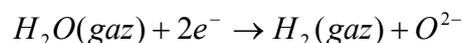
- Transport d'espèces : Dans le milieu poreux, les molécules d'eau se déplacent sous l'effet de la convection du gaz, de la diffusion moléculaire et éventuellement de la diffusion de Knudsen. Selon l'emplacement du point de réaction, le trajet parcouru par les espèces peut être plus ou moins long et peut donc faciliter ou contrarier le transfert de matière.
- Thermique : La chaleur est transportée dans le milieu poreux par convection et conduction dans les phases solide et gaz.

Phénomène (3) : L'hydrogène est transporté à travers le milieu poreux selon les mêmes processus physiques que pour (2).

Phénomène (4) : Les électrons sont transportés dans l'interconnecteur (Acier ferritique) puis dans le milieu poreux, en passant par les grains conducteurs électriques de l'électrode (généralement Ni).

- Electrique : Selon l'emplacement du point de réaction le trajet des électrons est plus ou moins long, ce qui influe sur la résistance électrique apparente de l'électrode.
- Thermique : Les irréversibilités produites par le passage du courant génèrent de la chaleur (effet joule).

Phénomène (5) : Il s'agit de la partie vitale du procédé, la réaction cathodique.



- Cinétique électrochimique : l'efficacité de la réaction dépend très fortement des conditions opératoires telles que la température, la pression et la concentration des réactifs.

- Thermique : La réaction chimique globale consomme de la chaleur ($T\Delta S$ de la réaction), par contre la réalisation de cette réaction est génératrice d'irrégularités (surtensions d'activation) et donc de chaleur.
- Transport d'espèces : La réaction consomme de l'eau et produit de l'hydrogène dans les pores de l'électrode générant une baisse locale de la concentration, ce qui est le moteur de la diffusion dans l'électrode. La différence de masse molaire des molécules est le moteur de la convection du gaz pour la diffusion de Knudsen.

Phénomène (6) : Les ions O^{2-} produits lors de la réaction cathodique migrent vers le lieu de la réaction anodique sous l'effet du champ électrique dû à la différence de potentiel. Ils se déplacent à travers la phase conductrice ionique de l'électrode puis dans l'électrolyte.

- Electrique : La résistance électrique apparente est liée au trajet des ions. Celui-ci n'est pas forcément orthogonal au plan de l'électrolyte, ce qui peut augmenter ces irrégularités.
- Thermique : Il y a dégagement local de chaleur par effet Joule créé par le passage des ions.

Phénomène (7) : La réaction anodique globale : $2O^{2-} \rightarrow O_2(gaz) + 4e^-$ consomme les ions O^{2-} et produit de l'oxygène.

- Cinétique électrochimique : comme pour (5), la réaction est fortement dépendante des conditions opératoires.
- Thermique : comme pour (5) la réaction consomme de la chaleur.
- Transport des espèces : La réaction produit de l'oxygène sans consommer d'autres gaz à lieu.

Phénomène (8) : Transport de l'oxygène à travers les pores de l'électrode.

- Transport des espèces : Le transport de matière : par convection, diffusion moléculaire (si une autre espèce que l'oxygène est présente) et de Knudsen, dans le milieu poreux (comme pour (2))

Phénomène (9) : L'oxygène est évacué de l'électrode vers le canal et quitte le SRU. Les phénomènes sont identiques à ceux observés dans le canal hydrogène (1).

Point particuliers sur la thermique du SRU et de l'empilement.

En plus du transfert de chaleur lié au transport par les gaz, des échanges par conduction et rayonnement ont lieu, entre les composants du SRU d'une part, et dans l'empilement d'autre part.

On notera :

I : du transfert de chaleur par convection/conduction et rayonnement entre l'électrode et le canal.

II : idem entre l'interconnecteur et le canal

III : du rayonnement entre l'électrode et l'interconnecteur à travers les gaz du canal.

IV : de la conduction entre l'électrode et l'interconnecteur avec une résistance de contact thermique.

V : du transfert de chaleur à travers le milieu poreux, en plus de la convection, un transfert par conduction par les différentes phases de l'électrode (solide et gaz) à lieu.

VI : de la conduction à travers l'électrolyte

VII : de la conduction dans l'électrode (comme V)

VIII : les mêmes phénomènes : I, II, et III

IX : de la conduction à travers l'interconnecteur.

X : des échanges par conduction entre l'interconnecteur et le SRU supérieur ou inférieur, ainsi que des échanges avec l'environnement par rayonnement dans le cas où il s'agit du SRU en haut ou en bas de stack.

De plus, chaque « couche » échange de la chaleur « horizontalement », dans la direction de l'écoulement et dans la direction transverse, avec les couches voisines par conduction ou rayonnement, comme l'illustre la Figure II-4.

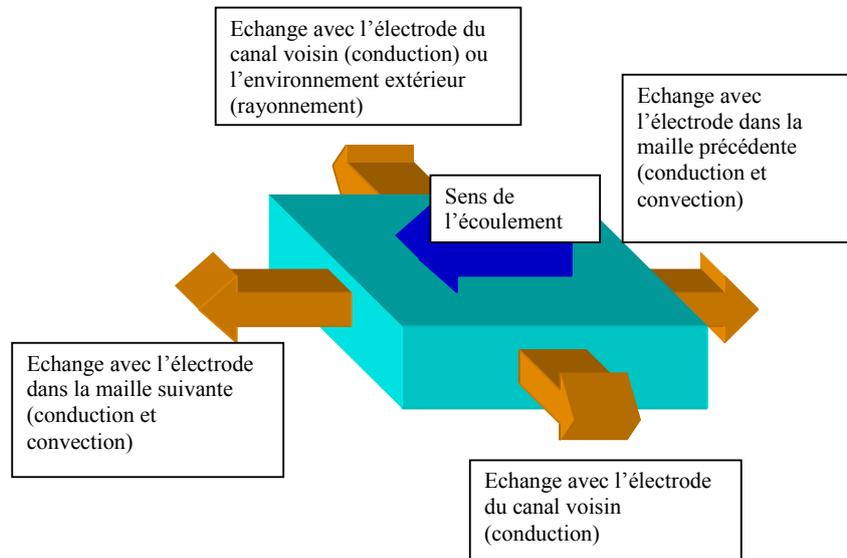


Figure II-4 : Echanges de chaleur "horizontaux" d'une maille de l'électrode H2 avec les mailles voisines.

3 Revue des modélisations des électrodes et de la cellule

L'électrode est le cœur de la réalisation de la réaction et le lieu de phénomènes thermiques, hydrauliques, électrochimiques et électriques plus ou moins couplés. A cette problématique s'ajoute une méconnaissance de la structure microscopique exacte des électrodes. La complexité de la structure et son impact sur les différents transports en fait la partie la plus difficile à modéliser. Par conséquent c'est la zone de l'électrolyseur pour laquelle le plus grand nombre de modèles existe.

On ne présente ici que des modèles traitant des points de modélisation posant problème, soit parce qu'ils soulèvent des polémiques, soit à cause de leurs difficultés de mise en œuvre.

3.1 Description des électrodes

Les électrodes utilisées en SOFC et SOEC sont des électrodes volumiques poreuses, Elles sont constituées d'une phase solide et d'une phase gazeuse occupant les pores de la phase solide.

La phase solide de l'électrode est un milieu granulaire, c'est-à-dire un agglomérat de particules, de grains solides. Cette agglomération est le résultat du frittage des dépôts de poudres, qui ont été réalisés par différentes techniques telle que la sérigraphie, et qui vont constituer l'électrode. Les matériaux de ces grains ainsi que leurs dimensions peuvent évoluer dans l'épaisseur de l'électrode, selon la nature et la fonctionnalité de la couche. La phase gaz occupe le volume libre dans le réseau de grains frittés.

Une électrode est généralement constituée de deux couches. La première, dite collectrice, est située au contact de l'interconnecteur et des canaux et a pour fonction de collecter le courant et les gaz et de les répartir de façon la plus homogène possible sur la seconde couche. Dans le cas d'une architecture à électrode support, cette couche sert aussi de support mécanique. Elle est constituée de particules d'un même matériau conducteur électrique. L'épaisseur de la couche, la taille du grain et la fraction volumique de la phase gaz (porosité) sont dimensionnées pour limiter au maximum les résistances au transport des gaz dans les pores (phase gaz), et des électrons dans la phase solide.

La seconde couche, dite couche fonctionnelle ou active, est celle dans laquelle a lieu la réaction électrochimique. La phase solide de cette couche est généralement constituée de deux matériaux, un matériau conducteur électronique, et un matériau conducteur ionique. Les grains de ces matériaux peuvent être de tailles différentes. Les trois milieux _ conducteur ionique, conducteur électrique et gaz _ de cette

couche ont pour rôle d'amener et d'évacuer tous les réactifs et produits de la réaction au lieu de réaction. Celui-ci est donc nécessairement situé au contact de ces trois phases et forme donc une ligne, c'est la ligne de triple contact (en anglais Triple Phase Boundary : TPB)

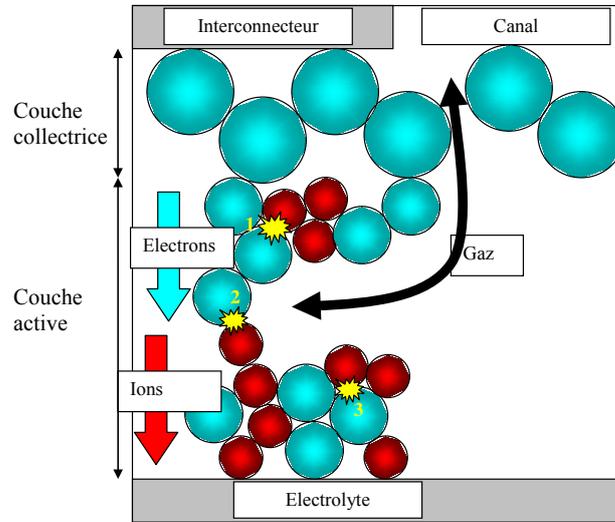


Figure II-5 : Illustrations de la notion de Triple Phase Boundary TPB et des phénomènes dans une électrode volumique poreuse.

L'existence d'une ligne de triple contact ne suffit pas à permettre la réaction. Il faut de plus que les trois milieux en question soient connectés à leurs alimentations respectives : (Voir Figure II-5)

- Le milieu conducteur électrique (bleu) doit être connecté à l'interconnecteur.
- Le milieu conducteur ionique (rouge) doit être connecté à l'électrolyte.
- Les gaz doivent être alimentés par les canaux.

On voit donc sur la Figure II-5, où trois points de triple contact sont représentés (en jaune) que seul le point 2 peut être le siège de la réaction. On dit que les milieux sont percolants au point 2.

Pour permettre une réaction la plus efficace possible, l'électrode doit donc être conçue de façon à :

- Maximiser la longueur de ligne de triple contact dans la zone fonctionnelle.
- Réduire au maximum la résistance électronique et ionique.
- Réduire au maximum la résistance au transport des espèces.

La structure interne des électrodes est complexe et il est très difficile de la caractériser précisément. Les paramètres accessibles sont :

- Les épaisseurs des différentes couches.
- La porosité.
- Les fractions volumiques moyennes des différents constituants.
- Les diamètres des différents grains.

Par contre il est très difficile de déterminer :

- La tortuosité des différentes phases, rapport de la longueur du chemin moyen de l'espèce (électron, ion, réactif) considéré sur l'épaisseur de la couche, elle caractérise la complexité du trajet que doit suivre l'espèce jusqu'au point de triple contact et inclut la notion de connectivité. Sa connaissance est importante pour déterminer la résistance réelle des phases ioniques et électrique, et surtout pour caractériser le transport des espèces gazeuses.
- La densité de longueur de triple contact connectée par unité de volume, qui détermine la densité de longueur réactionnelle dans l'électrode.

- La perméabilité des électrodes.
- Les résistances ioniques et électriques des différents constituants de la phase solide.

3.2 Les différents échelles de modélisation

La modélisation de la microstructure de l'électrode est difficile, c'est pourquoi plusieurs modèles différents ont été mis au point afin de résoudre ou contourner le problème.

Parmi ces approches on peut distinguer différents degrés de modélisation.

- Les micro-modèles : ils reproduisent la structure de l'électrode à l'échelle des grains (de l'ordre du micromètre), afin d'observer précisément l'impact sur la réaction. [II-3][II-11]. Ces études permettent en particulier d'évaluer la longueur de triple contact et la tortuosité des électrodes.
- Des modèles analytiques ont été développés, afin d'estimer les paramètres inconnus en fonction de ceux qui sont connus. [II-12][II-13][II-14]
- Plus couramment, l'impact de la densité de ligne de triple contact est inclus dans le terme de densité de courant à d'échange de l'électrode, et on ne cherche pas à le prédire précisément, la densité de courant étant obtenue expérimentalement. Par contre l'estimation de la tortuosité des gaz reste nécessaire pour modéliser les problèmes de transport. [II-4][II-5][II-15]

3.3 Le transport des espèces gazeuses dans l'électrode

La difficulté rencontrée lors de la modélisation du transport des espèces dans une électrode poreuse est la détermination du régime d'écoulement et des lois de transports associées. En effet le régime d'écoulement se situe entre un régime d'écoulement de milieu continu et celui d'un écoulement moléculaire, dit de Knudsen.

Pour différencier les régimes d'écoulements, on utilise le nombre de Knudsen qui compare le libre parcours

moyen (λ_m) avec une dimension caractéristique du milieu (L) : $K_N = \frac{\lambda_m}{L}$

Dans le cas d'un canal, ce sera en général le diamètre du canal, dans le cas d'un milieu poreux le diamètre des pores.

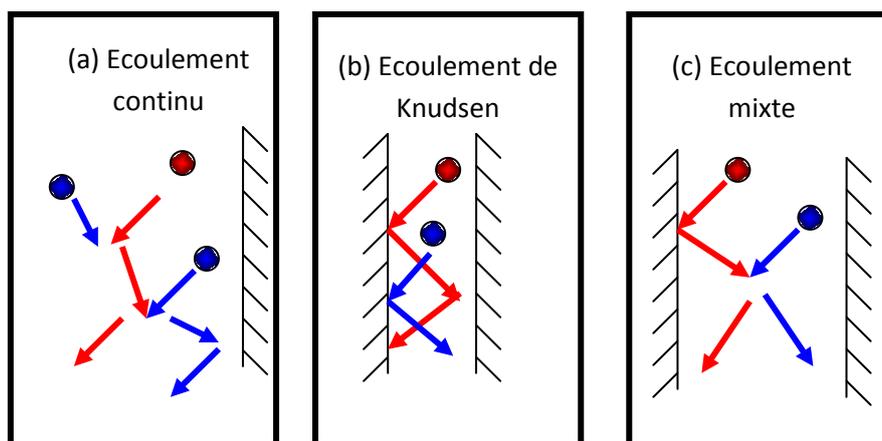


Figure II-6 : Représentation des régimes d'écoulement

(a) Ecoulement continu ($K_N < 0.001$) : le libre parcours moyen est très petit devant la dimension de la conduite. Dans ce cas, on peut définir le fluide comme ayant des propriétés moyennes locales indépendantes du volume de référence sur lesquels on réalise cette moyenne, et en particulier, on peut définir une densité volumique et une viscosité du fluide. Dans ce régime, il y a toujours une densité suffisante de molécules dans le volume dont les chocs fréquents moyennent l'énergie, ou encore le volume de référence de fluide a une dimension bien supérieure au libre parcours moyen des molécules. Il est donc

possible de décrire le fluide comme un milieu continu. L'écoulement est alors décrit par les équations de Navier Stokes. Par ailleurs, pour chaque constituant, les équations de Stefan [II-13][II-16] forment une relation entre les flux molaires des différentes espèces et le gradient du potentiel de i .

$$y_i \frac{\vec{\nabla} \mu_i}{RT} = \sum_{i \neq j} \frac{y_i \vec{N}_j - y_j \vec{N}_i}{C_T D_{ij}^e}$$

Avec C_T la concentration molaire totale.

y_i la fraction molaire de l'espèce i .

μ_i le potentiel chimique de l'espèce i .

N_i le flux molaire de l'espèce i .

D_{ij}^e le coefficient de diffusion binaire effectif.

Pour les gaz parfait on a : $\mu_i = \mu_{ref}(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right)$ [II-17]

Soit $\vec{\nabla} \mu_i = RT \frac{\vec{\nabla} P_i}{P} = RT \vec{\nabla} y_i + RT y_i \frac{\vec{\nabla} P}{P}$ avec T=constante

On a donc : $\vec{\nabla} y_i + y_i \frac{\vec{\nabla} P}{P} = \sum_{i \neq j} \frac{y_i \vec{N}_j - y_j \vec{N}_i}{C_T D_{ij}^e}$.

L'application des équations de Navier-Stokes se formalise dans la loi de Darcy.

$$\vec{N}_T = - \frac{C_T B_g}{\mu_g} \vec{\nabla} P$$

Où \vec{N}_T est le flux molaire total.

B_g la perméabilité du milieu poreux. Elle peut être estimée en premier lieu par la relation de Kozeny-Carman [II-18] :

$$B_g = \frac{\varepsilon^2 d_p^2}{72\tau(1-\varepsilon)^2}$$

avec d_p le diamètre moyen des particules caractérisant le milieu poreux.

μ_g est la viscosité dynamique apparente du gaz (mélange). Dans la littérature, cette viscosité apparente est souvent évaluée par la corrélation de Wilkes, mais on lui préférera la corrélation de Reichenberg, plus complexe, mais qui conduit à des estimations plus précises selon Todd. [II-20]

(b) Écoulement de type Knudsen ($K_N > 10$) : Le libre parcours moyen des molécules est alors supérieur à la dimension du volume fluide de référence, la notion de moyenne disparaît et chaque molécule se comporte indépendamment des autres. On est alors dans un régime d'écoulement moléculaire. Le mélange ne peut plus être décrit comme un fluide homogène, ce sont les chocs avec la paroi, et non avec les autres molécules qui déterminent l'écoulement. Le débit molaire d'une espèce est alors exprimé grâce au coefficient de diffusion de Knudsen [II-4][II-5][II-6][II-15][II-18][II-23] : $\vec{N}_i = -D_{K,i} \vec{\nabla} C_i$

Avec $D_{K,i} = \frac{2}{3} \frac{r_p \varepsilon}{\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M i}}$ le coefficient de diffusion de Knudsen, avec r_p le rayon moyen des pores de l'électrode.

(c) Ecoulement mixte ou de transition ($0.01 < K_N < 10$) : les deux types de chocs se produisent avec une fréquence du même ordre de grandeur.

Si les régimes d'écoulements (a) et (b) sont bien connus et bénéficient de modèles justifiés théoriquement et validés expérimentalement, ce n'est pas le cas du régime intermédiaire, dit de transition. Le comportement du fluide dans cette zone de transition est assimilé à un comportement intermédiaire entre les régimes (a) et (b). Les scientifiques souhaitant modéliser des milieux poreux tentent de décrire ce régime en adaptant et corrigeant l'un des modèles précédents, par la prise en compte de l'effet moteur de l'un dans l'autre.

Le modèle le plus couramment utilisé est le Dusty Gas Model ([II-4][II-5][II-6][II-18]...), originellement développé par Evans, Watson et Mason [II-16][II-24].

Identification des régimes hydrauliques rencontrés dans l'EVHT.

Les différents régimes hydrauliques pour un gaz ou fluide mono constituant sont présentés en fonction du nombre de Knudsen sur la Figure II-7.

La localisation précise des transitions est fonction des configurations et conditions de l'écoulement. La longueur caractéristique L est en général le diamètre hydraulique du milieu.

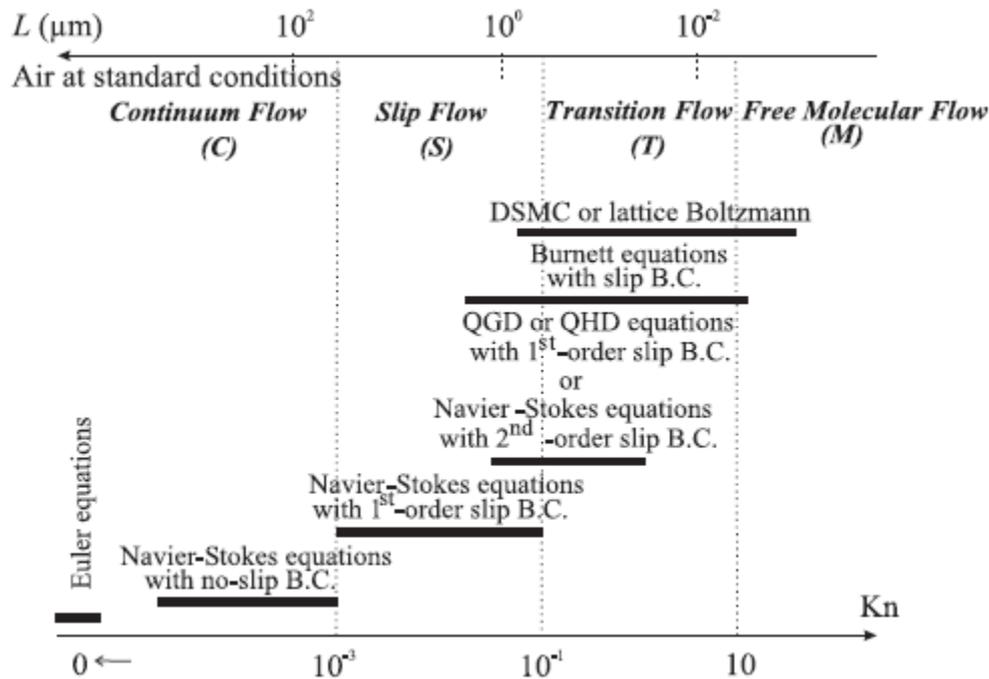


Figure II-7 : Les différents régimes d'écoulement et leurs modèles (Extrait de [II-21])

Pour calculer le libre parcours moyen on utilise la formule [II-25] :

$$\lambda_m = \frac{1}{\pi \sqrt{2} \sigma^2 c} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} \sigma^2} \frac{RT}{P}$$

Avec σ le rayon de la sphère de protection de la molécule. Et c la concentration moléculaire.

On utilise les rayons suivants [II-25] :

Gaz	σ (m)	λ_m à P_{atm} et $T=1072$ K
H ₂	$2,72 \cdot 10^{-10}$	$4,44 \cdot 10^{-7}$
H ₂ O	$4,14 \cdot 10^{-10}$	$1,92 \cdot 10^{-7}$
O ₂	$3,62 \cdot 10^{-10}$	$2,51 \cdot 10^{-7}$
N ₂	$3,78 \cdot 10^{-10}$	$2,30 \cdot 10^{-7}$

Tableau II-2 : Rayon des sphères de protection et libre parcours moyen des espèces présentes en EVHT.

Dans les électrodes, la taille des pores est de l'ordre de 10^{-6} m, le nombre de Knudsen moyen sera de l'ordre de l'unité dans les conditions classique. On est donc en plein régime de transition à pression atmosphérique. Par contre, à 10 atmosphères, on sera en régime de Navier-Stockes.

3.3.a Dusty Gas Model (DGM)

Les trois mécanismes de transport (convection, diffusion moléculaire et de Knudsen) se retrouvent dans l'équation classique dite DGM (Dusty Gas Model) qui est très largement utilisée dans de nombreuses études portant sur les milieux poreux ([II-4][II-5][II-6][II-26]):

$$\sum_{j \neq i} \frac{C_j \vec{N}_i - C_i \vec{N}_j}{C_T D_{ij}^e} + \frac{\vec{N}_i}{D_{i,Kn}^e} = -\vec{\nabla} C_i - \frac{C_i B_g}{D_{i,Kn}^e \mu} \vec{\nabla} p$$

Avec C_i la concentration de l'espèce i

$D_{i,Kn}^e$ le coefficient effectif de diffusion de Knudsen

$$D_{i,Kn}^e = \frac{2 r_p \varepsilon}{3 \tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \text{ avec } r_p \text{ le rayon moyen des pores de l'électrode.}$$

Dans de nombreux cas, le terme de convection est négligé, car il est fait l'hypothèse que la différence de pression est faible entre les limites de l'électrode ([II-6][II-27]).

Dans le cas de l'écoulement cathodique, chaque mole d'eau consommée est remplacée par une mole d'hydrogène, on a alors $\vec{N}_i + \vec{N}_j = 0$.

Pour un gaz biconstituant, avec $y_i + y_j = 1$, on aboutit alors à l'expression de Bossanquet ([II-6][II-27]):

$$\vec{N}_i \left(\frac{1}{D_{ij}^e} + \frac{1}{D_{i,Kn}^e} \right) = -\frac{P}{RT} \vec{\nabla} y_i$$

L'approximation $\Delta P = 0$ est justifiée (à tort ; voir remarque 1) du côté hydrogène par le fait qu'une molécule d'hydrogène produite compensant une molécule d'eau consommée (écoulement équimolaire), la concentration molaire reste constante.

Par contre, du côté anodique, on a uniquement de la création d'oxygène. Le terme en ΔP n'est donc pas négligeable, et se révélera même prépondérant.

Remarque 1 :

L'expression de Bossanquet conduit à une incohérence :

$$\vec{N}_{H_2O} \left(\frac{1}{D_{H_2H_2O}^e} + \frac{1}{D_{H_2O,Kn}^e} \right) = -\frac{P}{RT} \vec{\nabla} y_{H_2O} \text{ et } \vec{N}_{H_2} \left(\frac{1}{D_{H_2H_2O}^e} + \frac{1}{D_{H_2,Kn}^e} \right) = -\frac{P}{RT} \vec{\nabla} y_{H_2}$$

Sachant que : $\vec{N}_{H_2O} = -\vec{N}_{H_2}$, on obtient :

$$\vec{N}_{H_2O} \left(\frac{1}{D_{H_2O,Kn}^e} - \frac{1}{D_{H_2,Kn}^e} \right) = \vec{0}$$

$$\text{Soit } \frac{1}{\sqrt{M_{H_2O}}} - \frac{1}{\sqrt{M_{H_2}}} = 0$$

On en conclut donc que, pour deux espèces de masses molaires différentes, l'absence de convection est impossible. Il est donc indispensable de considérer une variation de la pression dans l'électrode si la convection et la diffusion de Knudsen ne sont pas négligeables devant la diffusion moléculaire.

Dans [II-18] on introduit alors un coefficient de diffusion de Bossanquet moyenné :

$$D_{ij}^{bos} = D_{ji}^{bos} = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{1}{D_{ij}^e} + \frac{1}{D_{i,Kn}^e} \right)^{-1} + \left(\frac{1}{D_{ij}^e} + \frac{1}{D_{j,Kn}^e} \right)^{-1} \right)$$

Cette expression n'est pas justifiée, mais l'incohérence explicitée précédemment n'apparaît plus.

Remarque 2 :

Du côté oxygène, la réaction produit de l'oxygène gazeux sans consommer de réactif gazeux. L'azote est inactif, le flux d'azote est donc nul : $N_{N_2} = 0$

Remarque 3 :

Des calculs réalisés à l'aide du logiciel CFD, FLUENT®, réalisés au CEA, montrent que la convection dans la cathode n'est pas toujours négligeable. En effet, même si le débit molaire global est nul dans la cathode,

il n'en est rien du débit massique global qui vaut : $\dot{m}_c = \frac{i}{2F} (M_{H_2O} - M_{H_2})$

Ce débit massique crée donc une perte de charge par frottement dans le milieu poreux. La différence de pression qui en résulte entraîne un mouvement de convection vers l'électrode qui facilite donc le transport de l'eau. Dans cet outil, la diffusion de Knudsen n'est par contre pas prise en compte [II-30].

Du côté de la cathode, l'équation de la DGM appliquée à l'oxygène et l'azote, avec les relations : $N_{N_2} = 0$ (remarque 2) car n'intervenant pas dans la réaction ou n'est pas présent, et $y_{N_2} = (1 - y_{O_2})$, mène à l'expression suivante :

$$\frac{\vec{N}_{O_2}}{D_{O_2,Kn}^e} = -\vec{\nabla}(C_T) - \frac{C_T B_g}{D_{O_2,Kn}^e \mu} \vec{\nabla} p$$

Dans le cas général où le dernier terme n'est pas nul, le flux d'oxygène implique inévitablement une différence de pression.

Dans certains modèles ([II-5][II-18][II-23]) on considère uniquement la diffusion moléculaire. On a alors la loi de Fick :

$$\vec{N}_i \frac{1}{D_{ij}^e} = -\frac{P}{RT} \vec{\nabla} y_i$$

Cette relation a l'avantage d'être très simple, et elle ne conduit pas à des incohérences comme l'équation de Bossanquet, mais d'une part elle néglige la présence des parois, ce qui dans un milieu poreux ne peut être justifié, et d'autre part, si le nombre de Knudsen du milieu est élevé, tend à sous-estimer le flux d'espèces.

Remarque :

Dans d'autres articles [II-12][II-31] et surtout l'original [II-16], on trouve souvent l'équation de la DGM sous une forme consistant à séparer un flux d'espèce dit de diffusion (N_i^d) et un flux dit visqueux ou de convection (N_i^c)

$$\sum_{j \neq i} \frac{C_j \vec{N}_i^d - C_i \vec{N}_j^d}{C_T D_{ij}^e} + \frac{\vec{N}_i^d}{D_{i,Kn}^e} = -\frac{1}{RT} \vec{\nabla} p_i$$

L'expression du flux visqueux est donnée par la loi de Darcy :

$$\vec{N}_i^c = -\frac{C_i B_g}{\mu} \vec{\nabla} p$$

Le flux total étant alors $\vec{N}_i = \vec{N}_i^d + \vec{N}_i^c$

En remplaçant \vec{N}_i^d par $\vec{N}_i - \vec{N}_i^c$ on obtient bien :

$$\sum_{j \neq i} \frac{C_j \vec{N}_i - C_i \vec{N}_j}{C_T D_{ij}^e} + \frac{\vec{N}_i}{D_{i,Kn}^e} = -\frac{1}{RT} \vec{\nabla} p_i - \frac{C_i B_g}{\mu D_{i,Kn}^e} \vec{\nabla} p$$

Remarque : Comme on l'a vu précédemment, l'assimilation de l'écoulement de Knudsen à de la diffusion n'a pas vraiment de sens physique, la diffusion de Knudsen étant plus proche d'une convection que d'un mouvement de diffusion. C'est cette séparation arbitraire diffusion/effets visqueux que récusent les auteurs de [II-13] et [II-31].

3.3.b Retour sur le DGM

Bien que DGM soit un modèle très souvent utilisé en SOFC et SOEC et qu'il donne des résultats satisfaisants, il n'en est pas moins un modèle contesté en particulier quant à sa signification physique. Kerkhof [II-31] démontre les incohérences du DGM en appliquant le DGM à des cas simples (mono constituant, sans terme visqueux) et en les comparant aux résultats connus. Ces incohérences sont dues, selon lui, à des erreurs de dérivation conduisant à compter deux fois le terme visqueux.

Plus récemment, Young et Todd [II-13] partageant l'opinion de Kerkhof, ont proposé un nouveau modèle.

Le modèle de Todd et Young se différencie du modèle DGM ou du modèle de Kerkhof [II-32] par un traitement de l'écoulement d'un fluide à deux constituants en régime d'écoulement continu par une loi d'interpolation « claire » pour l'établissement de l'écoulement de ce fluide et de ses constituants dans le régime dit de transition, par un énoncé clair des opérations d'établissement des valeurs moyennées sur la section du pore, et enfin par une forme compacte et facile à résoudre du système d'équations.

Le modèle proposé par Todd et Young est basé plus précisément sur :

- une description préalable traditionnelle du mélange gazeux comme un fluide à plusieurs constituants, ce fluide étant supposé être dans un régime d'écoulement où il peut être assimilé à un milieu continu ($Kn < 0,001$) ;
- une décomposition du flux molaire ou massique de l'espèce s en suivant la méthode standard rigoureuse de Lightfoot [II-33], dans laquelle le flux molaire ou massique local du constituant i peut être décomposé en un flux de diffusion et un flux de convection. La vitesse de référence est la vitesse molaire moyenne locale de l'écoulement ;

$$J_s = X_s J + J_{diff,s} \text{ où } J = \sum_s J_s \text{ et } \sum_s J_{diff,s} = 0$$

- l'hypothèse que le milieu poreux est assimilable à un faisceau de pores de diamètre $2R$ (microtubes) parallèles dans lesquels les vitesses sont orientées dans l'axe curviligne du pore ;

- l'utilisation des flux plutôt que des vitesses ;
- la prise en compte pour le fluide d'une vitesse de glissement à la paroi du pore. Cette vitesse notée "vitesse de glissement de diffusion" est fournie par la théorie cinétique des gaz et est due à la présence d'un gradient de concentration parallèle à la paroi du pore. Cette vitesse n'est pas la vitesse de glissement visqueux décrite dans le modèle de Kerkhof. Elle existe même à des valeurs du nombre de Knudsen très faible. Le flux massique ou molaire moyen résultant est fonction des masses et fractions molaires ainsi que des flux de diffusion locaux (à la cote curviligne ξ du pore) ;
- l'établissement de la loi d'écoulement (ou relation débit-perte de pression) du fluide à partir de la description du milieu continu et de la condition de glissement à la paroi définie ci-dessus ;
- l'utilisation telle quelle de la loi de Stefan Maxwell pour la relation entre les concentrations et les flux molaires, en justifiant le non ajout d'une contrainte de cisaillement, par le fait d'une part que son effet est (dans la limite des calculs actuels) apparemment peu important, et d'autre part que cela alourdit énormément le système d'équations ;
- l'établissement d'un système similaire d'équations dans le cas extrême où le régime d'écoulement du fluide est de type moléculaire ($Kn > 1$). L'écoulement de chaque espèce est considéré alors séparément et la relation entre le débit et la perte de pression est donnée par la loi de Knudsen ;
- une proposition d'interpolation linéaire des coefficients des équations pour un fluide en régime de transition entre le continu le moléculaire ($0,01 < Kn < 1$).

Ce modèle est nommé Cylindrical Pore Interpolation Model (CPIM), la formulation molaire fournit le système suivant selon l'axe z :

$$\begin{cases} \frac{C_T \varepsilon}{\tau^2} \frac{\partial y_i}{\partial z} = \sum_{j \neq i} \left(\frac{y_i \tilde{N}_j}{(D_A)_{ji}} - \frac{y_j \tilde{N}_i}{(D_A)_{ij}} \right) \\ \frac{\varepsilon}{\tau^2} \frac{\partial p}{\partial z} = -A_A \sum_i M_i^{1/2} \tilde{N}_i \end{cases}$$

Où $\tilde{N}_i = \frac{\varepsilon}{\tau} \bar{N}_i$ le débit molaire normal à la surface,

- \bar{N}_i est le débit molaire moyen dans un pore,
- $\frac{1}{(D_A)_{ij}} = \frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{K,i}}$: Interpolation entre le régime de Knudsen et de la diffusion moléculaire,
- $\frac{1}{A_A} = \frac{1}{A_C} + \frac{1}{A_K}$: Interpolation entre l'effet du régime de Knudsen et l'effet du gradient de pression,
- avec $A_K = \frac{RT}{D_{Ki} M_i^{1/2}} = \frac{3}{4r_p} \left(\frac{\pi RT}{2} \right)^{1/2}$,
- et $A_C = \frac{8\mu}{C_T r_p^2 \sum_i y_i M_i^{1/2}}$.

Après quelques réarrangements mathématiques, on peut écrire le système CPIM sous la forme :

$$\sum_{j \neq i} \left(\frac{y_j \tilde{N}_i - y_i \tilde{N}_j}{\frac{\varepsilon}{\tau^2} D_{ij}} \right) + \frac{\tilde{N}_i}{\frac{\varepsilon}{\tau^2} D_{K,i}} = -\frac{\delta C_i}{\delta z} - \frac{C_i}{\frac{\varepsilon}{\tau^2} D_{K,m} \mu} \frac{d_p^2 \varepsilon}{32 \tau^2} \frac{\delta p}{\delta z}$$

avec $D_{K,m} = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi}} \frac{1}{\sum_j y_j M_j^{1/2}} = D_{K,i} \frac{M_i^{1/2}}{\sum_j y_j M_j^{1/2}}$

On retrouve alors une forme très semblable à celle vue en 3.3.a, à quelques différences près :

- La prise en compte de la tortuosité n'est pas en $\frac{\varepsilon}{\tau}$ mais en $\frac{\varepsilon}{\tau^2}$.
- L'apparition d'un coefficient de diffusion de Knudsen moyen $D_{K,m}$ en lieu et place de $D_{K,i}$.
- Le terme lié à la pression est légèrement différent :

$$\frac{C_i}{\frac{\varepsilon}{\tau^2} D_{K,m} \mu} \frac{d_p^2 \varepsilon}{32 \tau^2} \text{ au lieu de } \frac{C_i B_g}{D_{i,Kn}^e \mu}$$

Lorsque l'on écrit la relation de Kozeny-Carman, on voit que les termes sont très similaires.

$$B_g = \frac{\varepsilon^2 d_p^2}{72 \tau (1 - \varepsilon)^2}$$

Or lorsque l'on exprime la perméabilité dans un tube de diamètre d_p on obtient [II-31] :

$$B_g = \frac{d_p^2}{32}$$

La différence entre les deux formulations n'étant donc due qu'à l'évaluation de la perméabilité. Le modèle développé par Young et Todd, permet donc de donner une base plus solide à la DGM, mais surtout elle met en avant une erreur de dérivation de la DGM qui conduit à aboutir au terme en $\frac{\varepsilon}{\tau}$ en lieu et place de $\frac{\varepsilon}{\tau^2}$.

Néanmoins, la tortuosité étant déterminée expérimentalement, l'impact du choix du modèle est très limité. Les modèles se valent donc en pratique.

Remarque : Dans [II-32], Kerkhof développe une forme modifiée des équations de Stefan-Maxwell incluant un terme de contraintes de cisaillement dû à un champ de vitesse non uniforme qui affecte les flux de diffusion. Pour cela Kerkhof considère un écoulement à fluides séparés afin considérer les effets de cisaillement d'un fluide sur l'autre.

Comme expliqué par Young et Todd [II-13], ce modèle complique considérablement l'analyse et la résolution du problème, et selon leurs études, l'impact de ces termes comparé aux incertitudes existantes sur les termes de transfert de quantité de mouvement lors des chocs ne justifie pas l'ajout d'une telle complexité. Au niveau de détail que l'on vise, une telle approche ne nous paraît également pas pertinente.

Remarque : Sur l'hypothèse d'un comportement en gaz parfait

Dans l'ensemble des modèles cités précédemment, on utilise la loi des gaz parfaits. Cette loi suppose de basses pressions, néanmoins, comme on le voit sur la Figure II-8, la loi des gaz parfaits reste une bonne approximation jusqu'à 30 bars pour l'ensemble des espèces considérées dans l'EVHT (H₂, H₂O, O₂, N₂), soit sur l'ensemble du domaine où l'on imagine fonctionner en EVHT. En gaz parfait tous les gaz sont sensés avoir le même comportement concentration/pression.

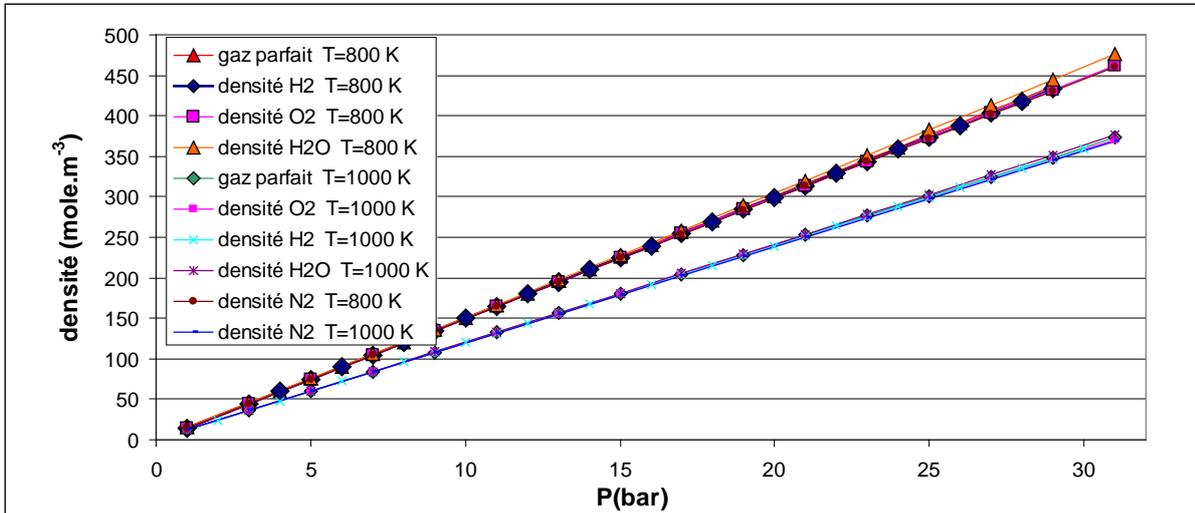


Figure II-8 : Comparaison de la loi des gaz parfaits avec les données fournies par le NIST (National Institute of Standards Technology [II-22]).

Remarque : Dans le modèle des gaz parfaits, tous les gaz ont le même comportement concentration molaire en fonction de la pression.

3.4 Modélisation des résistances électriques et ioniques des milieux.

Dans un modèle 1D (dans le sens de l'écoulement), l'interconnecteur n'est en général pas modélisé. La résistance électrique dans l'interconnecteur n'est donc pas modélisée [II-23].

Dans certains cas, on néglige l'influence de la température sur la résistance de l'électrode. En effet, la résistance ohmique de l'électrode est souvent très faible devant celle de l'électrolyte [II-6], on la néglige donc souvent complètement devant cette dernière [II-5].

La résistance est donc généralement approchée par une valeur constante déterminée expérimentalement.

Par contre dans [II-7], les résistances électrique et ionique de l'électrode sont exprimées sous la forme d'une résistivité effective (ρ_j^{eff}), prenant en compte la résistivité du corps pur (ρ_j^0), la fraction volumique (f_j), la porosité (ϵ) et p_j la probabilité de percolation.

$$\rho_j^{eff} = \frac{\rho_j^0}{(1 - \epsilon) f_j p_j}$$

Remarque : Ces paramètres (f_j , ϵ) n'évoluent pas et sont exclusivement liés à la structure de l'électrode. Ils peuvent donc être déterminés par des mesures ou par des modèles spécifiques [II-3]. Cette écriture a le grand avantage de modéliser l'influence de la morphologie de l'électrode sur la résistivité.

3.5 Modélisation des transferts de chaleur dans l'électrode

Dans une électrode volumique, la surface d'échange entre la phase gaz et la phase solide par unité de volume d'électrode est extrêmement importante (entre 1000 et 10000 m²/m³ [II-17]), on peut donc considérer que les phases solide et gaz de l'électrode sont localement à la même température [II-4]. On suppose donc l'équilibre thermique entre les deux phases de l'électrode.

Pour modéliser le transport de chaleur dans l'électrode on écrit l'équation de conservation de la chaleur dans le milieu solide et dans le milieu fluide. Dans le cas où l'on néglige les termes de dissipation visqueuse [II-35] :

$$\text{Dans le volume fluide : } \frac{\delta(C_T C_p T_f)}{\delta t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla}(C_T C_p T_f) + \nabla \vec{q}_{r,f} = \nabla(\lambda_f \nabla T_f) + \dot{Q}_s$$

Accumulation+convection +rayonnement= conduction +terme source

$$\text{Dans le volume solide : } \frac{\delta(\rho_s T_s)}{\delta t} + \nabla \vec{q}_{r,s} = \nabla(\lambda_s \nabla T_s) + \dot{Q}_s$$

Accumulation +rayonnement= conduction +terme source

$$\text{Aux interfaces solide/fluide on a } T_f = T_s \text{ et } \lambda_f \vec{\nabla} T_f \vec{n}_{interface} = \lambda_s \vec{\nabla} T_s \vec{n}_{interface}$$

Avec T la température (K)

C_T la concentration totale du fluide (mol.m^{-3})

C_p la chaleur spécifique à pression constante. ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

\dot{Q}_s le débit volumique de production de chaleur (W.m^{-3})

Avec λ^* la conductivité thermique du milieu ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

\vec{q}_r la densité totale de flux de rayonnement (W.m^{-2})

La complexité de la résolution de ce système rend incompatible une résolution microscopique de l'équation de l'énergie dans notre contexte, même en régime permanent. Ceci nous oblige à utiliser des simplifications ou corrélations afin d'obtenir des expressions plus faciles à implémenter dans notre outil final.

Dans la littérature, les modèles à l'échelle de la PEN ou SRU font généralement appel aux hypothèses suivantes :

- Le mélange gazeux est supposé transparent dans les conditions de pression et de température rencontrés en SOFC et SOEC.[II-36]
- La convection est négligée [II-4][II-6][II-27]

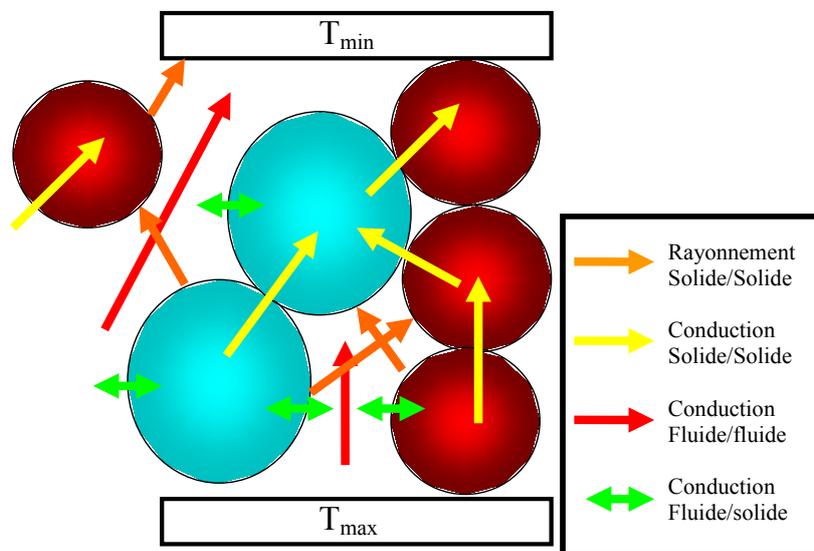


Figure II-9 : Les différents modes de transport de chaleur dans l'électrode.

3.5.a Evaluation des flux de chaleur dans l'électrode

Afin de déterminer quels sont les flux de chaleur dominant dans les électrodes on effectue une analyse d'ordre de grandeur en comparant les différents termes. Ainsi pour la cathode (coté hydrogène) on a :

- Transport de chaleur par conduction dans la phase gaz :

$$q_{cond,gaz} \approx \lambda_f \nabla T$$

- Transport de chaleur par conduction dans la phase solide :

$$q_{cond,s} \approx \lambda_s \nabla T$$

Il existe des modèles permettant d'assimiler les conductions gaz et solide à une seule conduction pure. (Ces modèles sont détaillés en annexe A.2). On a alors un modèle de conduction avec une conductivité équivalente.

$$q_{cond} \approx \lambda_{eq} \nabla T$$

- Transport de chaleur par rayonnement

$$q_{rad} \approx \frac{16n^2\sigma T^3}{3\beta_r} \nabla T \text{ (Détail en annexe (A.1))}$$

- Transport de chaleur par convection ($q_{conv,c}$) dans l'électrode à hydrogène :

$$q_{conv,c} = \frac{i}{2F} (C_{pH_2O} - C_{pH_2}) T$$

Avec C_{pi} la capacité calorifique molaire de l'espèce i .

Dans l'électrode à oxygène le transport est plus élevé en raison du flux à sens unique :

$$q_{conv,a} = \frac{i}{2F} (C_{pO_2}) T$$

Nous allons donc comparer ces différents termes au terme de conduction solide. On prend une comme conductivité de la phase solide de l'électrode $\lambda_s = 1.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est une des plus faibles valeurs trouvée dans la littérature [II-46].

Le rapport $\frac{q_{cond,gaz}}{q_{cond,s}} = \frac{\lambda_f}{\lambda_s}$ varie entre 1 et 10% selon la température et la composition des gaz. La non-

prise en compte de la conduction dans les gaz pourrait donc engendrer quelques erreurs mais resterait acceptable. Par contre il ne faut pas négliger la structure de l'électrode (porosité et tortuosité) qui peuvent avoir une forte influence sur la conduction du solide.

Dans les conditions les plus favorables à la convection (forte densité de courant ($1,5 \text{ A/cm}^2$), faible écart de température (∇T 1K sur l'épaisseur de l'électrode, et une température $T=800^\circ\text{C}$), le rapport

$\frac{q_{conv}}{q_{cond,s}} = \frac{i}{2F} \frac{(C_{pH_2O} - C_{pH_2}) T}{\lambda_s \nabla T}$ reste inférieur à 10^{-2} . On peut donc négliger la part de la convection sans affecter la précision du modèle.

A l'anode, les résultats sont du même ordre de grandeur. Même l'effet de la convection :

$$\frac{q_{conv}}{q_{cond,s}} = \frac{i}{4F} \frac{(C_{pO_2}) T}{\lambda_s \nabla T} \text{ reste négligeable } (\approx 10^{-2})$$

Par contre lorsque les écarts de températures sont extrêmement faibles (<0,5K) et les électrodes sont de faible épaisseur, alors la convection des fluides peut devenir prépondérante. Mais dans ce cas, comme la température ne varie quasiment pas, on peut considérer que le flux convecté dans l'électrode est constant.

Ainsi, lorsque l'on fait le bilan sur l'épaisseur de l'électrode, on montre que l'on peut découpler les termes de flux.

$$q(z) = q_{cond}(z) + q_{conv}, \text{ le flux de convection étant constant.}$$

$$\text{En effet dans tous les cas } \frac{i}{2F} \frac{(C_{pH_2O} - C_{pH_2})l}{\lambda_s \nabla T} \ll 10^{-5}$$

On peut donc dire que le flux de convecté au travers de l'électrode n'a aucun impact sur le profil thermique dans l'électrode, par contre il peut avoir un impact sur le bilan thermique du canal.

La porosité étant faible (<40%) le rayonnement ne peut traverser le milieu facilement. Ainsi le rapport $\frac{q_{rad}}{q_{cond,s}} = \frac{16n^2\sigma T^3}{3\beta_r\lambda_s}$, reste très faible (<10⁻²). On peut donc également négliger la part du rayonnement dans le bilan de chaleur.

Conclusion sur le transfert de chaleur dans les électrodes :

Il semble que l'on peut retenir un modèle de conduction pure pour le transport de chaleur dans l'électrode. On a ainsi un modèle simple mais néanmoins précis. Plusieurs modèles de conduction mixte milieu poreux/fluides sont détaillés en annexe (0.2), on préférera le modèle de Hadley.

3.5.b Traitement du terme de source de chaleur

L'électrode n'est évidemment pas qu'un échangeur de chaleur, la réaction qui s'y produit génère et consomme de la chaleur, les résistances ioniques et électriques en génèrent également. Il est possible de calculer en chaque point où la densité de courant est connue, la chaleur produite par effet Joule en fonction de la conductivité du milieu et de la densité de courant. Par contre, s'il est possible de calculer le flux de chaleur global consommé par la réaction, il est difficile de connaître sa répartition dans l'électrode.

Le flux de chaleur net dégagé par la réaction est la somme des irréversibilités dues aux pertes ohmiques et aux surtensions. Soit, avec I la densité de courant totale :

$$Q_{total} = (R_{contact} + R_{electrolyte} + R_{cathode} + R_{anode})I^2 + (|\eta_a| + |\eta_c|)I - N_{H_2,prod} T \Delta S_{réac}$$

$$\text{Or } T \Delta S_{réac} = \Delta H_{réac} - \Delta G_{réac} = 2F(E_{th} - E_0).$$

$$\text{Avec } E_{th} \text{ la tension thermoneutre : } E_{th} = \frac{\Delta H(T)}{2F} = \frac{H_{H_2}(T) + \frac{1}{2}H_{O_2}(T) - H_{H_2O}(T)}{2F}$$

E_0 la tension à l'équilibre thermodynamique.

Le flux molaire d'hydrogène produit est fourni par (rendement faradique égal à 1) :

$$N_{H_2,produit} = I / 2F$$

La tension appliquée à la cellule (E) est reliée aux surtensions par :

$$E = E_0 + (R_{contact} + R_{electrolyte} + R_{cathode} + R_{anode})I + |\eta_a| + |\eta_c|$$

On a donc le flux de chaleur net égal à :

$$Q_{total} = I(E - E_{th}) = j \cdot S(E - E_{th})$$

Avec j la densité de courant surfacique (A/m^2).

L'ensemble des modèles calcule donc ce terme source, mais la difficulté est de définir à quel endroit précis le localiser dans le modèle. En effet, les contributions spécifiques de l'anode et de la cathode sont difficiles à déterminer. Dans de nombreuses publications la façon dont ce problème est géré n'est pas explicitée ([II-4][II-5][II-27]...). Ces articles se concentrent sur les aspects électrochimiques et de transfert d'espèces.

On trouve tout de même différentes propositions :

Modèle PEN : l'ensemble de la PEN est modélisé en un bloc [II-23][II-44]. Ce terme est alors ajouté à l'équation de l'énergie appliquée au bloc solide PEN.

Modèle électrolyte : On localise le terme source dans l'électrolyte à défaut de pouvoir le localiser dans les électrodes. Dans les logiciels de CFD, tel que Fluent [II-30], l'électrolyte est supposé infiniment mince, le terme source est alors équiréparti arbitrairement entre l'anode et la cathode.

Dans [II-15], ce flux de chaleur source est décomposé puis réparti ensuite selon les zones concernées, le flux de chaleur est donc :

$$Q_{total} = I \cdot (E - E_{th}) = R_{contact} I^2 + R_{electrolyte} I^2 + I(E_0 + |\eta_a| + |\eta_c| - E_{th})$$

Les termes $R_{contact} I^2$ sont localisés à l'interface interconnecteur/électrode (pertes dues aux résistances de contact) et $R_{electrolyte} I^2$ (pertes ohmiques dans l'électrolyte) sont localisées dans l'électrolyte. Les autres termes ne pouvant être séparés en contributions anode ou cathode sont localisés également dans l'électrolyte. La différence avec le modèle précédent ne concerne donc que la résistance de contact.

Pour être plus rigoureux, on pourra ajouter à l'équation précédente le terme de résistance ohmique dans les électrodes $R_{cathode} I^2 + R_{anode} I^2$ à situer évidemment dans ces mêmes électrodes. Dans les électrodes, les pertes sont à la fois dans le solide conducteur ionique et électrique. Les pertes dans les électrodes sont néanmoins souvent considérées comme négligeables devant les pertes dans l'électrolyte [II-15][II-5].

3.6 Conclusion : Modélisation de la réaction électrochimique

3.6.a Problème de la localisation de la réaction et de l'effet du collecteur

On peut distinguer deux formes de modèles pour la réaction électrochimiques :

- Le modèle volumique : la densité de courant est calculée dans l'ensemble de la couche fonctionnelle.
- Le modèle surfacique : la réaction volumique est assimilée à une réaction surfacique située à l'interface électrolyte/électrode.

Le modèle volumique est évidemment le plus représentatif des deux modèles. Toutefois sa mise en œuvre est évidemment plus complexe, et nécessite une description plus fine de l'électrode, une puissance et un temps de calcul plus importants.

Dans le cas volumique, la densité de courant est calculée localement en fonction des pressions, des températures, du potentiel électrique et de la composition locale. Il faut donc estimer en tout point ces paramètres. Une discrétisation dans l'épaisseur de l'électrode est alors nécessaire.

Dans le cas surfacique, on pourra exprimer relativement simplement les concentrations et températures à la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte en fonction des paramètres du canal et de l'intensité. On peut alors se contenter d'une approche pseudo 1D.

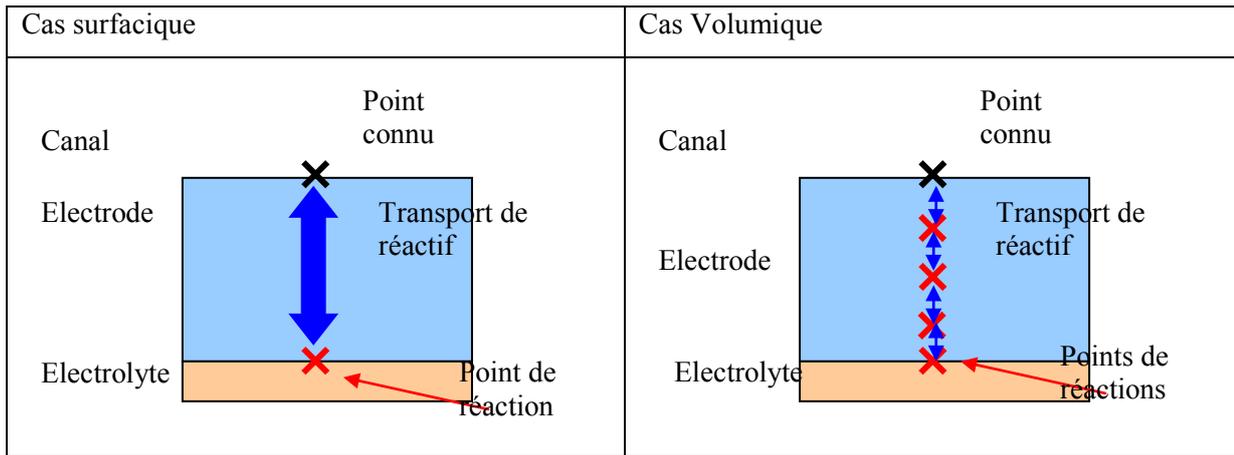


Figure II-10 : Présentation de modèles d'électrodes surfaciques ou volumiques.

Modèle de SRU en 2 dimensions : Problème de la collecte

Une grande question pour l'optimisation du fonctionnement des SRU est la géométrie à donner au collecteur et son impact sur le fonctionnement de l'électrode. En effet, si la vision 1D explicitée sur la Figure II-10, est efficace pour décrire le comportement dans une électrode alimentée de façon homogène, elle ne représente pas du tout l'effet du collecteur sur la distribution du courant.

En effet, sous l'interconnecteur, les espèces gazeuses ont un trajet beaucoup plus long à parcourir jusqu'au lieu de réaction. De la même façon, sous le canal, le chemin des électrons est plus élevé. Ces variations de résistance électrique et de résistance au transport des espèces ont un impact fort sur la répartition de la densité de courant, et donc sur le comportement global du SRU (Figure II-11).

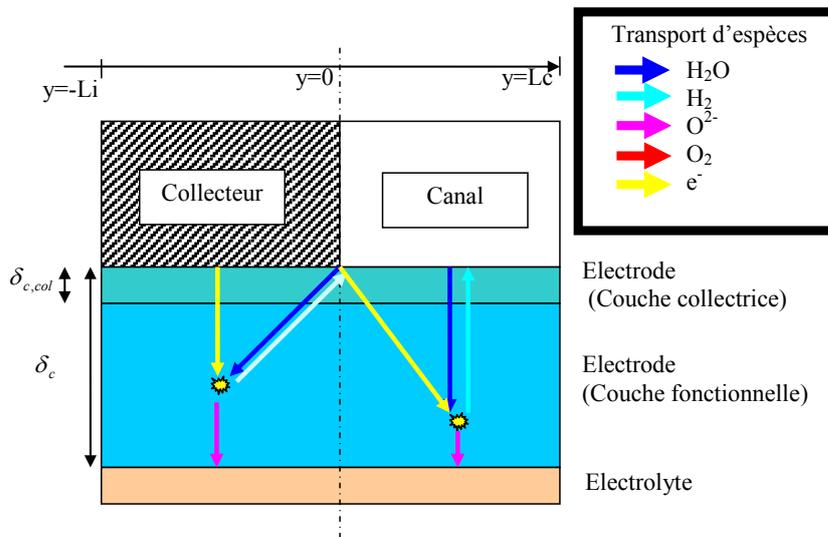


Figure II-11 : Effet de l'interconnecteur sur la réaction électrochimique.

Les modèles 1D (discrétisation dans le sens de l'écoulement) ou 2D (discrétisation dans le sens de l'écoulement et de l'épaisseur de l'électrode) ignorent totalement cette problématique [II-4] [II-5] car ils s'intéressent uniquement à la réaction le long d'un canal. Un modèle 3D est en effet nécessaire pour modéliser précisément cet effet. Dans les modèles de SRU, on suppose généralement que le comportement du SRU est assimilable à celui de chaque canal, en négligeant alors la réaction se produisant sous le collecteur [II-6]. Dans certains travaux, l'électrode est considérée sans collecteur.

Kenney [II-7] propose une approche visant à étudier numériquement l'influence du collecteur en réalisant un modèle 2D de la tranche d'une électrode. Ce modèle considère la réaction comme volumique et calcule en tout point le potentiel électrique, les concentrations et les densités de courant locales. Si ce modèle apporte des résultats intéressants, on peut regretter la simplicité du modèle de transport des espèces, assimilé à de la simple diffusion moléculaire.

Les modèles CFD, comme Fluent® ont le même problème, la diffusion de Knudsen n'étant pas considérée. [II-30]

Ces deux modèles, CFD et modèle 2D (épaisseur de l'électrode et sens normal à l'écoulement) ont le défaut de nécessiter une forte puissance de calcul, et ne peuvent de toute façon pas être utilisés tel quel dans notre cas. Par contre ce type de modèle peut s'avérer utile pour dégager une corrélation permettant de représenter l'impact du collecteur sur le transport dans les électrodes.

3.6.b Ecriture de la tension à l'équilibre locale

Pour une réaction chimique écrite sous la forme $\sum_i \nu_i A_i = 0$, la différence de potentiel à l'équilibre entre les deux électrodes s'écrit [II-17] :

$$\Delta\varphi_{equi} = \frac{1}{\nu_e F} \sum_i \nu_i \cdot \mu_i$$

Avec ν_i le coefficient stœchiométrique de l'espèce A_i ,

ν_e le coefficient stœchiométrique des électrons échangés,

μ_i le potentiel chimique de l'espèce A_i ,

F la constante de Faraday,

avec : $\mu_{ic} = \mu_{ic,ref}(T) + RT \ln a_i$,

T la température,

et a_i l'activité de l'espèce i .

A la cathode pour la demi-réaction : $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$, à la température T_c , la différence de potentiel à l'équilibre aux bornes de l'électrode cathode est donnée par :

$$\Delta\varphi_{c,equi} = \frac{1}{2F} \left(-\mu_{H_2O,ref}(T_c) - 2\mu_{e^-,ref}(T_c) + \mu_{H_2,ref}(T_c) + \mu_{O^{2-},ref}(T_c) \right) - \frac{RT_c}{2F} \cdot \ln \left(\frac{a_{H_2O,c} \cdot a_{e^-,c}^2}{a_{H_2,c} \cdot a_{O^{2-},c}} \right)$$

Avec a_i l'activité de l'espèce i .

De même à l'anode : $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$, avec la température T_a :

$$\Delta\varphi_{a,equi} = \frac{1}{4F} \left(-\mu_{O^{2-},ref}(T_a) + 4\mu_{e^-,ref}(T_a) + \mu_{O_2,ref}(T_a) \right) + \frac{RT_a}{4F} \cdot \ln \left(\frac{a_{e^-,a}^4 \cdot a_{O_2,a}}{a_{O^{2-},a}^2} \right)$$

La tension globale à l'équilibre s'écrit alors :

$$\Delta\varphi_{equi} = \Delta\varphi_{a,equi} + \Delta\varphi_{c,equi}$$

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{equi} = & \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2} \mu_{O_2,ref}(T_a) + \mu_{H_2,ref}(T_c) - \mu_{H_2O,ref}(T_c) \right) + \frac{RT_a}{4F} \cdot \ln \left(\frac{a_{e^-,a}^4 \cdot a_{O_2,a}}{a_{O^{2-},a}^2} \right) - \frac{RT_c}{2F} \cdot \ln \left(\frac{a_{H_2O,c} \cdot a_{e^-,c}^2}{a_{H_2,c} \cdot a_{O^{2-},c}} \right) \\ & + \frac{1}{2F} \left(-2\mu_{e^-,ref}(T_c) + \mu_{O^{2-},ref}(T_c) - \mu_{O^{2-},ref}(T_a) + 2\mu_{e^-,ref}(T_a) \right) \end{aligned}$$

L'électrolyte n'est pas chargé, les charges des ions O^{2-} le traversant correspondent à celles des lacunes. Ces lacunes sont supposées uniformément réparties dans l'électrolyte, pour respecter l'électroneutralité, les ions O^{2-} sont également répartis uniformément. Dans le cas où on peut estimer que $T_c = T_a$, et la concentration

des ions étant la même du côté cathode et anode, on peut écrire que l'activité des ions et des électrons est constante dans l'électrolyte : $a_{O^{2-},c} = a_{O^{2-},a}$ et $a_{e^-,c} = a_{e^-,a}$

$$\Delta\varphi_{equi} = \Delta\varphi_{ref} + \frac{RT_m}{2F} \cdot \ln\left(\frac{a_{O_2}^{1/2} \cdot a_{H_2}}{a_{H_2O}}\right)$$

$$\text{Avec } \Delta\varphi_{ref} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2} \mu_{O_2,ref}(T) + \mu_{H_2,ref}(T) - \mu_{H_2O,ref}(T) \right)$$

La différence $\Delta\varphi_{ref}$, comme les potentiels chimiques de référence, ne dépend que de la température.

Dans l'ensemble des modèles, on assimile le comportement des gaz à celui des gaz parfaits.

$$\text{L'activité des gaz est donc égale à : } a_i = \frac{P_i}{P_{atm}}$$

Avec P_{atm} une pression de référence : $P_{atm} = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

$$\Delta\varphi_{equi} = \Delta\varphi_{ref} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{P_{O_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}}{P_{atm}^{1/2} P_{H_2O}}\right)$$

Ce qui aboutit à l'expression utilisée dans la quasi-totalité des modèles.

$$\Delta\varphi_{equi} = \Delta\varphi_{ref} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{y_{H_2} \cdot y_{O_2}^{1/2} \cdot P_a^{1/2}}{y_{H_2O} P_{atm}^{1/2}}\right)$$

Avec P_a la pression anodique.

Pour les modèles qui se focalisent sur l'étude d'une seule électrode [II-3] (anode ou cathode) on trouve l'expression suivante :

$$\Delta\varphi_{equi,c} = \Delta\varphi_{ref,c} - \frac{RT_c}{2F} \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2O} \cdot P_{H_2,ref}}{P_{H_2} \cdot P_{H_2O,ref}}\right)$$

Avec $\Delta\varphi_{ref,c}$ ne dépendant que de la température, déterminé à la pression de référence.

Ceci signifie que l'on néglige la variation de l'activité O^{2-} entre l'état de référence et l'état d'équilibre. Cette approximation se justifie lorsque l'on modélise les deux électrodes, grâce à la simplification faite dans le cas où les températures cathode et anode sont identiques.

$$\text{De même à l'anode : } \Delta\varphi_{a,equi} = \Delta\varphi_{a,ref} + \frac{RT_a}{4F} \cdot \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2,ref}}\right)$$

Dans la plupart des articles, le calcul des tensions à l'équilibre de référence n'est pas explicité. Néanmoins on retrouve toujours des expressions quasi-identiques.

3.6.c Modélisation de la production/consommation des réactifs

La production des espèces est directement liée à la densité de courant par la loi de Faraday. Par exemple le débit surfacique d'hydrogène est égal à $N_{H_2} = i / 2F$.

La densité de courant est fonction de nombreux paramètres. Elle dépend de la surtension imposée aux bornes de l'électrode, de la température, de la pression partielle des réactifs et de la nature des électrodes.

Que ce soit en modèle volumique ou surfacique, l'expression de la densité de courant est toujours donnée par une expression de type Butler Volmer :

$$i = i_0 \left(\exp\left(\alpha_1 \frac{F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\alpha_2 \frac{F}{RT} \eta\right) \right)$$

F la constante de Faraday,

R la constante des gaz parfaits,

η la surtension,

T la température,

i_0 la densité de courant d'échange,

α_i le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas d'une approche volumique i est la densité de courant Volumique (A/m^3).

Dans le cas d'une approche surfacique, i est la densité de courant surfacique (A/m^2).

Selon les modèles, c'est l'expression de la densité de courant d'échange qui va varier ainsi que les valeurs des coefficients de transfert de charge.

Parmi ces modèles, on peut distinguer :

1. Les modèles considérant deux demi-réactions élémentaires uniques.
2. Les modèles considérant un mécanisme réactionnel ne comprenant qu'une seule réaction limitante pour chaque électrode.
3. Les modèles considérant un mécanisme réactionnel sans supposer de réaction limitante à priori.

Nous allons décrire brièvement les grandes lignes de ces différents modèles.

3.6.d Rappel électrochimique : La théorie du complexe activé

L'écriture de Butler Volmer, qui inspire l'ensemble des modèles présentés par la suite (de 3.6.e à 3.6.i) est basée sur la théorie du complexe activé.

Cela consiste, pour une réaction de type $A + \nu_e e^- \rightarrow B$, à définir une espèce intermédiaire fictive : C. Cette espèce est supposée être sur le chemin réactionnel de A vers B, et dispose d'une électrovalence z_C comprise entre les électrovalences de A et B (z_A et z_B).

On définit ainsi le coefficient de transfert de charge α , compris entre 0 et 1 tel que :
 $z_C = z_A - (1 - \alpha)\nu_e = z_B + \alpha \cdot \nu_e$

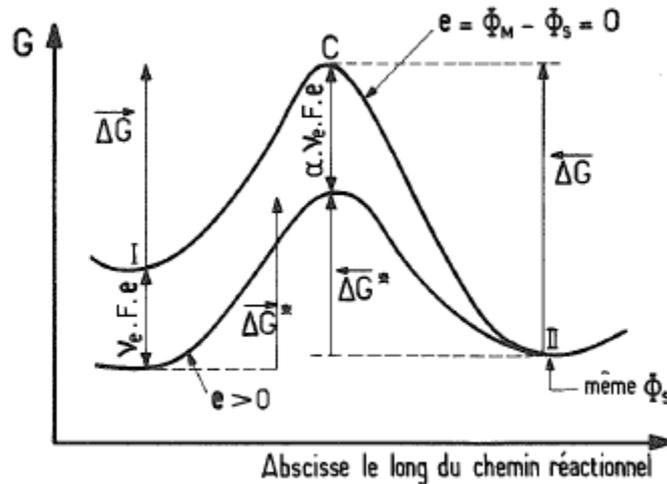


Figure II-12 : Modèle cinétique du complexe activé [II-17]

Le principe du complexe activé est illustré en Figure II-12. Pour passer de l'état I ($A + \nu_e e^-$), d'enthalpie $G(I)$, à II (B) d'enthalpie $G(II)$, il est nécessaire de passer par l'état de complexe activé d'enthalpie $G(C)$. Dans le cas où il n'y a pas de différence de potentiel Galvani (différence de potentiel électrique $e = \phi_M - \phi_S = 0$), on peut définir les énergies d'activation à franchir pour permettre la réaction dans les sens direct et indirect :

$$\bar{\Delta}G = G(C) - G(I) \text{ et } \bar{\Delta}G = G(C) - G(II)$$

Dans le cas d'une différence de potentiel de Galvani non nulle ($e \neq 0$), on a alors :

$$\bar{\Delta}G^* = \bar{\Delta}G + (1 - \alpha)\nu_e \cdot F \cdot e \text{ et } \bar{\Delta}G^* = \bar{\Delta}G + (1 - \alpha)\nu_e \cdot F \cdot e$$

Le potentiel de Galvani n'est mesurable qu'en valeur relative avec une électrode de référence [II-17], soit :

$$\Delta\varphi = e - e_{ref}$$

La vitesse de réaction \vec{r} étant définie par :

$$\vec{r} = \vec{k}(T, P, e) \prod_i a_i^{\gamma_i}$$

Avec γ_i les ordres de réaction partiels par rapport au constituant i .

Selon la théorie du complexe activé [II-17][II-19], on exprime la constante de vitesse d'une réaction par :

$$\vec{k} = \frac{h_B T a_{C,ref}^{\gamma_c}}{h_p \prod_i a_{i,ref}^{\gamma_i}} \exp\left(-\frac{\bar{\Delta}G^*}{RT}\right) = \bar{\gamma} T \exp\left(-\frac{\bar{\Delta}G^*}{RT}\right)$$

Avec $h_p = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s la constante de Planck,

$h_B = 1.380 \times 10^{-23}$ J.s la constante de Boltzmann,

et $a_{C,ref}$ l'activité de référence du complexe activé.

On peut donc écrire :

$$\vec{k} = \bar{\gamma} T \exp\left(-\frac{\bar{\Delta}G}{RT}\right) \exp\left(-\left(1-\alpha\right)\frac{v_e F}{RT} e\right)$$

Soit
$$\vec{k} = \vec{k}_0 \exp\left(-\frac{\bar{\Delta}G}{RT}\right) \exp\left(-\left(1-\alpha\right)\frac{v_e F}{RT} \Delta\varphi\right)$$

Avec $\vec{k}_0 = \bar{\gamma} T \exp\left(-\frac{\bar{\Delta}G}{RT}\right) \exp\left(-\left(1-\alpha\right)\frac{v_e F}{RT} e_{ref}\right)$ qui dépend donc de l'électrode de référence et de la température.

De même pour la réaction inverse :

$$\vec{k} = \vec{k}_0 \exp\left(-\frac{\bar{\Delta}G}{RT}\right) \exp\left(-\left(1-\alpha\right)\frac{v_e F}{RT} \Delta\varphi\right) \text{ et } \vec{k}_0 = \bar{\gamma} T \exp\left(-\frac{\bar{\Delta}G}{RT}\right) \exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT} e_{ref}\right)$$

3.6.e Modèles considérant deux demi-réactions élémentaires

Modèle de Butler Volmer

Le modèle de Butler Volmer suppose l'existence d'une seule réaction élémentaire, celle du transfert de charge. Dans le cas de l'EVHT, les réactions aux électrodes peuvent être représentées par les deux demi-réactions suivantes :

- $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$ Demi-réaction cathode.
- $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ Demi-réaction anode.

Pour aboutir à l'expression de Butler-Volmer on suppose des réactions d'ordre 1 [II-17], par exemple à la cathode :

$$\vec{r} = \vec{k} a_{H_2O} \text{ et } \vec{r} = \vec{k} a_{H_2} a_{O^{2-}} \text{ avec } \vec{r} \text{ et } \vec{r} \text{ les vitesses de réaction dans les sens direct et indirect.}$$

Avec
$$\vec{k} = \vec{k}_0 \exp\left(-\left(1-\alpha\right)\frac{v_e F}{RT} \Delta\varphi_c\right)$$
 la constante cinétique,

où $\Delta\varphi_c$ la tension imposée aux bornes de l'électrode cathode,

α_c et α_a les coefficients de transfert de charge cathode et anode

ν_e le nombre d'électrons transférés.

$$\text{Et } \bar{k} = \bar{k}_0 \exp\left(\alpha \frac{\nu_e F}{RT} \Delta\varphi_c\right)$$

Avec $\nu_e = 2$ à la cathode.

En écrivant les vitesses de la réaction à l'équilibre (réaction globale nulle) et hors équilibre on aboutit à l'expression de Butler Volmer :

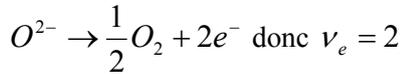
$$i_c = i_{c0} \left(\exp\left(\alpha_c \frac{2F}{RT} \eta_c\right) - \exp\left(- (1 - \alpha_c) \frac{2F}{RT} \eta_c\right) \right)$$

$$\text{Avec } i_0 = i_0^* (a_{H_2O})^\alpha (a_{H_2})^{(1-\alpha)} (a_{O^{2-}})^{(1-\alpha)}$$

$$\begin{aligned} i_0^* &= \nu_e F \cdot \bar{k}_0^\alpha \bar{k}_0^{(1-\alpha)} \\ &= \nu_e F \bar{\gamma}^{(1-\alpha)} \cdot \bar{\gamma}^\alpha T \exp\left(-\frac{1}{RT} \left((1-\alpha) \overleftarrow{\Delta G} - \alpha \overrightarrow{\Delta G} \right)\right) \exp\left(-\alpha(1-\alpha) \frac{\nu_e F}{RT} e_{ref}\right) \exp\left((1-\alpha) \alpha \frac{\nu_e F}{RT} e_{ref} \right) \\ &= \nu_e F \bar{\gamma}^{(1-\alpha)} \cdot \bar{\gamma}^\alpha T \exp\left(-\frac{1}{RT} \left((1-\alpha) \overleftarrow{\Delta G} - \alpha \overrightarrow{\Delta G} \right)\right) = \gamma_c T \exp\left(-\frac{E_{c,act}}{RT}\right) \end{aligned}$$

Avec $E_{c,act}$ l'énergie d'activation de la cathode.

De la même façon à l'anode, on a :



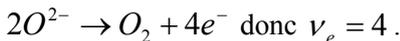
$$i_a = i_{a0} \left(\exp\left(\alpha_a \frac{2F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(- (1 - \alpha_a) \frac{2F}{RT} \eta_a\right) \right)$$

L'activité de l'ion O^{2-} étant intégrée dans i_{a0} (voir 3.6.b) on obtient : $i_{a0} = i_{a0}^* (P_{O_2})^\alpha$

$$\text{Avec } i_{a0}^* = \nu_e F \cdot \bar{k}_0^\alpha \bar{k}_0^{(1-\alpha)} (a_{O^{2-}})^{2(1-\alpha)} = \gamma_a T \exp\left(-\frac{E_{a,act}}{RT}\right)$$

Remarque : le modèle de Butler Volmer doit être appliqué à une réaction de transfert de charge unique du type $A + \nu_e e^- \leftrightarrow B$

Or selon l'écriture de la demi-réaction du côté anode, on peut écrire :



Mais la plupart des auteurs écrivent $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$ ([II-6][II-5][II-23]), donc $\nu_e = 2$.

Tant que l'écriture r este cohérente avec l'écriture de la densité de courant d'échange, cela est rigoureusement identique, en effet :

Cas $\nu_e = 4$

$$i_0^* = v_e F \cdot \bar{k}_0^\alpha \bar{k}_0^{(1-\alpha)} \approx v_e F \cdot \exp\left(-\frac{1}{RT} \left((1-\alpha) \overleftarrow{\Delta G} - \alpha \overrightarrow{\Delta G} \right)\right) = \gamma_c \exp\left(-\frac{E_{c,act}}{RT}\right)$$

Autres modèles à réaction unique

Il existe d'autres écritures des réactions de SOFC/SOEC. Elles sont de la forme de Butler Volmer mais se basent généralement sur des corrélations expérimentales pour mieux correspondre aux observations :

Ainsi selon Ni [II-5] on a :

$$j = j_{0,i} \left(\exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT} \eta_{act,i}\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT} \eta_{act,i}\right) \right)$$

Avec $v_e = 2$ à l'anode comme à la cathode.

$$j_{0,a} = \gamma_a \exp\left(-\frac{E_{act,a}}{RT}\right) \text{ et } j_{0,c} = \gamma_c \exp\left(-\frac{E_{act,c}}{RT}\right)$$

Cette écriture est valable dans le cas de réacteur parfaitement agités ou la pression et les concentrations sont constantes.

Remarque 1 : Cette écriture de la densité d'échange est indépendante des concentrations des réactifs. Ceci est très surprenant si on considère la très forte influence de ces concentrations dans les autres articles. Cette écriture est justifiée en citant [II-28]. Cependant dans cet article sont présentées d'autres formes de l'équation de Butler Volmer :

$$j_{0,c} = \gamma_c \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}} \right) \exp\left(-\frac{E_{act,c}}{RT}\right) \text{ ou } j_{0,c} = \gamma_c \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}} \right)^{-1} \exp\left(-\frac{E_{act,c}}{RT}\right)$$

Les résultats montrent que les différences entre les deux modèles est négligeable pour les faibles densités de courant et « fortes tensions » tension (EN SOFC) (Tension comprise entre 0,6 et 1 V). Ces résultats servent de base pour l'écriture de Meng Ni [II-5], mais ne sont ici justifiés qu'en mode SOFC et non SOEC.

$$\text{A l'anode [II-28] ; } j_{0,a} = \gamma_a \left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}} \right)^{0.25} \exp\left(-\frac{E_{act,a}}{RT}\right)$$

Selon [II-6], on peut définir les équations suivantes pour une SOEC :

$$j = j_{0,i} \left(\exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT} \eta_{act,i}\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT} \eta_{act,i}\right) \right)$$

$$j_{0,c} = \gamma_c y_{H_2}^m y_{H_2O}^n \exp\left(-\frac{E_{act,c}}{RT}\right) \text{ avec } m=n=1$$

$$j_{0,a} = \gamma_c y_{O_2}^m \exp\left(-\frac{E_{act,a}}{RT}\right) \text{ avec } m=1/4$$

Remarque 2 : Ces expressions ne prennent pas compte la pression dans l'écriture de l'expression de la densité de courant. Par contre on retrouve les mêmes coefficients que dans le modèle précédent.

Remarque générale : Que ce soit pour appliquer l'équation de Butler Volmer, ou une de ces formes approchées, de nombreux auteurs choisissent la valeur du coefficient de transfert de charge égale à 0,5 ($\alpha = 0.5$) ([II-5][II-6] [II-18][II-11]...). Ce paramètre est très difficile à estimer, ce choix représente donc une valeur moyenne (α pouvant normalement varier entre 0 et 1) mais surtout il est très pratique car il permet d'inverser facilement l'équation de Butler Volmer pour exprimer la valeur de la surtension en fonction de la densité de courant.

En effet, $i = i_0 \left(\exp\left(0.5 \frac{2F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-0.5 \frac{2F}{RT} \eta\right) \right)$ peut être mis sous la forme :

$$\eta = \frac{RT}{F} \operatorname{argsh}\left(\frac{i}{2i_0}\right) \text{ ce qui simplifie grandement les calculs.}$$

Dans le cas où $\alpha \neq 0.5$ alors on peut utiliser la loi de Tafel, qui est une approximation de loi de Butler Volmer [II-17] dans le cas de fortes surtensions.

Pour les fortes surtensions cathodiques (surtension $\eta_c < -0.15 \text{ V}$) et les faibles densités de courant d'échange ($i/i_0 < 5$) (à $\eta_c = -0.15 \text{ V}$ et $i/i_0 = 5$ on a 4% d'erreur):

$$\eta_c = -\frac{RT}{(1-\alpha)2F} \ln\left(-\frac{i}{i_0}\right)$$

Dans le cas d'une forte surtension anodique (En SOEC $\eta_a > 0$ et $i > 0$)

$$\eta_a = -\frac{RT}{\alpha 2F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

Ces modèles n'étant valables que pour les fortes surtensions, ils ne sont pas adaptés à notre problématique. Par contre ils sont souvent utilisés pour les mesures expérimentales, en particulier pour déterminer i_0 et α .

3.6.f Modèles utilisant des conditions de références pour l'établissement de la densité de courant

Certaines publications utilisent des modèles dits globaux pour modéliser les réactions électrochimiques. Cela consiste à prendre comme référence les conditions (P, T, y) en un point du modèle, généralement en entrée de canal, de maille ou de stack pour le calcul des tensions à l'équilibre et du courant d'échange.

Ce modèle permet d'avoir une vue apparemment plus claire sur le comportement de la cellule, mais est en fait dangereux, en effet des abus sont possibles avec cette écriture comme on le verra par la suite.

Le modèle global consiste à calculer les tensions et la densité de courant d'échange dans les conditions de référence et à exprimer les surtensions et la densité de courant réelle en fonction de cet état de référence.

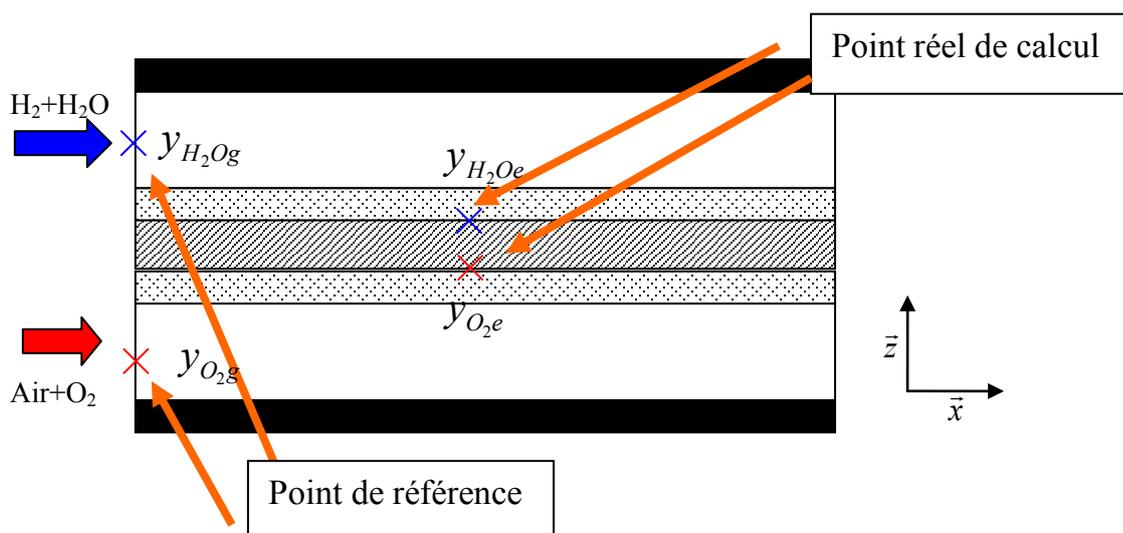


Figure II-13 : Modèle global d'un canal de SOEC. Avec référence en entrée de canal.

- **Modèle et approximations sur les températures**

On note indice g les paramètres exprimés dans les conditions de référence (ici dans le gaz, cf. Figure II-13) et e les conditions à l'électrode. En calculant la tension d'équilibre dans les conditions de référence, on trouve généralement l'écriture de la tension à l'équilibre thermodynamique [II-23]:

$$\Delta\varphi_{equi} = \Delta\varphi_{ref} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{y_{H_2g} \cdot y_{O_2g}^{1/2} \cdot P_{a,g}^{1/2}}{y_{H_2O,g}}\right)$$

La première ambiguïté de cette écriture est le choix de la température de calcul. En effet au point de référence, les températures à la cathode et à l'anode ne sont pas forcément identiques. Une écriture plus rigoureuse serait :

$$\Delta\varphi_{equi} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2} \mu_{O_2,ref}(T_a) + \mu_{H_2,ref}(T_c) - \mu_{H_2O,ref}(T_c) \right) + \frac{RT_a}{4F} \cdot \ln\left(\frac{a_{e^-,a}^4 \cdot a_{O_2,a}}{a_{O^{2-},a}^2}\right) - \frac{RT_c}{2F} \cdot \ln\left(\frac{a_{H_2O,c} \cdot a_{e^-,c}^2}{a_{H_2,c} \cdot a_{O^{2-},c}}\right)$$

Mais dans ce cas, les termes concernant les activités des ions O^{2-} et les électrons ne se simplifient pas, ce qui complique considérablement les calculs et enlève tout intérêt à cette écriture. Pour la suite on va donc considérer $T_a = T_c = T_{ref}$ afin de retrouver l'expression précédente.

La littérature donne comme expression de la densité de courant [II-17][II-23][II-29]:

$$i_c = i_{c0} \left(\frac{C_{H_2e}}{C_{H_2g}} \exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_c)\right) - \frac{C_{H_2Oe}}{C_{H_2Og}} \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_c)\right) \right) \text{ pour la cathode.}$$

$$i_a = i_{a0} \left(\exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_a)\right) - \frac{C_{O_2e}}{C_{O_2g}} \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_a)\right) \right) \text{ pour l'anode.}$$

Avec $\eta_c = \Delta\varphi_c - \Delta\varphi_{c,equi}$ Cette écriture cache une petite approximation, en effet la réelle écriture serait :

$$\eta_c = \Delta\varphi - \Delta\varphi_{equi} - \frac{T_e - T_g}{T_g} \Delta\varphi_{equi}$$

Le terme $\frac{T_e - T_g}{T_g} \Delta\varphi_{equi}$ étant généralement très petit devant $\Delta\varphi_c - \Delta\varphi_{c,equi}$, est donc effectivement négligeable.

Dans certains cas (comme le reporte Udagawa [II-23]), la tension à l'équilibre est directement calculée avec la température de l'électrolyte, on a donc :

$$\Delta\varphi_{equi} = \Delta\varphi_{ref}(T_e) + \frac{RT_e}{2F} \cdot \ln\left(\frac{y_{H_2g} \cdot y_{O_2g}^{1/2} \cdot P_{a,g}^{1/2}}{y_{H_2O,g}}\right)$$

$$\text{et } i_c = i_{c0} \left(\frac{C_{H_2e}}{C_{H_2g}} \exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_c)\right) - \frac{C_{H_2Oe}}{C_{H_2Og}} \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_c)\right) \right) \text{ avec } \eta_c = \Delta\varphi_c - \Delta\varphi_{c,equi}$$

Pour l'anode on remarquera que, dans ce modèle, la différence de pression partielle entre l'électrode et la référence de l'oxygène est négligée, on a alors à l'anode :

$$i_a = i_{a0} \left(\exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_a)\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_a)\right) \right)$$

Dans [II-38], est utilisée une expression de type Butler Volmer en écriture globale, purement expérimentale, ainsi pour l'anode en SOFC (donc coté hydrogène) :

$$i_a = \begin{cases} i_{a0} \left(\frac{p_{H_2e}}{p_{H_2,g}} \right)^{0.11} \left(\frac{p_{H_2Oe}}{p_{H_2Og}} \right)^{0.67} \left(\exp\left(\frac{2F}{RT} \eta_{act,a}\right) - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_{act,a}\right) \right) & \text{pour } p_{H_2O} < 14000 \text{ Pa} \\ i_{a0} \left(\frac{p_{H_2e}}{p_{H_2,g}} \right)^{0.11} \left(\frac{14000}{p_{H_2Og}} \right)^{0.67} \left(\exp\left(\frac{2F}{RT} \eta_{act,a}\right) - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_{act,a}\right) \right) & \text{pour } p_{H_2O} \geq 14000 \text{ Pa} \end{cases}$$

Et du coté oxygène

$$i_c = i_{c0} \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2,ref}} \right)^{0.5} \left(\exp\left(\frac{2F}{RT} \eta_{act,i}\right) - \exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta_{act,i}\right) \right)$$

Avec i_{a0} et i_{c0} n'étant pris constant ($i_{a0} = 4280 \text{ A.m}^{-2}$ et $i_{c0} = 1070 \text{ A.m}^{-2}$)

Il est intéressant de noter que, pour l'anode, la somme des « αv_e » est égale à 3, ce qui correspond à un transfert de trois électrons ce qui est difficilement concevable physiquement mais peut permettre une écriture simplifiée d'un mécanisme réactionnel). De plus les facteurs correctifs dus au modèle à référence gaz sont situés en facteur des deux termes exponentiels, ce qui est tout autant inhabituel.

Dans le logiciel de CFD ANSYS FLUENT (12.0 avec le module Fuel Cell [II-30]), le modèle, dit à électrolyte non-résolu, utilise également un modèle ressemblant à un modèle global se basant sur un état de référence connu, mais qui n'est pas forcément présent sur l'objet étudié :

$$i = i_{0eff} \left(\exp\left(\alpha_a \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_a)\right) - \exp\left(-\alpha_c \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_a)\right) \right)$$

Avec la densité d'échange effective : $i_0 = i_{0,ref} \prod_i \left(\frac{y_i}{y_{i,ref}} \right)^{\gamma_i}$

avec γ_j les « exposants de concentration » que l'utilisateur doit choisir,

et y_i la fraction molaire de l'espèce i .

Contrairement à ce qu'indique le nom « exposant de concentration », le calcul de la densité de courant d'échange ne prend pas en compte la concentration ou la pression partielle. Ceci revient, dans le cas où la pression globale n'est pas la même que dans le cas de référence, à négliger l'impact de la pression sur la densité de courant. Le terme de température habituellement présent dans la densité de courant d'échange est également absent.

- **Surtensions de concentration**

L'intérêt du modèle global est généralement d'explicitement une surtension de concentration qui représente alors l'impact des effets de concentrations sur la réaction électrochimique, en particulier sur l'augmentation de tension provoquée par ces phénomènes.

L'écriture globale conduit généralement à l'écriture suivante du bilan des tensions :

$$E = \Delta\varphi_{equi} + |\eta_{a,act}| + |\eta_{c,act}| + |\eta_{a,conc}| + |\eta_{c,conc}| + R_{res} \cdot i \cdot S$$

Avec $\eta_{i,act}$ les surtensions d'activation de l'électrode i (a ou c),

et $\eta_{i,conc}$ les surtensions de concentration de l'électrode i (a ou c).

En pratique il y a de nombreuses manières de définir cette surtension. La surtension de concentration ([II-6][II-23][II-38]) est estimée égale à la variation de la tension d'équilibre :

$$\Delta\varphi_{ref,e} = \Delta\varphi_{ref,g} + \eta_{c,conc} + \eta_{a,conc} = \Delta\varphi_{ref,g} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{C_{H_2e} C_{H_2Og}}{C_{H_2g} C_{H_2Oe}}\right) + \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_{O_2e}}{P_{O_2g}}\right)$$

$$i_c = i_{c0} \left(\frac{C_{H_2e}}{C_{H_2g}} \exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_{c,act,Ud})\right) - \frac{C_{H_2Oe}}{C_{H_2Og}} \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_{c,act,Ud})\right) \right)$$

Avec $\eta_{c,act} = \Delta\varphi_c - \Delta\varphi_{c,ref,e}$ la surtension d'activation.

Cette écriture, bien que courante, est trompeuse. En effet la surtension de concentration ainsi définie considère l'impact de la différence de concentration uniquement sur la variation de la tension d'équilibre.

Pourtant on sous-entend que la surtension de concentration est la surtension créée par la différence de concentration entre le point de référence et le point réel de l'électrolyse. Lorsque l'on compare les surtensions de l'électrolyse avec les conditions de référence (surtension dans les conditions du canal (g) η_g , voir équation (a)) et la surtension réelle (η_r) (équation (b)) à une même intensité (définition apportée dans [II-17]) :

$$(a) \quad i_c = i_{c0} \left(\exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_{c,g})\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_{c,g})\right) \right)$$

$$(b) \quad i_c = i_{c0} \left(\frac{C_{H_2e}}{C_{H_2g}} \exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_{c,r})\right) - \frac{C_{H_2Oe}}{C_{H_2Og}} \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_{c,r})\right) \right)$$

La comparaison de ces deux expressions n'est pas aisée dans ces conditions. Pour illustrer cette différence, prenons l'hypothèse d'une surtension cathodique élevée en valeur absolue (la surtension étant négative) :

$$(a) \quad i_c \approx -i_{c0} \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_{c,g})\right)$$

$$(b) \quad i_c \approx -\frac{C_{H_2Oe}}{C_{H_2Og}} i_{c0} \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT_e} (\eta_{c,r})\right)$$

$$(a) \quad -\eta_{c,g} \approx \frac{RT_e}{(1-\alpha)v_e F} \ln(-i_c) \quad \text{et} \quad (b) \quad -\eta_{c,r} \approx \frac{RT_e}{(1-\alpha)v_e F} \left(\ln(-i_c) + \ln\left(\frac{C_{H_2Oe}}{C_{H_2Og}}\right) \right)$$

On voit donc que, selon cette définition, la surtension de concentration est :

$$\eta_{c,conc} = \eta_{c,r} - \eta_{c,g} \approx -\frac{RT_e}{(1-\alpha)v_e F} \ln\left(\frac{C_{H_2Oe}}{C_{H_2Og}}\right)$$

Conclusion :

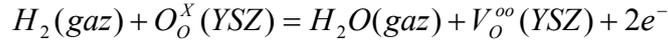
Il apparaît qu'un modèle global peut mener à des confusions et inexactitudes. Il semble plus judicieux d'utiliser un modèle faisant appel à des variables locales, afin d'éviter tout problème d'identification au niveau des concentrations comme des températures. De plus la notion de surtension de concentration, n'ayant pas toujours la même définition, est à utiliser avec précaution en précisant bien quel choix a été fait.

3.6.g Mécanisme réactionnel à plusieurs étapes dont une seule est considérée comme limitante

Dans [II-4] et [II-26] Zhu et Kee, proposent des mécanismes réactionnels pour la cathode et l'anode dont une équation de transfert de charge est supposée limitante. L'écriture de ces mécanismes permet de mieux

représenter la réaction et de prendre en compte l'absorption et la désorption des espèces et donc des effets de saturation et de température.

A la cathode, la réaction globale considérée est :



Selon les notations de Kröger-Vink :

$O_o^X(YSZ)$ est un atome d'oxygène dans l'électrolyte dans un sous-réseau de l'électrolyte.

$V_o^{oo}(YSZ)$ est une lacune d'oxygène.

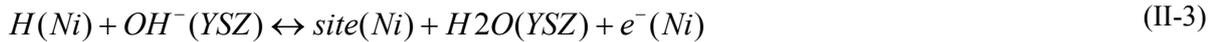
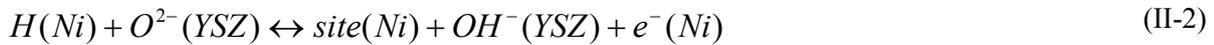
La réaction globale est décomposée en 5 étapes élémentaires :

1 – Adsorption/désorption sur la surface métal (Ni) :



Sur la surface de Ni : H(Ni) est un atome de H adsorbé, ou (Ni) est un site d'adsorption vide sur Ni.

2 – deux étapes de transfert de charge dans la région du TPB :

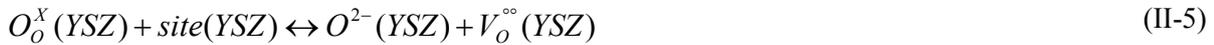


La notation $e^-(Ni)$ signifie que l'électron est dans le nickel.

3 – Adsorption/désorption sur la surface d'YSZ :



4 – le transfert des ions oxygène de la surface d'YSZ vers l'intérieur d'YSZ :



Dans l'électrolyte YSZ, $O_o^X(YSZ)$ est la structure d'oxygène, $V_o^{oo}(YSZ)$ est la vacance d'oxygène.

L'hypothèse principale est que seule la réaction de transfert de charge (II-3) est limitante, les autres sont supposées à l'équilibre thermodynamique (réactions infiniment rapides). De plus, la surface de réaction est supposée être presque totalement couverte par les ions $O^{2-}(YSZ)$, l'activité de l'ion $O^{2-}(YSZ)$ étant égale à son taux de recouvrement, elle est prise égale à 1.

Ces hypothèses permettent d'aboutir à une équation de type Butler Volmer :

$$i_c = i_{c0} \left(\exp \left((\beta_{ac} + 1) \frac{F}{RT_m} \eta_c \right) - \exp \left(-\beta_{cc} \frac{F}{RT_m} \eta_c \right) \right)$$

Avec la surtension cathodique $\eta_c = \Delta\varphi_c - \Delta\varphi_{c,eq}$ avec $\Delta\varphi_{c,eq}$ correspondant à la tension cathodique à l'équilibre thermodynamique défini précédemment.

β_{ac} et β_{cc} sont les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique de la cathode. Leurs somme est égale à 1 car il s'agit des coefficients de transfert de charge de l'équation (3).

L'expression du courant d'échange a pu être établie comme :

$$i_0 = l_{TPB} F k_{6,c} (K_6 K_4 K_5)^{(\beta_{6,c}/2)} \left(\frac{K_8}{K_7} \right)^{(1-\beta_{6,c}/2)} \frac{p_{H_2}^{(\beta_{6,c}/2)} p_{H_2O}^{(1-\beta_{6,c}/2)}}{1 + K_4^{1/2} p_{H_2}^{1/2}} \quad (II-6)$$

Avec :

l_{TPB} la longueur de triple contact,

$k_{i,c}$ la constante cathodique de réaction de la réaction i ,

K_i la constante d'équilibre de la réaction i .

Les valeurs individuelles des constantes de réactions et d'équilibre sont très difficiles à déterminer, c'est pourquoi ces valeurs sont regroupées en un seul paramètre : la densité de courant de référence $i_{H_2,ref}^*$, déterminée expérimentalement.

$$\text{La densité de courant d'échange devient alors : } i_{c0} = i_{H_2}^* \frac{\left(\frac{P_{H_2m}}{P_{H_2}^*}\right)^{1/4} (P_{H_2Om})^{3/4}}{1 + \left(\frac{P_{H_2m}}{P_{H_2}^*}\right)^{1/2}}$$

$$i_{H_2}^* = i_{H_2,Ref}^* \exp\left(-\frac{E_{a,H_2}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$

Il est proposé $i_{H_2,Ref}^* = 8.5 \text{ A/cm}^2$ et $T_{ref} = 1072 \text{ K}$ une température de référence.

Remarque : les pressions mentionnées dans l'expression de $i_{H_2}^*$ sont en atmosphère (atm).

$$\text{Le paramètre de pression } P_{H_2}^* = K_{H_2} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_m}\right)$$

$$K_{H_2} = \frac{A_{des} \Gamma^2 \sqrt{2\pi RT_{H_2}}}{\gamma_0} \text{ en Pa}$$

Avec $\gamma_0 = 0,01$,

avec le facteur pré-exponentiel $A_{des} = 5,59 \times 10^{19} \text{ (cm}^2/\text{mol.s)}$,

N.B. (L'article écrit de manière erronée $\text{s.cm}^2/\text{mol}$).

L'énergie de désorption vaut $E_{des} = 88,12 \text{ kJ/mol}$,

la densité surfacique de sites $\Gamma = 2.6 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$.

Remarque 1 : Selon [II-4] on a $i_{H_2}^* = \text{cste}$ alors que selon [II-26] on a :

$$i_{H_2}^* = i_{H_2,Ref}^* \exp\left(-\frac{E_{a,H_2}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$

$$E_{a,H_2} = 120 \text{ kJ/mol}$$

$$i_{H_2,Ref}^* = 4,8 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$$

Avec ces données, on trouve $\frac{K_{H_2}}{\sqrt{T}} \approx 1210 \text{ atm}$

$$P_{H_2}^* \approx 1210 \sqrt{T} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_m}\right) \text{ atm}$$

Cette différence d'expression est probablement une amélioration du premier modèle dans lequel ce terme aurait dû être ajouté lors de l'écriture du transfert de charge associé à la réaction (II-2).

Remarque 2 : Le paramètre K_{H_2} est difficile à estimer, en particulier la densité surfacique de site qui peut varier d'un matériau d'électrode à un autre.

A l'anode la réaction $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ est décomposée en deux étapes :

1 – Adsorption /désorption de l'oxygène sur le conducteur électronique (ici LSM)



2 – Réaction de transfert de charge



La réaction (II-8) est supposée limitante et la réaction absorption/désorption est considérée à l'équilibre. La densité de site(YSZ) et les concentrations de $V_O^{\circ\circ}(\text{YSZ})$ et de $O_X^O(\text{YSZ})$ sont supposées constantes. La densité de courant à l'anode peut s'écrire sous forme d'une équation de Butler-Volmer (forme BV)

$$i_a = i_{a0} \left[\exp\left(\frac{\beta_{a,a}F}{RT} \eta_c\right) - \exp\left(-\frac{\beta_{a,c}F}{RT} \eta_c\right) \right]$$

Avec $\beta_{a,a} + \beta_{a,c} = 1$

Remarque : Le transfert de charge concernant 2 électrons, l'écriture de Butler Volmer devrait être :

$$i_a = i_{a0} \left[\exp\left(\frac{2\beta_{a,a}F}{RT} \eta_c\right) - \exp\left(-\frac{2\beta_{a,c}F}{RT} \eta_c\right) \right]$$

$$\text{Car } \beta_{a,a} \frac{2F}{RT} + \beta_{a,c} \frac{2F}{RT} = \frac{2F}{RT}$$

Il semble donc y avoir une incohérence dans l'article en question.

La densité de courant d'échange est fournie par :

$$i_0 = 2l_{TPB} F k_{11,a} K_{11}^{-\beta_{11,a}/2} \frac{K_{11}^{(\beta_{11,a}/2)} P_{O_2}^{(\beta_{11,a}/2)}}{1 + K_{11}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}}$$

$$i_0 = i_{O_2}^* \frac{\left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*}\right)^{1/4}}{1 + \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*}\right)^{1/2}}$$

$$P_{O_2}^* = A_{O_2} \exp\left(-\frac{E_{O_2}}{RT}\right) \text{ et } P_{O_2}^* = 4.9 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{200 \cdot 10^3}{RT}\right), \text{ avec P en atm.}$$

Avec l_{TPB} la longueur de triple contact.

Remarque : Dans [II-4] on a $i_{O_2}^* = 2.8 A/cm^2$, alors que dans [II-26] on a :

$$i_{O_2}^* = i_{O_2, \text{ref}}^* \exp\left(-\frac{E_{a,O_2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right)$$

$$E_{a,O_2} = 130 \text{ kJ/mol,}$$

$$i_{O_2, Ref}^* = 5,6 \times 10^4 \text{ A/cm}^3.$$

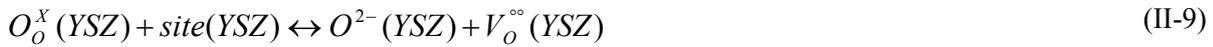
Ce modèle doit permettre une meilleure représentation de la dépendance de la densité de courant avec les pressions partielles ainsi que la température. Néanmoins, certaines des valeurs constantes indiquées ici varient entre les sources bibliographiques qui fournissent des valeurs parfois surprenantes, en particulier pour les pressions $P_{H_2}^*$ et $P_{O_2}^*$.

3.6.h Mécanisme réactionnel sans réaction limitante unique

Pour décrire plus précisément le mécanisme réactionnel d'une SOEC et SOFC, il existe des modèles décrivant le mécanisme réactionnel en réactions élémentaires mais sans utiliser l'approximation principale vue dans le paragraphe précédent, à savoir l'existence d'une unique réaction limitante.

Dans [II-37] l'étude se limite à la demi-réaction cathodique.

La réaction est décomposée avec exactement les 5 mêmes étapes de réaction, plus le transfert des ions oxygène de la surface d'YSZ jusqu'à l'intérieur d'YSZ



La grande différence consiste à ne pas supposer une unique réaction limitante.

Le problème est alors ramené à un système de quatre équations liant le taux de recouvrement en atomes H et O, en molécules d'eau et en radicaux OH.

θ_i étant le taux de recouvrement de l'espèce i sur la surface de l'électrode considérée.

$$\theta \text{ étant la fraction de la surface réactive libre } \theta = 1 - \sum_i \theta_i.$$

$$\frac{\delta \theta_H}{\delta t} = 2k_1(1-\theta)^2 - 2k_{-1}\theta_H - k_3\theta_H\theta_O + k_{-3}\theta_{OH}(1-\theta) + k_5\theta_{H_2O}(1-\theta) - k_{-5}\theta_{OH}\theta_H$$

$$\frac{\delta \theta_{OH}}{\delta t} = k_3\theta_H\theta_O + k_{-3}\theta_{OH}(1-\theta) + 2k_4\theta_{H_2O}\theta_O - k_{-5}\theta_{OH}\theta_H$$

$$\frac{\delta \theta_{H_2O}}{\delta t} = k_2(1-\theta) - k_{-2}\theta_{H_2O}(1-\theta) - k_4\theta_{H_2O}\theta_O - k_{-4}\theta_{OH}^2 + k_5\theta_{H_2O}(1-\theta) - k_{-5}\theta_{OH}\theta_H$$

$$\frac{\delta \theta_O}{\delta t} = -k_3\theta_O\theta_H + k_{-3}\theta_{OH}(1-\theta) - k_4\theta_{H_2O}\theta_O + k_{-4}\theta_{OH}^2 + k_6[O_O^X](1-\theta) - k_{-6}\theta_O[V_O]$$

Les principales hypothèses sont :

- La réaction d'absorption de l'hydrogène (II-1) sur les surfaces céramiques (YSZ) est supposée non limitante.
- Les réactions d'adsorption (4 et 5) sont supposées non-activées (pas de terme de la loi d'Arrhenius).
- Les constantes de réaction sont supposées indépendantes de la surface couverte.
- Les concentrations $O_O^X(YSZ)$ et $V_O^{\circ\circ}(YSZ)$ sont supposées constantes.
- Les phénomènes de diffusion (en surface et dans les gaz) ne sont pas pris en compte.

Le principal problème de cette approche est la connaissance de toutes les constantes réactionnelles. Dans un premier temps, les auteurs de [II-37] utilisent des données issues de différentes sources bibliographiques. Ensuite ils utilisent un algorithme d'optimisation afin de faire correspondre les paramètres cinétiques avec les résultats expérimentaux (illustré en Figure II-14).

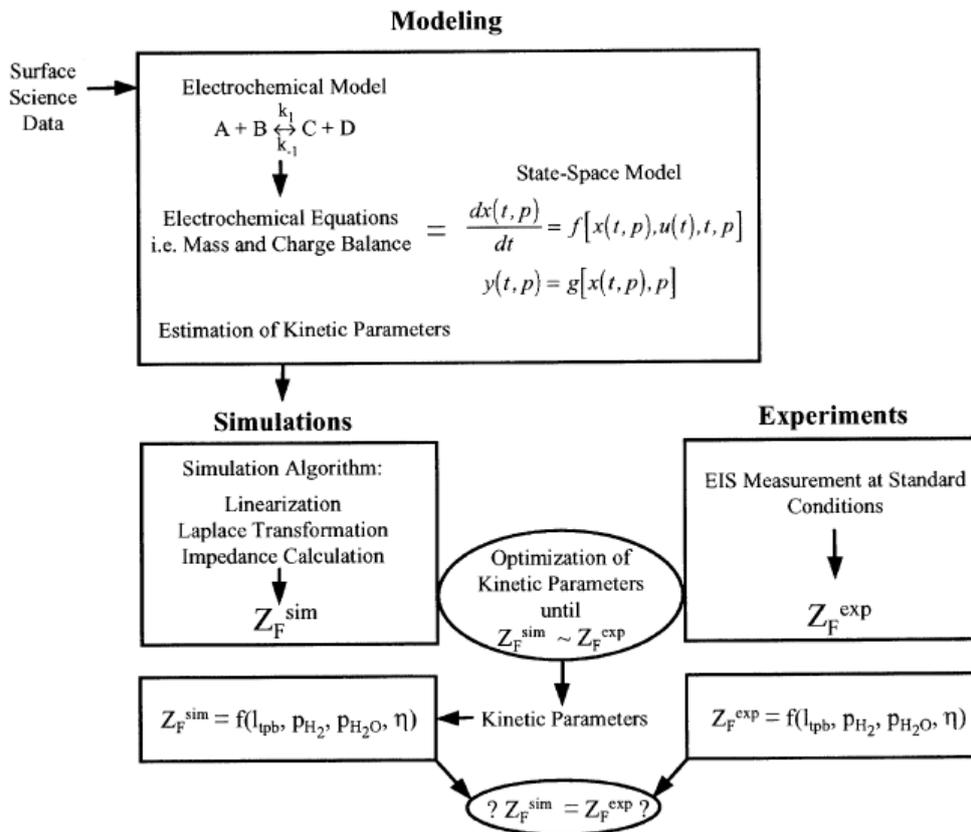


Figure II-14 : approche SSM (State Space Modeling) pour identifier les mécanismes réactionnels dans la cathode [II-37].

Ce modèle permet une description fine des processus électrochimiques, mais sa complexité le rend difficilement utilisable dans une approche macroscopique. Néanmoins, le calcul des diverses constantes de réactions peut être applicable aux équations du modèle de Zhu qui décrit les mêmes étapes de réactions, la densité de courant d'échange étant écrite en fonction de ces constantes de réaction.

3.6.i Bilan sur les expressions de la densité de courant

Pour mesurer l'importance du choix de la modélisation électrochimique, nous avons comparé les différents modèles exposés ici. Pour cela nous avons arbitrairement choisi un état de référence ($y_{H_2O} = 0,8$, $P_c = 1 \text{ atm}$, $T_c = 1070 \text{ K}$) et choisis les densités de courant d'échange de référence, afin d'obtenir la même densité de courant d'échange à cet état. Le coefficient de transfert de charge est pris égal 0,5 ($\alpha = 0,5$), comme recommandé dans l'ensemble des sources ici citées. Ainsi nous avons pu comparer la sensibilité des modèles à partir de cet état de référence. Cette étude est détaillée dans l'annexe (A.3)

On peut retenir que selon les modèles, la sensibilité aux différents paramètres (pression, température...) est très importante, le choix du modèle doit donc être réalisé en faisant attention aux hypothèses utilisées dans le modèle. Certains modèles ne se concentrent que sur certains aspects, négligeant totalement l'impact de certains paramètres comme par exemple la pression.

Conclusion sur les modèles électrochimiques :

Le modèle sans réaction limitante (3.6.h) supposé est beaucoup trop lourd pour être supporté dans une étude macroscopique. La formulation classique de Butler Volmer a montré ses limites, en effet de nombreux auteurs préfèrent se caler sur des modèles de représentation qui diffèrent plus ou moins de l'expression originale.

Ces expressions de type Butler-Volmer (3.6.e) sont des modèles de représentation, ils ne sont donc valables que sur les objets ayant servi à les réaliser, et ne sont donc pas applicables sur un modèle qui se veut plus

général. Néanmoins si on veut développer un modèle spécifique à un objet, auquel on ne souhaite pas apporter de modification, ce type de représentation peut être tout à fait valable.

Le modèle développé par Zhu (3.6.g) bénéficie d'un vrai sens physique. Néanmoins il est nécessaire de déterminer expérimentalement la densité de courant d'échange, car les différentes constantes cinétiques intermédiaires sont inaccessibles. La densité de courant, que l'on soit le modèle, ne peut être estimée directement, des résultats expérimentaux sont donc nécessaires.

Les grandes différences constatées entre les différents modèles issus de la littérature rendent difficile le choix d'un modèle. Seule une étude expérimentale approfondie peut permettre de choisir le modèle le plus adapté. On notera tout de même que, parmi ces modèles, seul le modèle de Zhu [II-4] et le modèle de Butler-Volmer s'appuient sur une base théorique suffisamment solide pour être qualifiés de modèles de connaissance, et ainsi peuvent être appliqués pour des calculs prédictifs.

4 Modélisation des canaux et du collecteur

Les canaux utilisés dans les SRU peuvent avoir de nombreuses formes. On trouve souvent des canaux de forme rectangulaire [II-7], triangulaire [I-6][II-6], ou à profil ondulé. Cette forme a bien sûr une forte influence sur le transfert de chaleur avec le collecteur et l'électrode ou le transfert d'espèce avec l'électrode.

La forme des canaux a un effet sur le coefficient de transfert d'espèces et de chaleur entre le canal et l'électrode. La hauteur de l'interconnecteur, et son matériau, impacte sur la résistance électrique et les échanges de chaleur avec les SRU voisins. Le pas entre deux canaux, et le rapport de la largeur de canal sur la largeur du pas ont des effets sur le transport d'espèces dans l'électrode et sur la résistance électrique.

Ce dernier point est très important, en effet la question du design de l'interconnecteur se pose encore beaucoup. Il faut déterminer quel est le rapport (surface collectrice de courant)/(surface d'échange avec le canal) le plus optimal. Les effets sur la répartition de la densité de courant peuvent être importants, et les technologies à mettre en œuvre pour réaliser les interconnecteurs, très coûteuses. Malgré l'importance de cette problématique, on trouve peu d'articles s'intéressant à cette question, la plupart se limitant à l'étude de l'électrode alimentée uniformément en électrons et gaz. Cet aspect de l'effet des canaux et de l'interconnecteur a déjà été évoqué dans la partie 3.6.a.

Remarque : Les caractéristiques des canaux sont facilement mesurables.

4.1 Effets dus à la forme des canaux sur les transferts de chaleur et d'espèces

Dans le cas de modèles 3D CFD, la modélisation ne pose pas de problème particulier. Mais, dans le cas de modèles 1 ou 2D, on aura besoin d'utiliser des corrélations afin de représenter l'impact de la forme du canal sur le transport d'espèces ou de chaleur. Dans ce cas, on utilisera généralement des corrélations basées sur les nombres adimensionnels. Ces corrélations sont détaillées en Annexe (A.4).

4.2 Modélisation des interconnecteurs

La modélisation des interconnecteurs ne pose pas vraiment de problèmes. Il s'agit d'un milieu solide dans lequel les phénomènes rencontrés sont simples :

- Transfert de matière : Néant.
- Transfert de chaleur : Conduction pure.
- Transfert électrique : La résistance du milieu est généralement négligeable devant celle de l'électrode et n'est en général pas considérée. (Résistance surfacique de $10 \mu\text{m}$: $R_{\text{electrolyte}} \approx 1.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}^2$ et pour un interconnecteur de 5 cm $R_{\text{interconnecteur}} = 5 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}^2$).

La difficulté dans la prise en compte de l'interconnecteur n'est donc pas sa modélisation du transfert de chaleur interne mais les échanges thermiques avec les canaux et l'électrode. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'interconnecteur échange de la chaleur avec le canal, l'électrode et le SRU supérieur par convection, conduction et rayonnement. L'interconnecteur a donc joué un rôle primordial dans l'évacuation ou l'apport de chaleur dans le SRU.

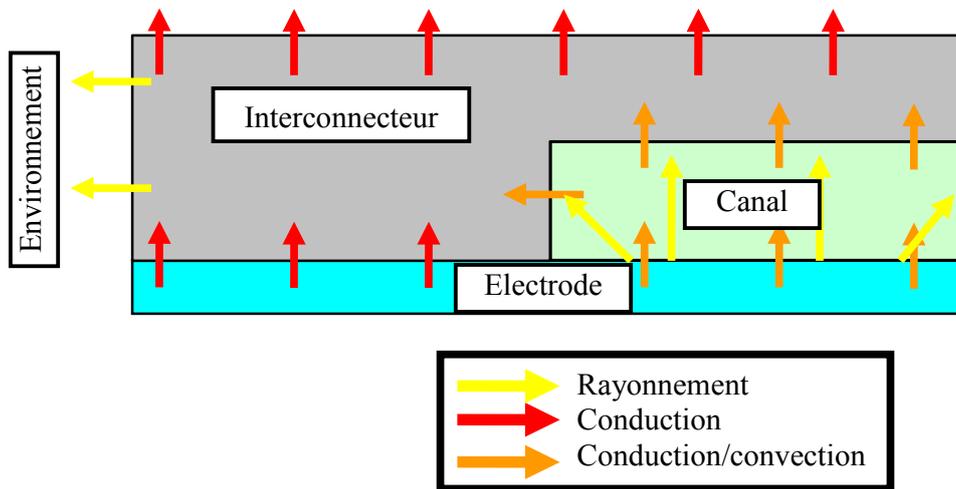


Figure II-15 : Transfert de chaleur entre l'interconnecteur et l'électrode.

Généralement dans le cas de l'étude d'un SRU isolé, les parois supérieures (et inférieures) sont considérées comme adiabatiques, car supposées être en équilibre avec le SRU adjacent.

4.2.a Echange de chaleur par rayonnement

Comme vu sur la Figure II-15, il y a rayonnement entre l'interconnecteur et l'électrode à travers le canal, et du rayonnement possible entre l'interconnecteur et l'environnement extérieur.

4.2.b Rayonnement extérieur

Lorsque l'on considère que le SRU ou le stack est dans un four, il est possible de considérer l'environnement extérieur comme étant à une température constante [II-6] : dans ce cas, on écrit :

$$q_{rad,ext} = \sigma \varepsilon_{interco} (T_{paroi}^4 - T_{ext}^4) \text{ le flux surfacique rayonné (W.m}^{-2}\text{)}$$

Avec $\varepsilon_{interco}$ l'émissivité de l'interconnecteur considéré comme étant un corps gris,

et $q_{rad,ext}$ le flux de chaleur échangé avec l'extérieur par rayonnement.

Néanmoins la plupart des auteurs préfèrent considérer le SRU ou le stack comme étant dans une enceinte parfaitement isolée, et donc en équilibre avec la température de cette enceinte. Dans ce cas, le rayonnement du SRU vers l'extérieur est tout simplement nul [II-8][II-36][II-42].

4.2.c Rayonnement interne

Le rayonnement entre l'électrode et l'interconnecteur est plus complexe, en effet le rayonnement a lieu dans toutes les directions, et donc dans le sens de l'écoulement, ce qui complique fortement la résolution du problème thermique que ce soit en 1, 2 ou 3 dimensions.

D'après [II-36] les parois du canal sont assimilables à des corps noirs (émissivité égale à 1), ce qui aboutit à l'expression suivante du flux rayonné en un point r de la surface :

$$q_r = \sigma T_r^4 - \int_{r' \in A} \sigma T_{r'}^4 dF_{dA-dA'} - H_0(r)$$

Avec $dF_{dA-dA'}$ le facteur de forme entre les surfaces dA et dA' ,

$H_0(r)$ le flux rayonné incident sur la surface dA .

Les canaux étant d'épaisseur faible (de l'ordre du mm) et de grande longueur (de l'ordre du dm) le facteur de forme diminue fortement dès que l'on s'éloigne dans le sens de l'écoulement. L'approximation consistant à considérer le rayonnement comme étant purement normal à l'écoulement est donc pertinente.

Néanmoins, il convient de déterminer au cas par cas si cette approximation est recevable selon la géométrie de l'objet [II-36].

Dans les références [II-6] et [II-23] l'interconnecteur et l'électrode sont considérés comme des corps gris, et le rayonnement entre ces deux interfaces est assimilé au rayonnement entre deux plaques infinies :

$$q_{rad} = \frac{\sigma \varepsilon_{electrode} \varepsilon_{interco}}{1 - (1 - \varepsilon_{electrode})(1 - \varepsilon_{interco})} (T_{electrode}^4 - T_{interco}^4)$$

Avec $\varepsilon_{electrode} = 0.4$ et $\varepsilon_{interco} = 0.7$, ce qui fait une forte différence avec l'approximation des corps noirs.

Selon ces auteurs, le rayonnement ainsi exprimé dans un modèle 1D a une place prépondérante dans le transport de chaleur. Néanmoins, ce qui n'est pas considéré par les auteurs est l'échange de chaleur direct par conduction entre l'interconnecteur et l'électrode.

En effet lorsque l'on compare les échanges de chaleur de l'électrode au collecteur via le rayonnement à l'échange de chaleur via la partie hors canal du collecteur, on trouve que l'échange par rayonnement est négligeable devant celui-ci. Dans les cas les plus défavorables (par exemple un mauvais contact thermique électrode/collecteur) le rayonnement ne représente que 3 % du flux échangé. La prise en compte du rayonnement interne selon la loi présentée ci-dessus n'est pas pertinente pour une approche macroscopique.

5 Modélisation du stack

Il existe peu de modèles consacrés à l'étude du stack, pourtant la plupart des expérimentateurs observent une divergence du comportement des cellules dans un stack, en particulier les cellules situées aux extrémités de l'empilement [II-43] [II-44].

Bien que les causes de ces disparités soient mal comprises, on peut supposer qu'elles sont :

- Des différences de condition thermique aux extrémités du stack [II-43][II-44]
- Une alimentation des gaz non uniforme [II-42][II-44]
- Une non-uniformité de fabrication des cellules [II-44], en particulier des matériaux des électrodes (en raison de défauts de fabrication ou de la phase de serrage).

Le comportement idéal souhaité est d'avoir un comportement uniforme dans le stack. En effet les cellules fonctionnant différemment ne se détériorent pas à la même vitesse et l'existence d'une cellule à vieillissement "prématuré" risque de nuire fortement à l'ensemble du stack. De plus une disparité de fonctionnement fait que l'ensemble des cellules ne fonctionne pas aux conditions normales souhaitées. Remplacer une cellule unique dans un stack ne serait pas viable dans un système important, il est primordial de comprendre les causes de ce dysfonctionnement afin d'y remédier.

Certains auteurs [II-42] se concentrent sur l'étude de la distribution des gaz dans leur stack et de son effet. Pour cela ils utilisent un logiciel de CFD : FLUENT.

Ce stack est représenté avec son alimentation en gaz à la cathode comme à l'anode.

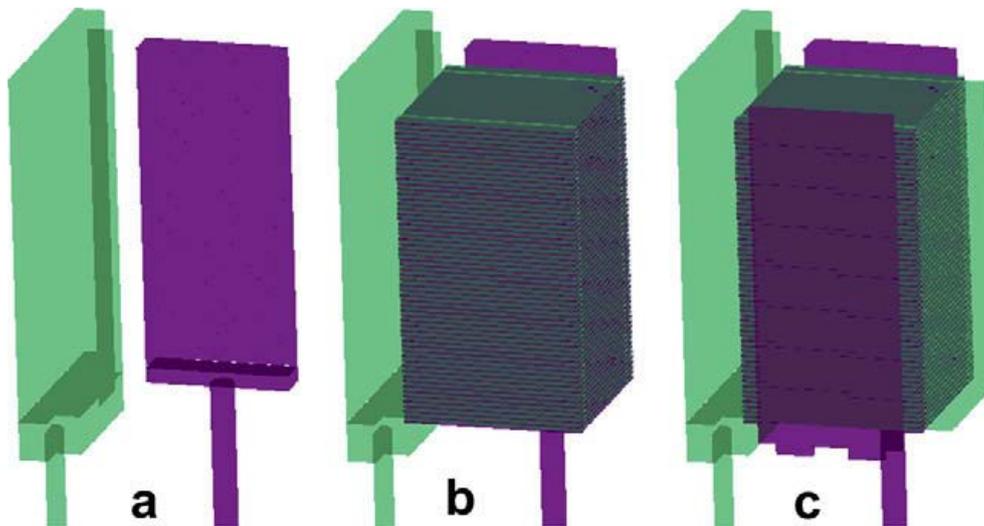


Figure II-16 : Stack INL-Ceramatec :

- (a) Alimentations en air (vert) et en eau (violet).
- (b) Avec les collecteurs de courant.
- (c) Avec les collecteurs de sortie.

La condition limite imposée dans [II-42] à toutes les surfaces externes est adiabatique. Cela correspond donc à une enceinte parfaitement isolée. Ceci sera sans doute le cas pour un système industriel. Comme on le verra dans le chapitre V.

Ce modèle, composé de SRU rigoureusement identiques et de conditions adiabatiques aux extrémités du stack, permet de voir que l'influence de la distribution des gaz et de ces répercussions thermiques.

Les simulations montrent que la distribution des gaz dans ce stack est presque uniforme, les variations de fonctionnement des SRU sont donc faibles (voir Figure II-17) : la distribution de gaz ne semble donc pas être en cause, du moins pour ce stack particulier.

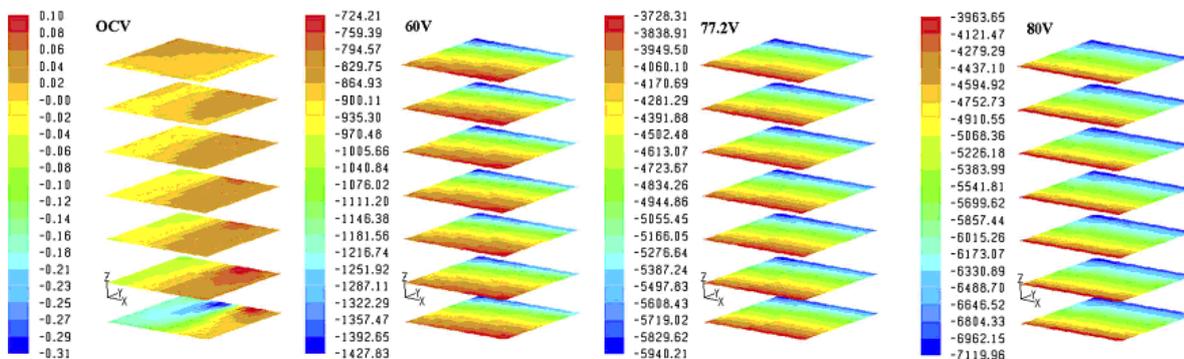


Figure II-17 : Densité de courant (A/m^2) pour des tensions OCV, 60, 77,2 et 80V (Source : [II-42])

Remarque : les cellules modélisées sont les mêmes que dans [II-8], mais elles sont discrétisées plus grossièrement (16×16 à la place de 48×48) mais les 60 cellules font que le maillage est constitué de 1,5 millions d'éléments. Néanmoins la convergence est réalisée (avec une machine double-CPU 2,6GHz dual core) en seulement 50 min.

Cette approche permet une bonne précision, mais n'est pas adaptée à une simulation système à cause de sa complexité et de son temps de calcul.

Dans [II-44], les auteurs développent un modèle de SOFC simplifié visant à comprendre les variations de fonctionnement dans un stack. Afin d'éviter les calculs très longs et coûteux de la CFD, un modèle 2D est présenté couplé à une représentation quasi 1D des cellules.

Le stack est décomposé en un ensemble de domaines (Figure II-18) : canaux de gaz, l'ensemble solide de la cellule (électrolyte et électrodes) nommé PEN, plateaux de séparation (interconnecteurs).

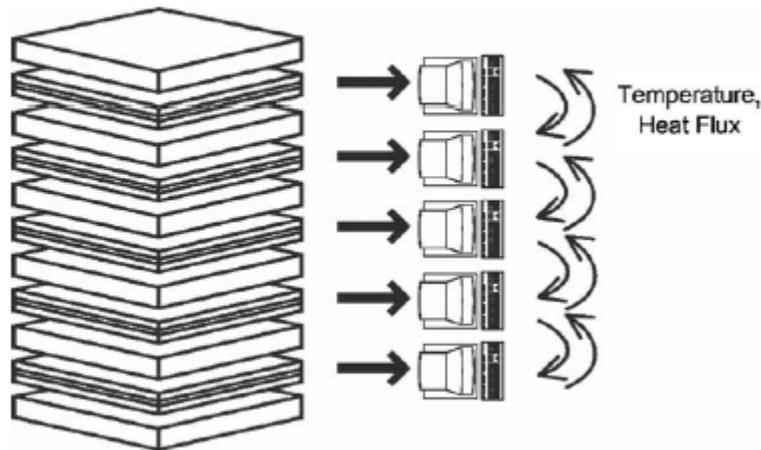


Figure II-18 : Décomposition du domaine pour un stack de 5 cellules [II-44]

Chaque cellule est traitée sur un processeur séparé (grande puissance de calcul nécessaire), elle est modélisée en quasi 1D, les calculs des variations selon x (sens de l'écoulement) sont calculés explicitement, dans la direction y (vertical) les échanges sont approchés par un flux moyen sur l'ensemble du SRU. Enfin les variations dans la direction z (sens latéral : horizontal, perpendiculaire à l'écoulement) sont négligées.

Afin de permettre le calcul en régime non permanent de nombreuses simplifications ont été faites :

- Une modèle électrochimique global (séparation surtension d'activation et de concentration).
- La réaction électrochimique considérée est $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ sans séparation cathode/anode.
- L'expression de la densité de courant selon une loi de Tafel (ce qui suppose de fortes surtensions)
- La pression supposée égale à l'anode et à la cathode
- Le transport des espèces dans le milieu poreux n'est pas pris en compte.
- Le modèle 1D des cellules ne permet pas de prendre en compte l'aspect largeur des canaux/interconnecteurs

La démarche est adaptée à la modélisation d'un stack de grande taille, mais les nombreuses hypothèses n'en font pas un outil assez général. Cela est justifié par la volonté de s'intéresser aux régimes transitoires ce qui alourdit fortement les calculs, et par le grand nombre de SRU.

Malgré une forte puissance de calcul disponible, il a été nécessaire d'effectuer de nombreuses approximations. Pour simuler plus précisément les différents phénomènes abordés précédemment, il risque donc d'être nécessaire de ne pas simuler l'ensemble des SRU indépendamment mais d'effectuer des hypothèses de comportement sur des groupes de SRU.

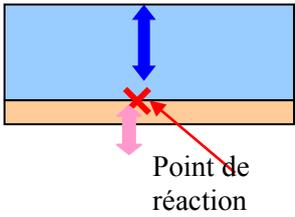
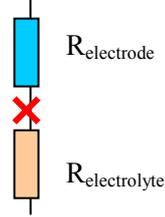
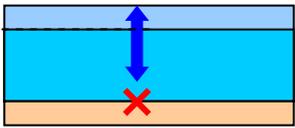
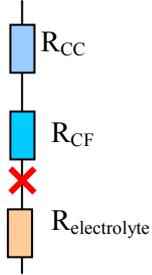
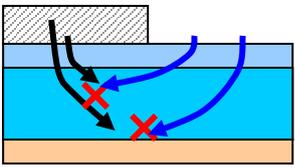
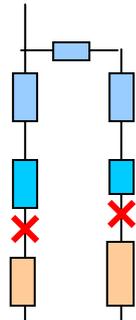
6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'EVHT et tenté de synthétiser l'ensemble des phénomènes intervenant dans un SRU. Puis nous avons étudié les phénomènes semblant poser le plus de problème et ainsi que les simplifications associées de la littérature. Les principales difficultés que rencontrent les modélisateurs sont :

- Le choix du modèle électrochimique
- La modélisation du transport dans les électrodes
- La modélisation des transferts de chaleur, en particulier le rayonnement.
- La prise en compte de la forme du collecteur.

Les résumés des différents modèles nous ont permis de choisir les modèles les plus adaptés pour l'outil que l'on souhaite réaliser.

Bilan des modèles d'électrodes

Modèle de l'électrode	Point de vue électrique	Description
<p>Modèle 1D Milieu homogène</p> <p>Canal Electrode Electrolyte</p> <p>Transport de réactif</p>  <p>Point de réaction</p>		<p>=> Transfert de matière/chaleur/électron est supposé purement normal à l'électrode.</p> <p>=> L'électrode est modélisée comme un milieu poreux homogène représenté par ses caractéristiques moyennes.</p> <p>(eg. [II-6][II-4][II-5][II-18])</p> <p>=>Le point de réaction est situé sur la surface d'échange entre l'électrolyte et l'électrode.</p> <p>=>La réaction est supposée surfacique.</p>
<p>Modèle 1D 2 milieux homogènes</p> <p>Couche collectrice Couche fonctionnelle</p> 		<p>Modèle semblable au précédent mais en différenciant les deux couches de l'électrode.</p>
<p>Modèle 2D Avec calcul de la densité longueur de triple contact.</p> <p>Interconnecteur</p> 		<p>La prise en compte de la condition limite supérieure, qui peut être soit un interconnecteur soit le canal oblige à utiliser 2D.</p> <p>La réaction est localisée dans l'ensemble de l'électrode fonctionnelle. La densité de TPB est supposée constante.</p> <p>Selon le point de réaction le chemin peut être plus long et donc plus résistif.</p>

Afin d'être représentatif de la technologie il est nécessaire de prendre en compte le caractère 2D des électrodes. On réalisera donc un modèle 2D prenant en compte de la réaction volumique dans les couches fonctionnelles des électrodes. Néanmoins, pour des raisons de temps de calcul on cherchera à se rapprocher des cas 1D homogène pour les insérer dans les modèles de stack. On cherchera donc à se baser sur des modèles 2D et à les simplifier suffisamment pour rester compatible avec une modélisation stack et système.

Résumé des points clés de la modélisation d'un SRU :

La modélisation du SRU se heurte à certains points critiques, le modélisateur doit effectuer des choix selon ses objectifs. Nous allons maintenant résumer les approches qui nous paraissent les plus pertinentes.

Phénomène	Modèles	Commentaires
Transports d'espèce dans l'électrode	<ul style="list-style-type: none"> - Diffusion moléculaire pure. - Diffusion moléculaire et convection. - Diffusion moléculaire, de Knudsen et convection. 	<ul style="list-style-type: none"> - La prise en compte de tous les phénomènes (diffusion moléculaire et de Knudsen, convection) nous paraît nécessaire. - Le choix du modèle DGM ou CPIM paraissent appropriés, le modèle de Kerkhof étant plus délicat à mettre en place.
Discrétisation transverse à l'écoulement électrode et lieu de la réaction	<ul style="list-style-type: none"> - Quasi 1D, réaction surfacique. (épaisseur de l'électrode) - 1D réaction Volumique (épaisseur de l'électrode) - Quasi 2D réaction surfacique ou Volumique (épaisseur de l'électrode) - 2D réaction surfacique ou Volumique (épaisseur de l'électrode) 	<ul style="list-style-type: none"> - Tous ces modèles peuvent avoir leurs utilités. Néanmoins, seul un modèle 2 ou quasi 2D permet de modéliser les effets du collecteur sur le SRU. - Un modèle 2D est beaucoup trop lourd pour être appliqué à une échelle plus macroscopique.
Transfert de chaleur dans le SRU	<ul style="list-style-type: none"> - Conduction solide et conduction/convection fluide - Conduction/convection + rayonnement inter-solide 	<ul style="list-style-type: none"> - La prise en compte du rayonnement complique fortement la résolution numérique. Le rayonnement est faible dans la structure des électrodes comparé à la conduction. Néanmoins il peut avoir un rôle important dans les échanges avec l'extérieur. - Le transfert de chaleur et d'espèce entre le canal peut être traité par une corrélation (Voir Annexe A.4)
Modèle électrochimique	<ul style="list-style-type: none"> - Modèle de Butler Volmer - Modèle de type Butler Volmer calé sur des résultats expérimentaux - Modèle de mécanisme réactionnel avec une réaction limitante - Modèle de mécanisme réactionnel sans réaction limitante supposée. 	<ul style="list-style-type: none"> - Le modèle sans réaction limitante supposée est beaucoup trop lourd pour être supporté dans une étude macroscopique. - Les expressions de type BV sont des modèles de représentation, elles ne sont donc valables que sur les objets ayant servi à les réaliser, et ne sont donc pas applicables sur un modèle qui se veut plus général. - Le modèle développé par Zhu, à l'avantage de se proposer une base physique solide et donc peut prétendre être prédictif. Il est donc applicable à d'autres objets à condition de déterminer la densité de courant d'échange appropriée.

Références bibliographique

- [II-1] P. Borne, G. Dauphin-Tanguy, J.-P. Richard, F. Rotella et I. Zambettakis, *Modélisation et identification des processus*, Tome 1, Edition TECHNIP (1992)
- [II-2] Jacques Richalet, *Pratique de l'identification*, Editions Hermes 1998
- [II-3] Relhy Imperial college: *innovative Solid oxide electrolyser Stack for efficient and reliable H₂ production*
- [II-4] Huayang Zhu et Robert J. Kee, *Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid-Oxide Fuel Cells*, Journal of The Electrochemical Society, **152**_12_ A2427-A2440 (2005)
- [II-5] Meng Ni, M. KH Leung: *Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy. 32 (2007) 2305-2313
- [II-6] J. Laurencin, D. Kane, G. Delette, J. Deseure, F. Lefebvre-Joud, *Modelling of solid oxide steam electrolyser: impact of the operating conditions on hydrogen production*. Journal of Power Sources 196 (2011) 2080–2093
- [II-7] B. Kenney, K. Karan, *Engineering of microstructure and design of a planar porous composite SOFC cathode: A numerical analysis*, Solid State Ionics 178 (2007) 297–306
- [II-8] G. Hawkes, J. O'Brien, C. Stoots, S. Herring, M. Sahn, *Thermal And Electrochemical Three Dimensional CFD Model Of A Planar Solid Oxide Electrolysis Cell*, ASME Heat Transfer Summer Conference (2005)
- [II-9] J. O'Brien, et al., *High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy – summary of system simulation and economic analyses*, International Journal of Hydrogen Energy (2009), 1-12
- [II-10] O'Brien JE, et al, *Thermodynamic considerations for thermal water splitting processes and High Temperature electrolysis*, INL/con-08-14376
- [II-11] Y. Li, R. Gemmen, X. Liu, *Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes*, Journal of Power Sources 195 (2010) 3345–3358
- [II-12] D.H. Jeon, J. H. Nam, C.J Kim, *Microstructural Optimization of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells by a Comprehensive Microscale Model*, Journal of The Electrochemical Society, **153**_2 (2006)A406-A417
- [II-13] J.B. Young, B. Todd, *Modelling of multi-component gas flows in capillaries and porous solids*, International Journal of Heat and Mass Transfer 48 (2005) 5338–5353
- [II-14] Y. Li, R. Gemmen, X. Liua, *Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes*, Journal of Power Sources 195 (2010) 3345–3358
- [II-15] J. Laurencin, F. Lefebvre-Joud, G. Delette, *Impact of cell design and operating conditions on the performances of SOFC fuelled with methane*, Journal of Power Sources 177 (2008) 355–368
- [II-16] R. B. Evans, G. M. Watson, *Gaseous diffusion in porous media. II. Effect of pressure Gradients*, The Journal of Chemical Physics, 36(1962) 1894-1902
- [II-17] F. Cœuret A. Storck, *Éléments de génie électrochimique*, Edition Lavoisier Paris (1993)
- [II-18] W. G. Bessler, S. Gewies, M. Vogler, *A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells*, Electrochimica Acta 53 (2007) 1782–1800
- [II-19] G-M Côme, *Cinétique chimique générale, Modélisation mécanistique*, Techniques de l'Ingénieur, J 1110 (1995)
- [II-20] B. Todd, J.B. Young, *Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling*, Journal of Power Sources 110 (2002) 186–200
- [II-21] S. Colin, *Pressure driven single gas phase flow*. Encyclopedia microfluidics and nano fluidics. Editions Springer (2008)
- [II-22] *WebBook de Chimie NIST* <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

- [II-23] J. Udagawa, P. Aguiar, N.P. Brandon, *Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based steady state performance of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell*, Journal of Power Sources 166 (2007) 127–136
- [II-24] R. B. Evans, G. M. Watson, *Gaseous diffusion in porous media at uniform pressure*, The Journal of Chemical Physics, 35(1961) 2076-2083
- [II-25] Société Française du Vide http://www.techvide.org/pagestechniques/plibre_parcours.html
- [II-26] H. Zhu, R.J. Kee, *Modeling Distributed Charge-Transfer Processes in SOFC Membrane Electrode Assemblies*, Journal of The Electrochemical Society, **155** _7_ B715-B729 (2008)
- [II-27] A. Pramuanjaroenkij, S. Kakac, X.Y. Zhou, *Mathematical analysis of planar solid oxide fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 2547 – 2565
- [II-28] P. Costamagna, *Modeling of Solid Oxide Heat Exchanger Integrated Stacks and Simulation at High Fuel Utilization*. Journal of Electrochemical Society, Volume 145, Issue 11, pp. 3995-4007 (1998)
- [II-29] X. Jin, X. Xue, *Mathematical modeling analysis of regenerative solid oxide fuel cells in switching mode conditions*, Journal of Power Sources 195 (2010) 6652–6658
- [II-30] ANSYS FLUENT 12.0 Fuel Cells Module Manual (2009) Chapter 3
- [II-31] P.J.A.M. Kerkhof, *A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model*, The Chemical Engineering Journal 64 (1996) 319-443
- [II-32] P.J.A.M. Kerkhof, M.A.M. Geboers, K.J. Ptasinski, *On the isothermal binary mass transport in a single pore*, The Chemical Engineering Journal. 83 (2001) 107–121.
- [II-33] E.N. Lightfoot. *Transport in Living Systems*, Wiley, New York, 1974
- [II-34] E.A. Mason and L.A. Viehland, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 3562.
- [II-35] S. BORIES, M. PRAT, *Transferts de chaleur dans les milieux poreux*, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique, B 8 250 (2008)
- [II-36] D.L. Damm, A.G. Fedorov, *Radiation heat transfer in SOFC materials and components*, Journal of Power Sources 143 (2005) 158–165
- [II-37] W.G. Bessler, *A new computational approach for SOFC impedance from detailed electrochemical reaction–diffusion models*, Solid State Ionics 176 (2005) 997– 1011
- [II-38] S. Liua, W. Kongb, Z. Lin, *Three-dimensional modeling of planar solid oxide fuel cells and the rib design optimization*, Journal of Power Sources 194 (2009) 854–863
- [II-39] H. Sassoulas, J. L. Sarro, D. Gallet, *Description of RelHy single repeat unit and its instrumentation*: November 2008. CEA
- [II-40] S. Kakaç, R.K. Shah, W. Aung, *Handbook of single-phase convective heat transfert*, John Wiley & Sons (1987) chap 3
- [II-41] J.F. Sacadura: *Initiation aux transferts thermiques* (Edition Tec. Et Doc., France, 1982)
- [II-42] G. Hawkes, J. O'Brien, C. Stoots, B. Hawkes, *3D CFD model of a multi-cell high-temperature electrolysis stack*, international journal of hydrogen energy 34 (2009) 4189–4197
- [II-43] RELHY, *Project 2nd annual report*, 2010
- [II-44] A.C. Burt, I.B. Celik, R.S. Gemmenb, A.V. Smirnov, *A numerical study of cell-to-cell variations in a SOFC stack*, Journal of Power Sources 126 (2004) 76–87
- [II-45] C. Langlais, S. Klarsfeld, *Isolation thermique à température ambiante. Transferts de chaleur*, Techniques de l'Ingénieur, BE 9859 (2004)
- [II-46] S. Murthy, A.G. Fedorov, *Radiation heat transfer analysis of the monolith type solid oxide fuel cell*, J. power Sources 124 (2003) 453–458
- [II-47] D. G. *Flow and transport in porous formations*. Berlin, NY: Springer; 1989.

Chapitre III :
Présentation de la
chaine de modèles

TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE III

1	INTRODUCTION	73
2	LE MODELE ELECVF2D.....	73
3	LE MODELE ELEC6PT.....	73
4	LE MODELE STACK.....	73
5	LE MODELE STACKEQ.....	74
6	LE MODELE SYSTEME EVHTSYST.....	74
7	LE MODELE AUTOCLAVE.....	75
8	RESUME DE LA DEMARCHE.....	75

1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter rapidement la chaîne de modèle qui constitue l'outil réalisé dans cette thèse. En effet si l'objectif final était de disposer d'un modèle à la fois complet mais très simplifié d'un stack insérable dans une modélisation système, il a été nécessaire de réaliser plusieurs modèles intermédiaires liés les uns les autres soit par des simplifications, soit en étant insérés les uns dans les autres. L'ensemble formant finalement ce que peut appeler une chaîne de modèle.

Afin de mieux comprendre la démarche générale adoptée dans cette modélisation nous allons présenter succinctement les différents modèles, mais surtout leurs interactions. Les modèles seront ensuite présentés en détail dans les chapitres qui leur sont individuellement consacrés.

2 Le modèle ELECVF2D

Un modèle volume finis 2D, nommé ELECVF2D pour **d'ELECTrode Volumes Finis 2D** a été développé en FORTRAN. Ce modèle permet de modéliser avec précision le transport d'espèces et les phénomènes électrochimiques intervenant dans une cellule tout en considérant l'impact du collecteur. La température étant supposée constante dans la partie de la cellule considérée.

Ce modèle est lui-même composé :

- d'un modèle de transport d'espèces calculant les compositions et pressions en tout point de s électrodes.
- d'un modèle de transport électrique pour le calcul des potentiels et de la densité de courant en tout point des électrodes et de l'électrolyte.

Il s'agit d'un modèle précis, mais qui nécessite un temps de calcul très long pour ne modéliser qu'une part infime d'un stack.

3 Le modèle ELEC6pt

Il s'agit d'un modèle représentant la même chose que le modèle ELECVF2D, mais de manière très simplifiée. En effet, l'ensemble des caractéristiques et des phénomènes considérés dans le modèle précédent le sont toujours, mais ne sont calculés qu'en 6 points de la cellule. Les simplifications de représentation réalisées pour ce modèle sont validées à l'aide d'ELECVF2D. Ce modèle est nettement moins précis, mais beaucoup plus rapide. Il permet, en effet, une résolution directe permettant de connaître les densités de courant, pression, composition dans les électrodes en fonction de la tension et de la composition gaz du canal. Ce modèle bien plus rapide que le précédent a été réalisé pour être inséré dans les modèles d'échelles supérieure.

Ce modèle peut tout simplement être utilisé dans un fichier Excel® ou bien être utilisé dans un programme Fortran.

4 Le modèle STACK

Le modèle stack modélise, comme son nom l'indique un empilement de SRU et l'ensemble des phénomènes qui y interviennent à l'exception des phénomènes mécaniques.

Ce modèle ne traite que des architectures de SRU à canaux gazeux catode et anode à courants fluides parallèles. Il ne permet donc pas de modéliser les architectures à courant croisés.

Afin d'éviter des temps de calcul excessifs il ne modélise qu'un canal et n'est donc compatible qu'avec des architectures co-courant ou contre-courant.

Le modèle est constitué de trois modèles :

- Le modèle électrochimique, considérant à la fois le problème de transport des espèces gazeuses et la réaction électrochimique en utilisant le modèle ELEC6pt.
- Le modèle thermique calculant les échanges de chaleur dans les SRU et avec l'environnement du stack.
- Le modèle électrique calculant la répartition des tensions entre les différents SRU.

Ce modèle permet d'aider à la conception des stacks et à la compréhension des phénomènes qui y interviennent. Pour observer le comportement du stack seul on utilisera la version du modèle stack sous forme de programme FORTRAN. Ce modèle, toujours en Fortran, peut être également compilé sous forme d'un fichier dll compatible avec ProSimPlus afin de pouvoir l'intégrer dans un schéma de procédé comme un autre composant.

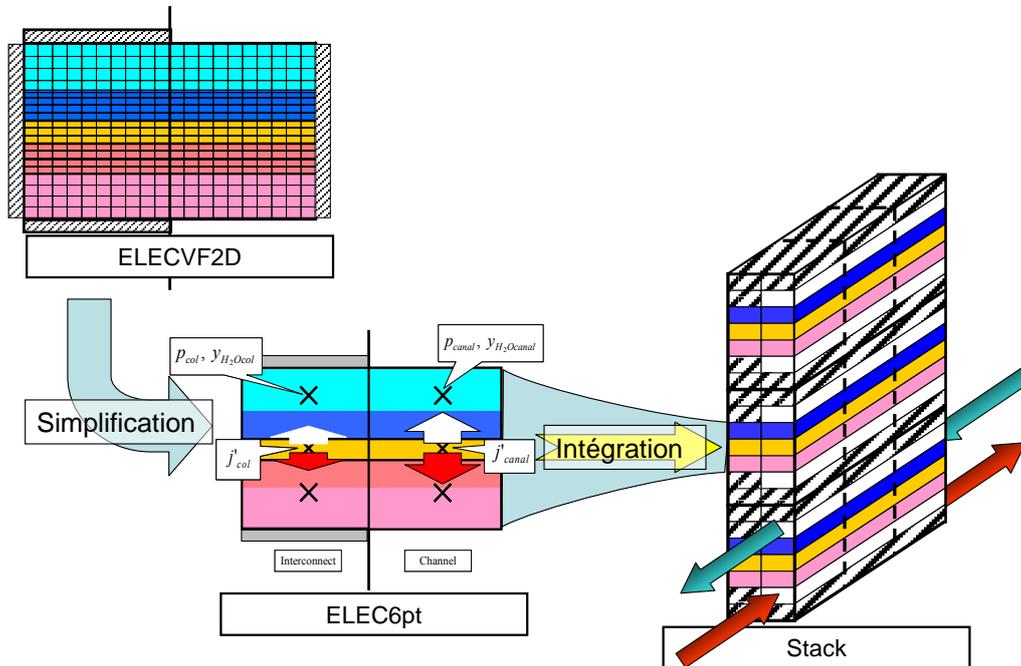


Figure III-1 : Représentation des modèles ELECVF2D, ELECVF6pt et STACK et de leurs liens.

La simplicité de ce modèle permet une résolution rapide pour les petit stack (<10 SRU), mais le temps de calcul devient rapidement élevé pour des tailles supérieures. Ainsi pour des optimisations d'assemblage de stacks où le calcul du stack nécessite d'être réalisé plusieurs fois, on a teint des temps de calcul très importants.

5 Le modèle StackEq

Le modèle StackEq pour Stack Equivalent, est identique au modèle précédent, sauf qu'il ne considère qu'un SRU représentant le comportement moyen du stack. Les conditions limites appliquées à ce stack équivalent sont donc adaptées afin de représenter le plus fidèlement possible le comportement du stack réel

Ce modèle est adapté à une utilisation dans ProSimPlus avec un coût en termes de temps de calcul très faible, par rapport des temps de calculs des autres composants inclus dans ProSimPlus (compresseur échangeurs...).

6 Le modèle système EVHTSyst

Le système EVHTSyst, (Système EVHT) est modélisé sur ProSimPlus. On considère alors l'ensemble des composants intervenant dans le système (Echangeurs, compresseurs...) au moyen d'une approche simplifiée basée sur des modèles "boîtes noires" sur lesquels on fait des bilans enthalpiques.

Le système EVHT étant relativement complexe, en particulier à cause de recyclages et des échanges de chaleur, chaque composant va être calculé de nombreuses fois dans une seule simulation. L'objectif du modèle système est principalement de dimensionner le système, de le "régler" (adapter les séparations de courant afin de permettre l'intégration énergétique) et d'évaluer son rendement énergétique. Pour cela, on n'a pas besoin dans cette partie de préciser quel est exactement le stack utilisé et l'on se contente donc d'un modèle Windows Script réalisé en VBA qui se contente de modéliser le comportement de l'ensemble du bloc électrolyseur par un modèle de type boîte noire.

Le principal avantage de cette approche boîte noire est que l'on peut choisir des paramètres d'entrée différents de ceux du modèle stack. On peut en effet choisir comme entrée quel est le taux d'utilisation et la

température de sortie souhaitée, et en déduire la tension à imposer. Les modèles stacks n'ont pas cette flexibilité et ne sont donc pas idéaux pour rechercher les bons points de fonctionnement.

Dans le cas où l'on suppose que tous les stacks du bloc électrolyseur se comportent de la même façon qu'un stack seul. On pourra également utiliser le modèle StackEq en parallèle pour estimer la densité de courant dans les stacks et donc l'impact du point de fonctionnement sur la performance du bloc électrolyseur, et estimer la surface d'électrolyse nécessaire et donc son coût.

7 Le modèle AUTOCLAVE

Dans l'étude de l'autoclave on se concentre sur la partie à haute température (>600°C) du système et on cherchera à optimiser le fonctionnement du bloc électrolyseur. On modélise alors des assemblages de stack, couplés ou non avec des échangeurs de chaleur.

On cherchera à utiliser les stacks les plus adaptés et la meilleure configuration possible. Le modèle autoclave qui est sans doute le type de modèle le moins présenté dans la littérature, est réalisé sous ProSimPlus et inclut les modèles Stack ou StackEq selon la complexité du système étudié.

8 Résumé de la démarche

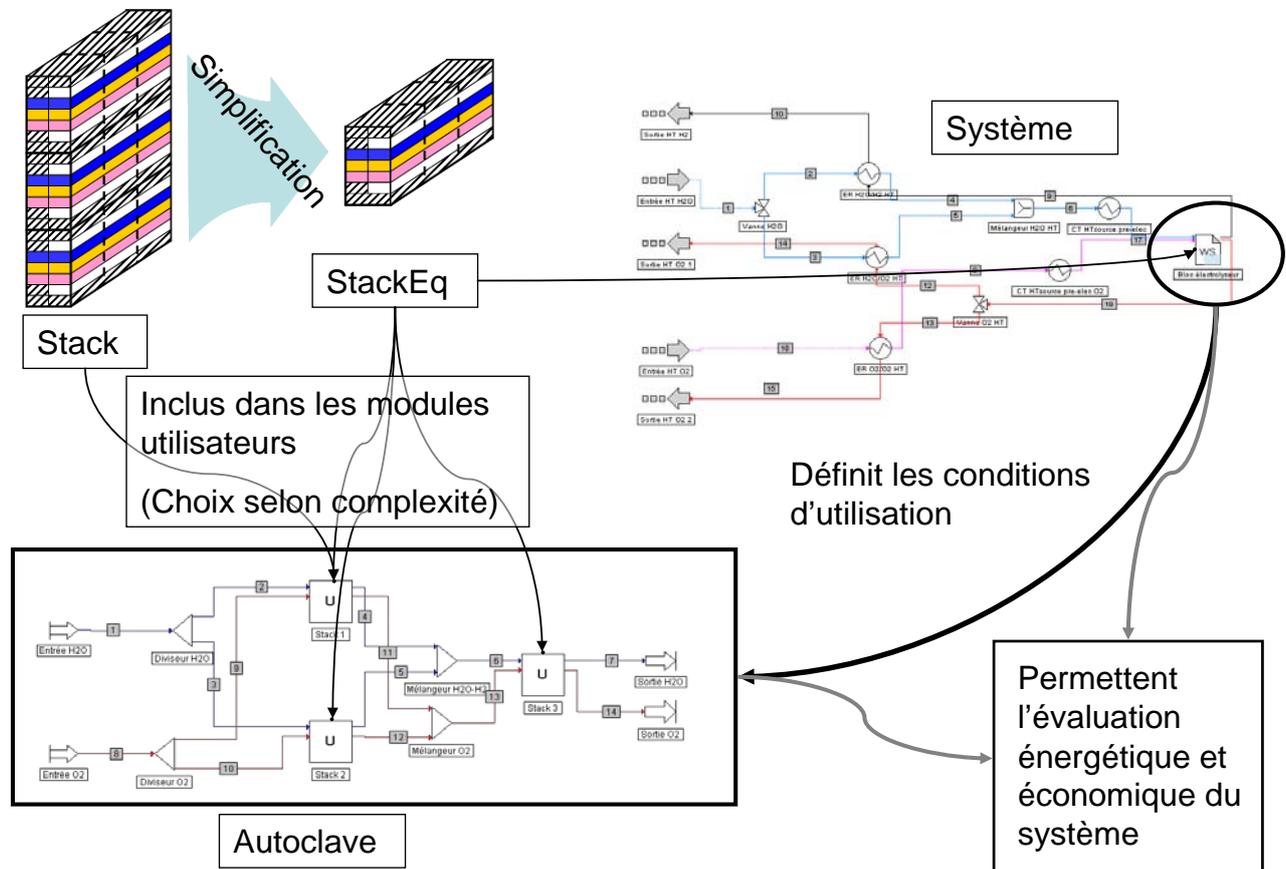


Figure III-2 : Représentation des modèle Stack, StackEq, système et autoclave ainsi que de leurs liens.

L'objectif final est d'optimiser l'ensemble système et bloc électrolyseur. Les modèles de I à V ont permis de développer un modèle autoclave efficace avec un temps de calcul court. L'association des modèle Système et autoclave (Figure III-2) permet à la fois de connaître le fonctionnement du système dans son ensemble, mais également d'optimiser les performances du bloc électrolyseur. On dispose alors de tous les éléments pour réaliser une étude technico-économique et énergétique et effectuer les meilleurs choix pour un système considéré.

On peut envisager une simulation globale dans ProSimPlus qui considère à la fois l'ensemble du système, et l'agencement des stacks. Mais cette simulation serait très longue, avec des problèmes de convergence et peu aisée à utiliser, sans apporter réellement de nouveaux éléments. Cela peut néanmoins être utile pour

valider le choix final (type et nombre de stacks choisit) pour évaluer l'impact d'une variation du fonctionnement du système dimensionné (par exemple un changement de débit) sur le comportement général.

Chapitre IV : ***Modèle de SRU***

TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE IV

1	INTRODUCTION AU MODELE DE SRU.	79
2	DEFINITIONS DES PARAMETRES OPERATOIRES ET GEOMETRIQUES D'UN SRU.....	81
3	PRESENTATION DU MODELE ELECVF2D	81
3.1	ADIMENSIONALISATION DES EQUATIONS	83
3.2	MODELISATION DU TRANSPORT D'ESPECES.	83
3.3	MODELISATION DES TRANSPORTS ELECTRONIQUE ET IONIQUE.	84
3.4	MODELISATION DE LA CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE	84
3.5	L'OUTIL ELECVF2D	86
4	L'OUTIL ELEC6PT	87
4.1	ETAPE 1: REDUCTION DU MODELE ELECTROCHIMIQUE VOLUMIQUE A UN MODELE SURFACIQUE	88
4.2	ETAPE 2: REDUCTION DU MODELE DE TRANSPORT D'ESPECES DANS LA CELLULE A UN MODELE A 6 MAILLES 94	
4.2.a	<i>Simplification de la contribution de la fraction de vapeur à la production électrochimique</i>	<i>95</i>
4.2.b	<i>Etablissement d'une modélisation simplifiée du transport sous le collecteur</i>	<i>96</i>
4.2.c	<i>Modélisation simplifiée du transport des espèces sous le canal.....</i>	<i>99</i>
4.2.d	<i>Conclusion sur le modèle de transport d'espèces</i>	<i>101</i>
5	LIMITES DU MODELE ELEC6PT	101
6	CONCLUSION	103

1 Introduction au modèle de SRU.

Les phénomènes se produisant dans un SRU sont complexes, localisés et l'amplitude de leurs effets dépend du milieu, qui est multi-phases et multi-matériaux, et de ses dimensions. A l'échelle considérée (épaisseur des électrodes et de l'électrolyte), les variables électriques, électrochimiques et de transport d'espèces sont soumises à de très fortes variations non linéaires sur quelques micromètres². En conséquence, les modéliser pour obtenir une prédiction « juste et précise » nécessite de discrétiser finement les différents milieux du SRU et de résoudre sur cette discrétisation des systèmes d'équations non linéaires. Il est bien sûr impossible de garder un tel niveau de raffinement du maillage et des équations pour une modélisation de stack et plus encore de système en particulier pour des raisons de temps de calcul.

Le dilemme rencontré pour le modèle à venir est de conserver une qualité de prédiction et un niveau de précision dans la valeur calculée suffisant pour mettre en évidence au niveau du stack les effets de telle ou telle modification dans le SRU et pouvoir les hiérarchiser. Ces deux ambitions, associées à la nécessaire limite de discrétisation du maillage et à la formulation des équations représentatives des phénomènes, liées à l'utilisation dans le modèle de stack, imposent que :

- le modèle physique soit un modèle de connaissance (Voir Chapitre II.1)
- que sa formulation mathématique soit la plus simple possible,
- que le niveau de discrétisation de la description du SRU soit compatible avec une quantification « correcte » des effets d'un certain nombre des caractéristiques du SRU jugées importantes et sujettes à modification dans l'optimisation actuelle du SRU.

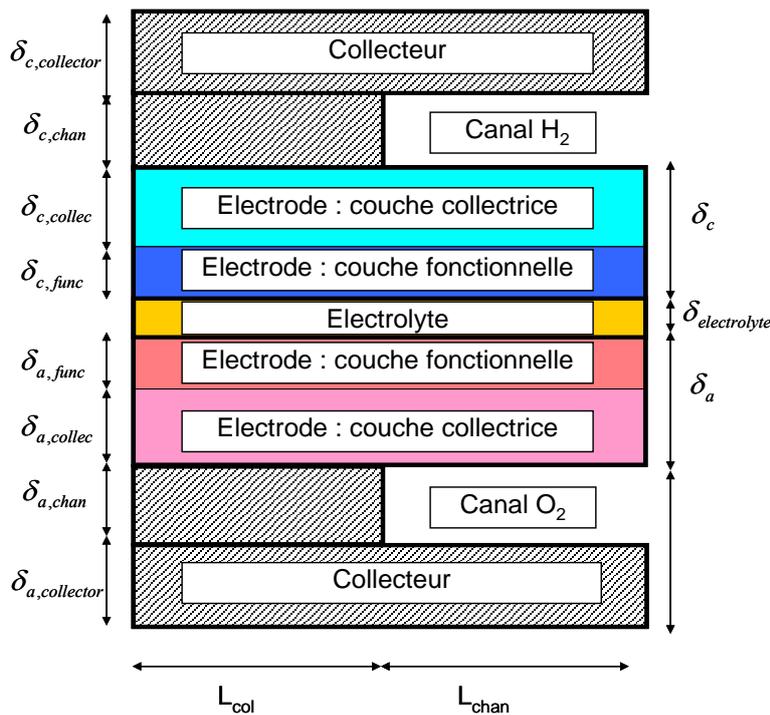


Figure IV-1 : Section transversale d'un SRU, géométrie et annotations.

Une discrétisation adaptée du SRU dans le modèle de stack serait une représentation de la section transversale d'un SRU par seulement 14 points (cf. Figure IV-2) ; ceci entraînant une discrétisation en 6 points de la cellule.

² Il est à noter que ceci est beaucoup moins vrai pour le transport de la chaleur, au moins au niveau du SRU, l'essentiel des variations intervenant plutôt ici à l'échelle du millimètre (voir chapitre V).

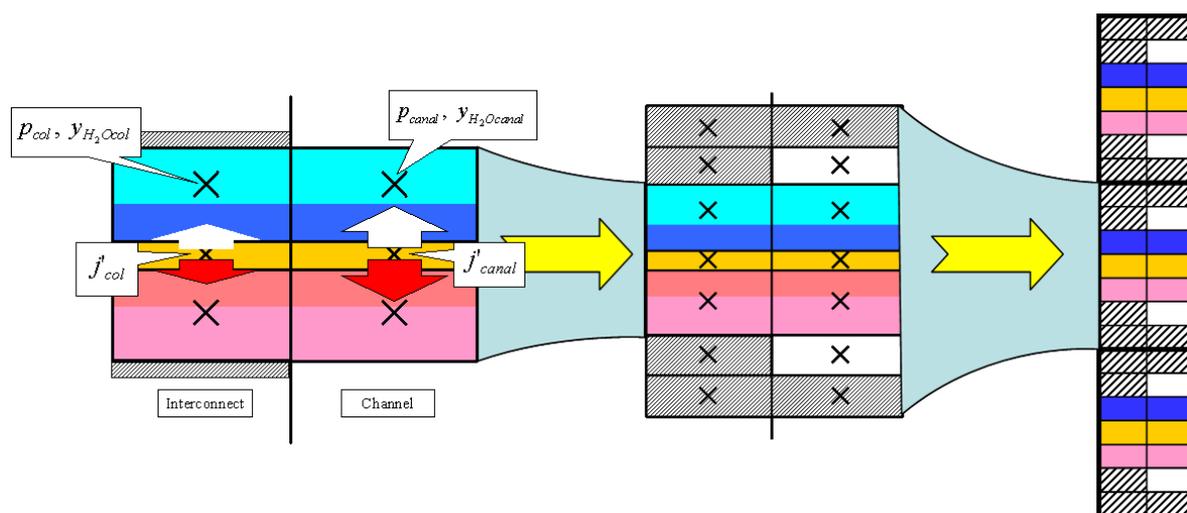


Figure IV-2 : Structure du modèle “optimal” de stack, et exigences sur les échelles inférieures SRU et cellule.

Ce chapitre est donc consacré à l’établissement de ce modèle à 6 points de maillage et à la démonstration qu’il permet la prise en compte des effets des paramètres des échelles inférieures, comme par exemple l’effet de la variation de la taille des dents du collecteur. Une telle simplification est nécessairement accompagnée d’une perte de précision sur la valeur quantitative de l’effet. Il est donc indispensable de chiffrer cette perte de “précision”. Malheureusement, une telle quantification de l’effet de la réduction de description n’est pas atteignable par l’expérimentation. En effet il n’existe pas des moyens de mesure de taille suffisamment faible ($<1\mu\text{m}$) pour pouvoir être implanté dans l’épaisseur d’une électrode sans perturber la conduction électrique, et le passage des gaz.

Nota bene : Une validation expérimentale globale de modèles physiques du modèle est bien entendu nécessaire. Elle est faite en mesurant les entrées/sorties d’un SRU en terme de pression, composition et tension, et permet les calages de paramètres globaux inaccessibles (tortuosité, surface réactionnelle réelle,...), mais elle ne pourra pas valider l’influence de la discrétisation du modèle sur le résultat prédit par celui-ci.

La seule démarche possible pour valider la discrétisation minimale est donc d’en confronter les résultats à un modèle résolvant les équations de transport et de cinétique « brutes » avec une discrétisation élevée des milieux. Ce sera la raison d’être du modèle ELEC6pt.

Une validation par expérimentation numérique a donc été choisie. Pour cela le modèle ELEC6pt a été réalisé et utilisé pour observer les profils spatiaux des différents paramètres et réaliser des hypothèses simplificatrices. Le niveau de discrétisation du modèle de référence ELEC6pt a été déterminé par le fait qu’au dessus de celui-ci la valeur des résultats de calculs sur les cas simulés différait de moins de 1%.

La Figure IV-3 illustre la démarche qui conduit à la validation du modèle ELEC6pt à discrétisation par 6 points en partant du modèle ELEC6pt. La démarche de simplification sera en grande partie basée sur la linéarisation des équations.

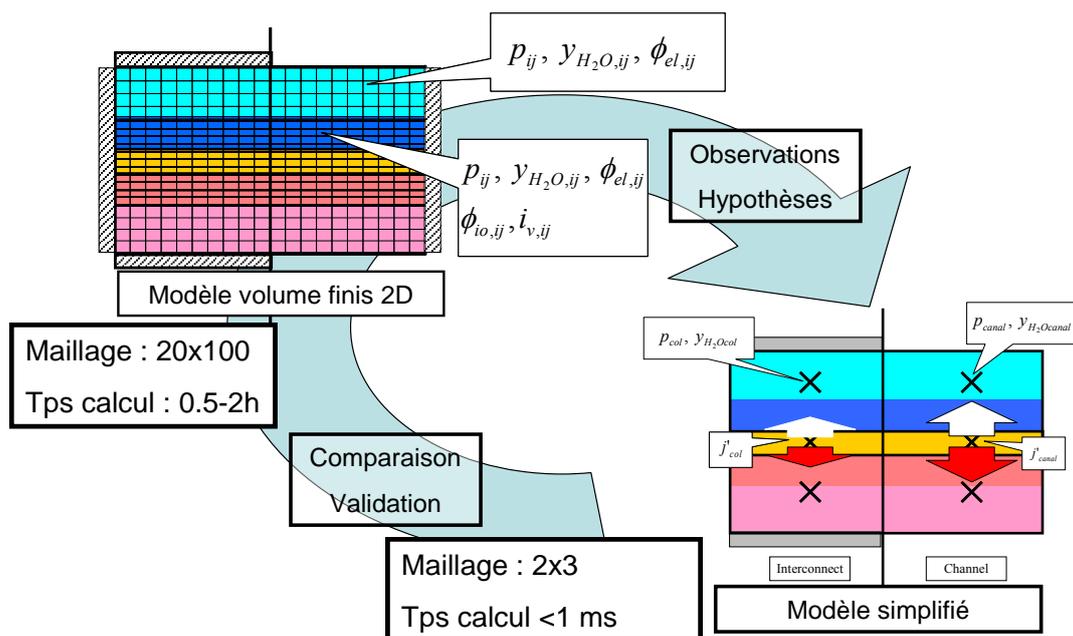


Figure IV-3 : Simplification d'un modèle de connaissance en volume finis 2D à un modèle simple en 6 points.

2 Définitions des paramètres opératoires et géométriques d'un SRU

L'étude est limitée aux SRU plans à canaux. Ce type d'architecture est développé au CEA-LITEN dans divers projets. Elle est représentée sur la Figure IV-1 avec les notations associées. Les paramètres et leurs plages de variation utilisées dans cette étude sont donnés dans la Table 1.

	Min	Max
Tension E	1 V	1,4 V
Température T	650 °C	1100°C
Pression P	1 bar	5 bar
Epaisseur électrolyte $\delta_{\text{electrolyte}}$	4 μm	100 μm
Epaisseur cathode δ_c	20 μm	600 μm
Epaisseur Anode δ_a	10 μm	60 μm
Fraction molaire d'eau dans le canal $y_{\text{H}_2\text{O}}$	0,05	0,95
Largeur collecteur L_{col}	0,1 mm	1 mm
Largeur canal L_{chan}	0,1 mm	1 mm
Porosité ϵ	0,2	0,4

Table 1: Plages de variation des paramètres et conditions opératoires retenues dans la description du SRU.

3 Présentation du modèle ELECVF2D

Le modèle ELECVF2D comprend les modèles physiques suivants :

- le transport d'espèces est décrit par le "Cylindrical Pore Interpolation Model (CPIM)",
- le transport électrique et ionique obéit aux équations de Maxwell (ou loi d'ohm locale).
- les cinétiques des deux réactions électrochimiques sont décrites par le modèle de Zhu.

Le modèle calcule les valeurs des variables en considérant les phénomènes dans une coupe transversale de SRU (Figure IV-4). Celle-ci est représentée par la moitié d'un canal et la moitié du collecteur (ou interconnecteur).

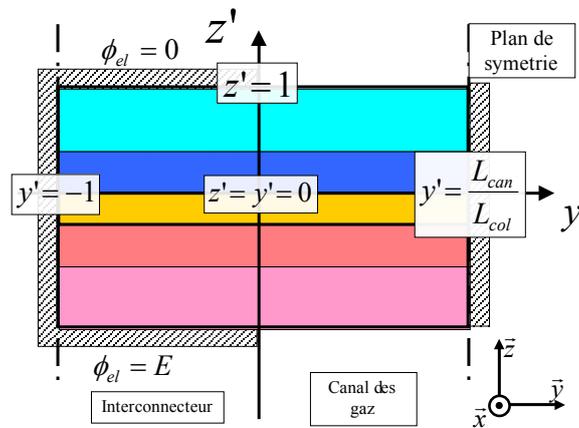


Figure IV-4 : Schéma du sous-domaine étudié pour la modélisation de la PEN et ces conditions aux limites.

Les conditions aux limites suivantes ont été considérées :

- Pour $y' = 1$ et $y' = L_{chan}/L_{int}$ en raison des symétries du système tous les flux de matière sont nuls.
- Aux interfaces électrode/canal (soit : $y' > 0$, $z' = 1$ (cathode), $z' = -(\delta_{electrolyte} + \delta_a)/\delta_c$ (anode)), la composition et la pression sont considérées uniformes, et la densité de courant surfacique est nulle (selon z').
- A l'interface électrode /cathode ($y' < 0$, $z' = 1$), le flux molaire vertical est nul, ainsi que le potentiel électrique.
- A l'interface électrode /cathode ($y' < 0$, $z' = -(\delta_{electrolyte} + \delta_a)/\delta_c$), le flux molaire vertical est nul, et le potentiel électrique est égal à E' .

Nota Bene : Le modèle est surtout dépendant du transport d'espèces coté hydrogène, et celui-ci est couplé aux phénomènes électrochimiques.

Les hypothèses suivantes ont été prises :

- L'étude étant focalisée sur l'électrolyse, le gaz considéré à l'anode est de l'oxygène pur. Soit :

$$y_{O_2}(y', z') = y_{O_2,ref} = 1$$

- La variation de pression du côté anode est négligée. En fait, il a été vérifié que dans le mode électrolyse, l'influence de la pression anode sur la densité de courant est très faible ; une différence de 0,5 atmosphère cause moins de 3% de variation sur le profil de densité de courant. Soit :

$$p_a(y', z') = P_a$$

- Le flux molaire dans le volume de l'électrode dans la direction du canal (direction x dans la Figure IV-4) est considéré comme étant négligeable. Soit :

$$N_{H_2Ox} \approx 0$$

Cette hypothèse est justifiée par le transport beaucoup plus aisé par le canal ainsi que par les échelles très différentes des dimensions dans la direction du fluide (échelles de l'ordre du cm) et celles transverses (y et z, échelles de l'ordre de la dizaine de micromètres).

3.1 Adimensionalisation des équations

Les variables sont adimensionnées comme suit :

- Les coordonnées spatiales verticales et horizontales : $z' = \frac{z}{\delta_c}$ et $y' = \frac{y}{L_{col}}$
- Les pressions : $p' = \frac{p}{P_c}$ avec P_c la pression du gaz dans le canal.
- La densité de courant surfacique adimensionnelle : $j' = \frac{j}{j_m}$ avec j_m la densité de courant surfacique fixée à 1 A/cm² pour raison de commodité.
- Les flux molaires : $N'_z = N_{H_2Oz} / \frac{j_m}{2F}$.
- Les potentiels : $\phi' = \phi / E$ avec E la tension totale aux bornes de la cellule.
- La densité de courant volumique adimensionnelle : $i' = i \cdot j_m / \delta_c$

3.2 Modélisation du transport d'espèces.

Pour les raisons développées dans la partie bibliographie (Chapitre II.3.3.b), le modèle de transport d'espèces retenu est le CPIM.

$$\begin{cases} \frac{C_T \varepsilon}{\tau^2} \frac{\partial y_i}{\partial z} = \sum_{j \neq i} \left(\frac{y_i N_j}{(D_A)_{ji}} - \frac{y_j N_i}{(D_A)_{ij}} \right) & \text{(a)} \\ \frac{\varepsilon}{\tau^2} \frac{\partial p}{\partial z} = -A_A \sum_i M_i^{1/2} N_i & \text{(b)} \end{cases} \quad \text{(IV-1)}$$

En raison des symétries et des hypothèses faites, le modèle physique de la section du SRU est appliqué dans la zone représentée en Figure IV-5.

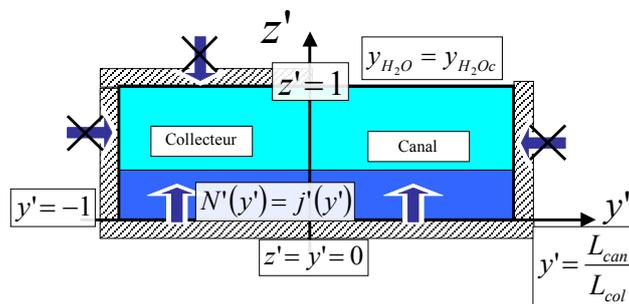


Figure IV-5 : Modélisation du transport des espèces dans la cathode et conditions aux limites associées.

Du côté cathode, les deux espèces en présence sont l'hydrogène et la vapeur d'eau. L'application de la conservation des espèces à la cathode donne :

$$N_{z,H_2O} = -N_{z,H_2} \text{ et } y_{H_2O} = 1 - y_{H_2}$$

Pour simplifier les expressions on notera pour la suite $N_z = N_{z,H_2O}$

Les conditions aux limites sont :

- A l'interface de l'électrolyte ($z'=0$) : $N'_z = j'$.
- Sous l'interconnecteur ($z'=1$) : $N'_z = 0$
- Sous le canal ($p'=1$) : $y_{H_2O} = y_{H_2O_c}$.

Les équations gouvernant le transport d'espèces et le gradient de pression totale s'écrivent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} p' \frac{\partial y_{H_2O}}{\partial y} = \frac{RTL_{col}}{P_c} \frac{j_m}{2F} N'_y \left(-\frac{1}{D_c^e} - \frac{y_{H_2O}}{D_{K,H_2}^e} - \frac{1-y_{H_2O}}{D_{K,H_2O}^e} \right) \quad (IV-2) \\ p' \frac{\partial y_{H_2O}}{\partial z'} = \frac{RT\delta_c}{P_c} \frac{j_m}{2F} N'_z \left(-\frac{1}{D_c^e} - \frac{y_{H_2O}}{D_{K,H_2}^e} - \frac{1-y_{H_2O}}{D_{K,H_2O}^e} \right) \\ \frac{\partial p'}{\partial y'} = -\frac{L_{col}}{P_c} \frac{\tau^2}{\varepsilon} A_A \frac{j_m}{2F} N'_y (M_{H_2O}^{1/2} - M_{H_2}^{1/2}) \\ \frac{\partial p'}{\partial z'} = -\frac{\delta_c}{P_c} \frac{\tau^2}{\varepsilon} A_A \frac{j_m}{2F} N'_z (M_{H_2O}^{1/2} - M_{H_2}^{1/2}) \\ \frac{\delta_c}{L_{col}} \frac{\partial N'_y}{\partial y'} + \frac{\partial N'_z}{\partial z'} = i' \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (a) \\ (b) \\ (c) \\ (d) \\ (e) \end{array}$$

Avec :

- $D_{K,i}^e = \frac{\varepsilon}{\tau^2} D_{K,i}$, le coefficient de diffusion de Knudsen effectif.
- $D_c^e = \frac{\varepsilon}{\tau^2} D_{H_2O-H_2}$, le coefficient de diffusion moléculaire effectif a la cathode

3.3 Modélisation des transports électronique et ionique.

Le problème électrique est traité à l'aide des équations de Maxwell. Les densités de courant électronique et ionique sont reliées respectivement au gradient de potentiel électrique de chaque phase par :

$$\vec{j}_{el} = -\sigma_{el} \overrightarrow{\text{grad}}(\phi_{el}) \text{ et } \vec{j}_{io} = -\sigma_{io} \overrightarrow{\text{grad}}(\phi_{io})$$

Le bilan de charge sur une unité de volume donne :

$$\text{div}(\vec{j}_{el}) = -i^v \text{ avec } i^v \text{ la densité de courant volumique.}$$

On obtient le système d'équations adimensionnées suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta_c^2 \partial^2 \phi'_{io}}{L_{col}^2 \partial y'^2} + \frac{\partial^2 \phi'_{io}}{\partial z'^2} = +i' \frac{j_m \delta_c}{\sigma_{io} E} \\ \frac{\delta_c^2 \partial^2 \phi'_{el}}{L_{col}^2 \partial y'^2} + \frac{\partial^2 \phi'_{el}}{\partial z'^2} = -i' \frac{j_m \delta_c}{\sigma_{el} E} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (IV-3) \\ (a) \\ (b) \end{array}$$

3.4 Modélisation de la cinétique électrochimique

Le modèle retenu est celui de Zhu (chapitre II.3.6.g).

Ces équations sont réécrites sous forme adimensionnelle.

Le lien entre la tension et la surtension dans la cathode ($z' > 0$) est donnée par :

$$\eta'_c(y', z') = \phi'_{io}(y', z') + E'_0(y', z') - \phi'_{el,c}(y', z') \quad (IV-4)$$

avec E'_0 , la tension de Nernst adimensionnée.

Rappel : Les équations électrochimiques sont :

$$E_0 = E_{0ref} + \frac{RT}{4F} \ln(P_{O_2ref}) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{1 - y_{H_2O}}{y_{H_2O}}\right) \quad (IV-5)$$

Avec $\alpha_{c1} = \beta_{ac} + 1$ et $\alpha_{c2} = \beta_{cc}$, le coefficient apparent de transfert de charges.

La densité de courant à la cathode peut être écrite :

$$i'_c = i'_{c0} \left(\exp\left(\alpha_{c1} \frac{EF}{RT_m} \eta'_c\right) - \exp\left(-\alpha_{c2} \frac{EF}{RT_m} \eta'_c\right) \right) \quad (IV-6)$$

Du coté anode ($z' < -\bar{\delta}_{electrolyte}/\bar{\delta}_c$) :

$$i'_a = i'_{a0} \left(\exp\left(\alpha_{a1} \frac{EF}{RT_m} \eta'_a\right) - \exp\left(-\alpha_{a2} \frac{EF}{RT_m} \eta'_a\right) \right) \quad (IV-7)$$

$$\eta'_a(y', z') = \phi'_{el,a}(y', z') - \phi'_{io}(y', z') \quad (IV-8)$$

Ces équations forment le système adimensionné suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} i'_c = i'_{c0} \left(\exp\left(\alpha_1 \frac{EF}{RT_m} \eta'_c\right) - \exp\left(-\alpha_2 \frac{EF}{RT_m} \eta'_c\right) \right) \quad (a) \\ i'_a = i'_{a0} \left(\exp\left(\alpha_{a1} \frac{EF}{RT_m} \eta'_a\right) - \exp\left(-\alpha_{a2} \frac{EF}{RT_m} \eta'_a\right) \right) \quad (b) \\ E'_0(y_{H_2O}) = E'_{0ref} + \frac{RT}{2FE} \ln\left(\sqrt{y_{O_2} P_a / P_{atm}} \frac{(1 - y_{H_2O})}{y_{H_2O}}\right) \quad (c) \\ i'_{c0} = \frac{\delta_c}{j_m} i_{H_2}^* \frac{\left(\frac{P_{H_2m}}{P_{H_2}^*}\right)^{1/4} (P_{H_2Om})^{3/4}}{1 + \left(\frac{P_{H_2m}}{P_{H_2}^*}\right)^{1/2}} \quad (d) \\ \eta'_c(y', z') = \phi'_{io}(y', z') + E'_0(y', z') - \phi'_{el,c}(y', z') \quad (e) \\ \eta'_a(y', z') = \phi'_{el,a}(y', z') - \phi'_{io}(y', z') \quad (f) \end{array} \right.$$

3.5 L'outil ELECVF2D

Un programme numérique a été écrit en Fortran pour modéliser une coupe transversale de SRU avec la méthode des volumes finis sur la base des équations précédentes. La Figure IV-5 représente la partie modélisée. L'outil de simulation est nommé ELECVF2D.

Le maillage retenu pour les calculs présentés à la suite est de 50x20 mailles. Une étude préalable de sensibilité au nombre de mailles a montré que ce niveau de discrétisation était suffisant pour notre besoin³.

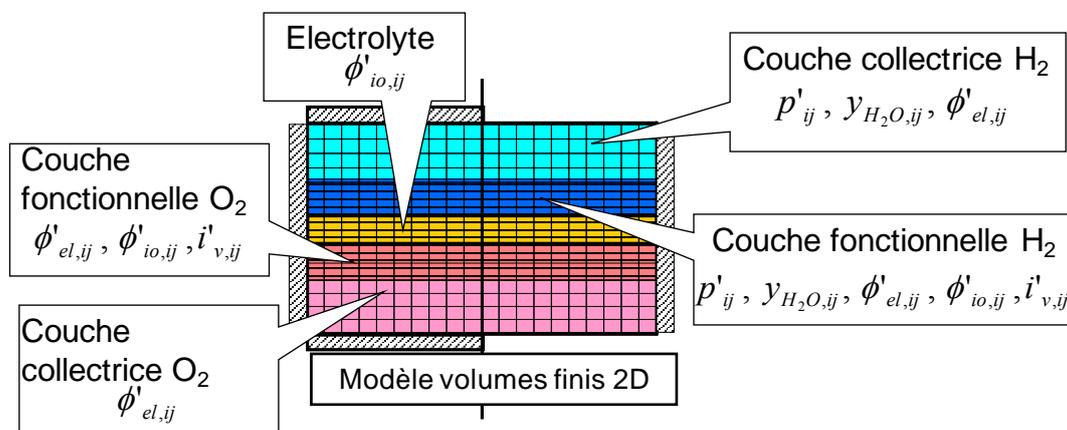


Figure IV-6 : Présentation du maillage de la partie du SRU dans le modèle ELECVF2D, avec les différentes données en chaque point.

Application de ELECVF2D à des cas types

Des exemples de résultats obtenus avec notre outil sont présentés ci-dessous.

Les calculs sont réalisés sur des cellules de type ESC et CSC (notée ASC). Les conditions opératoires sont : $y_{H_2O_c}=0,8$, $T=1070K$, $P=1,2$ bar, $E=1,3$ V.

Dans cette étude, les matériaux de la cellule sont supposés identiques, seules les épaisseurs de l'électrode H₂ et de l'électrolyte sont différentes :

- Epaisseur de l'électrolyte ESC: $\delta_{electro}=90\mu m$ et ASC $\delta_{electro}=4\mu m$
- Epaisseur couche collectrice H₂ ESC: $\delta_{c,collec}=30\mu m$ et ASC $\delta_{c,collec}=530\mu m$

³ Les valeurs calculées avec des maillages de 50x40 ou de 100x20 mailles diffèrent de moins de 1% par rapport au maillage de référence.

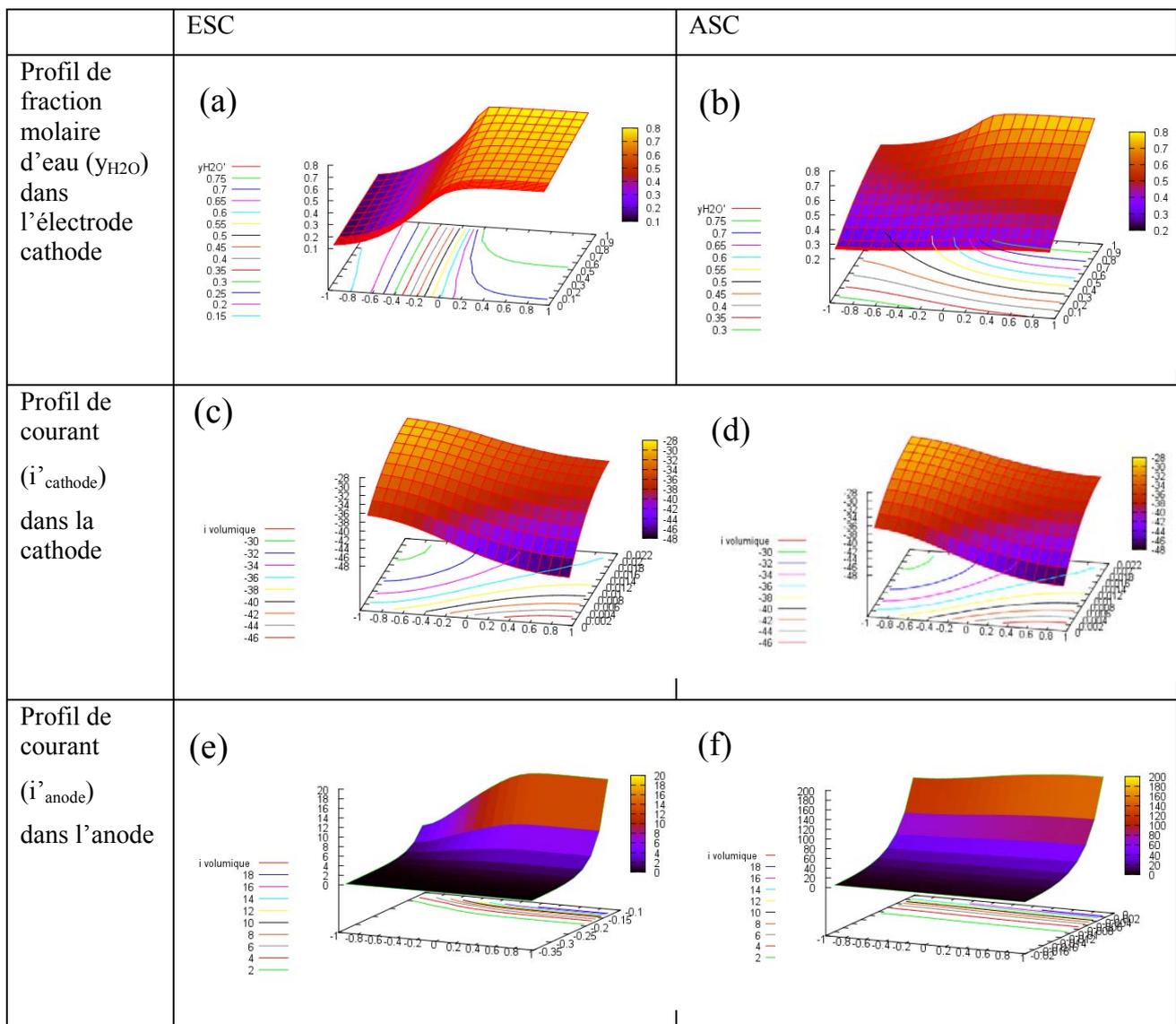


Figure IV-7: Calculs des fractions molaire d'eau et des densités de courant par le modèle ELEC2D pour les configurations ESC et ASC.

La Figure IV-7 illustre les profils spatiaux de fraction molaire de vapeur d'eau et de densité de courant locale dans des cellules ESC et CSC calculés avec ELEC2D. Les variations en termes de composition et de densité de courant montrent l'importance de la prise en compte du collecteur, et donc l'utilité de l'obtention d'une représentation par un modèle à 6 mailles et non pas 1D en 3 points, classiquement utilisés dans la littérature (cf. chapitre II.6).

On observe deux profils différents selon que la cellule soit une ESC ou une CSC :

- Dans le cas des cellules ESC, les profils de fraction molaire comme de densité de courant dans la direction y' sont fortement décroissants (à pente très forte) sous le collecteur ($y' < 0$), ce qui indique que le transfert d'espèces y est fortement limité : la concentration comme la densité de courant y sont très faibles. Sous le canal par contre ($y' > 0$), les profils sont presque plats et on peut également constater qu'il n'y a pas de problème de transport dans la direction z .
- Les profils observés en CSC sont moins marqués. Le transport d'espèces comme celui du courant électrique sont moins impactés par la présence du collecteur. Par contre la variation de concentration dans l'épaisseur de l'électrode (direction z') est beaucoup plus forte et contraignante.

4 L'outil ELEC6pt

La démarche utilisée pour arriver à une représentation sur 6 mailles de la réponse électrochimique d'un SRU s'est déroulée en deux étapes principales. La première a consisté à réduire le modèle électrochimique

ayant lieu dans le volume de l'électrode à une expression surfacique simplifiée et découplée des phénomènes de transport de matière, représentée sur la Figure IV-8. La seconde étape a été une réduction du modèle de transport de matière dans l'électrode à une expression compatible sur 6 points représentatifs du SRU (cf. Figure IV-3).

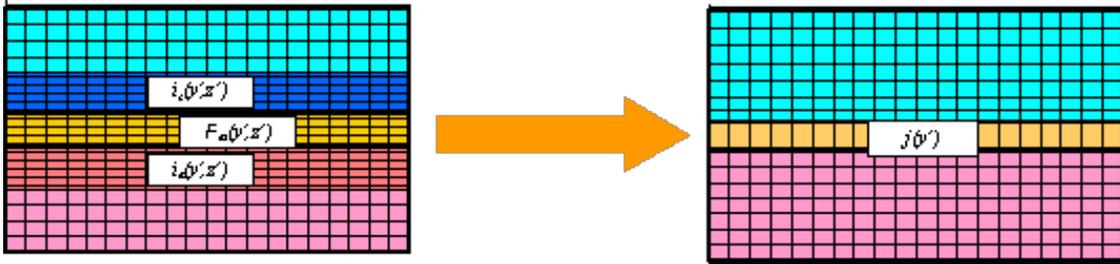


Figure IV-8 : Simplification d'une réaction volumique à une réaction surfacique équivalente.

Ce modèle est nommé ELEC6pt pour modèle d'électrode en 6 points.

4.1 Etape 1: Réduction du modèle électrochimique volumique à un modèle surfacique

Pour simplifier le modèle 2D volume finis en un modèle 6 points, on doit représenter la réaction volumique (ayant lieu dans le volume de la couche fonctionnelle $i'(y', z')$) par une réaction surfacique équivalente (correspondant à $j'(y', z'=0)$). Il s'agit donc de démontrer que la couche fonctionnelle peut être décrite du point de vue électrochimique par une réaction de surface et d'établir une expression simplifiée de la relation entre la surtension et le courant.

Les résultats obtenus avec ELEC2D et présentés précédemment justifient les hypothèses suivantes :

- Hypothèse 1 : Les variations de y_{H2O} et de p' sont négligeables dans la direction z' dans l'épaisseur de la **couche fonctionnelle** de l'électrode.

$$y_{H2O}(y', z' < \delta_{fonc} / \delta_c) = y_{H2Om}$$

- Hypothèse 2 : La variation du potentiel électronique Φ_{el} est négligeable dans la direction z' :

$$\Phi_{el}(y', z') = \Phi_{el}(y')$$

- Hypothèse 3 : La densité de courant ionique surfacique peut être assimilée à la densité de courant électrique unidirectionnelle dans la direction z' .

$$j'_{max}(y') = j'_{io}(y', z'=0) = j'_{io}(y', z' = -\delta_{electrolyte} / \delta_c) \quad (IV-10)$$

Ce qui peut être également exprimé par :

$$N_{O^{2-},y}(y', z') = 0 \text{ i.e. } \forall z' j'_{io}(y', z') + j'_{el}(y', z') = cste$$

Pour valider celles-ci, des calculs complémentaires ont été faits dans des conditions considérées comme extrêmes pour des SRU destinés à travailler dans des unités de production d'hydrogène :

- Haute densité de courant : Tension élevée (1,4V), électrolyte fin (4µm), haute température (1100°C), couches fonctionnelles épaisses (30 µm) et grande fraction molaire d'eau (0,9).
- Mêmes données mais avec des couches fonctionnelles réduites à 10 µm.

Les résultats présentés sur la Figure IV-9 et la Figure IV-10 montrent que, même dans les cas les moins favorables, les variations de fraction molaire (y_{H2O}) dans la couche fonctionnelle sont faibles, ce qui valide les hypothèses faites.

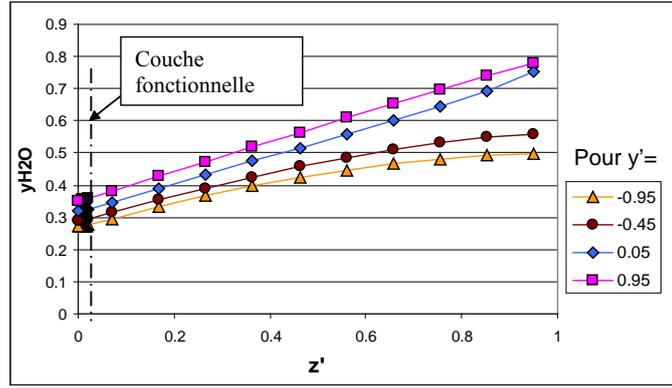


Figure IV-9 : Fraction molaire d'eau dans la configuration ASC en fonction de z' pour différents y' . ($\delta_{c,collect} = 530 \mu\text{m}$, $E = 1,4\text{V}$)

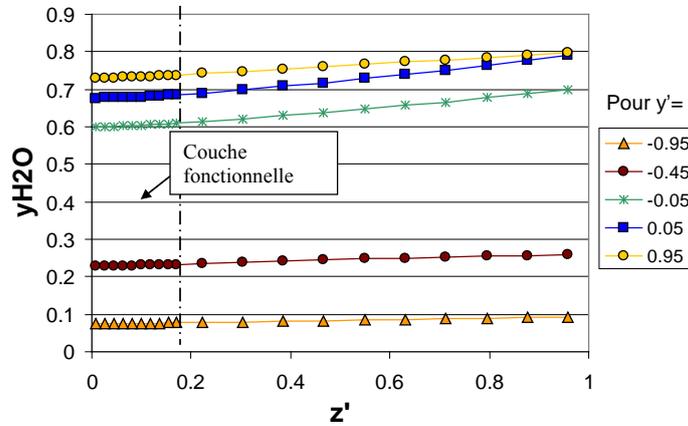


Figure IV-10 : Fraction molaire d'eau dans la configuration ASC en fonction de z' pour différents y' . ($\delta_{c,collect} = 30 \mu\text{m}$, $E = 1,4\text{V}$)

Ces hypothèses permettent d'aboutir au système d'équations simplifié suivant.

$$\begin{cases}
 i'_c = i'_{c0} \left(\exp\left(\alpha_1 \frac{EF}{RT_m} \eta'_c\right) - \exp\left(-\alpha_2 \frac{EF}{RT_m} \eta'_c\right) \right) & \text{(IV-11)} \\
 i'_a = i'_{a0} \left(\exp\left(\alpha_{a1} \frac{EF}{RT_m} \eta'_a\right) - \exp\left(-\alpha_{a2} \frac{EF}{RT_m} \eta'_a\right) \right) & \text{(a)} \\
 E'_0(y_{H_2O}) = E'_{0ref} + \frac{RT}{2FE} \ln \left(\sqrt{y_{O_2} P_a / P_{atm}} \frac{(1 - y_{H_2O})}{y_{H_2O}} \right) & \text{(b)} \\
 i'_{c0} = \frac{\delta_c i_{H_2}^*}{j_m} \frac{\left(\frac{P_{H_2m}}{P_{H_2}^*}\right)^{1/4} (P_{H_2Om})^{3/4}}{1 + \left(\frac{P_{H_2m}}{P_{H_2}^*}\right)^{1/2}} & \text{(c)} \\
 \eta'_c(z') = \phi'_{io}(z') + E'_0(z') - \phi'_{el,c}(z') \quad (z' > 0) & \text{(d)} \\
 \eta'_a(z') = \phi'_{el,a}(z') - \phi'_{io}(z') \quad (z' < -\delta_{electrolyte} / \delta_c) & \text{(e)} \\
 & \text{(f)}
 \end{cases}$$

Et :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \phi'_{io}}{\partial z'^2} = +i' \frac{j_m \delta_c}{\sigma_{io} E} & \text{(IV-12)} \\ \frac{\partial^2 \phi'_{el}}{\partial z'^2} = -i' \frac{j_m \delta_c}{\sigma_{el} E} & \text{(a)} \\ & \text{(b)} \end{cases}$$

L'équation (IV-10) associée à l'équation (IV-12,a) permettent de montrer que : $\phi'_{io}(z'=0) = \phi'_{io}(z' = -\delta_{electrolyte} / \delta_c)$, soit avec (IV-12,b) :

$$\phi'_{el,c}(z'=0) - E'_0(z'=0) - \phi'_{el,a}\left(z' = -\frac{\delta_{electrolyte}}{\delta_c}\right) + \eta'_c(z'=0) - \eta'_a\left(z' = -\frac{\delta_{electrolyte}}{\delta_c}\right) = 0 \quad \text{(IV-13)}$$

Dans le cadre de notre objectif de recherche d'une solution quasi analytique, le problème est l'inversion des équations de type Butler-Volmer (BV). L'inversion analytique de ces équations n'est possible que dans certains cas particuliers (cf. chapitre II.3.6.e). Cela dit sa forme "régulière" (cf. Figure IV-11) montre qu'il doit être possible de la linéariser (et donc de l'inverser) par morceaux et ceci avec un minimum de morceaux.

On choisit donc d'approcher ces expressions de type Butler-Volmer par des fonctions affines par morceaux. Du côté cathode, cette fonction a été établie par un développement limité au tour de deux valeurs de surtensions (η'_0 et 0) (Figure IV-11). Pour le côté anode, un développement limité en un seul point est suffisant.

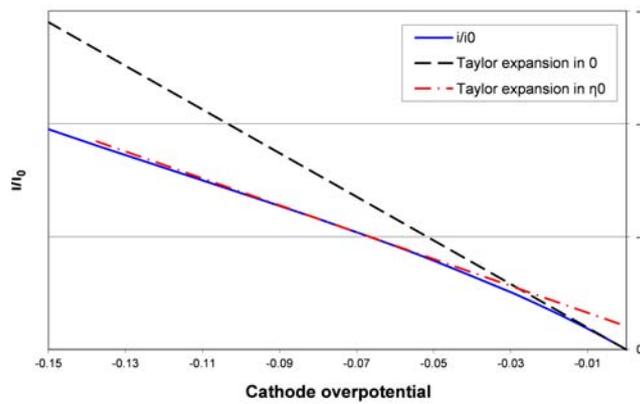


Figure IV-11 : Développements limités de la relation $i'(\eta'_c)$ à la cathode.

Pour cela on procède au changement de variable suivant :

$$H' = \frac{EF}{RT_m} \eta'$$

On a alors :

$$i'_c = i'_{c0} (\exp(\alpha_1 H') - \exp(-\alpha_2 H'))$$

$$\text{avec } H'_0 = \frac{EF}{RT_m} \eta'_0 = -0,79, \text{ soit } \eta_0 = -0,073 \text{ V dans le cas ou } T=800^\circ\text{C.}$$

Cette valeur de surtension adimensionnelle a été choisie par optimisation numérique, car elle correspond à la meilleure approximation dans la plage de η'_0 étudiée [0 : 0,2].

$$\delta\eta'_c = \eta'_c - \eta'_0 \quad (IV-14)$$

$$i'_c \approx i'_c(\eta'_0) + i'_{c0} \frac{EF}{RT_m} (\alpha_1 \exp(\alpha_1 H'_0) + \alpha_2 \exp(-\alpha_2 H'_0)) \delta\eta'_c \quad (IV-15)$$

En définissant :

$$i'_{cref} = i'_c(\eta'_0) \text{ et } i'_{\beta} = i'_{c0} \frac{EF}{RT_m} (\alpha_1 \exp(\alpha_1 H'_0) + \alpha_2 \exp(-\alpha_2 H'_0))$$

L'équation (IV-15) peut être écrite sous la forme :

$$\boxed{i'_c \approx i'_{cref} + i'_{\beta} \delta\eta'_c}$$

Si la surtension est faible ($H' > H'_{lim}$) (H' étant négatif), on utilise le développement limité en 0. Soit :

$$\eta'_0 = \eta_{ref} / E = 0 \text{ et } i'_{cref} = 0$$

$$i'_{\beta} = i'_{c0} \frac{EF}{RT_m} (\alpha_1 + \alpha_2)$$

Le point de croisement est donné par :

$$H'_{lim} = \frac{(\exp(\alpha_1 H'_0) - \exp(-\alpha_2 H'_0)) - (\alpha_1 \exp(\alpha_1 H'_0) + \alpha_2 \exp(-\alpha_2 H'_0)) H'_0}{\alpha_1 (1 - \exp(\alpha_1 H'_0)) + \alpha_2 (1 - \exp(-\alpha_2 H'_0))} \approx -0.288$$

Si la surtension maximale est forte à ce point ($H' < H'_{lim}$), on compare alors les densités de courant totales calculés pour les deux surtensions, car en effet c'est l'intégration en tre les surtensions maximale et minimale qui définit quelle référence est la plus appropriée. On choisit ainsi la densité de courant minimale calculée, pour être au plus près de la courbe réelle (Figure IV-11).

En appliquant l'équation (IV-12) et (IV-11,f), on peut écrire :

$$\frac{\partial^2 \delta\eta'_c}{\partial z'^2} = \frac{i'_{\beta}}{\sigma'_{io}} \delta\eta'_c \quad (IV-16)$$

Ceci mène à une expression de la surtension dans la couche fonctionnelle cathodique :

$$\delta\eta'_c = \frac{j'_{max}}{\sqrt{i'_{\beta} \sigma'_{io}}} \frac{\left(\exp\left(\sqrt{\frac{i'_{\beta}}{\sigma'_{io}}} z'\right) + \exp\left(\sqrt{\frac{i'_{\beta}}{\sigma'_{io}}} (2\delta'_{c,func} - z')\right) \right)}{\left(1 - \exp\left(\sqrt{\frac{i'_{\beta}}{\sigma'_{io}}} (2\delta'_{c,func})\right) \right)} - \frac{i'_{cref}}{i'_{\beta}} \quad (IV-17)$$

où $j'_{max}(y')$ est la densité de courant électrique surfacique maximale, c'est-à-dire celle atteinte par le courant ionique à l'interface de l'électrolyte.

La densité de courant ionique dans la couche fonctionnelle peut être alors exprimée par :

$$j'_{io} = j'_{\max} \frac{\operatorname{sh} \left(\sqrt{\frac{i'_{\beta}}{\sigma'_{io}}} (\delta'_{c, \text{fonc}} - z') \right)}{\operatorname{sh} \left(\sqrt{\frac{i'_{\beta}}{\sigma'_{io}}} (\delta'_{c, \text{fonc}}) \right)} \quad (\text{IV-18})$$

Du côté oxygène, la même technique est utilisée avec un développement limité en $\eta'_a = 0$.

$$i'_a \approx 2i'_{a0} \frac{EF}{RT_m} \delta\eta'_a \approx i'_{\beta a} \delta\eta'_a \quad (\text{IV-19})$$

car $\alpha_{a1} + \alpha_{a2} = 2$ dans le modèle de Zhu, ce qui mène à :

$$\eta'_a = \frac{j'_{\max}}{\sqrt{i'_{\beta a} \sigma'_{io,a}}} \frac{\operatorname{ch} \left(\sqrt{\frac{i'_{\beta a}}{\sigma'_{io,a}}} (\delta'_{a, \text{fonc}} - z'_a) \right)}{\operatorname{sh} \left(\sqrt{\frac{i'_{\beta a}}{\sigma'_{io,a}}} (\delta'_{a, \text{fonc}}) \right)} \quad (\text{IV-20})$$

On obtient donc avec (IV-17)(IV-20) et (IV-2) :

$$j'_{\max} = \frac{\phi'_{el,H2} - E'_0 + \eta'_{c0} - \frac{i'_{c\text{ref}}}{i'_{\beta}} + \phi'_{el,O2}}{\frac{1}{\sqrt{i'_{\beta a} \sigma'_{io,a}}} \frac{1}{\operatorname{th} \left(\sqrt{\frac{i'_{\beta a}}{\sigma'_{io,a}}} (\delta'_{a, \text{fonc}}) \right)} + \frac{1}{\sqrt{i'_{\beta} \sigma'_{io}}} \frac{1}{\operatorname{th} \left(\sqrt{\frac{i'_{\beta}}{\sigma'_{io}}} (\delta'_{c, \text{fonc}}) \right)} + \frac{\delta'_{electrolyte}}{\sigma'_{io,ele}}} \quad (\text{IV-21})$$

Finalement, la densité de courant peut être écrite sous la forme d'une expression de type ASR⁴, type d'expression souvent rencontré dans des corrélations expérimentales⁵, (voir Chapitre II.1).

$$j'_{\max} = \frac{\left(1 - E'_0 + \eta'_{c0} - \frac{i'_{c\text{ref}}}{i'_{\beta}} + \phi'_{el,O2} \right)}{\Sigma'_{SRU}} \quad (\text{IV-22})$$

Pour valider cette approximation et en préciser les "limites d'utilisation", on a réalisé des comparaisons entre les profils spatiaux de potentiel électrique calculés avec le modèle ELECVF2D et par ce modèle « analytique » (Figure IV-12 et Figure IV-13).

⁴ Area Specific Resistance, $j=(E-E_0)/ASR$.

⁵ J. O'Brien, et al., *High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy – summary of system simulation and economic analyses*, International Journal of Hydrogen Energy (2009), 1-12

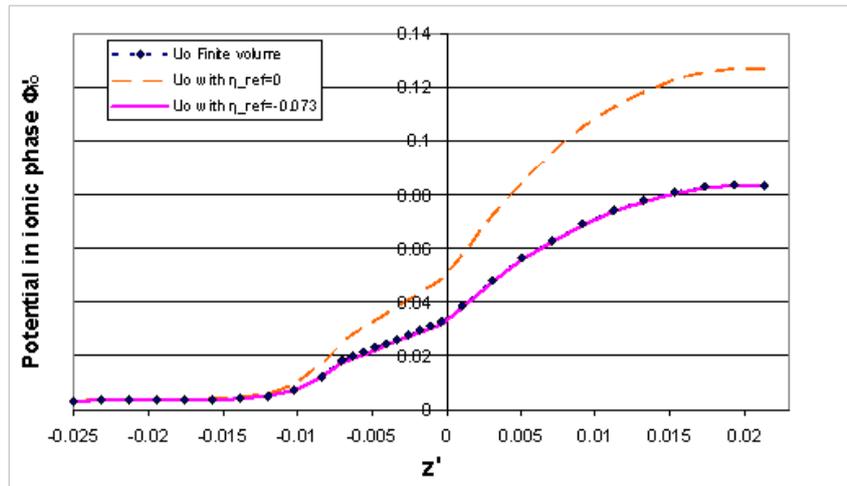


Figure IV-12 : Profil du potentiel ionique à basse tension (1,0V).

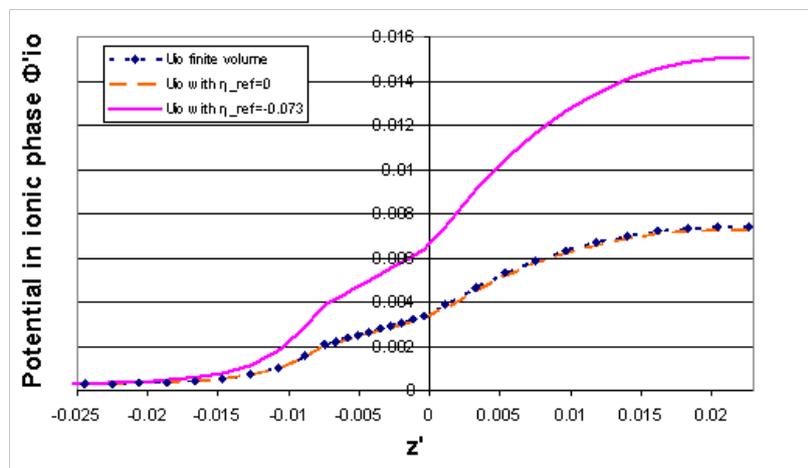


Figure IV-13: Profil du potentiel ionique à haute tension (1,3V).

Remarque sur la justification du nombre de segments pour la linéarisation.

Deux segments de linéarisation sont en effet nécessaires dans cette modélisation, ceci pour ne pas surestimer grandement la densité de courant à basse tension. Figure IV-12, la courbe ayant pour référence 0 a une très bonne précision, pour les hautes tensions (Figure IV-13), η'_o doit être utilisé comme surtension de référence. Dans les cas des potentiels intermédiaires, on choisit η'_o pour minimiser l'impact sur la précision.

Conclusion sur l'approche simplifiée du calcul de la densité de courant dans la zone fonctionnelle

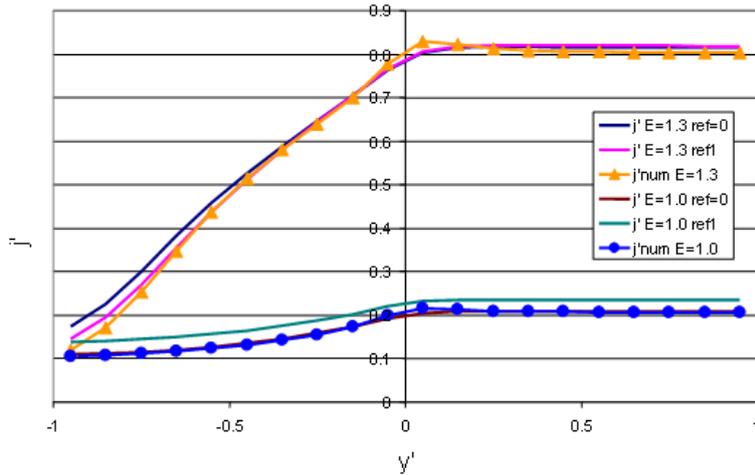


Figure IV-14 : Comparaison entre ELEC2D et le modèle équivalent surfacique pour de ux valeurs de tension de cellule (1,3 et 1,0 V).

La Figure IV-14 compare les profils de densités de courant obtenus par ELEC2D et le nouveau modèle analytique de l'équation (IV-21) en prenant les pressions et les compositions calculées dans le modèle 2D. Les surtensions de références sont fixées à 0 (ref=0) et -0,073 (ref1). On peut voir que ce modèle analytique permet une très bonne approximation du profil du potentiel et de la densité de courant. La simplification réalisée dans cette partie a été représentée en Figure IV-8. L'équation (IV-22) permet d'exprimer cette densité de courant équivalente.

Remarque : Dans l'outil de simulation, on vérifiera après calcul de la densité de courant réalisée, que l'on a bien une surtension positionnée correctement par rapport au critère de surtension de référence H'_{lim} et donc que le choix du développement limité est correct.

4.2 Etape 2: Réduction du modèle de transport d'espèces dans la cellule à un modèle à 6 mailles

Le modèle de transport des espèces dans la PEN peut être réduit à un problème calculable sur 6 points (cf. Figure IV-15) en considérant :

- Une valeur de moyenne de la pression, du potentiel et de la composition, sous le canal et sous le collecteur du coté anode comme du coté cathode.
- Une valeur moyenne de la densité de courant dans l'électrolyte, sous le canal et sous le collecteur.

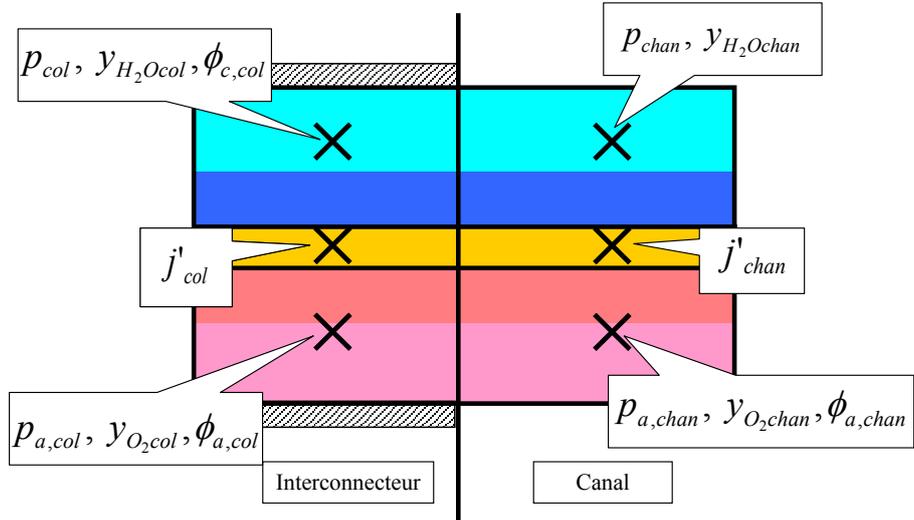


Figure IV-15 : Schéma du modèle PEN en 6 points.

Pour arriver à cela, il est nécessaire :

- de simplifier le modèle électrochimique afin d'exprimer la densité de courant comme étant une fonction de la fraction molaire d'eau ;
- d'approcher les expressions des profils de densité de courant et de composition sous le collecteur par une expression analytique.
- d'approcher les expressions des profils sous le canal par une expression analytique.
- d'exprimer la relation entre les profils sous le collecteur et le canal par une expression analytique.

4.2.a Simplification de la contribution de la fraction de vapeur à la production électrochimique

L'expression de la densité de courant (IV-21) peut être écrite comme une fonction de la fraction molaire de vapeur d'eau y_{H_2O} , avec A, B ; C, D, R indépendant de y_{H_2O} .

$$j' = \frac{E'_{ref} - A \ln \left(B \frac{(1 - y_{H_2O})}{y_{H_2O}} \right)}{R + \frac{1}{\sqrt{C i'_{c0}} \operatorname{th} \left(\sqrt{D i'_{c0}} \right)}} \quad (IV-23)$$

De même, la densité de courant adimensionnée ((IV-9,d) peut être écrite, avec I_{sup} et I_{inf} indépendant de y_{H_2O} .

$$i'_{c0} = \frac{I_{sup}}{I_{inf} + (1 - y_{H_2O})^{1/2}} (1 - y_{H_2O})^{1/4} (y_{H_2O})^{3/4} \quad (IV-24)$$

De la même manière que pour l'effet de la surtension, on va essayer d'approcher la solution par linéarisation par parties de la fonction, la solution analytique n'existant que pour certains cas précis.

On montre que cette fonction peut être approchée par deux développements limités en deux points ($y_{H_2O}=0,1$ et $y_{H_2O}=0,5$), après un calcul analytique effectué avec le logiciel de calcul Formel Xcas® on obtient :

$$j' = j'_{ref} + dj' (y_{H_2O} - y_{ref}) \quad (IV-25)$$

Les résultats de cette approche sont présentés sur la Figure IV-16. La fraction molaire de référence peut être prise égale à 0,5 pour $y_{H_2O} > 0,25$ et à 0,1 pour $y_{H_2O} < 0,25$.

Remarque : Dans ces conditions, on a pris comme seuil de choix la fraction molaire 0,25, mais dans le cas général, on calcule le point d'intersection entre les deux modèles linéaires.

$$y_{ref,lim} = \frac{j'_{ref,2} - j'_{ref,1} + y_{ref,1} dj'_1 - y_{ref,2} dj'_2}{dj'_1 - dj'_2} \quad (IV-26)$$

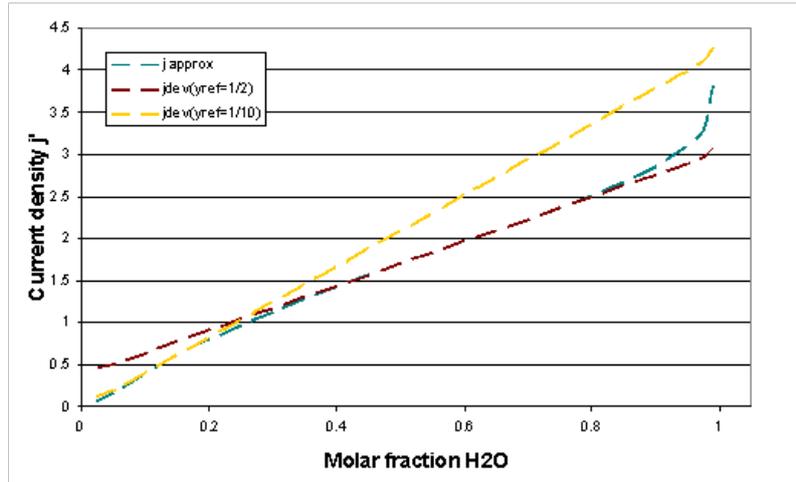


Figure IV-16 : Approche de la densité de courant liée à la fraction molaire au moyen d'une fonction affine par morceaux.

4.2.b Etablissement d'une modélisation simplifiée du transport sous le collecteur

Le problème de transport est décrit par le système d'équations (IV-2).

Des hypothèses supplémentaires doivent être réalisées pour fournir une solution analytique du problème :

- 1- Le facteur de pertes de charges équivalent K_p est supposé constant dans la maille considérée.

$$K_p = \frac{1}{D'_{H_2,Kn}} \frac{\left(\frac{D_{H_2,Kn}^e}{D_{H_2O,Kn}^e} - 1 \right)}{p' K_0 \left(y_{H_2O} \left(\frac{D_{H_2,Kn}^e}{D_{H_2O,Kn}^e} - 1 \right) + 1 \right) + 1} \approx \text{constante} \quad (IV-27)$$

- 2- De même, le coefficient de diffusion équivalent, défini par l'expression suivante, est également supposé constant dans la maille.

$$\frac{1}{D'} = \frac{RT\delta_c}{P_c D_{K,H_2}^e} \frac{i_m}{2F} \left(\frac{D_{K,H_2}^e}{D_c^e} + y_{H_2O} \left(1 - \frac{D_{K,H_2}^e}{D_{K,H_2O}^e} \right) + \frac{D_{K,H_2}^e}{D_{K,H_2O}^e} \right) \approx \text{constante} \quad (IV-28)$$

L'influence de ces paramètres a été vérifiée, et l'impact de ces approximations est acceptable. Même dans les cas extrêmes où la variation de D' peut atteindre 40%, l'impact sur la densité de courant reste inférieure à 5% sous le canal, ce qui est acceptable au vu du gain en simplicité du modèle.

- 3- L'hypothèse la plus forte est de considérer que le flux molaire vertical a un profil linéaire en z . Comme le flux est nul en $z'=1$, on posera que :

$$N_z = j'(1-z') \quad (IV-29)$$

Les résultats obtenus avec ElecVF2D nous montre que cette approximation est acceptable lorsque l'on est loin du canal ($y' \ll 0$), mais elle l'est moins à proximité de celui-ci (cf. Figure IV-17).

Pour résoudre le système d'équation (IV-2), il est nécessaire de moyenner les différents paramètres sur l'épaisseur de électrode, (notation $\langle \rangle$).

Par exemple le flux molaire moyen dans la direction y est : $\langle N'_y \rangle = \int_{z'=0}^1 N'_y dz'$

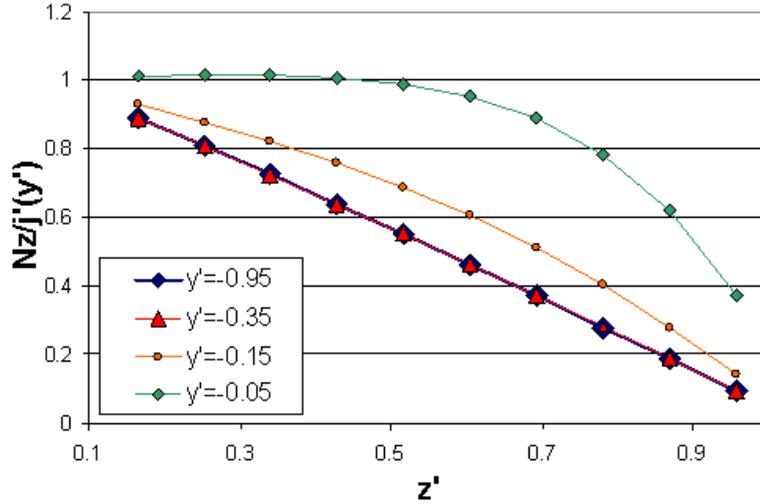


Figure IV-17 : Profil du flux molaire vertical sous le collecteur pour différents y' .

On obtient :

$$\langle N'_z \rangle = -\frac{j'}{2} \text{ et } \langle p' \rangle = p'_m + \frac{K_p j}{3} \text{ déduis de (IV-29) et de (IV-2)}$$

L'impact de la variation de pression dans l'épaisseur de l'électrode étant supposé négligeable, on pose : $p' \approx \langle p' \rangle$ et donc (IV-2,b) devient :

$$\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial z'} = \frac{1}{D' \langle p' \rangle} j' (1 - z'),$$

ce qui mène à :

$$\langle y_{H_2O} \rangle = y_{H_2O_m} + \frac{D' j'}{3 \langle p' \rangle_{moy}} \quad \text{(IV-30)}$$

Le système (IV-9) devient :

$$\begin{cases} \langle p' \rangle \frac{\partial \langle y_{H_2O} \rangle}{\partial y'} = -\frac{L_{col}}{\delta_c} \frac{1}{D'} \langle N'_{y'} \rangle & \text{(a)} \\ \langle p' \rangle \frac{\partial y_{H_2O}}{\partial z'} = -\frac{1}{D'} N'_z & \text{(b)} \\ \frac{\partial \langle p' \rangle}{\partial y'} = -\frac{L_i}{\delta_c} K_p \langle N'_{y'} \rangle & \text{(c)} \\ \langle p' \rangle = p'_m + \frac{K_p j}{3} & \text{(d)} \\ \frac{\delta_c}{L_i} \frac{\partial \langle N'_{y'} \rangle}{\partial y'} = -j'_{ref} - dj'(y_{H_2Om} - y_{ref}) & \text{(e)} \end{cases}$$

En notant $\langle p' \rangle_0$ et $\langle y_{H_2O} \rangle_0$ représentent les valeurs moyennées de p' et y_{H_2O} sur l'épaisseur de l'électrode en $y'=0$, et $\langle p' \rangle_{av}$ la valeur moyenne de p' dans la maille, on obtient :

$$\langle p' \rangle = \langle p' \rangle_0 \left(1 + D' K_p \left(\langle y_{H_2O} \rangle - \langle y_{H_2O} \rangle_0 \right) \right)$$

On obtient alors l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial^2 \langle y_{H_2O} \rangle}{\partial y'^2} = \left(\frac{L_{col}}{\delta_c} \right)^2 \frac{1}{D' \langle p' \rangle_0} \frac{j'_{ref} + dj' D' \left(\langle y_{H_2O} \rangle - y_{ref} \right)}{1 + \frac{dj'}{3 \langle p' \rangle_{av} \left(1 + K_{io} D' \left(\langle y_{H_2O} \rangle - \langle y_{H_2O} \rangle_0 \right) \right)}} \quad (IV-32)$$

La densité de courant est exprimée en fonction de la fraction molaire moyenne en utilisant l'équation (IV-30) :

$$j' = J_{ref} + dJ \left(\langle y_{H_2O} \rangle - y_{ref} \right) \quad (IV-33)$$

Avec J_{ref} et dJ , respectivement la densité de courant de référence et le « coefficient de direction » liés à la composition moyenne selon les équations suivantes :

$$J_{ref} = \frac{3 \langle p' \rangle_{av}}{3 \langle p' \rangle_{av} + dj' / D'} j'_{ref} \quad (IV-34)$$

$$dJ = \frac{3 \langle p' \rangle_{av}}{3 \langle p' \rangle_{av} + dj' / D'} dj' \quad (b)$$

$$\frac{\delta^2 \langle y_{H_2O} \rangle}{\delta y'^2} = \left(\frac{L_i}{\delta_c} \right)^2 \frac{1}{D' \langle p' \rangle_0} \left(J_{ref} + dJ \left(\langle y_{H_2O} \rangle - y_{ref} \right) \right) \quad (IV-35)$$

Un « facteur de profil » ω est défini selon : $\omega = \sqrt{\left(\frac{L_{col}}{\delta_c} \right)^2 \frac{1}{D' \langle p' \rangle_0} dJ}$

On définit j'_0 , la densité de courant en $y'=0$, par l'expression : $j'_0 = J_{ref} + dJ \left(\langle y_{H_2O} \rangle_0 - y_{ref} \right)$

L'expression de la fraction molaire sous le collecteur est alors :

$$\langle y_{H_2O} \rangle = j'_0 \frac{\text{ch}(\omega(1+y'))}{dJ \text{ch}(\omega)} + y_{ref} - \frac{J_{ref}}{dJ} \quad (IV-36)$$

La pression est de même donnée par :

$$\langle p' \rangle = - \left(\frac{L_i}{\delta_c} \right)^2 K_{io} \frac{j'_{chan}}{\omega^2} \left(1 - \frac{\text{ch}(\omega(1+y'))}{\text{ch}(\omega)} \right) + \langle p' \rangle_0 \quad (IV-37)$$

Ces profils sont ensuite comparés avec les profils moyens calculés avec le modèle volume finis 2D dans la Figure IV-18. Cette approche permet une bonne estimation de la densité de courant avec les deux références.

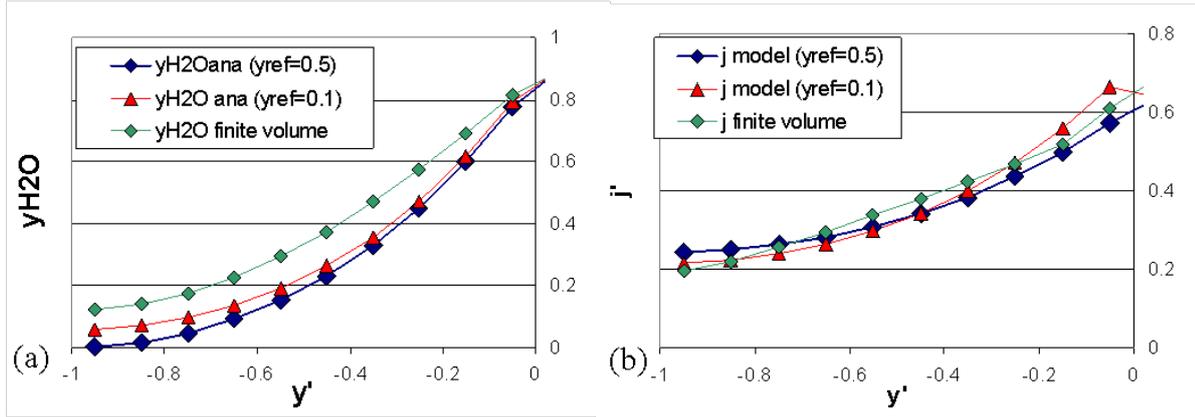


Figure IV-18 : Comparaison du modèle simplifié avec le modèle E-LECVF2D pour la fraction molaire (a), et la densité de courant (b)

L'équation (IV-36), une fois intégrée sur l'ensemble de l'électrode sous le collecteur mène à une fraction molaire équivalente donnée par :

$$y_{H_2O_{col}} = y_{ref} - \frac{J}{dJ} + \left(\langle y_{H_2O} \rangle_0 - y_{ref} + \frac{J}{dJ} \right) \frac{1}{\omega} \text{th}(\omega) \quad (IV-38)$$

La densité de courant moyenne sous la dent peut être calculée en utilisant l'équation (IV-33) :

$$j_{col} = J_{ref} + dJ (y_{H_2O_{col}} - y_{ref}) \quad (IV-39)$$

4.2.c Modélisation simplifiée du transport des espèces sous le canal

On suppose également le coefficient K_p comme étant constant. On réduit le problème sous le canal à un problème unidirectionnel. En effet, on a vu (cf. Figure IV-7) que la variation des différentes variables est très faible dans la direction y , surtout dans le cas des ESC.

$$\begin{cases} p' \frac{\partial y_{H_2O}}{\partial z'} = \frac{RT\delta_c}{P_c} \frac{i_m}{2F} N'_z \left(-\frac{1}{D_c^e} - \frac{y_{H_2O}}{D_{K,H_2}^e} - \frac{1-y_{H_2O}}{D_{K,H_2O}^e} \right) & (a) \\ \frac{\partial p'}{\partial z'} = -\frac{\delta_c}{P_c} \frac{\tau^2}{\varepsilon} A_A \frac{i_m}{2F} N'_z (M_{H_2O}^{1/2} - M_{H_2}^{1/2}) & (b) \\ N'_z = j' & (c) \end{cases} \quad (IV-40)$$

On obtient : $p' = 1 - Kj'(1 - z')$,

$$\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial z'} = -\frac{RT\delta_c}{\langle p' \rangle P_c} \frac{i_m}{2F} N'_z \left(-\frac{1}{D_c^e} - \frac{1}{D_{K,H_2O}^e} + y_{H_2O} \left(\frac{1}{D_{K,H_2O}^e} - \frac{1}{D_{K,H_2}^e} \right) \right) \quad (IV-41)$$

Ces équations peuvent être écrites sous la forme :

$$\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial z'} = -N'_z (D_0^{-1} + y_{H_2O} / D_y^{-1}) \quad (IV-42)$$

Lorsque la production (densité de courant) est élevée sous la dent, le flux provenant du volume sous le collecteur perturbe le profil sous le canal. Ainsi à l'interface Canal/électrode on obtient le flux vertical moyen :

$$N'_z = \frac{(j'_{col} L_{col} + j'_{chan} L_{chan})}{L_{chan}}$$

A l'interface électrolyte/électrode sous le canal le flux est donné par :

$$N'_z = j'_{chan}.$$

On approche alors le flux molaire vertical moyen par :

$$\langle N'_z \rangle \approx j_{chan} + K_{col} \frac{L_{col}}{L_{chan}} j_{col} = j_{eq} \quad \text{avec } K_{col} \text{ représentant l'impact du flux provenant du collecteur.}$$

L'intégration de l'équation (IV-42) sur ($z'=0$ à l) fournit :

$$y_{H_2O_c} - y_{H_2O_m} \approx (D_0^{-1} + \langle y_{H_2O} \rangle D_y^{-1}) \left(j_{chan} + K_{col} j_{col} \frac{L_{col}}{L_{chan}} \right) \quad (IV-43)$$

Le facteur K_{col} est pris égal à 1/3 pour se rapprocher au mieux de ELECVF2D.

Sous le canal on suppose que :

$$N'_z(z') = j'_{can} + \frac{\delta_c}{L_{col}} K_{col} N'_y(y'=0, z') \quad \text{avec } K_{col}=1/3.$$

En $y'=0$, la continuité du profil de densité de courant à l'interface canal/interface mène à :

$$j'_{col}(0^-) = j'_{canal}(0^+)$$

$$j'_{col} = j'_{chan} \frac{1}{\omega} \text{th}(\omega) \quad (IV-44)$$

En utilisant une approche basée sur les moyennes, et en utilisant les constantes K_1 , K_2 et K_3 définis ci-dessous pour simplifier l'écriture des équations,

$$K_1 = 2 + 2dj'(D_0^{-1} + y_{H_2O_c} D_y^{-1}) - j'_c D_y^{-1} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{1}{2D_y^{-1}} \frac{1}{\omega} \text{th}(\omega) \quad (IV-45)$$

(a) et (b)

$$j'_{col} = K_2 \left(-(K_1 + f_{eq} j'_{col}) + \sqrt{(K_1^2 + 8D_y^{-1} j'_c) + j_{col} (2K_1 f_{eq} - 4f_{eq} (K_1 - 2)) + f_{eq}^2 j_{col}^2} \right) \quad (IV-46)$$

$$\text{avec } K_3 = 8D_y^{-1} j'_c + (K_1 - f_{eq})^2 + 8f_{eq} \quad \text{et} \quad f_{eq} = D_y^{-1} K_N \frac{L_{col}}{L_{chan}}$$

on déduit l'expression finale de la densité de courant :

$$j'_{col} = K_2 \frac{-K_1 \sqrt{K_3} - f_{eq}(-K_1 + f_{eq} + 4) + K_3}{\sqrt{K_3}(1 + K_2 f_{eq}) - K_2 f_{eq}(-K_1 + f_{eq} + 4)} \quad (IV-47)$$

4.2.d Conclusion sur le modèle de transport d'espèces

Le modèle développé dans cette partie permet une expression approchée des profils de densité de courant, avec une relation directe avec les caractéristiques géométriques du SRU (L_{col} , L_{chan} , δ_c ...) (Figure IV-1)) et les conditions opératoires comme par exemple la pression et la composition des gaz dans le canal.

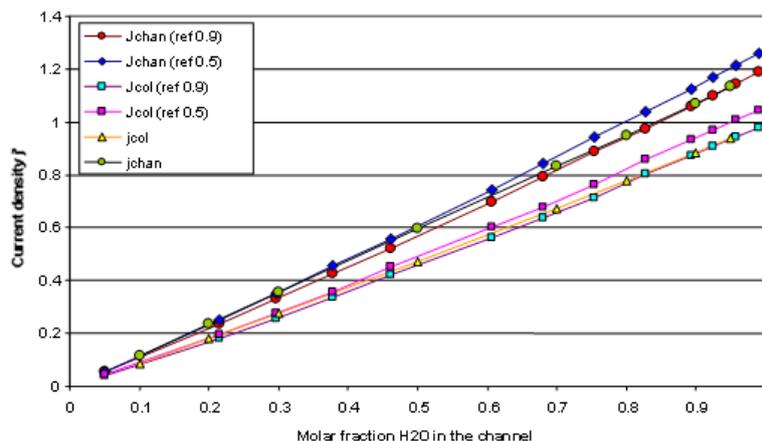


Figure IV-19 : Comparaison de la densité de courant calculée avec ELEC6pt et ELEC6VF2D dans une configuration ESC, selon la référence prise ($y_{H_2Oref}=0,5$ ou $0,9$) pour calculer les caractéristiques des fluides comme la viscosité.

Le modèle permet une très bonne approche pour des profils des cellules ESC (Figure IV-19). La corrélation permet de considérer l'ensemble des paramètres désirés. On peut remarquer que malgré la grande complexité des équations, on aboutit finalement à une densité de courant, fonction de la fraction molaire, possédant un comportement quasiment linéaire en fonction de celle-ci.

5 Limites du modèle ELEC6pt

Les cas extrêmes sont ici étudiés afin d'évaluer les limites du modèle.

ESC avec faible tension électrique

La densité de courant est surestimée pour les très faibles tensions (cf. Figure IV-20), ceci est explicable par l'approximation commentée dans la partie 4.2.a.

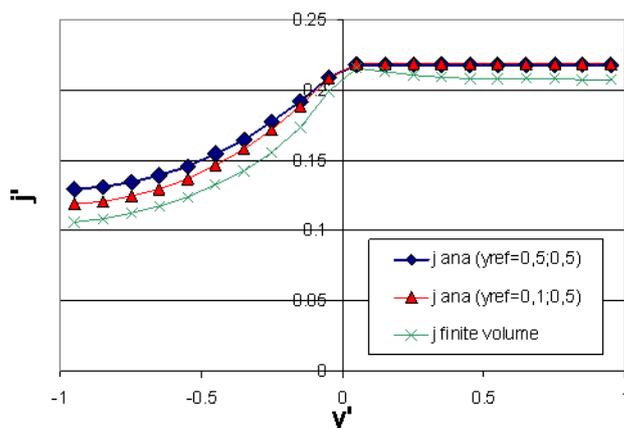


Figure IV-20 : Comparaison de la densité de courant calculée avec le modèle ELEC6VF2D et ELEC6pt dans le cas d'une cellule ESC à faible tension (1V).

ASC avec faible tension électrique

Dans ce cas, le profil est régulier et le modèle permet une bonne représentation.

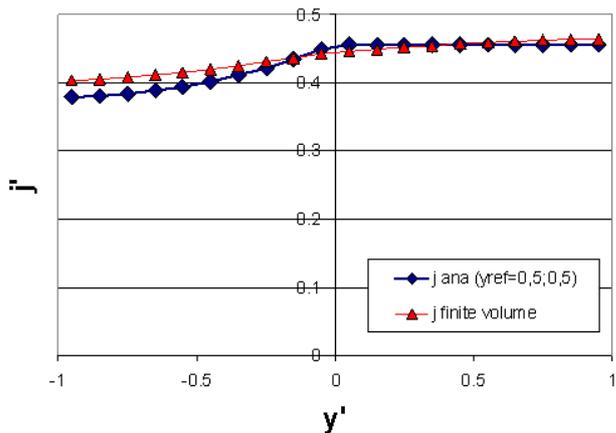


Figure IV-21 : Comparaison de la densité de courant calculée avec le modèle ELECVF2D et ELEC6pt dans le cas d'une cellule ASC à faible tension (1V).

ESC avec forte tension électrique

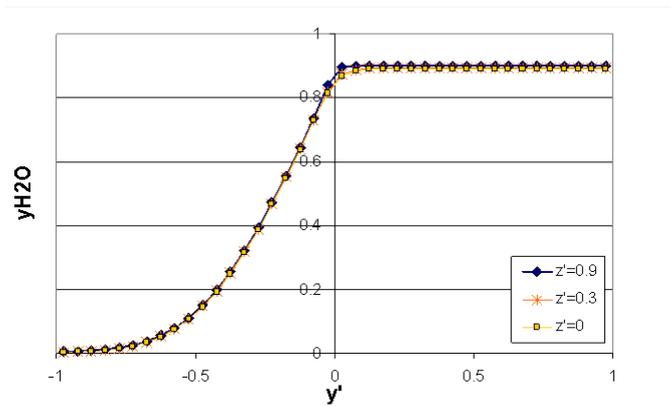


Figure IV-22 : Fraction molaire de vapeur d'eau, dans le cas de courants très importants pour une cellule ESC.

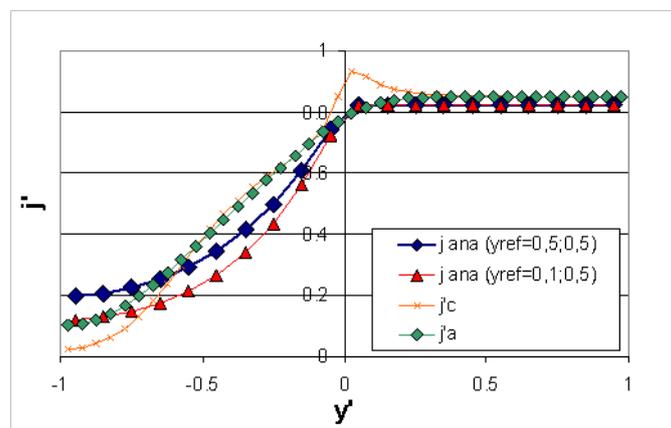


Figure IV-23 : Comparaison de la densité de courant calculée avec le ELECVF2D, coté cathode et anode, et ELEC6pt dans le cas d'une cellule ESC à forte tension (1,3V).

Dans ce cas il y a un assèchement fort sous le canal de la cathode, ce qui rend certaines hypothèses discutables. En effet :

- Le gradient de fraction molaire est tellement élevé entre le canal et la dent (de 0,9 à 0) (cf. Figure IV-22) pour $y' \ll 0$ que la linéarisation autour d'un point unique à ($y_{ref}=0,5$ ou 0, 1) n'est plus valable.
- L'hypothèse $j_c'(y')=j_a'(y')$ (Voir l'équation (IV-10) et les explications associées) n'est plus valide, comme on le voit sur la Figure IV-23. La résistance locale est bien trop grande en raison du manque d'eau, ce qui fait que le transfert ionique se fait aussi dans le plan horizontal.

Néanmoins, les résultats gardent une précision acceptable. En effet, comme de toute façon on sait que dans ce cas la densité de courant est très faible sous le canal en comparaison de celle sous le canal, l'erreur sur le profil reste acceptable. Ce modèle ELEC6pt est donc moins précis dans ce cas, toutefois ce cas ne peut se produire qu'en entrée des électrolyseurs, ce qui ne représente qu'une faible part de la surface d'un SRU. L'erreur est donc acceptable lorsque l'on calcule la densité de courant dans l'ensemble d'un SRU.

ASC avec forte tension électrique

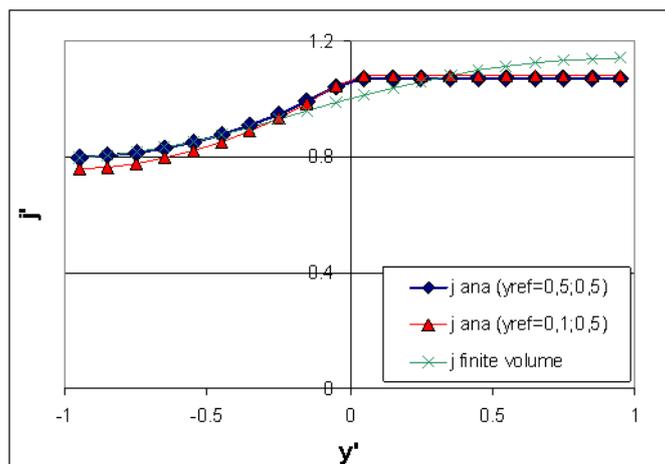


Figure IV-24 : Comparaison de la densité de courant calculée avec le modèle ELEC2D et ELEC6pt dans le cas d'une cellule ASC à forte tension (1,3V).

Avec la géométrie ASC, le coefficient K_{col} permet une bonne représentation de l'effet du collecteur.

6 Conclusion

Dans la plupart des cas, le modèle permet une bonne approximation et une bonne représentation des profils des fractions molaires et de la densité de courant. Le cas le plus défavorable est obtenu avec des cellules ESC et une très forte densité de courant, où l'on ne trouve finalement qu'une erreur de 5% (cf. Figure IV-23).

Malgré les fortes simplifications réalisées, les résultats sont proches de ceux obtenus par le modèle ELEC2D. Toutes les caractéristiques du SRU considérées dans le modèle 2D sont également prises en compte dans le modèle simple. Le comportement du SRU et l'impact des différents paramètres peuvent donc être modélisés avec une précision suffisante.

Au début de ce travail sur la simplification du modèle 2D, nous voulions savoir s'il était possible de réaliser un modèle de connaissance de stack, à la fois utilisable pour modéliser un système EVHT entier, tout en considérant les échelles les plus réduites avec un degré de précision suffisante et en temps de calcul acceptable. Avec la méthodologie présentée dans ce chapitre, nous sommes parvenus à créer ce modèle ELEC6pt, très simple, représentatif de la technologie du SRU utilisée (Cellule et interconnecteur), avec une précision satisfaisante dans la prédiction des effets du collecteur ou des dimensions de la cellule et leur nature., le temps de calcul passant de 2 heures pour les cas difficiles (comme les cas d'assèchement) à quelques millisecondes. Ce modèle sera donc utilisé dans la conception du modèle stack qui sera présenté au chapitre suivant.

Remarque : Le modèle présenté ici est adapté à un grand nombre de type de SRU EVHT possédant une géométrie canal. Avec des hypothèses adaptées, la méthode peut également être utilisée pour d'autres

systèmes liés à la conversion d'hydrogène et d'énergie comme les SOFC ou PEMFC, mais également à d'autres systèmes de l'ingénierie chimique.

Chapitre V : Modèle Stack

TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE V

NOMENCLATURE	5
1 GENERALITES SUR LE MODELE “STACK”	107
1.1 OBJECTIFS	107
1.2 PRESENTATION DU MODELE	108
1.3 STRUCTURE DU MAILLAGE GLOBAL	108
1.4 STRUCTURE DU MODELE ET RESOLUTION.....	109
2 MODELE TRANSPORT ET ELECTROCHIMIE	110
2.1.a <i>Modèle transport et électrochimie coté hydrogène</i>	111
2.1.b <i>Modèle transport coté oxygène</i>	113
3 MODELE ELECTRIQUE	114
4 MODELE THERMIQUE	115
4.1 BILAN DANS UNE MAILLE SOLIDE.....	117
4.2 ECHANGES SUR UNE MAILLE CANAL	117
4.2.a <i>Modèle thermique DTLM pour les échanges thermiques de la maille canal</i>	120
4.3 DIFFERENTES CONDITIONS LIMITES DU STACK.....	123
4.3.a <i>Présentation des conditions d'utilisation du stack</i>	123
4.3.b <i>Cas du stack dans un banc d'essai</i>	123
4.3.c <i>Cas du bloc d'électrolyse industriel</i>	124
4.3.d <i>Cas du stack dans un autoclave industriel au contact d'une plaque chaude</i>	125
5 CALAGE DES PARAMETRES DU MODELE	126
6 SENSIBILITE DU MAILLAGE	129
6.1 SENSIBILITE DU MAILLAGE SUR LES PROFILS DE CONCENTRATION.....	129
6.2 IMPACT DU MAILLAGE SUR LES PROFILS THERMIQUES.....	130
7 CONCLUSION	131

1 Généralités sur le modèle “stack”.

1.1 Objectifs

Le modèle “stack” réalisé et présenté dans cette partie a pour objet la simulation la plus fidèle possible du comportement électrochimique, thermique, électrique et fluide, d’un empilement de SRU (stack), tout en respectant trois contraintes fortes :

- un temps de calcul faible pour cette simulation,
- une intégrabilité du modèle dans un modèle système écrit et mis au point dans le logiciel de simulation des procédés ProSimPlus®,
- une représentabilité pertinente de la technologie des SRU constituant le stack.

Dans le modèle proposé le stack est représenté par un modèle “boite noire” avec des entrées/sorties fluides (caractérisés par le débit molaire f , la température T , la composition y_i , et la pression P), et des apports d’énergie électrique et éventuellement thermique ainsi que des pertes thermiques (Figure V-1).

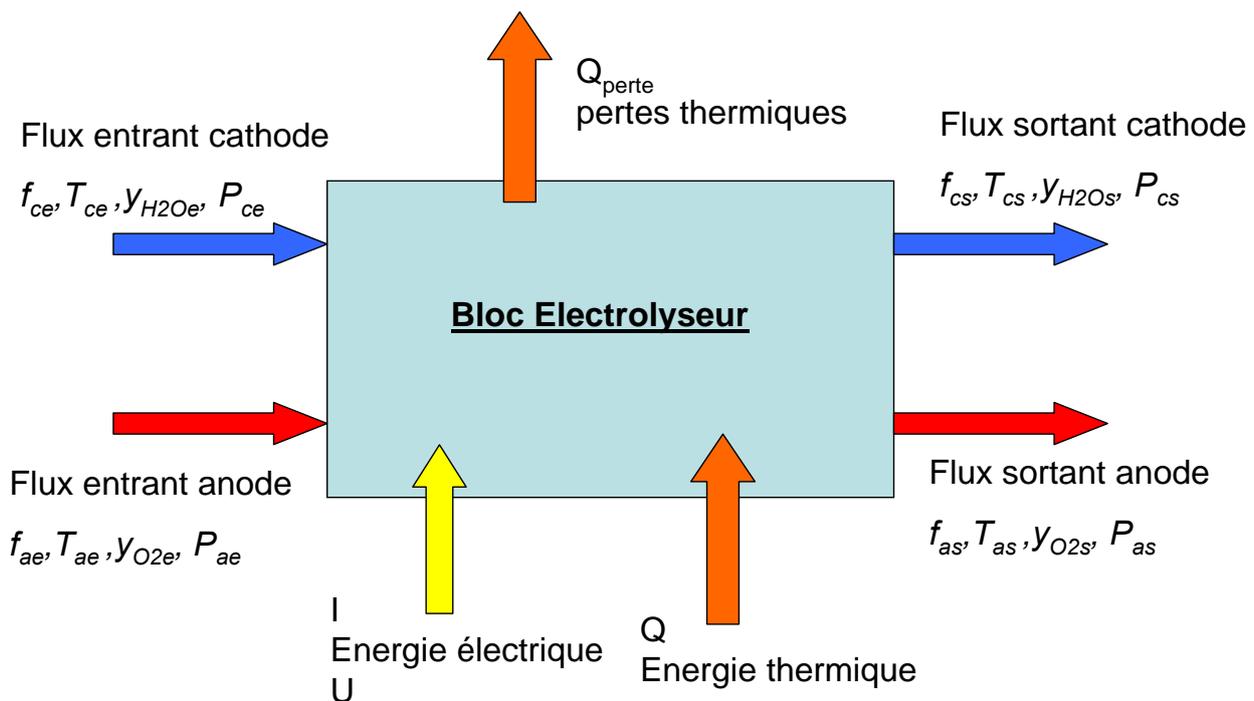


Figure V-1: Représentation en boîte noire d’un stack ou d’un ensemble de stacks.

Le modèle développé doit permettre d’exprimer les caractéristiques de sortie en fonction des débits en entrée et de la tension électrique appliquée au stack, ceci en considérant la technologie utilisée. Compte tenu des deux premières contraintes du modèle, le temps de calcul et l’implantation dans un modèle “système”, les paramètres doivent être le moins nombreux et le plus pertinent possible quant à la technologie du SRU employée dans le stack. Le modèle doit représenter les SRU utilisés (ASC, ESC, dimensions du collecteur de courant,...) le nombre de SRU, leur environnement thermique...

Il s’agit donc d’examiner parmi ces paramètres lesquels ont vraiment un impact sur le fonctionnement du stack. On essaiera surtout de voir quels paramètres provoquent ce que l’on appellera un “effet stack”, c’est-à-dire un phénomène se produisant spécifiquement à l’échelle du stack et pouvant entraîner des variations de comportement entre celui-ci et un SRU unique.

Nota Bene : On cherchera également à connaître les écarts maximum de température rencontrés dans le stack afin d’estimer si il y a risque de casse mécanique des cellules.

Dans ce chapitre nous allons donc présenter un modèle de stack que l’on pourra utiliser dans la suite pour simuler au mieux le fonctionnement général d’un stack avec comme objectifs principaux de :

- Voir s'il est possible d'assimiler le fonctionnement d'un stack complet à celui d'un SRU équivalent, et ceci dans quelles conditions. Ceci toujours dans le but de simplifier l'outil système et de réduire au maximum le temps de calcul du système tout en liant les entrées et sorties du stacks de manière la plus précise possible.
- Prédéterminer les meilleures conditions de fonctionnement des stacks afin de les suggérer pour un futur système industriel. Par exemple, on suggérera l'utilisation de SRU possédant une alimentation co-courant pour un fonctionnement allothermique.

1.2 Présentation du modèle

Le modèle est séparé en trois modèles distincts mais néanmoins couplés :

- Un modèle thermique.
- Un modèle électrique.
- Un modèle dit "électrochimique" gérant à la fois les phénomènes de transports des espèces et les réactions électrochimiques.

Le modèle global utilise des discrétisations spatiales (maillage) adaptées à chacun des modèles mais néanmoins compatibles. Le maillage correspondant au modèle thermique étant le plus fin (cf. partie 4).

Hypothèses du modèle stack :

- Le modèle présenté ici ne considère que des directions d'écoulement des gaz parallèles dans le SRU. Il peut donc être adapté à l'étude d'un stack disposant d'une architecture de circulations des gaz en co-courant ou contre-courant, mais malheureusement pas d'une architecture à courants croisés.
- Le modèle s'appuie sur les hypothèses des modèles SRU "ELECVF2D et ELEC6pt" présentés dans le chapitre IV. C'est-à-dire que l'on ne représente qu'un demi-canal et un demi-collecteur, le reste du SRU pouvant être obtenu par symétrie et répétitions. Cela revient tout de même à négliger les effets de bord dans le SRU, en particulier au niveau thermique.

Afin de minimiser le temps de calcul, on cherche à réduire le nombre de mailles sans trop pénaliser la précision du modèle. Pour cela, on a réduit le nombre de mailles dans le sens « largeur y » à deux, représentant le canal et le collecteur. Dans le sens de l'empilement on discrétise par couche, et dans le sens de l'écoulement, on essaiera d'avoir la plus faible discrétisation possible (Figure V-2).

1.3 Structure du maillage global

La discrétisation spatiale a été choisie pour permettre à la fois d'observer assez finement les profils thermiques dans les différentes couches du stack, et les effets collecteur/canal dans l'ensemble du stack. Le maillage est donc réalisé de la manière suivante (cf. Figure V-2) :

- Verticalement, chaque SRU est discrétisé en 7 couches correspondant aux différentes parties du SRU : collecteur, (canal_H₂/collecteur), électrode H₂, électrolyte, électrode O₂, (canal_O₂/collecteur), et collecteur. On indique la position dans un SRU par l'indice i minuscule. $i \in [1:7]$
- Le stack est composé de $7N_{SRU}$ mailles, N_{SRU} étant le nombre de SRU empilés. On indique le numéro d'un SRU par la notation I_{SRU} . On indique la position d'une maille verticalement dans le stack avec la notation I majuscule. On a donc : $I = 7(I_{SRU} - 1) + i$, $I \in [1:7N_{SRU}]$
- Dans le sens de la largeur (orthogonal au sens de l'écoulement des gaz), on a uniquement la discrétisation en 2 mailles correspondant à la largeur du demi-canal et de la demi-dent. On note la position selon y avec la notation j , $j \in [1:2]$
- Dans le sens de l'écoulement, on discrétise la longueur du stack en N_X tronçon de tailles égales. Cette valeur sera choisie et expliquée dans la partie 6. L'emplacement dans la direction de

l'écoulement est noté I_X . La numérotation débute à l'entrée du côté H₂O/H₂. L'entrée O₂ est en $I_X=1$ ou $I_X=N_X$ selon que l'alimentation est en co-courant ou contre-courant.

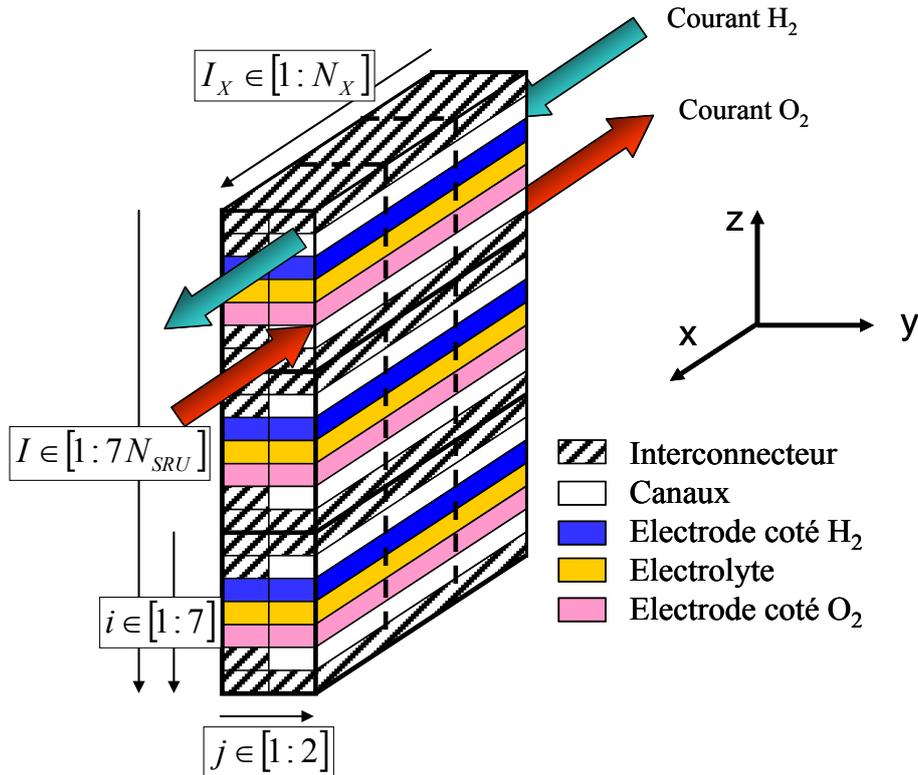


Figure V-2 : Présentation du maillage adopté pour un stack (N_X peu être supérieur à 3).

Remarque : La discrétisation verticale (i, I, I_{SRU}) est numérotée de haut en bas, soit dans le sens inverse de l'axe z . Cela a été fait ainsi pour avoir une correspondance plus aisée et visuelle des différentes matrices ; les cellules des matrices étant usuellement numérotées de haut en bas.

1.4 Structure du modèle et résolution

Les modèles thermiques et électriques s'appliquent sur l'ensemble du stack, en effet des flux énergétiques (chaleur et électricité) traversent l'ensemble du stack dans les trois dimensions et en particulier entre les différents SRU. Au contraire le modèle transport et électrochimie nécessite un modèle local car il considère des phénomènes à des échelles beaucoup plus réduites.

Les modèles électriques et thermiques exigent donc une résolution globale, alors que le modèle transport est résolu de manière directe dans le sens des écoulements et sans couplage entre les différents SRU.

Le modèle global est résolu par itération entre les trois modèles : électrique, thermique et "transport et électrochimie", comme illustré sur la Figure V-3. Le détail des trois modèles est présenté dans les parties suivantes.

Comme illustré sur la Figure V-3, le modèle commence par initialiser l'ensemble du stack aux valeurs des données d'entrée. Les tensions individuelles de chaque SRU sont initialisées à la valeur de la tension totale divisée par le nombre de SRU empilés. La température est initialisée comme étant uniforme et égale à la température maximale intervenant dans le calcul, c'est-à-dire soit la température maximale des entrées des fluides, soit la température maximale imposée sur une des frontières du stack.

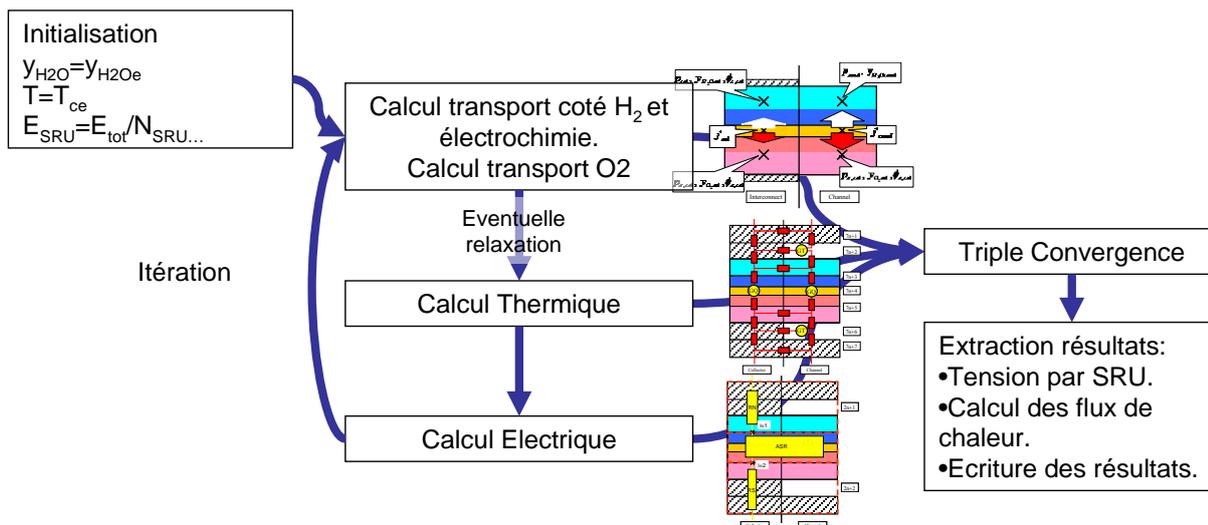


Figure V-3 : Structure du code de calcul pour le modèle stack.

Comme la température élevée est favorable à l'électrolyse, cette initialisation permet dès le premier passage dans le modèle transport et électrochimie de savoir si l'électrolyse est possible ou non. En effet, à chaque passage dans le modèle électrochimie, un test est réalisé en entrée de chaque canal pour savoir si l'électrolyse est possible. En fait, on compare la fraction molaire d'entrée avec la fraction molaire minimale permettant l'électrolyse. (Voir 2 partie transport et électrochimie). Si, avec les températures maximales d'entrée et la tension également surévaluée (car les pertes ohmiques ne sont pas prises en compte à l'initialisation), l'électrolyse est impossible, on ne calcule alors que le profil thermique du stack qui se comporte de ce fait comme un simple échangeur thermique. Le modèle ne permet donc pas de modéliser un stack fonctionnant en mode pile à combustible.

Ensuite, le modèle enchaîne simplement les trois modèles jusqu'à obtenir leur triple convergence ; ceci non sans utiliser quelques techniques afin d'accélérer les résultats et d'éviter quelques pièges.

Remarque : utilisation de la relaxation

Le couplage thermique/électrochimie étant important, il est souvent nécessaire d'effectuer de la relaxation sur le profil thermique afin d'accélérer la convergence.

Considérons par exemple, le cas du fonctionnement adiabatique avec une tension endothermique. A la première itération, on va trouver une forte densité de courant du fait de la température alors surévaluée. Puis, l'on va calculer un profil thermique correspondant dans lequel on atteindra des températures très basses en raison de la tension endothermique et de la forte densité de courant. De plus, les valeurs calculées des tensions aux bornes des cellules seront nettement plus faibles en raison des fortes pertes ohmiques dans les résistances de contact, non considérées lors de la première itération. Ainsi, à l'itération suivante, on trouvera une densité de courant très faible voir nulle, donc proche de l'état initial. Le code risque alors de ne pas converger, mais d'osciller entre des profils de densité de courant à haut et faible niveaux. C'est pourquoi le code inclut une détection de ce type d'oscillation et effectue une relaxation sur le profil thermique. De manière plus précise, on effectue en chaque point (i,j,I_X) l'opération suivante :

$$T(i, j, i_X)_{i_iter} = f_{relax} T(i, j, i_X)_{i_iter} + (1 - f_{relax}) T(i, j, i_X)_{i_iter-1}$$

où f_{relax} , le facteur de relaxation est compris entre 0 et 1.

Ce mécanisme permet alors d'éviter la divergence du modèle.

2 Modèle transport et électrochimie

Le transport des espèces et la cinétique de la réaction électrochimique dans une maille sont liés à la température, à la tension appliquée et à son alimentation en gaz. On résout coté H₂ les équations relatives au transport d'espèces et à la réaction électrochimique, et coté O₂ les équations relative au transport d'oxygène relatif à la densité de courant calculée.

Les différents SR Un ayant au une interaction directe au niveau du transport et de la réaction électrochimique, les différents canaux sont modélisés indépendamment. De cette manière, la résolution “électrochimie et transport” du côté H₂ peut être effectuée de manière directe et explicite à partir des entrées H₂, donc avec un temps de calcul minimal. Le calcul côté O₂ est ensuite conduit de la même manière à partir de l’entrée O₂.

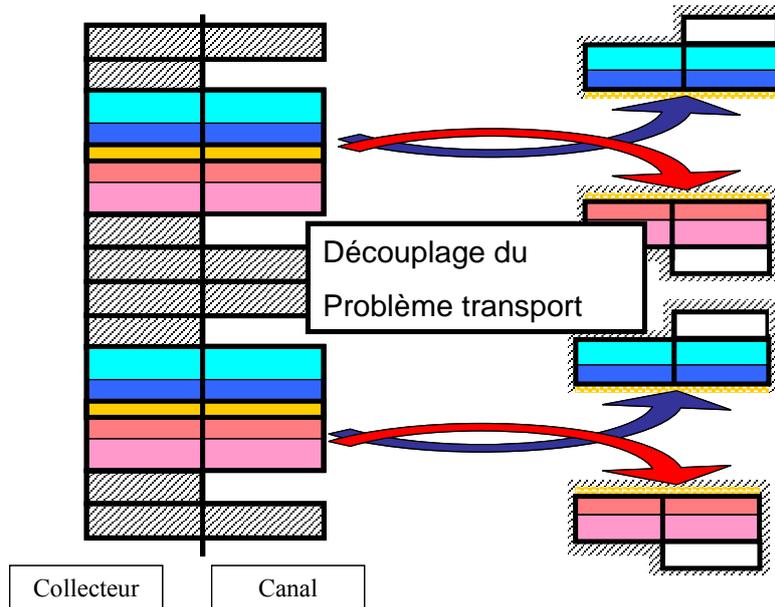


Figure V-4 : Découplage du problème transport et électrochimie.

Remarque : Sur la Figure V-4 ou sur d’autres figures, on représente les couches collectrice et fonctionnelle des électrodes H₂ (bleu foncé et bleu clair) et O₂ (rose foncé et rose clair), néanmoins ces deux couches sont bien incluses dans une seule et même maille, comme le montre les traits épais.

2.1.a Modèle transport et électrochimie coté hydrogène

Le modèle utilisé localement pour modéliser l’électrode H₂ est décrit dans le chapitre IV.

Le modèle électrochimique présenté ici diffère de celui du chapitre IV par la prise en compte de la 3^{ème} dimension (x) et donc de l’évolution des caractéristiques du gaz dans le sens de l’écoulement. On appelle “bloc canal” l’élément à trois dimensions présenté sur la Figure V-5. Les indices e, s, c correspondent respectivement à l’entrée et la sortie et la moyenne dans le canal. Les indices can et col correspondent aux zones sous le collecteur et le canal. Enfin l’indice m indique le point collé à la membrane électrolytique.

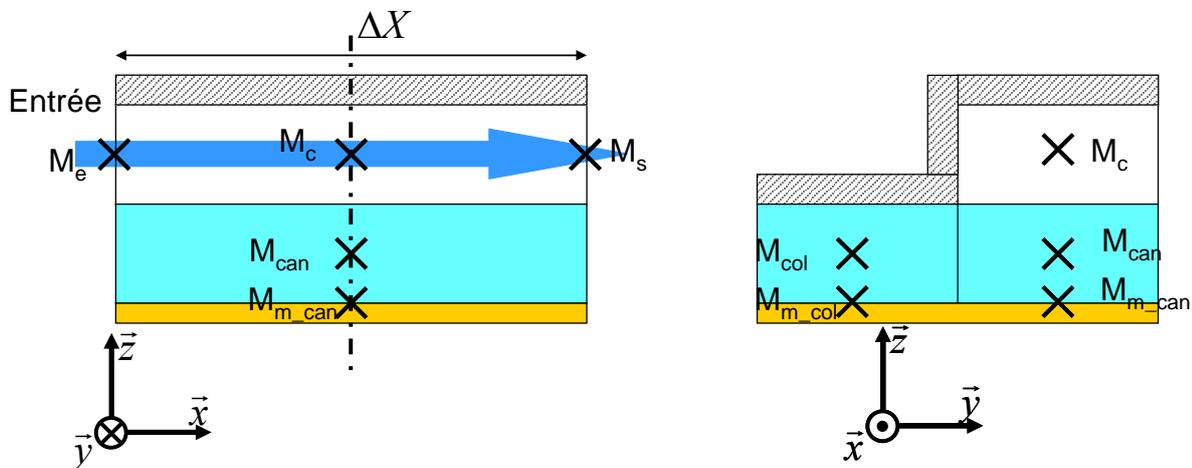


Figure V-5 : représentation d’un “bloc canal” et des points de calcul associés.

Ainsi le “bloc canal” comprend, trois mailles, numérotées (I, j, I_x) dans le maillage thermique qui sont les mailles : canal (indice c) $(7(I_{SRU}-1)+2, 2, I_x)$, électrode sous le collecteur (indice col) $(7(I_{SRU}-1)+3, 1, I_x)$ et

électrode sous le canal (indice can) ($7(I_{SRU}-1)+3, 2, I_X$). Chacune de ces mailles est à une température spécifique (T_c, T_{col}, T_{can}) pour le calcul des caractéristiques du gaz, mais on utilisera aussi la température de l'électrolyte ($I=7(I_{SRU}-1)+4$) pour les calculs des cinétiques électrochimiques qui sont situées au niveau de l'électrolyte.

En données d'entrée du calcul, on a :

- Les résultats des itérations précédentes, noté indice 1 ($y_{H_2O_c-1}, y_{H_2O_{col-1}}, y_{H_2O_{can-1}}$) et de même pour les pressions, et la densité de courant (j_{col}, j_{can})
- Les résultats des autres modèles, températures (T_{cob}, T_{can}, T_c) et tension aux bornes de la cellule (E).
- Les résultats du modèle transport oxygène, fournissant les pressions partielles O2 au niveau de l'électrode sous le canal ($P_{O_2,can}$) et sous le collecteur ($P_{O_2,col}$), pour le calcul de l'électrochimie.

Hypothèses :

- La densité de courant sous le canal comme sous le collecteur est supposée constante dans la maille.

$$j(x, y < 0, z) = j_{col} \text{ et } j(x, y > 0, z) = j_{can}$$

- La densité de courant moyenne sur l'ensemble collecteur et canal est définie par :

$$j_{glob} = \frac{L_{col}j_{col} + L_{can}j_{can}}{L_{col} + L_{can}}$$

On peut donc exprimer la fraction molaire en eau du canal en fonction de la densité de courant comme suit :

$$y_{H_2O_c} = y_{H_2O_e} - \frac{j_{glob} S_{el}}{4F} \frac{1}{f_c}$$

avec f_c le débit molaire dans le canal, et S_{el} la surface d'électrolyse dans la maille canal ($S_{el} = (L_{col} + L_{can})\Delta X$).

- La variation de la composition le long de l'écoulement est suffisamment faible pour approcher le calcul de la densité de courant par un développement limité du premier ordre réalisé en entrée du bloc :

$$j(y_{H_2O}) \approx j(y_{H_2O_e}) + \left(\frac{\delta j}{\delta y_{H_2O}} \right)_e (y_{H_2O} - y_{H_2O_e})$$

Ces hypothèses sont valables lorsque la discrétisation est forte (ΔX très petit) mais peuvent se révéler critiquables si le maillage devient trop grossier. On vérifiera donc dans la partie 6.1 pour quel maillage minimal ces hypothèses sont toujours vérifiées pour un niveau de précision donné.

Le modèle présenté dans le chapitre IV est donc appliqué pour calculer, en fonction de la fraction molaire d'eau dans le canal, $j(y_{H_2O_e})$ ainsi que $j(y_{H_2O_e} - dy_{H_2O})$ avec :

$$dy_{H_2O} = 0.05, \text{ si } y_{H_2O_e} > 0,05 \text{ et } dy_{H_2O} = y_{H_2O_e} / 2, \text{ dans le cas contraire.}$$

On calcul alors la dérivée :

$$\left(\frac{\delta j}{\delta y_{H_2O}} \right)_e \approx \frac{j(y_{H_2O_e}) - j(y_{H_2O_e} - dy_{H_2O})}{dy_{H_2O}}$$

On peut alors calculer la densité de courant globale :

$$j = \frac{j(y_{H_2Oe})}{1 + \frac{\delta j}{\delta y_{H_2O_e}} \frac{S_{el}}{4F \cdot f_c}}$$

On en déduit ensuite tout les paramètres nécessaires aux prochaines itérations et aux calculs pour les “blocs canal” suivants :

- Les fractions molaires d’eau et les pressions dans les trois mailles : $y_{H_2Oe_2}, y_{H_2Ocol_2}, y_{H_2Ocan_2}$ et $P_{c_2}, P_{col_2}, P_{can_2}$,
- les fractions molaires d’eau de sortie y_{H_2Os} .

Les pressions le long du canal sont calculées à partir d’un calcul de pertes de charges en régime laminaire justifiée pour les cas classiques :

$$\Delta p = \frac{32\mu\Delta X}{A_c d_h^2} \frac{RT_c}{P_{ce}} f_c$$

avec A_c l’aire de la section du canal. Et d_h le diamètre hydraulique du canal.

Remarque :

Pour chaque “bloc canal”, on refait le calcul pour une tension appliquée légèrement différente $U = E + dU$ pour calculer la dérivée $\left(\frac{\partial j}{\partial U}\right)_E$.

Cette dérivée est utilisée dans le calcul stack au niveau électrique (Partie 3).

2.1.b Modèle transport coté oxygène

Du coté oxygène, l’impact du transport des espèces sur l’électrochimie est beaucoup moins important. On a donc pu, comme expliqué dans le chapitre IV (4.1), le découpler de la résolution directe électrochimique.

Ce découplage permet :

- De simplifier la résolution électrochimie et transport, effectué dans la partie précédente.
- De passer d’une configuration de l’alimentation en co-courant à celle en contre-courant simplement. En effet, ce passage ne consiste qu’à modifier l’assemblage des données stack, sans avoir à modifier la brique du modèle “résolution bloc canal”.

Le “bloc canal anode” est construit de la même façon que du coté hydrogène et comprend donc les mailles canal (noté c) $(7(I_{SRU}-1)+6,2, I_X)$, électrode sous (sur) le collecteur (noté col) $(7(I_{SRU}-1)+5,1, I_X)$ et électrode sous (sur) le canal $(7(I_{SRU}-1)+5,2, I_X)$.

Au démarrage d’une itération on a :

- Les résultats des itérations précédentes, noté indice 1 ($y_{O2c_1}, y_{O2col_1}, y_{O2can_1}$), et le s pressions totales.
- Les densités de courant calculées à la cathode (j_{cob}, j_{can}).
- Les températures (T_{cob}, T_{can}, T_c).

Comme les densités de courant sont déjà connues, la résolution est beaucoup plus simple, et on peut directement résoudre les bilans entrés/sortie.

Le débit molaire de sortie qui n’est pas constant contrairement au coté cathode est donné par :

$$f_{as} = f_{ae} + \frac{j_{glob} S_{el}}{8F}$$

et donc la fraction molaire de sortie est :

$$y_{O2s} = \left(y_{O2e} f_{ae} + \frac{j_{glob} S_{el}}{8F} \right) / f_{as}$$

Les pertes de charges sont estimées de la même façon que coté H₂ :

$$\Delta p = \frac{32 \mu \Delta X}{A_a d_{ha}^2} \frac{RT_c}{P_a} f_a$$

Les pressions P_{m_can} , P_{m_col} et les fractions molaires y_{O2m_can} , y_{O2m_col} au niveau de l'électrolyte utilisés du coté cathode, ainsi que les moyennes dans les mailles P_{can} , P_{col} , y_{O2can} , y_{O2col} utilisées pour estimer les propriétés des fluides sont calculées grâce à un modèle semblable à celui réalisé du coté cathode.

3 Modèle électrique

Le modèle électrique a été simplifié au maximum afin de réduire le temps de calcul. Il s'agit d'un modèle type volumes finis 2D dans les sens z et x, avec seulement deux points de potentiel calculés au niveau des interfaces couche fonctionnelle/couche conductrice des électrodes (Figure V-6). On représente ainsi une partie cellule électrochimique fonctionnelle, et une partie interconnecteur. On a ainsi seulement de six mailles par « maille SRU ». Le maillage dans la direction x est la même pour les modèles thermique et électrochimique.

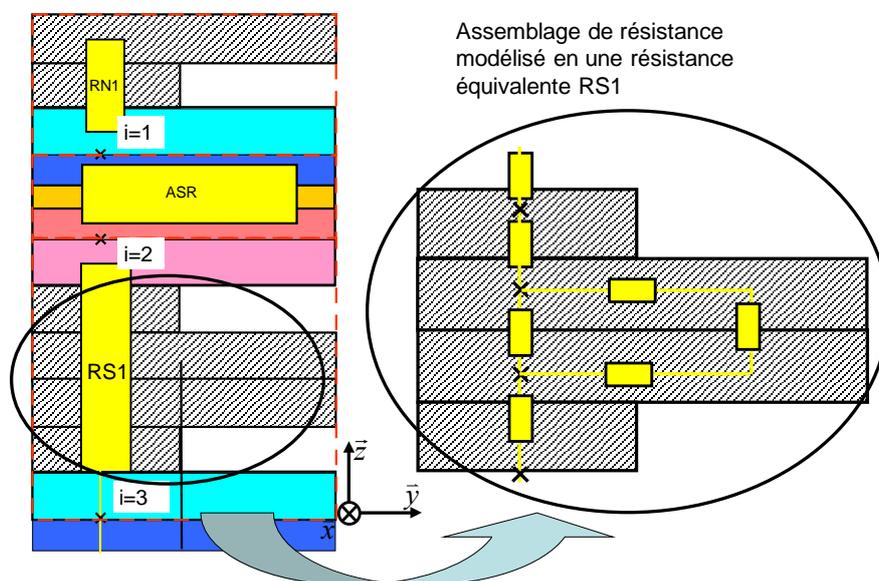


Figure V-6 : Représentation électrique d'une tranche de SRU.

Comme on le voit sur la Figure V-6, une résistance équivalente représente les échanges entre SRU, néanmoins elle considère bien la résistance des différents matériaux à leurs températures respectives (voir maillage du modèle thermique) et intègre également une résistance de contact. Le transport électrique est également considéré, mais non représenté sur la figure dans la direction de l'écoulement Ox.

Dans chaque maille correspondant aux phases conductrices électroniques, on fait le bilan de des courants. Pour écrire les bilans dans une maille on désigne les mailles adjacentes par les points cardinaux ; Nord (N : z), Sud (S : -z), Est (E : y) et Ouest (O : -y), ainsi que par les directions liées à la direction du fluide cathode avant (Av : x) et arrière (Ar : -x). Les transferts sont considérés par l'intermédiaire de résistances équivalentes (cf. Figure V-6).

$$I_N + I_S + I_{Av} + I_{Ar} = 0$$

I_N est l'intensité totale allant de la maille considérée (P) vers la maille située au Nord.

Les indices N, S, Av, Ar correspondant aux mailles Nord, Sud, avant (direction Ox) et arrière (-Ox).

Les intensités sont directement reliées à la résistance ohmique des milieux.

$$I_N = \frac{\Phi_N - \Phi_P}{R_N}$$

avec R la résistance électrique entre le point Nord et le point P,

Φ_P le potentiel électrique au point P.

La partie électrochimique, n'est pas vraiment modélisée par une approche de type ASR, mais par un développement limité autour de la tension utilisée dans le modèle électrochimique précédemment calculé (Voir 2.1.a).

$$I = I_{i-1} + \frac{\delta I}{\delta \Phi_{(i-1)}} (d\Phi - d\Phi_{i-1})$$

avec $d\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$ la différence de potentiel aux bornes de la cellule,

avec $I_{i-1}, \frac{\delta I}{\delta \Phi_{(i-1)}}, d\Phi_{i-1}$ l'intensité, sa dérivée et la différence de potentiel aux bornes de la cellule calculé à l'itération précédente.

Pour les conditions aux limites, on a :

- $\Phi = 0$ en haut ,
- $\Phi = E_{tot}$ en bas.

Le critère d'arrêt du calcul est : $d\Phi = d\Phi_{i-1}$ en tous points (à $10^{-5} \Omega$ près).

4 Modèle thermique

Pour modéliser les échanges thermiques, on utilise la méthode des volumes finis. Le maillage a déjà été présenté dans la partie 1.3. Les épaisseurs des différentes couches et donc des mailles sont indiquées sur la Figure V-7.

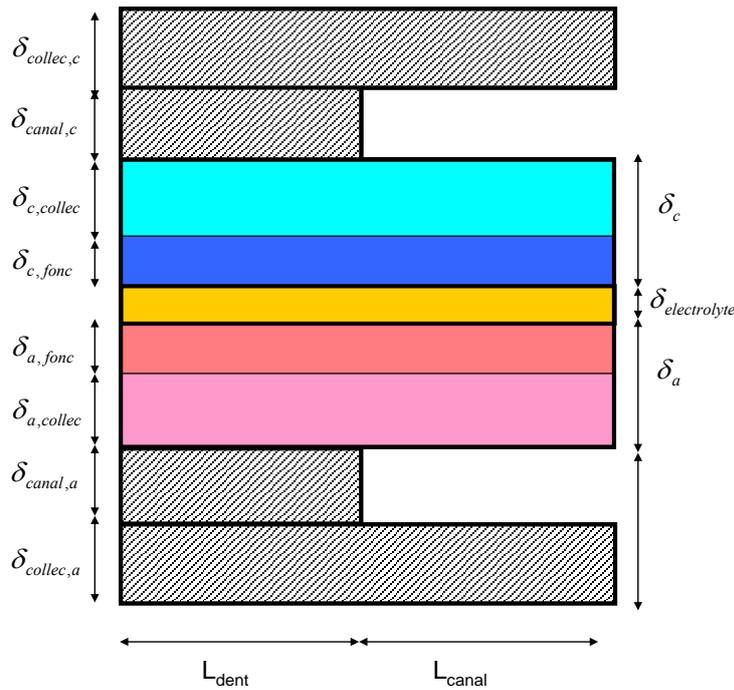


Figure V-7 : Caractéristiques d'un SRU.

La Figure V-8 illustre la manière dont est traité le problème thermique.

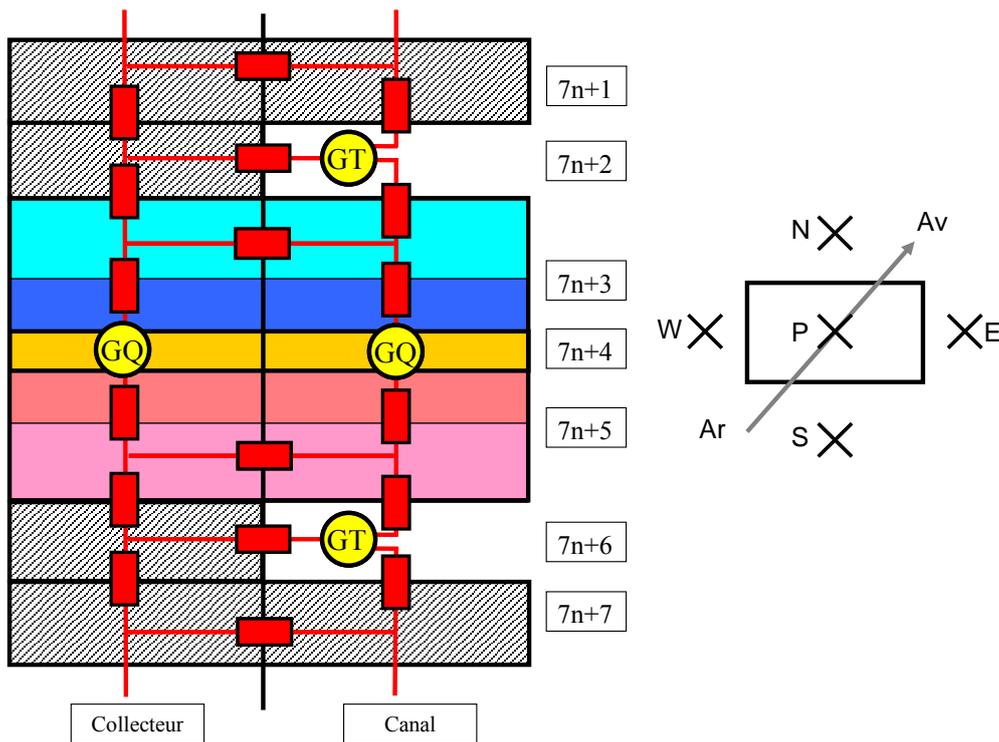


Figure V-8 : Vue en coupe du modèle thermique, GT “générateur de Température” (température imposée) et GQ générateur de flux (source ou puits de chaleur).

En plus des échanges montrés en Figure V-8 (échanges Nord, sud, est ou ouest (notés respectivement N, S, E, W)), le point P échange également selon Ox (en arrière et en avant (Ar et Av) selon le sens de l'écoulement de H₂).

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- Les températures (GT) d'entrées des gaz cathodique et anodique sont imposées, ainsi que qu'éventuellement celles des extrémités du stack (haut ou bas).

- Les Sources de chaleurs (GQ) sont localisées au niveau de l'électrolyte.

Dans un SRU on répartit les mailles en deux catégories :

- Les mailles solides, dans lesquelles les échanges de chaleurs ne se font que par conduction.
- Les mailles fluides, correspondant aux mailles canal anode et cathode ($j=2, i=2$ et 6) dans lesquelles on a des échanges par convection.

Remarque :

Dans les électrodes, on a, en plus des échanges par conduction représentés par des résistances, des échanges convectifs. En effet, le flux de réactifs créés ou consommés au niveau de l'électrolyte transportent de la chaleur. Néanmoins, on a vu dans la revue bibliographique (cf. chapitre II.3.5.a) que ces flux étaient très faibles devant ceux de la conduction. On néglige donc l'impact de ces flux de chaleur sur le transfert de chaleur dans l'électrode, ce qui signifie que ce flux convectif traverse l'électrode sans intervenir dans son bilan thermique propre. La maille électrode est donc assimilée à une maille solide.

4.1 Bilan dans une maille solide

Dans une maille solide, on a un bilan de chaleur simple en 3D :

$$Q_N + Q_S + Q_W + Q_E + Q_{Av} + Q_{Ar} = Q_{source} \quad (V-1)$$

Dans la plupart des mailles le terme source est nul ($Q_{source} = 0$). On ne considère pas localement l'effet joule des pertes électroniques. Elles sont en effet très faibles, et comme le problème électrique n'est résolu que sur un maillage réduit on ne connaît pas en tout points du maillage thermiques les densités de courant. On regroupe donc dans l'électrolyte l'ensemble des termes de sources de chaleur (effet joule électronique ou ionique) et puits de chaleur (réaction endothermique).

$$Q_{source} = j(E_{SRU} - E_{th})\Delta XL_i \quad (V-2)$$

Cette expression prend donc en compte la production de chaleur par effet joule, ainsi que la chaleur consommée ou produite par la réaction, ceci pour l'ensemble du SRU.

4.2 Echanges sur une maille canal

Dans les mailles « canal », soit les mailles canal côté cathode (numérotées $[7(N_{SRU}-1)+2, 2, i_X]$) et côté anode (numérotées $[7(N_{SRU}-1)+6, 2, i_X]$) la méthode à appliquer doit être très différente de celle utilisée dans les mailles solides. En effet dans le sens de l'écoulement (x) le mode de transfert de chaleur prédominant est la convection. On a donc besoin de connaître, non pas les températures moyennes dans la maille, mais les températures aux entrées-sorties de la maille.

La maille canal est donc représentée comme sur la Figure V-9. Les flux enthalpiques sont exprimés selon les températures d'entrées et de sorties, et les flux de chaleur échangés avec les mailles adjacentes solides (Nord, Sud, Est...) par convection sont exprimées en fonction de la température moyenne dans la maille.

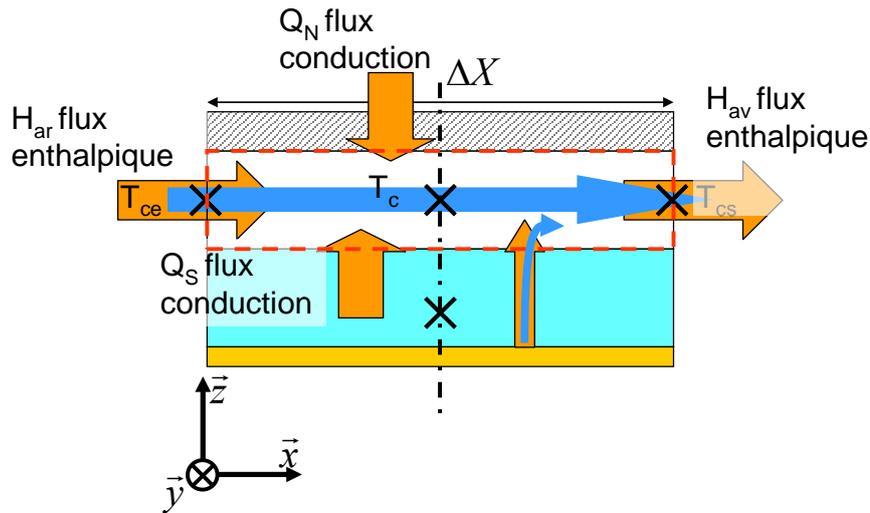


Figure V-9 : Représentation d'une maille canal et des flux entrant/sortant.

Dans le canal, on a non seulement des échanges de chaleur, mais aussi des flux enthalpiques liés aux flux de matières entrées/sorties des fluides dans la maille.

Le bilan sur chaque maille s'écrit :

$$Q_N + Q_S + Q_W + Q_E + \dot{H}_{Av} - \dot{H}_{AR} + \dot{H}_{reac} = 0 \quad (V-3)$$

Les flux entrants \dot{H}_{Av} et sortants \dot{H}_{AR} avant et arrière, sont transportés par le fluide.

\dot{H}_{reac} correspond au flux enthalpique des produits de la réaction et qui aboutit dans le canal (cf. Chapitre II.3.5.b).

On distingue le flux provenant de la maille sous le collecteur (indice *col*) et celui provenant de sous le canal (indice *can*), en raison des températures légèrement différentes considérées (voir Figure V-10).

Ce flux enthalpique est plus fort du côté O_2 que du côté H_2 , il s'exprime ainsi sous le collecteur

$$\dot{H}_{reac,O_2,col} = f_{,prod} dh_{O_2}(T) = \frac{j_{col} S_{col}}{4F} (dH_{O_2}(T_{el})_{col}) \quad (V-4)$$

Et du côté H_2 , par exemple sous le canal.

$$\dot{H}_{reac,H_2,can} = \frac{j_{can} S_{can}}{4F} (dH_{H_2,el}(T_{el,can}) - dH_{H_2O,el}(T_{el,can})) \quad (V-5)$$

Les expressions sous le collecteur H_2 et le canal O_2 sont similaires.

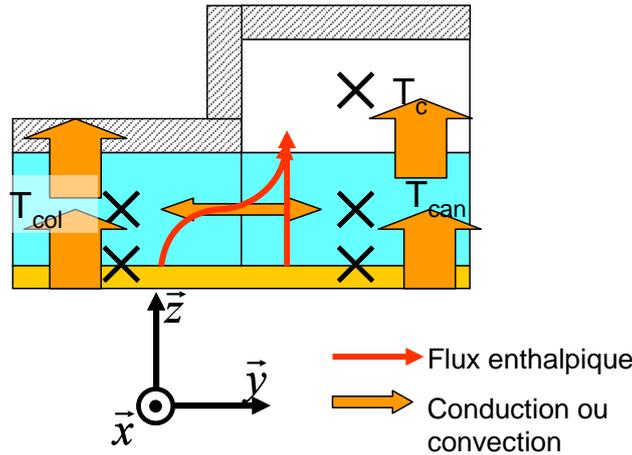


Figure V-10 : Prise en compte du flux enthalpique issu de la réaction dans la maille cathode

Ecriture numérique :

Pour résoudre le problème thermique, on doit le linéariser, afin de pouvoir l'écrire sous forme matricielle.

Le flux enthalpique n'étant une fonction linéaire de la température, on se base sur la température calculée à l'itération précédente (itération $i-1$) pour calculer les enthalpies d'entrée et de sortie :

$$\dot{H}_{Av,i}(T_{ce,i}) = f_{ce} (dh_{Av}(T_{ce,i-1}) + C_{p,ce} (T_{ce,i} - T_{ce,i-1})) \quad (V-6)$$

Avec dh la différence de l'enthalpie avec la température de référence d'une mole du mélange.

$$\dot{H}_{Ar,i} = f_{cs} (dh(t_{cs,i-1}) + C_{p,cs} (T_{cs,i} - T_{cs,i-1}))$$

On note $\dot{H}'_{Ar0,cs} = f_{cs} (dh(t_{cs,i-1}) - C_{p,cs} T_{cs,i-1})$ dépendant de l'itération précédente.

On peut alors écrire le bilan sous une forme linéarisée.

$$\left[\frac{1}{R_{th,N}} T_N + \frac{1}{R_{th,S}} T_S + \frac{1}{R_{th,W}} T_W + \frac{1}{R_{th,E}} T_E + f_{ce} C_{p,ce} T_{ce} - f_{cs} C_{p,cs} T_{cs} + \dot{H}_{reac,H_2} \right. \\ \left. - \left(\frac{1}{R_{th,N}} + \frac{1}{R_{th,S}} + \frac{1}{R_{th,W}} + \frac{1}{R_{th,E}} \right) T_P \right] = -\dot{H}'_{Ar0,ce} + \dot{H}'_{Ar0,cs} \quad (V-7)$$

Les résistances thermiques présentées ici, sont les résistances de conductions dans les phases solides et de convection entre ces mêmes phases solides et l'écoulement gaz. Cette dernière résistance étant calculée au moyen de corrélation portant sur le nombre de Nusselt en écoulement laminaire (Voir Chapitre II).

Cette écriture simple pose un gros problème. En effet après les premiers tests du modèle on constate que les fluides échangent très fortement leur chaleur avec le métal des interconnecteurs et il faut un maillage très fin pour ne pas avoir de problème de surestimation des échanges causant dans le cas d'un maillage grossier un profil en « dent de scie » comme sur la Figure V-11.

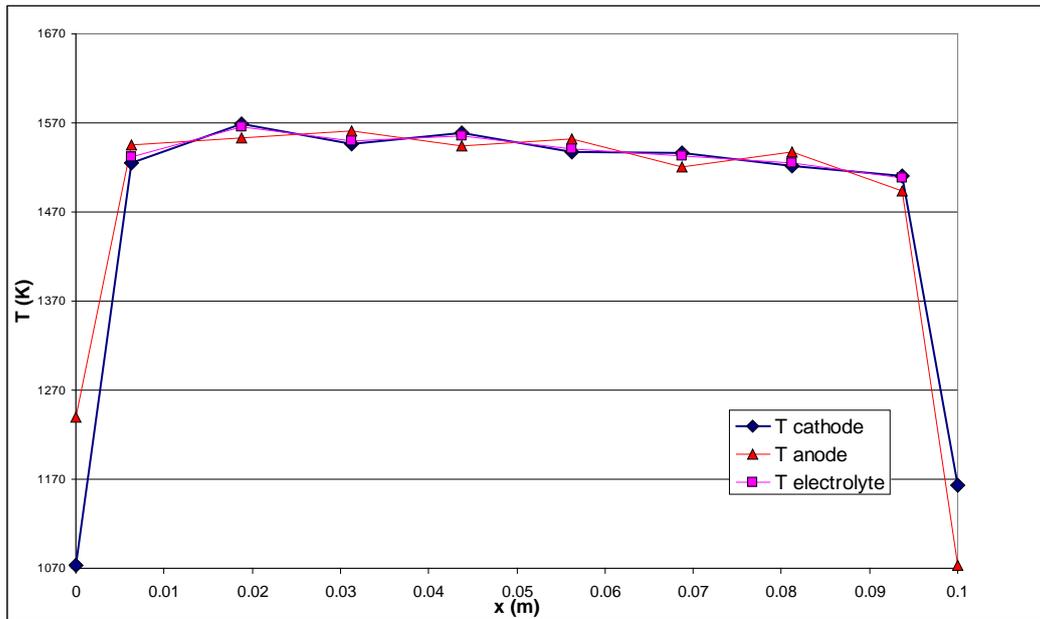


Figure V-11 : Profil calculé avec un maillage trop faible et une méthode classique

Des tests réalisés avec cette écriture et une longueur de l'électrolyseur très petite pour permettre une convergence rapide, montre dans le cas thermoneutre mais avec T_{ce} et T_{ae} différentes que les gaz se mettent rapidement à la température de la structure (Figure V-12). On va donc pouvoir considérer que la température dans les mailles solides comme étant uniforme. Mais on va devoir considérer un profil plus précis pour la température dans les gaz.

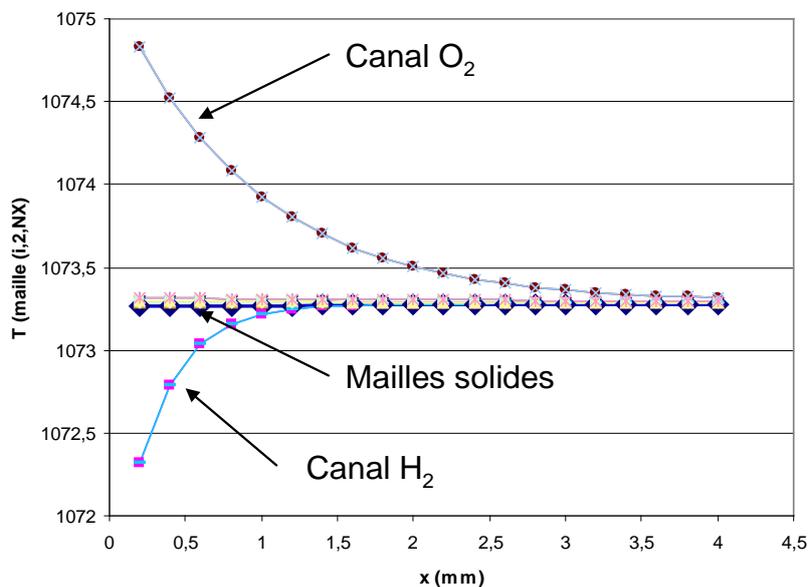


Figure V-12 : Profil thermique des gaz entrant dans l'électrolyseur.

Pour mieux représenter la distribution de la température dans une maille gaz on ne peut pas, en raison des forts gradients de température se baser sur une température moyenne dans la maille, on utilise alors un modèle inspiré de la méthode bien connue pour les échangeurs thermiques : le DTLM. (Différence de température logarithmique moyenne).

4.2.a Modèle thermique DTLM pour les échanges thermiques de la maille canal

L'hypothèse principale ici, est que pour évaluer l'échange thermique entre le canal et les parois solides alentour, on n'évalue pas localement l'impact de la variation du produit fC_p .

Comme pour la technique du DTLM, on réalise des bilans locaux.

La chaleur reçue par le fluide par unité de longueur est :

$$q_c(x) = \frac{dT_c}{dx}(x) C_{p,c} f_c \quad (V-8)$$

Avec C_p la capacité calorifique du fluide et f_c le débit molaire, moyenné sur la maille.

L'échange par unité de longueur de canal avec les mailles adjacentes est :

$$q_c(x) = \sum_i h_i (T_{ext,i}(x) - T_c(x)) = \sum_i \frac{1}{R_{thi,x}} (T_{ext,i}(x) - T_c(x)) \quad (V-9)$$

$R_{thi,x}$ est de la forme $R_{thi,x} = \Delta X \cdot R_{thi}$ la résistance linéique.

$T_{ext,i}(x)$ sont les températures des parois sur les 3 faces d'échange du canal (nord sud et ouest),

On déduit des équations (V-8) et (V-9) que :

$$\frac{dT_c}{dx} = \frac{1}{C_{p,c} f_c} \left(-T_c(x) \sum_i \frac{1}{R_{thi,x}} + \sum_i \frac{1}{R_{thi,x}} (T_{ext,i}(x)) \right) \quad (V-10)$$

On suppose les parois à température constantes le long de la maille, car on a vu que les températures varient beaucoup plus doucement dans le solide que dans le fluide (Figure V-12): $T_{ext,i}(x) = T_{ext,i}$

On introduit la température extérieure équivalente par :

$$\frac{1}{R_{thtot,x}} = \sum_i \frac{1}{R_{thi,x}} \text{ et } T_{ext,eq} \text{ telle que } \frac{1}{R_{thtot,x}} T_{ext,eq} = \sum_i \left(\frac{1}{R_{thi,x}} T_{ext,i} \right) \quad (V-11)$$

(a et b)

Soit

$$T_{ext,eq} = R_{thtot,x} \sum_i \left(\frac{1}{R_{thi,x}} T_{ext,i} \right) \quad (V-12)$$

On obtient l'équation suivante :

$$\frac{dT_c}{dx} = \frac{1}{R_{thtot,x} C_{p,c} f_c} (T_{ext,eq} - T_c(x)) \quad (V-13)$$

qui a comme solution :

$$T_c(x) = A \exp\left(-\frac{x}{R_{thtot,x} C_{p,c} f_c}\right) + T_{ext,eq} \quad (V-14)$$

Or on a en $x=0$ $T_c(x) = T_e$

$$T_c(x) = (T_e - T_{ext,eq}) \exp\left(-\frac{x}{R_{thtot,x} C_{p,c} f_c}\right) + T_{ext,eq} \quad (V-15)$$

Et en $x = \Delta X$ on a $T_c(\Delta X) = T_s$

$$T_{ext,eq} = \frac{T_{cs} - T_{ce} \exp\left(-\frac{\Delta X}{R_{thtot,x} C_{p,c} f_c}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta X}{R_{thtot,x} C_{p,c} f_c}\right)} \quad (V-16)$$

La moyenne de la température sur la maille est alors facile à calculer :

$$\langle T_c \rangle = (T_{ce} - T_{ext,eq}) \frac{R_{thtot,x} C_{p,c} f_c}{\Delta X} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta X}{R_{thtot,x} C_{p,c} f_c}\right)\right) + T_{ext,eq} \quad (V-17)$$

On peut écrire également : $\langle T_c \rangle = \frac{R_{thtot,x} C_{p,c} f_c}{\Delta X} (T_{ce} - T_{cs}) + T_{ext,eq}$

En notant les résistances $R_{thi} = \frac{R_{thi,x}}{\Delta X}$ on aboutit à

$$\langle T_c \rangle = R_{thtot} C_{p,c} f (T_{ce} - T_{cs}) + \frac{T_{cs} - T_{ce} \exp\left(-\frac{1}{R_{thtot,x} C_{p,c} f_c}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{1}{R_{thtot,x} C_{p,c} f_c}\right)} \quad (V-18)$$

On note :

$$dR_{ce} = R_{thtot} C_{p,c} f + \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{1}{R_{thtot,x} C_{p,c} f_c}\right)} \text{ et } dR_{cs} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{1}{R_{thtot,x} C_{p,c} f_c}\right)} - R_{thtot} C_{p,c} f \quad (V-19)$$

(a et b)

$$\langle T_c \rangle = dR_{ce} T_{ce} + dR_{cs} T_{cs} \quad (V-20)$$

Remarque on a $dR_{ce} + dR_{cs} = 1$.

On peut exprimer les différents flux en fonction de la température moyenne

$$q_i(x) = \frac{1}{R_{thi,x}} (T_{ext,i} - T_c(x)) \text{ soit en intégrant}$$

$$Q_i = \frac{1}{R_{thi}} (T_{ext,i} - \langle T_c \rangle) = \frac{1}{R_{thi}} (T_{ext,i} - dR_{ce} T_{ce} + dR_{cs} T_{cs}) \quad (V-21)$$

On utilisant l'expression (V-21) pour les flux échangés dans la maille canal, l'équation (V-7) devient :

$$\boxed{\frac{T_N}{R_N} + \frac{T_S}{R_S} + \frac{T_W}{R_W} + T_{ce} \left(f_{ce} C_{pe} - \frac{dR_{ce}}{R_{thtot}} \right) + T_{cs} \left(-f_{cs} C_{ps} - \frac{dR_{cs}}{R_{thtot}} \right) = -\dot{H}'_{Ar0,ce} + \dot{H}'_{Ar0,cs} - \dot{H}'_{reac,f}} \quad (V-22)$$

Cette expression permet une bonne approche du profil de température ceci pour un niveau de discrétisation beaucoup plus faible. C'est donc ce modèle qui est mis en œuvre dans le modèle de stack.

4.3 Différentes conditions limites du stack.

4.3.a Présentation des conditions d'utilisation du stack

Les différents cas que l'on souhaite modéliser avec notre outil sont :

- un stack sur un banc d'essai,
- un stack dans un bloc électrolyseur industriel,
- un stack posé sur une plaque chaude.

Dans tous les cas on peut représenter schématiquement le stack comme une source de chaleur échangeant avec l'enceinte ou four le contenant à une température imposée (Figure V-13).

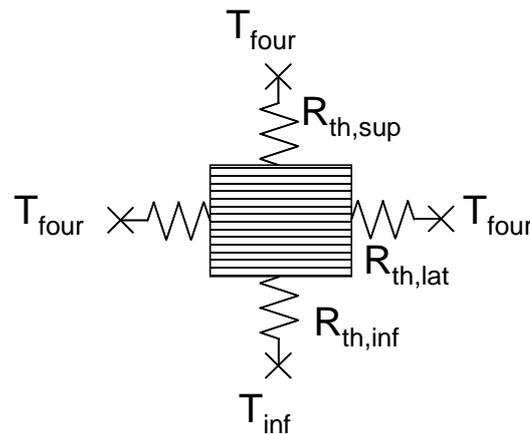


Figure V-13 : Représentation thermique d'un stack dans une enceinte à température imposée.

Les différentes conditions limites utilisables dans ce modèle et leurs modélisations sont :

- La condition adiabatique, correspondant à une isolation parfaite de la surface considérée (haut, bas, côtés), aucun flux de chaleur n'est échangé avec l'extérieur.
- La température imposée, On considère alors une épaisseur solide supplémentaire (qui peut être nulle) à la surface considérée, ainsi qu'une conductivité associée. Cela permet de mesurer l'effet de l'épaisseur de la structure ajoutée au stack, et surtout d'une isolation éventuelle ajoutée au stack.
- Le rayonnement dans une enceinte à température connue. Comme pour la température imposée on considère une épaisseur solide supplémentaire, puis un flux rayonné.

Dans notre modèle, on ne peut considérer que des conditions latérales adiabatiques, la justification de cette limite ainsi que sa justification est développée en annexe (B.1). La manière dont est réalisée la modélisation de différentes conditions limites est détaillée en annexe (B.2).

4.3.b Cas du stack dans un banc d'essai.

Sur les bancs d'essai, il n'y a en général qu'un stack et il est directement placé dans un four, sans ajout d'une isolation quelconque, comme représenté sur la Figure V-14.

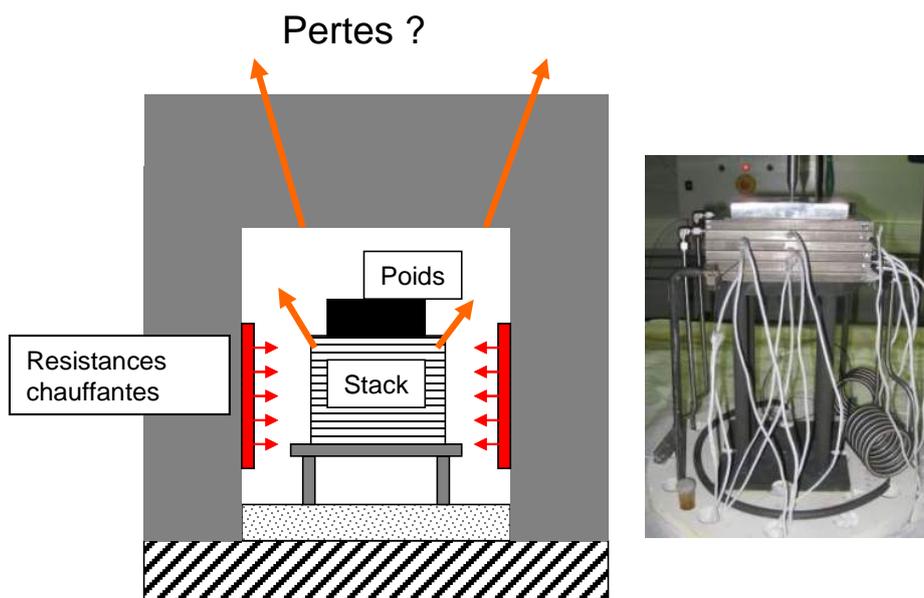


Figure V-14 : représentation d'un stack dans un environnement de type banc d'essai

Les stacks qui ne sont pas isolés du four échangent donc avec celui-ci. En général la température du four est régulée afin d'obtenir une température du stack désirée. Dans ce cas, on peut considérer que la température est imposée sur le stack.

Par ailleurs, les stacks testés actuellement ne disposent que d'un petit nombre de SRU (3-5 SRU). De plus, exceptés les premiers stacks testés qui avaient des interconnecteurs très épais, la tendance est aux stacks minces ($<0,5\text{mm}$ pour des simples raisons de coût matière), la surface d'échange supérieure et inférieure est donc nettement plus importante que les surfaces latérales), les pertes latérales sont donc très faibles devant les pertes par le haut et le bas. La condition de flux nul sur les surfaces latérales du stack est donc retenue.

4.3.c Cas du bloc d'électrolyse industriel.

Le bloc d'électrolyse est alors contenu dans un autoclave. Comme dans le cas précédent, l'autoclave quel qu'il soit subit des pertes de chaleur vers l'extérieur (Figure V-15). Néanmoins, comme un grand nombre de stacks sont accumulés dans l'autoclave et que l'autoclave est isolé au mieux, la perte thermique rapporté à chaque stack peut et doit être minime.

Afin d'optimiser le fonctionnement on cherchera évidemment à réduire au maximum les pertes de l'autoclave, et donc des stacks. De plus on cherchera à minimiser les écarts de fonctionnement entre les différents stacks. En effet, une variation des conditions de fonctionnement des différents stacks entraînerait des fonctionnements hors du cas nominal espéré et donc les performances seraient moins bonnes. Ainsi, on a tout intérêt à isoler les stacks les uns des autres, pour cela on utilisera donc une isolation autour du stack pour empêcher la convection, le rayonnement et diminuer la conduction.

Dans le cas classique, l'isolant inférieur assure aussi la fonction de support mécanique du stack, il doit donc être dense et donc plus conducteur de la chaleur que les isolants latéraux ou du haut.

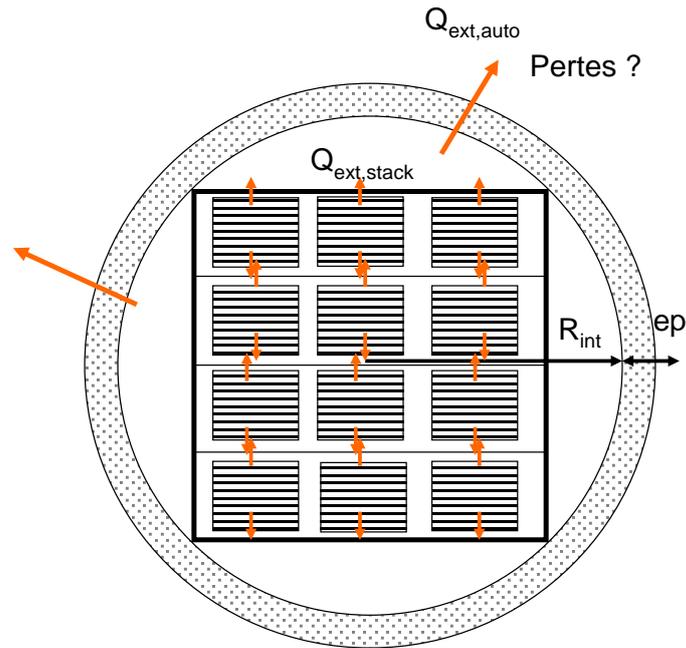


Figure V-15 : représentation de stack dans un autoclave

Dans un bloc d'électrolyse industriel, les conditions thermiques aux limites du stack sont :

- adiabatique sur les côtés et le dessus,
- à condition température imposée en bas, cette température étant celle du four.

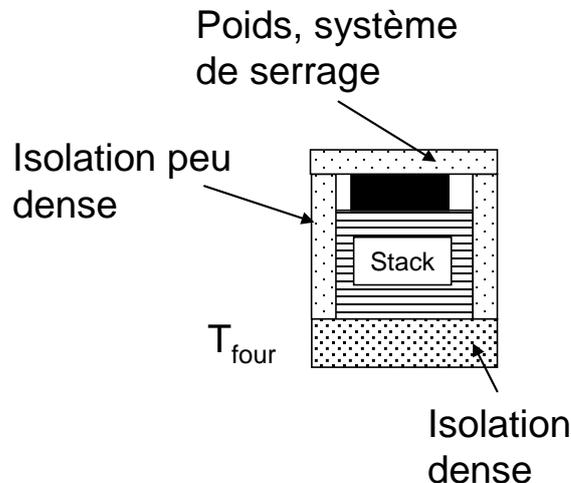


Figure V-16: Représentation des conditions aux limites d'un stack dans un bloc d'électrolyse industriel.

Dans le cas d'un autoclave et de stacks bien isolés on pourra alors assimiler les conditions aux parois du stack à des conditions adiabatiques ($R_{th,lat} \rightarrow \infty$). Dans le cas où l'isolation serait insuffisante, comme pour l'isolation devant supporter le poids du stack, on pourra fixer une température imposée dans l'autoclave et estimer les pertes au travers de l'isolation soit en considérant une température imposée au contact de l'isolation, soit en considérant un rayonnement vers l'enceinte de l'autoclave.

4.3.d Cas du stack dans un autoclave industriel au contact d'une plaque chaude.

Dans le cas d'un fonctionnement allotherme, on pourra chercher à apporter de la chaleur directement dans le stack. Pour cela le meilleur moyen est de poser le stack sur une plaque chauffée, que ce soit par un fluide caloporteur ou toute autre source de chaleur. La possibilité de chauffer l'enceinte du four pour chauffer le stack par toutes ses parois causerait obligatoirement des pertes de chaleur supplémentaires, la température dans l'enceinte étant alors nécessairement supérieure à celle du stack (Figure V-17 cas b).

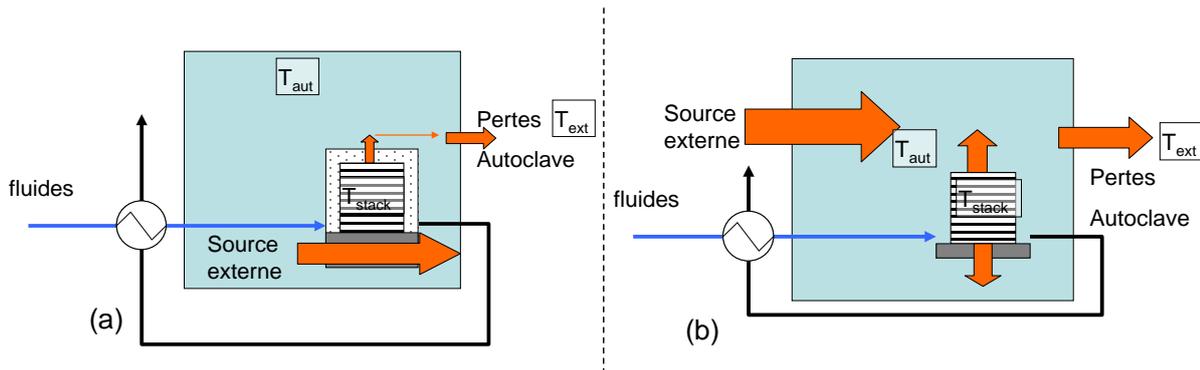


Figure V-17 : Différents modes d'apport de chaleur à un stack altherme, soit directement au moyen d'une plaque chaude (a) soit en chauffant l'autoclave (b)

Donc, on aura un stack isolé sur le côté et le dessus, et une condition de température imposée sur la paroi inférieure. Une autre géométrie envisageable est un stack entrecoupé d'échangeurs de chaleur.

5 Calage des paramètres du modèle

Pour caractériser la cellule utilisée, on a besoin de la connaissance de certains paramètres caractéristiques de la cellule. La plupart sont directement mesurables ou fournies par le constructeur : épaisseur des différentes couches, porosité... D'autres ne sont pas directement mesurables et nécessitent d'être callés expérimentalement :

- La tortuosité τ .
- Les résistances de contacts R_c

Dans la suite, la plupart des données de référence ont été obtenues au CEA. Celles manquantes ont été obtenues grâce aux courbes de polarisations faites au CEA. En ce qui concerne les densités de courant à l'équilibre, on a choisi de conserver les valeurs fournies dans le modèle de Zhu car établies avec des matériaux identiques.

Pour caler les paramètres "électrochimiques" du modèle, on utilise les essais réalisés sur une ASC commerciale : la cellule ASC 4 STARCK (qui a été utilisée dans de nombreux essais au CEA), cette cellule restera dans le reste de l'étude la cellule ASC de référence. L'épaisseur des différentes couches est issue de mesures réalisées au CEA par MEB sur plusieurs cellules de ce type [V-2] les valeurs sont présentées sur la Figure V-18.

On a choisi les essais réalisés le 17 mai 2011, pour lesquels ont été tracées les courbes de polarisation, pour deux débits d'entrée différents, et deux températures très légèrement différentes (Tableau V-1)

BILAN	Entrée H2 (mol/s)	Entrée H2O (mol/s)	Entrée Air (mol/s)	yH2Oe	Température empilement (°C)	Température four (°C)
Pol 1	8,79E-05	8,06E-04	8,86E-04	0,90	810	800
Pol 2	8,79E-05	8,06E-04	8,89E-04	0,90	800	792
Pol 3	1,16E-04	1,05E-03	1,158E-03	0,90	803	792

Tableau V-1 : conditions opératoires des 3 courbes de polarisation.

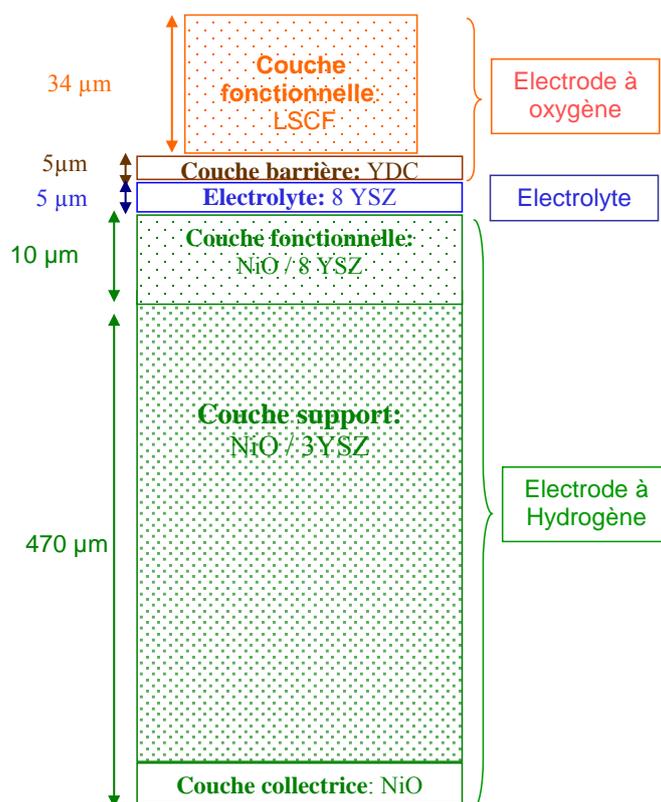


Figure V-18 : Représentation et dimensions d'une cellule ASC Starck.

On peut faire les constats suivants :

- Les courbes de polarisation ont été réalisées rapidement (montée et descente en intensité en 20 minutes). Le régime thermique n'est donc jamais stabilisé.
- Le SRU n'est pas isolé du four et échange donc très fortement avec celui-ci. De plus comme décrit dans le protocole expérimental, la température du four est régulée en fonction de la mesure des thermocouples situés sur les interconnecteurs.

Ces observations laissent à supposer une très faible variation de la température dans les interconnecteurs. Cela est d'ailleurs confirmé par les mesures présentées sur la Figure V-19 où l'on voit que les températures ne varient au maximum que de 1,5 K. On considérera donc que ces essais ont été faits dans des conditions de température imposée, à 800°C pour la courbe pour pol2 et 803°C pour la courbe "pol 3" (Tableau V-1) et à 810 °C pour la courbe "pol 1".

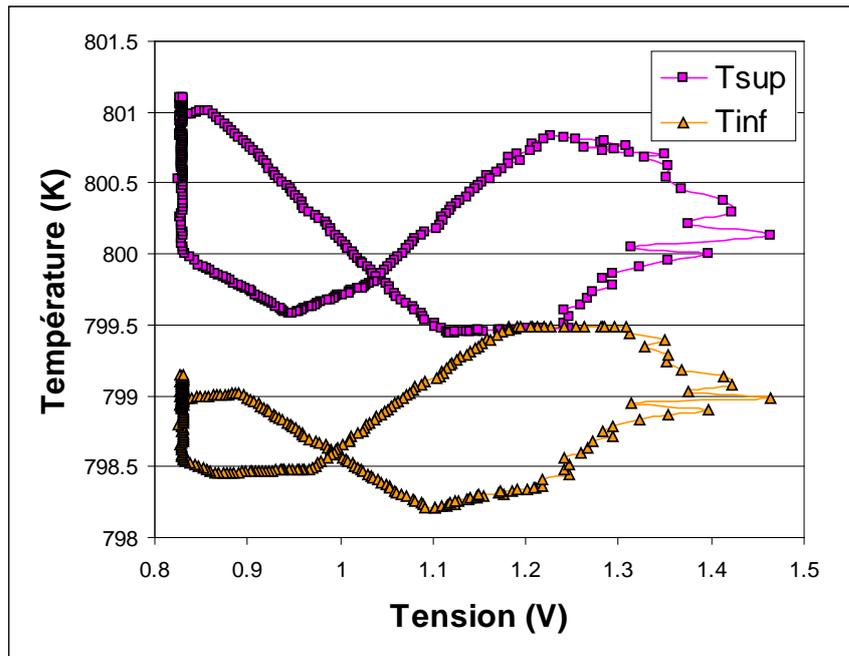


Figure V-19 : Evolution des températures supérieures et inférieures lors du tracé de la courbe de polarisation que l'on nommera pol2.

Simulation des essais avec le modèle.

On utilise, alors les mêmes conditions d'entrée, le débit étant divisé par le nombre de canaux et par 2 pour ce rapporter au demi-canal réellement modélisé.

On cale la résistance de contact pour obtenir la pente désirée, puis l'on choisit une tortuosité adaptée afin de retrouver le phénomène d'intensité limite à forte tension.

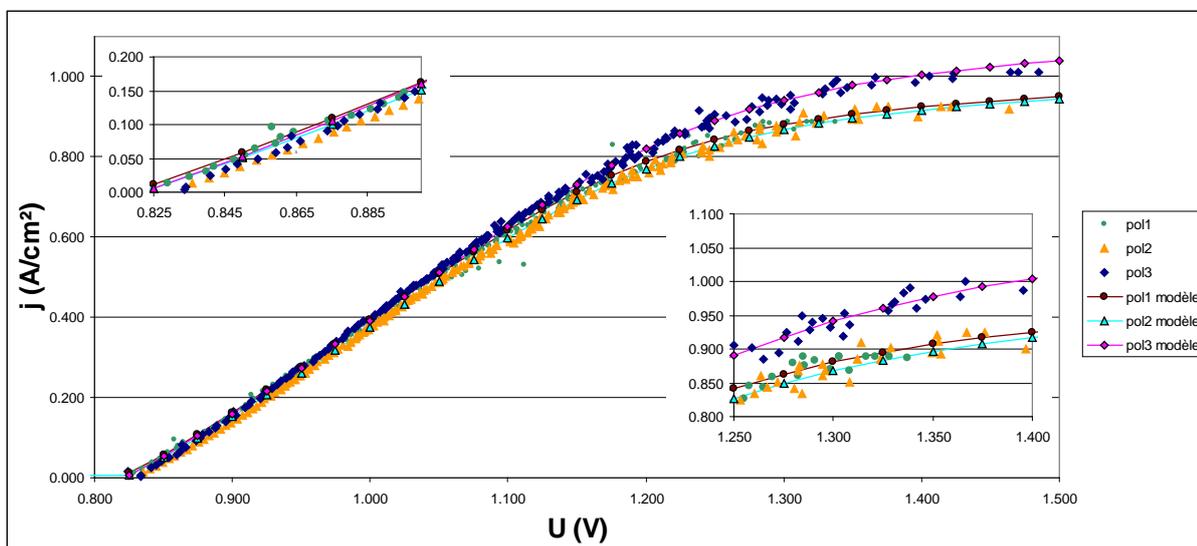


Figure V-20 : Résultats du calage.

Un meilleur calage aurait du être effectué avec un essai SRU ASC4, qui aurait du donner plus de points de calage et ainsi confirmer le calage du modèle. Malheureusement en raison de divers incidents techniques, ces essais n'ont pas pu avoir lieu à ce jour.

On a donc pris comme valeur de tortuosité 2,6, et de résistance de contact $0,07 \Omega/\text{cm}^2$.

Pour la suite de l'étude on considérera également une cellule de référence ESC, et pour permettre une meilleure comparaison entre les deux types de cellule, on considère une cellule réalisée avec les mêmes matériaux, mais avec les dimensions de la cellule nommée "1G ESC".[V-3].

Electrolyte support : 3YSZ	90±10 µm	120x120 mm ²
Electrode H ₂ /H ₂ O : 40GDC(Co)-NiO/GDC-NiO	55±5 µm	100x100 mm ²
Electrode O ₂ : 20YDC-LSCF	40±5 µm	100x100 mm ²

6 Sensibilité du maillage

6.1 Sensibilité du maillage sur les profils de concentration

Lorsque la température est imposée, le profil de température est quasi-constant, et ne pose donc pas de problème de maillage. On va donc vérifier ici quel maillage minimal est nécessaire au rendu de l'information sur les profils de concentration dans la cellule ; c'est-à-dire pour quelle discrétisation minimale (nombre de mailles) selon x les hypothèses explicitées dans la partie 2 sont applicables (densité de courant constante dans une maille...).

Deux cas enveloppes on servit pour cette étude. Le premier correspond à une ASC travaillant à haute température ($T=1200$ K) avec un faible débit ($N=N_{ref}/3$) et donc des changements rapides de composition.

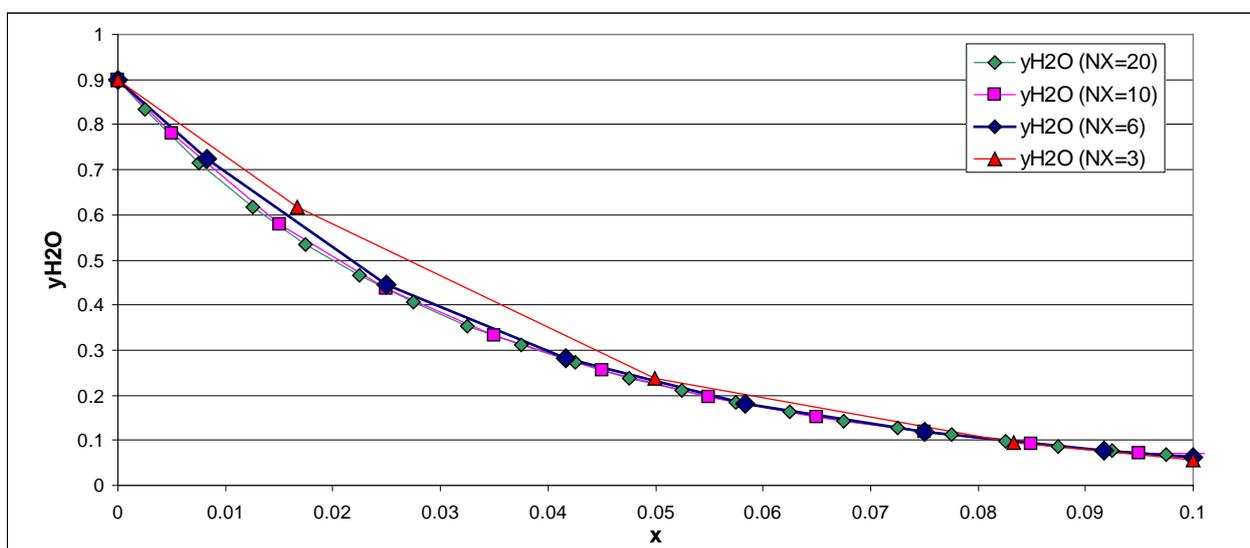


Figure V-21: Profil de composition dans le canal d'une cellule de type ASC selon le maillage utilisé. (NX le nombre de maille dans la direction Ox)

Sur la Figure V-21, on voit que malgré le faible débit la représentation avec trois mailles suivant x reste très correcte.

Le deuxième cas correspond à une ESC alimenté en vapeur d'eau dans les mêmes, dans ce cas le gradient de concentration est encore plus fort.

Sur la Figure V-22, on voit que seule une faible partie de la cellule "travaille", et un maillage de 6 ou 3 mailles n'est pas suffisant pour représenter cette zone travaillant. Le modèle envoie dans ce cas un message d'erreur expliquant que le maillage choisi n'est pas adapté, on trouve en effet dans ce cas des fractions molaires de sortie négatives. Ce type de cas pourra être rencontré lors d'étude de sensibilités dans les chapitres VII et VIII. Il est donc important de vérifier que le modèle renvoi des sorties cohérentes.

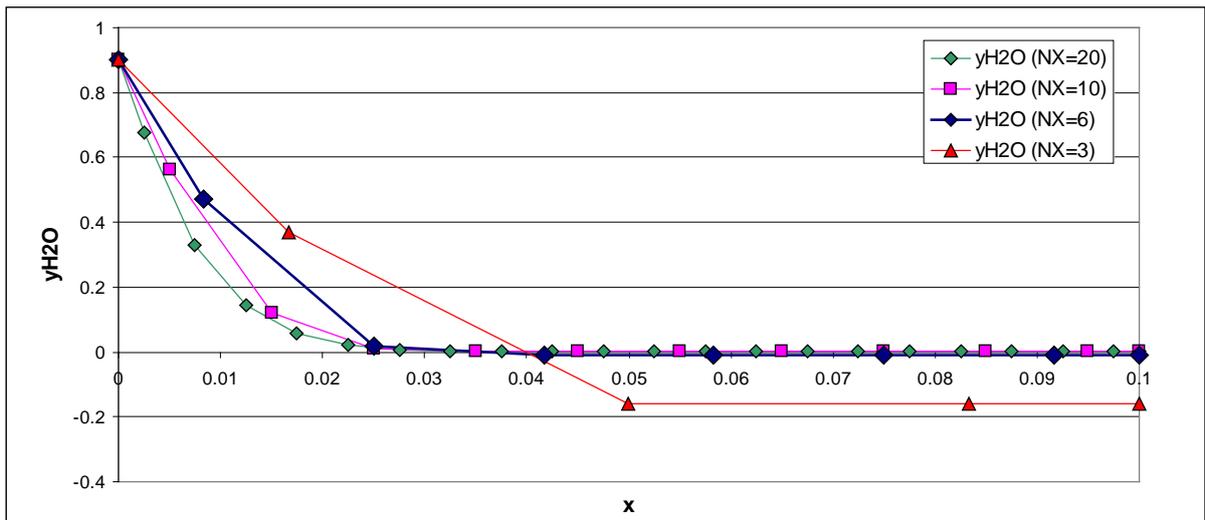


Figure V-22 : Profil de composition dans le canal d'une cellule de type ESC selon le maillage utilisé.

6.2 Impact du maillage sur les profils thermiques

Nous disposons ici d'un modèle du stack, permettant la prise en compte de nombreux phénomènes et caractéristiques des matériaux. Il peut grâce à son maillage « grosses mailles » permettre des calculs de stacks rapides. Le principal défaut est probablement le maillage dans le sens de l'écoulement (x) qui nécessite d'être augmenté lorsque les gradients thermiques sont trop élevés. Néanmoins, même avec un profil thermique inexact, (parfois une différence locale de 10K selon le maillage), la différence au niveau des performances de production (densité de courant) sur l'ensemble du SRU est faible (cf. Figure V-23 et Figure V-24). Le modèle permet donc une modélisation fiable pour ce qui nous intéresse le plus, lorsque par exemple on trace des courbes de polarisation.

Pour illustrer ce problème on présente ici une ESC (forte sensibilité à la température) fonctionnant à une tension de 1,35V (forte exothermicité) adiabatique, alimentée par un débit de vapeur très faible (débit de référence divisé par 3), un interconnecteur mince et une configuration d'alimentations en gaz à contre courant. Il s'agit en effet du cas le plus défavorable à l'uniformité du modèle thermique et à son impact. On obtient dans ce cas le profil thermique suivant :

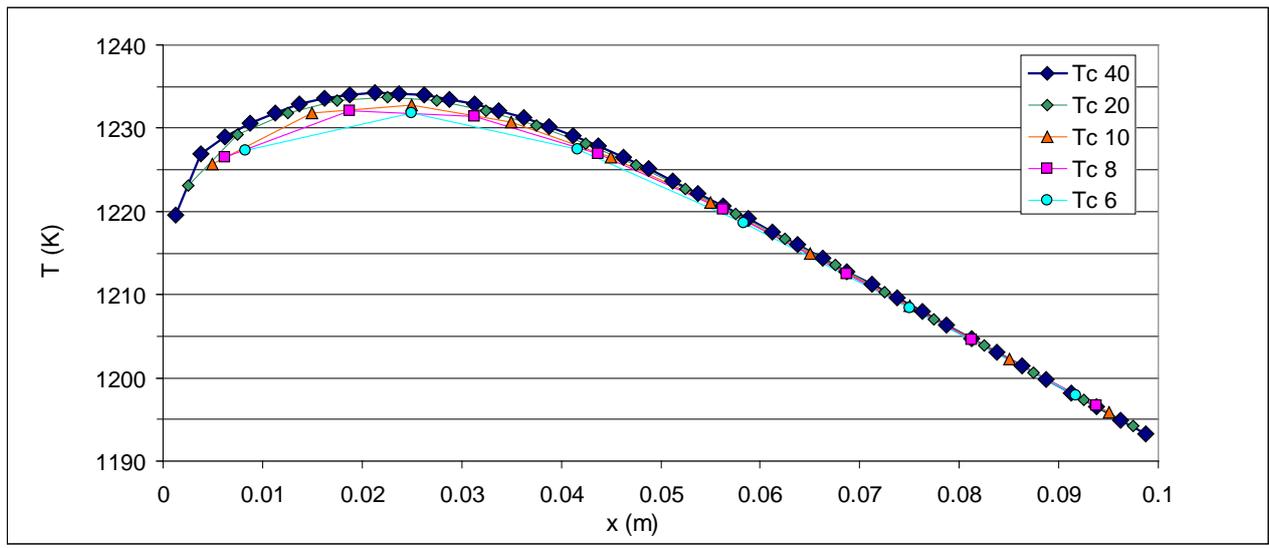


Figure V-23 : Impact du maillage sur le profil thermique pour différentes discrétisation selon x (N_x varie de 6 à 40).

Dans le cas où le gradient thermique devient très fort, comme sur la Figure V-23, on voit qu'un nombre de maille élevé est nécessaire si l'on veut connaître avec précision le profil thermique.

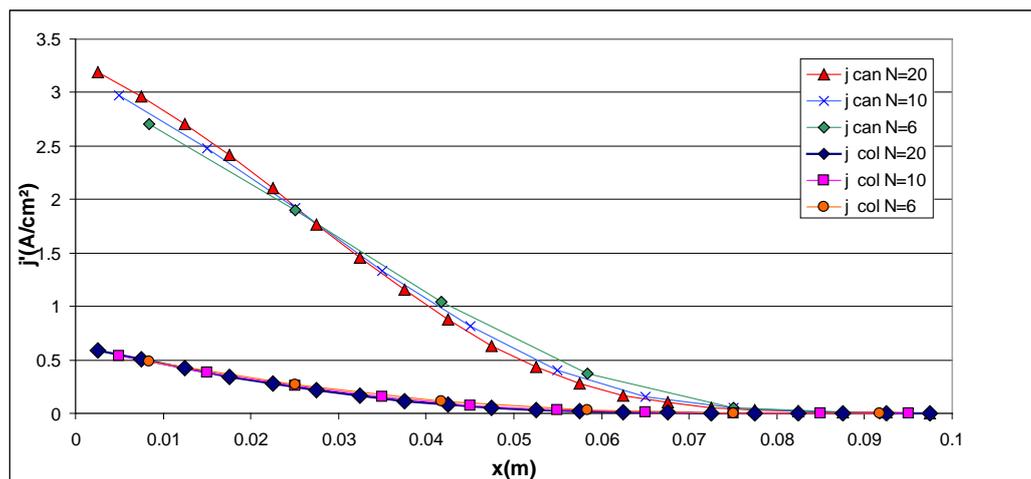


Figure V-24 : Impact du maillage sur les performances pour différentes discrétisations, selon x (N_x varie de 6 à 40).

Au niveau des performances, l'erreur existe localement mais reste dans le domaine de l'acceptable localement (<10% de la valeur). Dans le cas où l'on a de toute façon épuisement de la vapeur, comme dans ce cas, l'impact sur la densité de courant finale est nulle. Un maillage en 10 tronçons paraît donc adapté à l'étude de SRU subissant de fortes contraintes thermiques (on reste à <4% d'erreur de la valeur en tout points).

7 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le modèle stack en détaillant la manière dont il a été réalisé, les cas où il s'applique ainsi que ces limites. Nous allons maintenant utiliser ce modèle pour aider à la conception de stack destinés à être utilisés dans des systèmes industriels

Bibliographie :

[V-1] Crofer ® 22 H Preliminary Material Data Sheet No. 4050 June 2008 Edition

[V-2] Communication personnelle de A Mansuy sur dimensions composants cellules ESC et ASC

[V-3] M Petitjean, A Chatroux et al, Compte rendu d'essai: "Experimental evaluation of electrochemical performances and durability of a 2nd generation SRU with optimized contacts and protective coatings" LTH/DR/2011/Chrono (document interne CEA)

Chapitre VI :
Application du modèle
stack à la définition des
stacks pour un système
industriel

TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE VI

1	INTRODUCTION	135
2	CONSEQUENCES LOCALES DES CHOIX DE CELLULE ET DE COLLECTEUR.....	135
2.1	OBSERVATIONS GENERALES DES REPONSES SELON LE TYPE DE CELLULE (ASC OU ESC)	135
2.2	IMPACT DE LA TEMPERATURE SUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE LOCALE	138
2.3	IMPACT DE LA PRESSION SUR LA PRODUCTION.....	139
2.4	IMPACT DU DESIGN DU COLLECTEUR SUR LA PRODUCTION LOCALE.	141
2.5	CONCLUSION SUR L'ETUDE SUR LES CONSEQUENCES LOCALES DES CHOIX DE DESIGN, DE CELLULE ET DE CONDITIONS OPERATOIRES	143
3	FONCTIONNEMENT D'UN SRU SEUL.....	144
3.1	IMPACT DES CONDITIONS LIMITES	144
3.2	ALIMENTATION ET PROFILS THERMIQUES	148
3.3	IMPACT DE L'EPAISSEUR DE L'INTERCONNECTEUR	152
4	COMPORTEMENT DES EMPILEMENTS	154
4.1	ETUDE DE STACK EN FONCTIONNEMENT NORMAL	154
4.1.a	<i>Etude des stacks isolés.</i>	<i>154</i>
4.1.b	<i>Etude de stacks sur plaque chaude.....</i>	<i>156</i>
4.2	STACK IMPARFAIT	160
4.2.a	<i>Impact des variations des alimentations en gaz.....</i>	<i>160</i>
4.2.b	<i>Cas des stacks à température imposée</i>	<i>160</i>
4.2.c	<i>Cas des stacks adiabatiques.....</i>	<i>162</i>
4.2.d	<i>Impact de la variation des résistances de contacts</i>	<i>164</i>
4.2.e	<i>Conclusion sur les fonctionnements perturbés.....</i>	<i>164</i>
5	MODELE DE STACK EQUIVALENT.....	164
5.1	CAS DU STACK DANS LES CONDITIONS ESSAIS DE LABORATOIRE.....	164
5.2	STACK ISOLE.....	164
5.3	STACK A TEMPERATURE IMPOSEE	166
5.4	STACK FONCTIONNEMENT PERTURBE	169
6	CONCLUSION	170

1 Introduction

La conception d'un stack pour une unité de production EVHT industrielle passe par le choix d'un certain nombre de critères. Selon l'étude, l'unité de production imposera des conditions limites au fonctionnement du stack, comme par exemple :

- la pression et la température d'électrolyse,
- la fraction molaire d'eau en entrée et celle désirée en sortie du stack,
- l'apport ou non de chaleur à haute température pour un fonctionnement allotherme.

En fonction de ces contraintes, on devra choisir de façon pertinente pour le stack:

- le type de cellule : ESC ou ASC,
- le sens des alimentations en gaz co-courant ou contre-courant,
- les dimensions du canal et du collecteur,
- le nombre de SRU empilés dans un stack.

On devra également déterminer le niveau d'imperfections tolérables dans la réalisation des stacks comme :

- le taux maximal de maldistribution des gaz en entrée des SRU.
- La variation maximale sur les résistances de contacts des différents SRU empilés.

Avant de faire ces choix, il est souhaitable d'évaluer leurs conséquences et pourquoi. Pour cela nous allons utiliser le modèle stack développé comme aide à la définition du stack pour l'unité de production EVHT envisagé.

Le modèle va également nous permettre de mettre en avant certains effets inattendus, non détectables si l'ensemble des problèmes électriques, électrochimiques et de transfert de masse ne sont pas considérés.

L'approche choisie pour traiter l'ensemble de ces objectifs, c'est-à-dire à la fois observer les conséquences des choix et en tirer des conclusions pertinentes, est basée sur une approche allant du comportement local vers le comportement global du stack.

Cette approche permet de comprendre quels phénomènes se produisent et à quelles échelles. Ainsi, on observera dans un premier temps le comportement d'un SRU de très petite longueur, ce qui nous permet d'évaluer l'ensemble de phénomènes que l'on appellera locaux ; les conséquences de ces différents phénomènes se retrouvant aux échelles supérieures. Ensuite, on observera les phénomènes apparaissant au niveau du SRU, c'est-à-dire ceux qui ont un impact sur les performances le long de l'écoulement (direction Ox). Enfin on observera ce que l'on appelle les "effets stacks", c'est-à-dire les effets intervenant uniquement dans les empilements. On pourra alors déterminer les contraintes à respecter pour réaliser un empilement ; en particulier déterminer le nombre de SRU que l'on peut empiler.

On pourra alors conclure sur les choix à réaliser selon les contraintes de l'unité de production. On pourra déterminer les conditions locales à éviter ou à favoriser. Par exemple, on cherchera à éviter la création de points froids en mode allothermique, en choisissant une alimentation en gaz adaptée ou en évitant de dépasser un certain nombre de SRU dans l'empilement.

2 Conséquences locales des choix de cellule et de collecteur

2.1 Observations générales des réponses selon le type de cellule (ASC ou ESC)

On utilise le modèle réalisé sur un SRU fictif de longueur extrêmement faible, afin d'observer dans un premier temps, l'impact des conditions opératoires locales : température, pression, composition, tension sur les réponses en fonction du type de cellules.

On prend comme conditions de référence une température de 800°C, une pression de 1,1 bar qui seront dans la suite du texte les valeurs par défauts en l'absence de précisions.

Ainsi, on peut voir le comportement local d'une cellule ASC (Cathode support en électrolyse) ou d'une cellule ESC (électrolyte support), selon la tension et la composition d'entrée du gaz dans les conditions de référence.

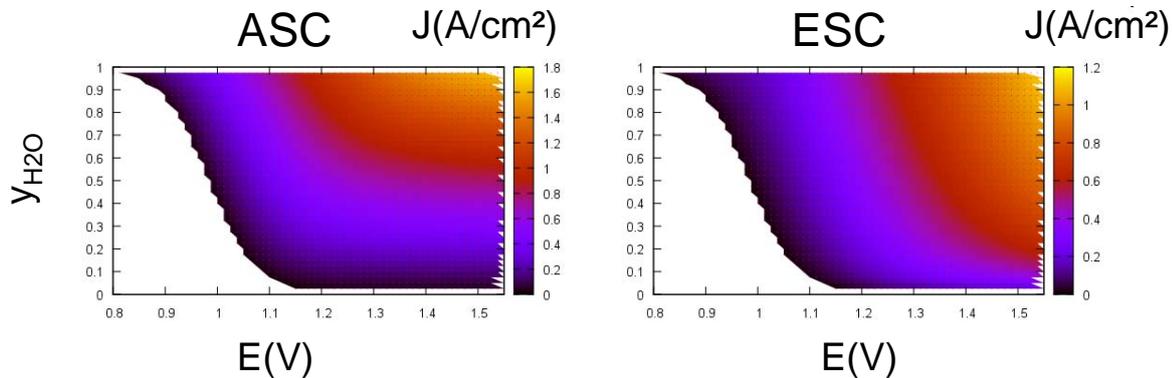


Figure VI-1 : Performances de production locale d'une ASC et d'une ESC à 800°C en fonction de la tension et de la fraction de vapeur locales.

La Figure VI-1, montre qu'une cellule ASC, fonctionnant à 800°C, a une meilleure production d'hydrogène (représentée par la densité de courant consommée) sur la majorité du domaine, les pertes par effet joule dans l'électrolyte de l'ESC étant importantes à cette température ; ceci excepté pour les faibles compositions où le courant limite devient trop important (Figure VI-2). La comparaison quantitative est plus aisée sur la Figure VI-2.

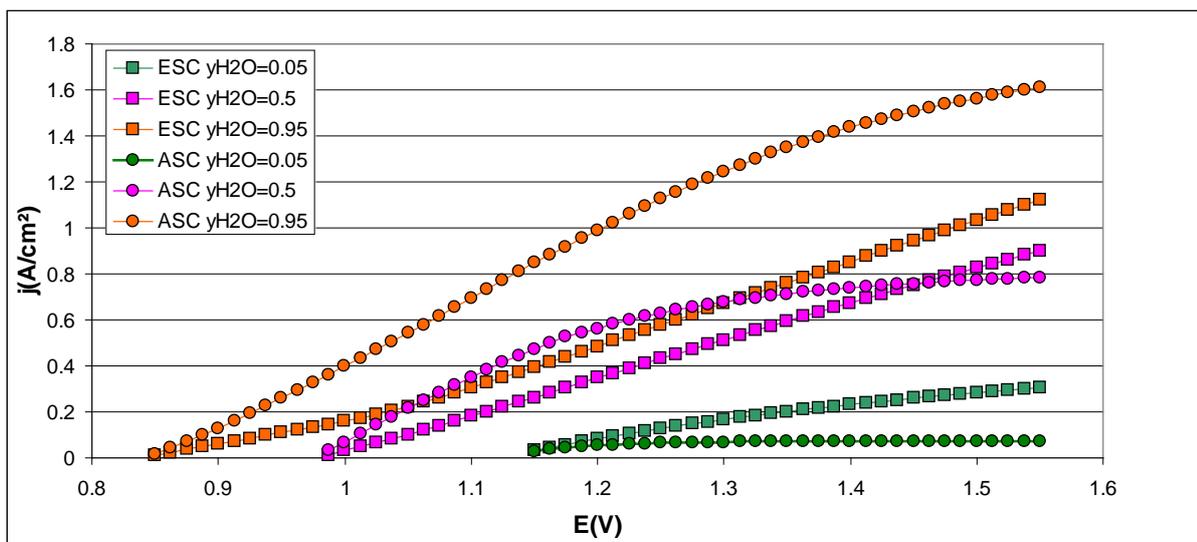


Figure VI-2 : Comparaison de la production d'hydrogène ESC et ASC à 800°C pour les fractions molaires en vapeur d'eau de 0,05, 0,5 et 0,95 en vapeur d'eau.

A une température plus élevée (1000°C), on constate que les performances de production de cette cellule ESC sont du même ordre, puis meilleures que celle de cette cellule ASC. Ceci est dû à la baisse significative de la résistance électrique de l'électrolyte. Ainsi, les performances des cellules ESC sont intéressantes aux faibles teneurs en eau ($y_{H_2O} < 0,5$) et fortes tensions ($E > 1,3$) (Figure VI-3 et Figure VI-4).

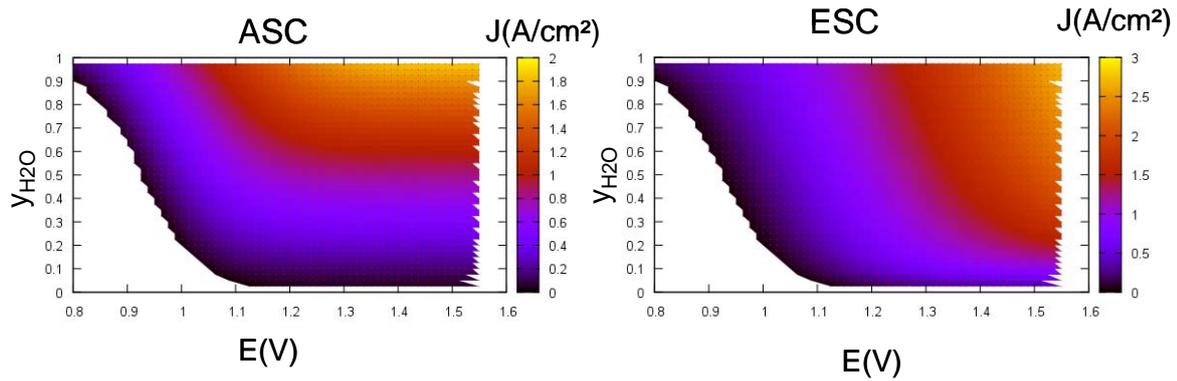


Figure VI-3 : Comportement à haute température d'une ASC et d'une ESC à 1000°C.

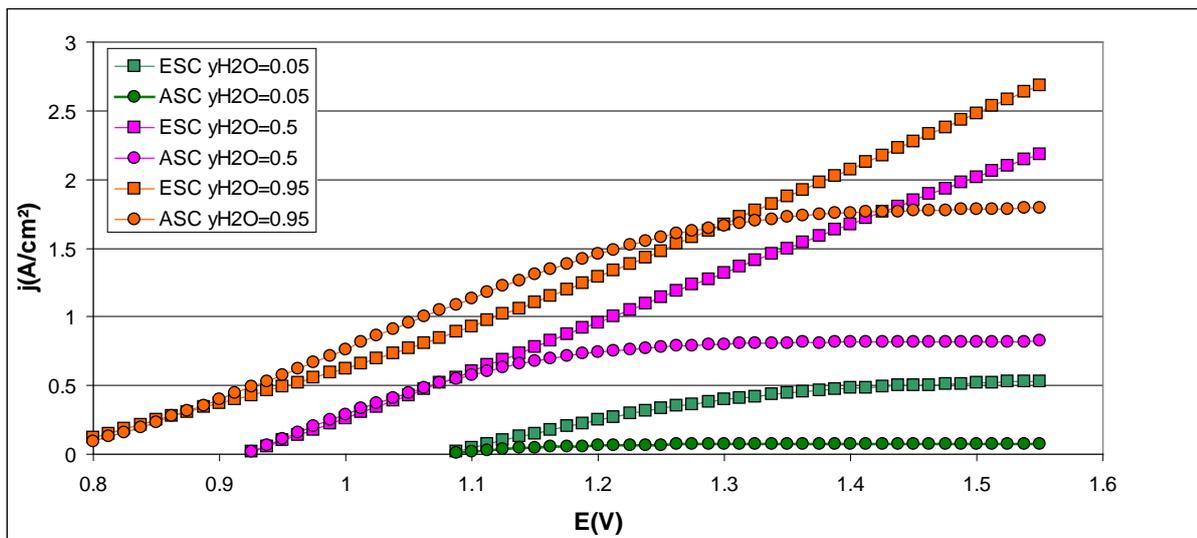


Figure VI-4 : Comparaison locale des comportements ESC et ASC à 1000°C

Lorsque l'on souhaite réaliser une forte conversion de la vapeur d'eau en hydrogène, le choix d'une cellule pertinente dans les conditions d'entrée ne le sera donc pas forcément dans les conditions de sortie.

La Figure VI-5 montre les fractions molaires atteintes en sortie avec deux SRU ESC et ASC selon la tension appliquée et une fraction molaire en entrée de vingt pour cent.

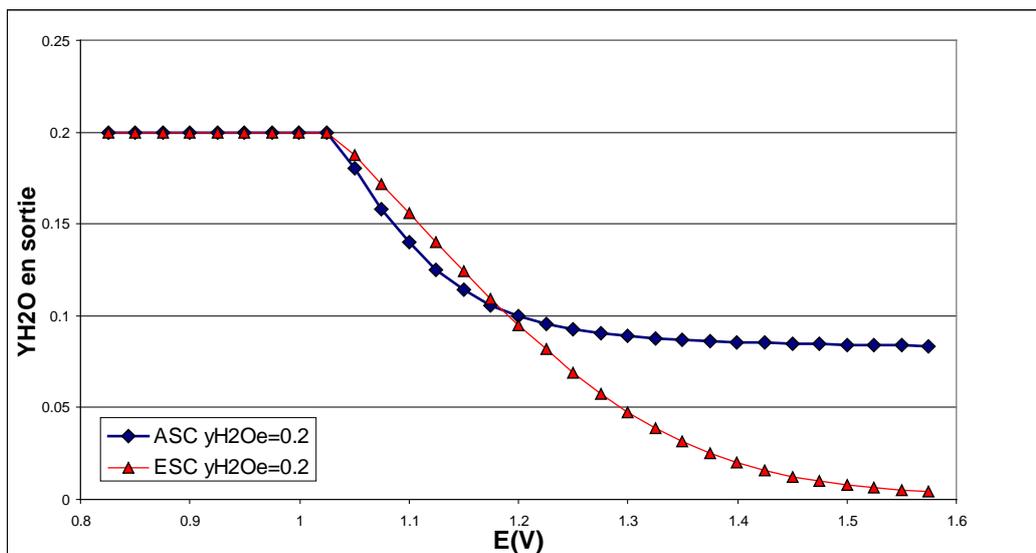


Figure VI-5 : Composition de sortie selon le type de cellule et la tension appliquée.

La Figure VI-5 montre qu'il est très difficile d'atteindre de très faible fraction molaire en sortie avec une ASC. Ces propriétés seront utilisées dans la partie portant sur l'agencement de stacks dans un bloc d'électrolyse. Mais l'on peut déjà estimer que dans le cas où l'on doit réaliser un taux d'utilisation élevé (>à 90%), il peut être très intéressant d'associer en série des stacks ASC et ESC, afin de profiter de leurs points forts respectifs, et d'avoir toujours localement la meilleure cellule pour les conditions locales.

2.2 Impact de la température sur la production d'hydrogène locale

De manière générale, on peut comparer l'impact de la température pour ces deux types de cellules.

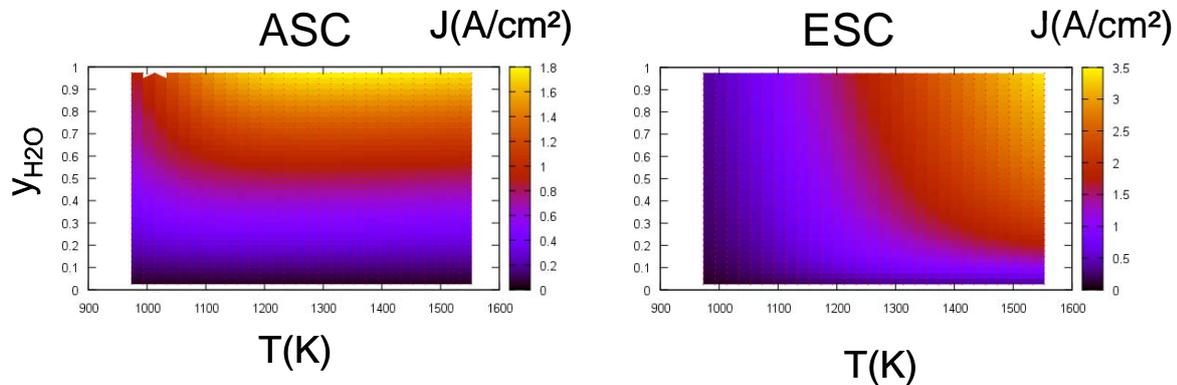


Figure VI-6 : Impact sur la production de la composition et de la température à 1,35V selon le type de cellule.

Lorsque la température augmente, les performances de production (densité de courant j) des cellules ESC deviennent nettement meilleures (Figure VI-6 et Figure VI-7) et ceci sur tout la plage de fraction molaire de vapeur. La densité de courant dans la cellule ASC ne s'améliore que du fait de la limitation due au transport qui est très peu impacté par les variations de température. On voit donc qu'à une température de 1000°C la cellule ESC est meilleure en tout point de fonctionnement que la cellule ASC.

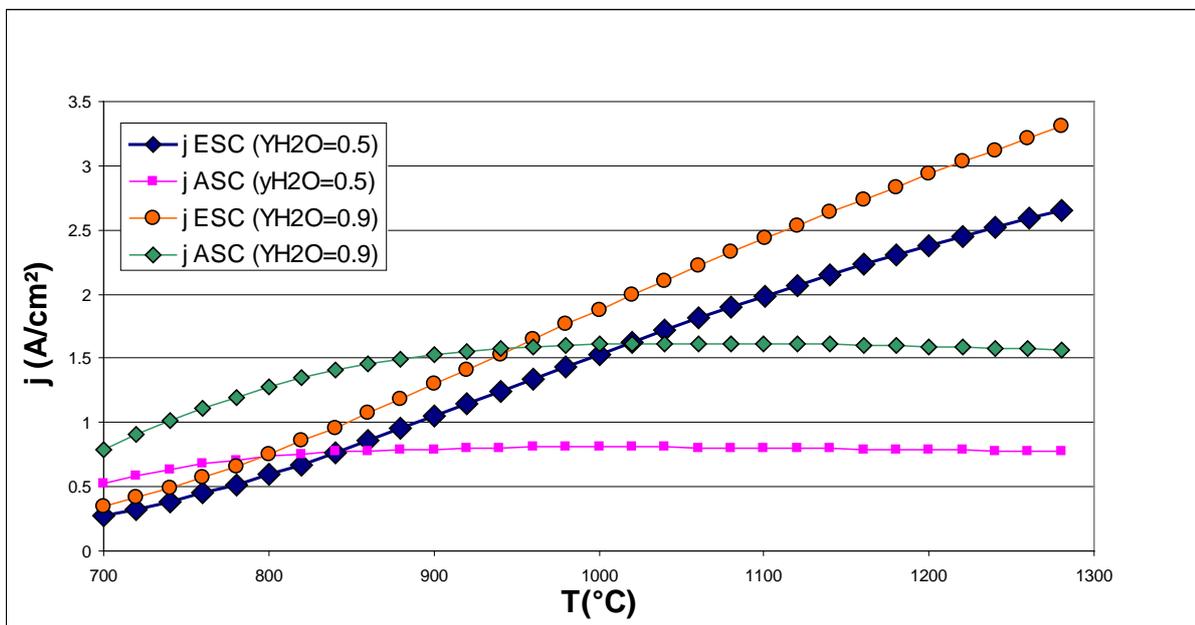


Figure VI-7 : Impact de la température sur la densité de courant selon le type de cellule.

Remarque : on constate sur la Figure VI-7, que la densité de courant ASC finit par diminuer au delà d'une certaine température, ce qui peut paraître surprenant. La limitation de courant est le fait d'une limitation du transport de la vapeur à la zone fonctionnelle de l'électrode, or on a vu dans le chapitre IV.4.2 (modèle SRU) que l'on pouvait exprimer le gradient de fraction molaire de la sorte :

$$\langle p' \rangle \frac{\partial y_{H_2O}}{\partial z'} = -\frac{1}{D'} N'_z$$

$$\text{Avec } \frac{1}{D'} = \frac{RT\delta_c}{P_c D_{K,H_2}^e} \frac{i_m}{2F} \left(\frac{D_{K,H_2}^e}{D_c^e} + y_{H_2O} \left(1 - \frac{D_{K,H_2}^e}{D_{K,H_2O}^e} \right) + \frac{D_{K,H_2}^e}{D_{K,H_2O}^e} \right)$$

Le courant limite adimensionné est donné par $j'_{lim} = D' \langle p' \rangle y_{H_2O,c}$.

Selon la fraction molaire, le comportement de ce coefficient de diffusion équivalent adimensionné ne varie pas de façon uniforme (Figure VI-8). En particulier pour les très basses fractions molaires en eau, ce coefficient a tendance à légèrement baisser. Par conséquent on a une baisse du courant limite et donc une baisse de la densité de courant des ASC.

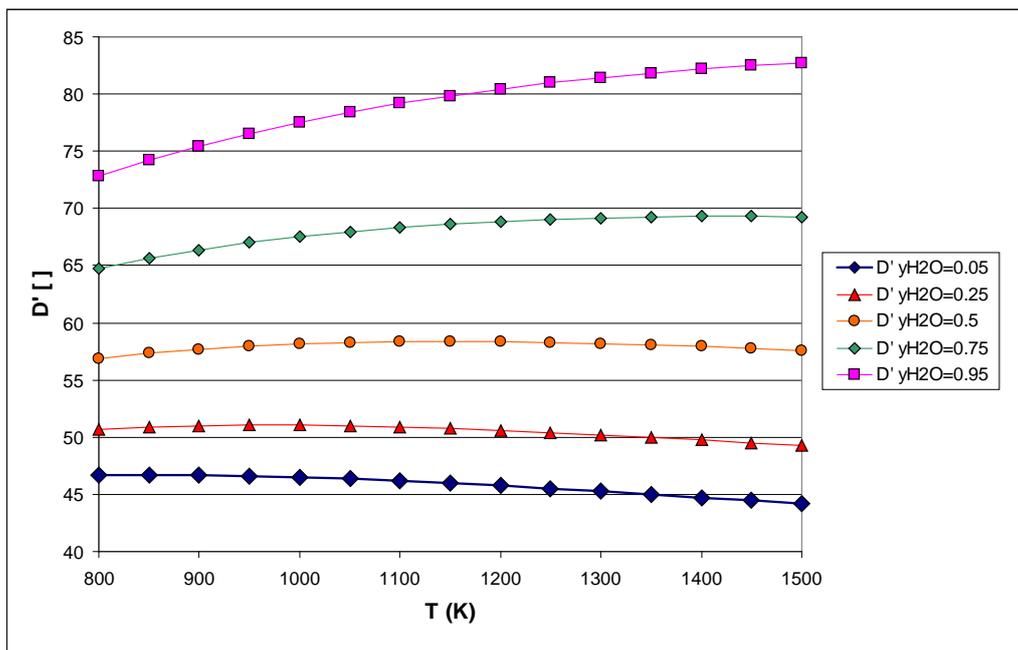


Figure VI-8 : Impact de la température et de la fraction molaire en eau sur le coefficient de diffusion équivalent adimensionnel.

2.3 Impact de la pression sur la production

La pression a des effets contradictoires sur la performance de production :

- elle augmente la tension à l'équilibre thermodynamique, dite tension de Nernst,

$$E_0 = E_{0ref} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{y_{H_2O} P_{atm}^{1/2}}{y_{H_2} \cdot y_{O_2}^{1/2} \cdot P_a^{1/2}} \right)$$

- selon le modèle de Zhu, elle améliore la densité de courant d'échange coté cathode et coté anode :

$$i_{c0} = i_{H_2}^* \frac{\left(\frac{P_{H_2m}}{P_{H_2}^*} \right)^{1/4} (P_{H_2Om})^{3/4}}{1 + \left(\frac{P_{H_2m}}{P_{H_2}^*} \right)^{1/2}} \quad (\text{Voir Chapitre II.3.6.g})$$

- elle facilite le transport des espèces à travers l'électrode. En effet on rappelle l'équation adimensionnelle régissant le transport dans l'électrode :

$$p' \frac{\partial y_{H_2O}}{\partial z'} = \frac{RT\delta_c}{P_c} \frac{i_m}{2F} N_z' \left(-\frac{1}{D_c^e} - \frac{y_{H_2O}}{D_{K,H_2}^e} - \frac{1-y_{H_2O}}{D_{K,H_2O}^e} \right)$$

Plus la pression P_c est importante, moins le gradient en fraction molaire le sera.

$$\text{De la même façon : } \frac{\partial p'}{\partial z'} = -\frac{\delta_c}{P_c} \frac{\tau^2}{\varepsilon} A_A \frac{i_m}{2F} N_z (M_{H_2O}^{1/2} - M_{H_2}^{1/2})$$

Le gradient de pression deviendra également faible.

Conséquences de l'augmentation de la pression opératoire avec **des cellules ESC**

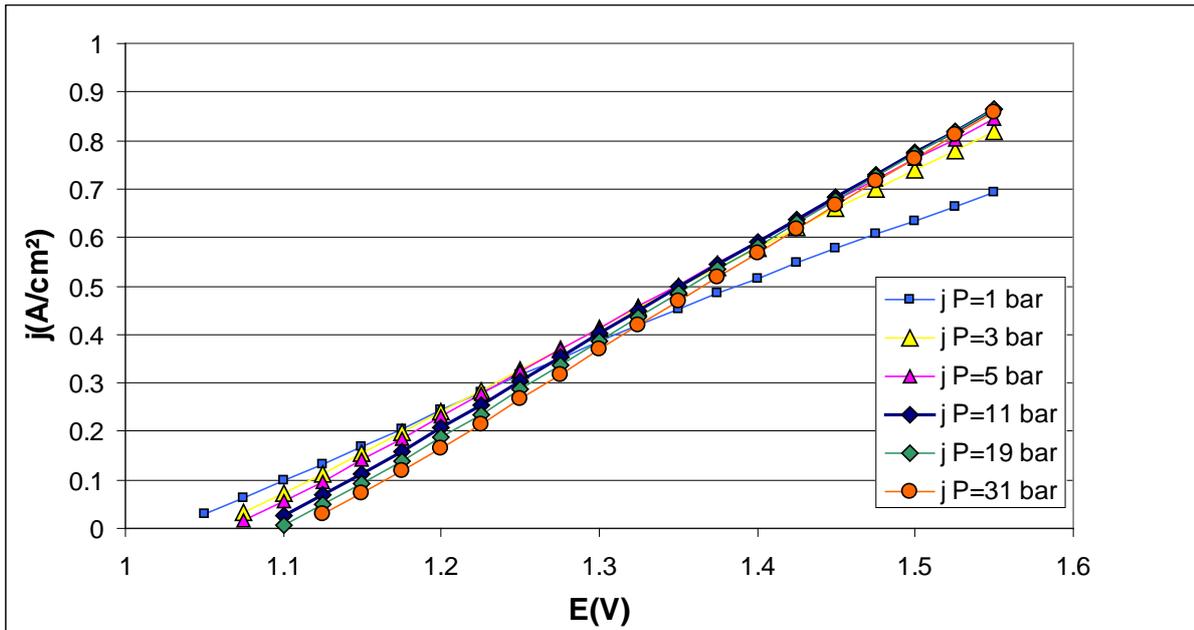


Figure VI-9 : Impact de la pression sur la courbe de polarisation, pour une cellule ESC à 800°C et une composition de 0,25 en eau

L'augmentation de la pression diminue les performances à basse tension (Figure VI-9), en raison de l'augmentation de la tension de Nernst la limitation "électrique" déjà prépondérante est en effet encore plus forte. Au contraire, à haute tension les performances deviennent meilleures en raison de la part croissante de la limitation due au transport d'espèces en raison des forts courants.

A 800°C, on constate que l'augmentation de la pression a plutôt un impact légèrement négatif sur la densité de courant, car il est peu probable de chercher à dépasser les 1,35 V (Figure VI-9).

Cas des cellules ASC

Dans le cas des cellules ASC, on a vu que le transport d'espèces était nettement plus limitant que pour les cellules ESC. On constate que l'augmentation de la pression (Figure VI-10) permet de lever cette limitation et donc d'améliorer très fortement les performances pour les densités de courant élevées. On voit ainsi que dès que la tension dépasse 1,15 V l'augmentation de la pression devient très intéressante. Néanmoins, aux très faibles tensions la pression continue d'avoir un impact négatif.

Remarque : Même si les cellules ASC, surtout à fortes pressions, semblent nettement plus performantes que les cellules ESC, il ne faut pas oublier que dans le cas d'une température plus élevée, la cellule ESC possède également de très bonnes performances.

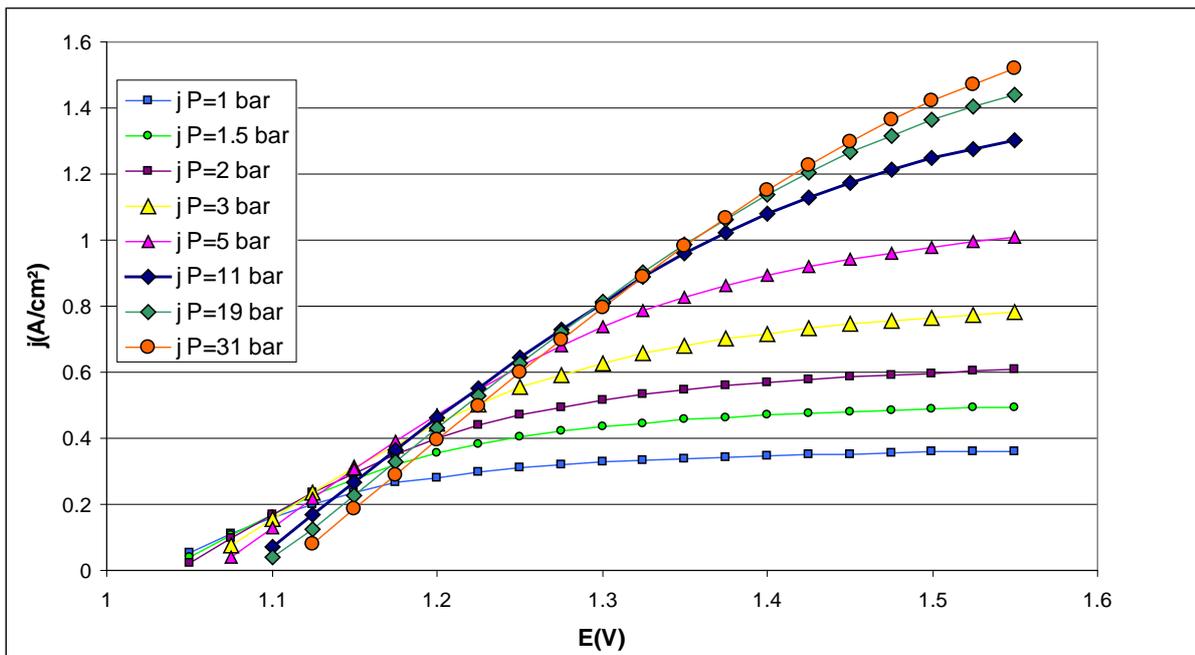


Figure VI-10 : Impact de la pression sur la courbe de polarisation, pour une cellule ASC à 800°C et une composition de 0,25 en eau

2.4 Impact du design du collecteur sur la production locale.

Le modèle de transport sous le collecteur de courant, ainsi que la prise en compte de la résistance de contact permet d'exprimer l'impact des dimensions de celui-ci sur la production. Dans le cas d'une cellule ESC, et pour un point de fonctionnement ($T=800^{\circ}\text{C}$, $P=1,1\text{atm}$, $E=1,3$, $y_{\text{H}_2\text{O}}=0,7$), la figure 11 présente la production d'hydrogène par cm^2 de cellule en fonction du pas et du rapport largeur du collecteur sur pas du motif collecteur-canal.

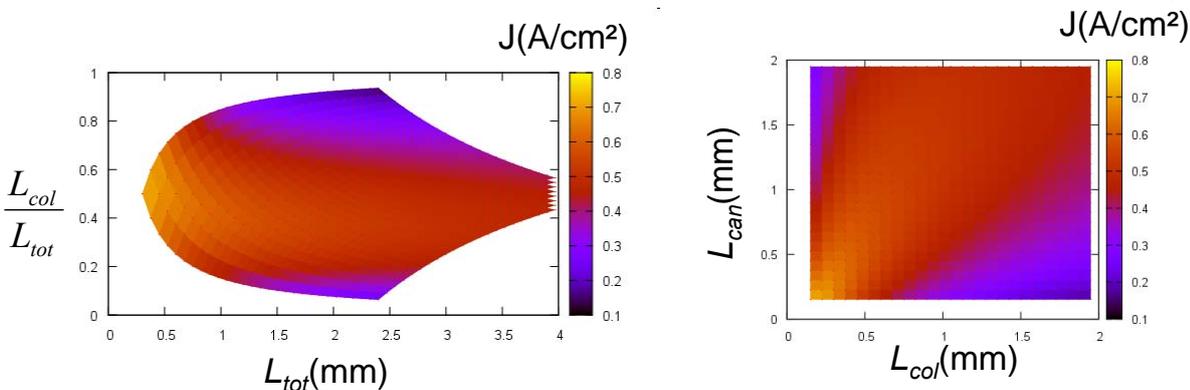


Figure VI-11 : Effet de la demi-largeur de dent et de canal sur la densité de courant pour une ESC ($T=800^{\circ}\text{C}$, $P=1,1\text{atm}$, $E=1,1$, $y_{\text{H}_2\text{O}}=0,7$)

On trouve alors que, plus la longueur totale ($L_{\text{col}}+L_{\text{can}}$), ou pas du motif, est faible, plus les performances augmentent (Figure VI-11). On a effectivement moins de perte de transport dans l'électrode. Il est également nécessaire de garder un bon équilibre entre largeur de dent et largeur de canal (ici $L_{\text{col}}/L_{\text{tot}}$ au alentour de 0,4), afin d'obtenir un bon compromis entre la résistance de contact électrique, et le problème de transport de la vapeur sous la dent.

Dans le cas d'une cellule ASC, et pour un même point de fonctionnement ($T=800^{\circ}\text{C}$, $P=1,1\text{atm}$, $E=1,3$, $y_{\text{H}_2\text{O}}=0,7$), on observe des résultats similaires, la largeur totale doit être la plus petite possible et l'équilibre entre la largeur du collecteur et du canal au alentour de 0,4.

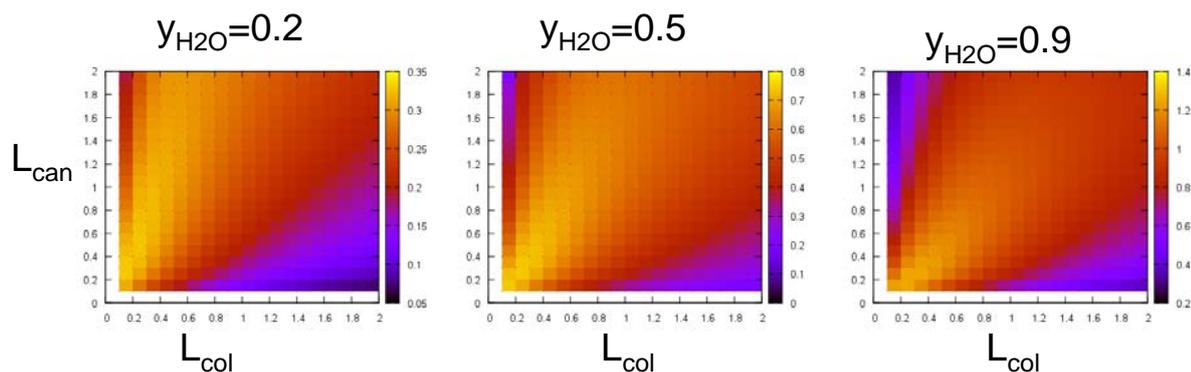


Figure VI-12 : Impact des demi-largeurs canal et collecteur pour différentes composition en eau. (Cellule de type ASC $T=800^{\circ}C$, $E=1,1$)

Quand la fraction molaire d'eau diminue (cf. Figure VI-12) on a intérêt à avoir de larges canaux par rapport à la taille du collecteur de courant. Cela s'explique par le caractère limitant du transport d'espèces, et donc la nécessité de privilégier le canal afin d'améliorer le transport, contrairement au collecteur qui favorise plutôt des faibles pertes ohmiques.

Pour les cellules de type ESC, l'effet est beaucoup moins marqué. En effet même à faible composition le transport est très peu limité sous le canal et reste de toute façon peu efficace sous la dent.

Remarque : Conséquences sur le design du collecteur

Pour des raisons de pertes de charge, on ne peut diminuer indéfiniment la taille des canaux. De plus, réaliser des canaux de très petite largeur est une opération délicate qui a donc un coût élevé. On va donc devoir garder un pas de taille correct et donc choisir le bon ratio collecteur/canal pour la fraction de vapeur visée.

Les résultats présentés sur la Figure VI-12, peuvent donner l'idée d'adapter la taille des canaux et du collecteur selon la composition du mélange. Ainsi pour les faibles teneurs en eau, c'est-à-dire en sortie de SRU où le transport des espèces est limitant, on aurait intérêt à privilégier une grande largeur de canal au détriment de la taille de la dent et au contraire en entrée où c'est la résistance électrique, et donc la résistance de contact qui va être limitante, on aura alors intérêt à assurer un contact le plus large possible.

On peut donc imaginer une nouvelle géométrie de canaux permettant de profiter de ces phénomènes. En réalisant des canaux qui s'élargiraient le long de l'écoulement, comme représenté sur la Figure VI-13, et permettraient d'adapter au mieux le ratio largeur de collecteur sur pas au point de fonctionnement désiré.

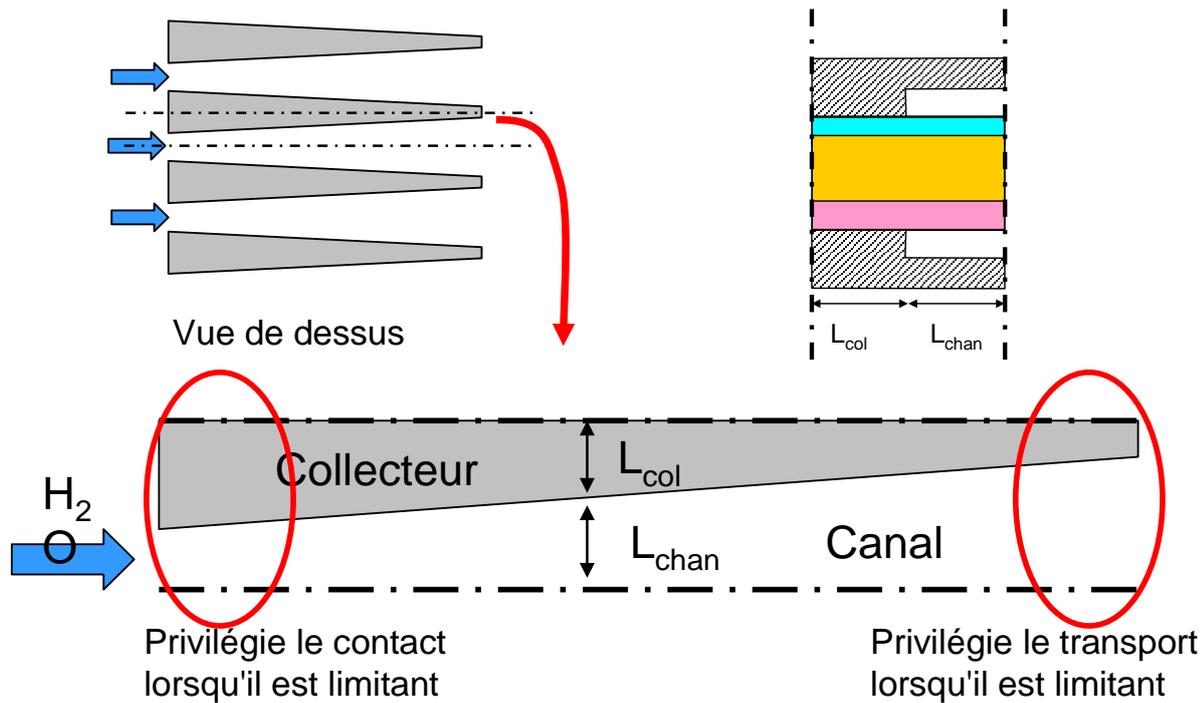


Figure VI-13 : Forme de canal adapté à un fort taux de conversion.

Nous avons donc étudié cette voie, mais les résultats se sont montrés décevants. En fait un bon choix de collecteur de largeur fixe, permet d'atteindre une performance de production très proche que celle réalisée avec une forme de collecteur de largeur complexe et optimisée.

2.5 Conclusion sur l'étude sur les conséquences locales des choix de design, de cellule et de conditions opératoires

On retrouve généralement une problématique à deux « régimes » :

- Le régime "contrôlé par la cinétique" : La réaction est limitée par la cinétique de la réaction électrochimique et le transfert électrique. En effet on va avoir une tension faible ou des pertes ohmiques trop importantes, ce qui se traduit par une surtension d'activation trop faible et donc limitante.
- Le régime est contrôlé par le transport de la vapeur : c'est l'approvisionnement des réactifs jusqu'à la zone fonctionnelle qui est l'étape la plus lente.

On a également une zone de transition où les deux phénomènes vont agir et limiter la réaction. On peut résumer l'impact des différents paramètres dans un tableau.

	Impact "transport",	Impact "électrochimique"
Température	Impact très faible.	Diminue fortement la résistance ionique de l'électrolyte. Active la réaction Forte amélioration des performances (surtout ESC)
Pression	Améliore fortement le transport d'espèces.	Augmente la tension de Nernst et diminue les surtensions d'activation. Augmente la densité de courant à l'équilibre (grâce à l'absorption/désorption)

Largeur collecteur	Rend le trajet plus long sous la dent donc plus résistif.	Diminue la résistance de contact (inversement proportionnelle à la surface en contact).
Largeur canal	Diminue (par rapport à la surface totale) le trajet jusqu'à la zone de réaction.	Augmente les pertes électriques dans les couches collectrices des électrodes)

Tableau VI-1 : Récapitulatif des impacts des différents paramètres à l'échelle locale.

Ainsi, selon les conditions opératoires et les contraintes imposées par le système, on doit pouvoir trouver quels paramètres sont les plus adaptés.

Si l'on cherche de très haut taux d'utilisation, il faudra vaincre la densité de courant limite par :

- l'augmentation de la pression,
- l'élargissement des canaux,
- l'utilisation de cellules de type ESC.

Dans le cas d'une recherche de très fortes densités de courant, on devra :

- utiliser des cellules ASC,
- fonctionner à température très élevée avec des cellules ESC.

Si on cherche à fonctionner en mode allothermique on devra :

- éviter les fortes pressions, si la production par cm^2 est faible, restant dans les limitations de type "transport", ce qui est le cas des cellules actuelles.
- éviter les cellules ESC à basse température.

3 Fonctionnement d'un SRU seul.

Cette partie est consacrée à l'étude des SRU dans leur intégralité. Ce qui différencie le comportement d'un SRU de la simple succession de comportements locaux c'est l'évolution de la température. Cette évolution est fonction de la gestion thermique du SRU et va donc dépendre :

- de l'alimentation à co-courant ou contre-courant,
- des conditions limites (Température imposée, adiabatique, isolé),
- de l'épaisseur de l'interconnecteur.

Ces premières études, appliquées à des SRU seuls, vont déjà permettre de dégager les cas les plus intéressants à étudier, pour une intégration dans un autoclave ou un système. On s'intéressera ensuite à l'étude des empilements, d'abord en observant les effets d'empilement causés par la différences de conditions thermiques sur l'empilement, puis on profitera de la flexibilité du modèle pour étudier l'impact des « imperfections » que peuvent présenter les stacks, en particulier l'irrégularité entre les différents SRU des d'alimentations en gaz, et des résistances de contact.

Dans le cas, où dans la suite on ne précise pas les conditions d'utilisation, c'est que l'on utilise les conditions de référence utilisées pour caler le modèle, soit :

BILAN	Entrée H ₂ (mol/s)	Entrée H ₂ O (mol/s)	Entrée Air (mol/s)	yH ₂ Oe	Température entrée et conditions limites (°C)
Cas de référence	$8,78 \times 10^{-05}$	$8,06 \times 10^{-05}$	$8,9 \times 10^{-05}$	0,9	800

Tableau VI-2 : Conditions de fonctionnement de référence.

3.1 Impact des conditions limites

On regarde dans un premier temps l'impact des conditions limites en comparant le fonctionnement en mode adiabatique, ou bien à température imposée, ou encore avec une isolation efficace. On appelle isolation

efficace une condition de type température imposée (parois supérieure et inférieure) mais avec une très forte résistance thermique entre le SRU et cette température. Si la résistance tend vers l'infini, la condition est alors équivalente à une condition adiabatique. Dans les essais suivants, le cas "isolé" correspond à une résistance thermique surfacique de $0,33 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$, ce qui correspond à une plaque isolante de conductivité $\lambda=0,04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et d'épaisseur 1,3cm.

Dans les cas d'un interconnecteur mince ($e=0,1\text{mm}$) et d'une architecture à contre-courant, on obtient des courbes intensité-potentiel dont des exemples sont reportés en Figure VI-14.

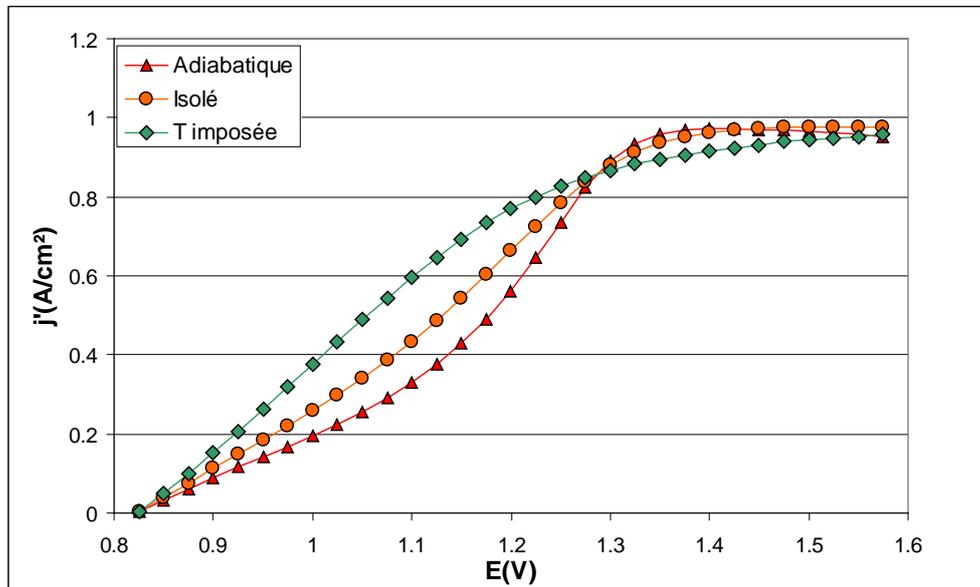


Figure VI-14 : Courbes de polarisation selon les conditions limites imposées ($T=800^\circ\text{C}$, $P=1,1 \text{ bar}$, $y_{\text{H}_2\text{O}_e}=0,9$) pour interconnecteur d'épaisseur 0,1 mm.

Les conditions limites ont une grande importance. En effet lorsque la tension est très différente de la tension thermoneutre ($E_{\text{th}}=1,287\text{V}$ à 800°C), c'est-à-dire qu'il n'y a pas de chaleur à évacuer ou à apporter au SRU, les profils de production sont nettement influencés par les conditions aux limites. On voit bien que, si le cas à température imposée pourrait être approché par une fonction affine par morceaux ($j=f(E)$) (ASR et courant limite), ce n'est pas le cas de la courbe de polarisation du cas adiabatique. On peut lier directement ces écarts de performances à la variation de la température moyenne comme le montre la Figure VI-15. La température moyenne étant déterminée par l'intégrale de la température dans l'ensemble du SRU. En effet on a vu dans la partie précédente, que l'élévation de la température permet d'augmenter fortement les performances des cellules en fonctionnement contrôlé par la cinétique.

Remarque : On retrouve "l'effet inattendu" vu dans la partie précédente (Voir Figure VI-7) : pour les très haute tensions ($>1,5\text{V}$), on peut avoir une légère diminution de la densité de courant (Figure VI-14 : courbe adiabatique), à cause de la légère diminution du coefficient de diffusion équivalent causée par les hautes températures.

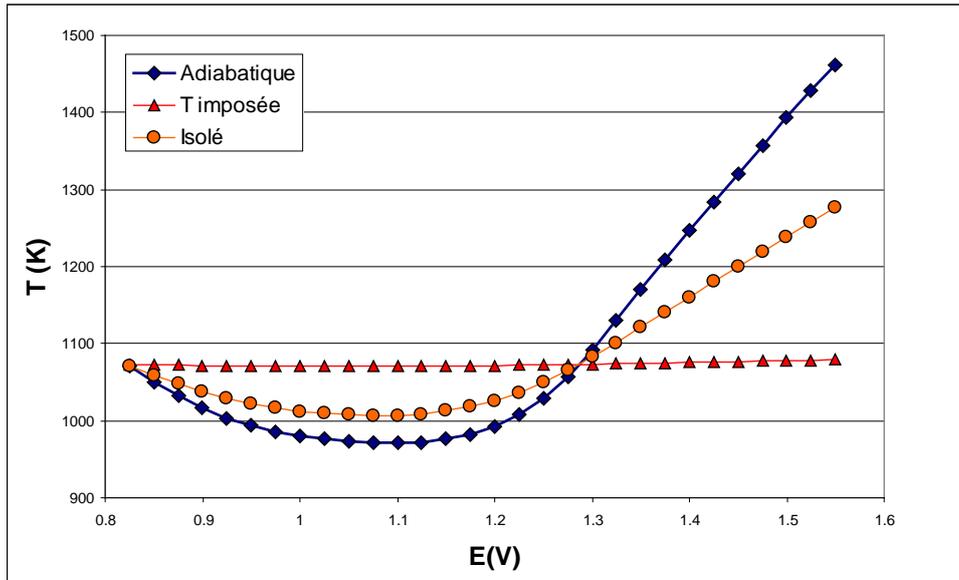


Figure VI-15 : Variation de la température moyenne du SRU selon les conditions limites et la tension pour une cellule de type ASC.

Dans le cas d'une cellule de type ESC, l'impact du transport étant plus faible, on observe une plus forte amélioration des performances en mode exothermique. On finit tout de même par atteindre une limite mais qui n'est pas due à un courant limite mais causée par l'épuisement de la vapeur d'eau dans le canal (Figure VI-17).

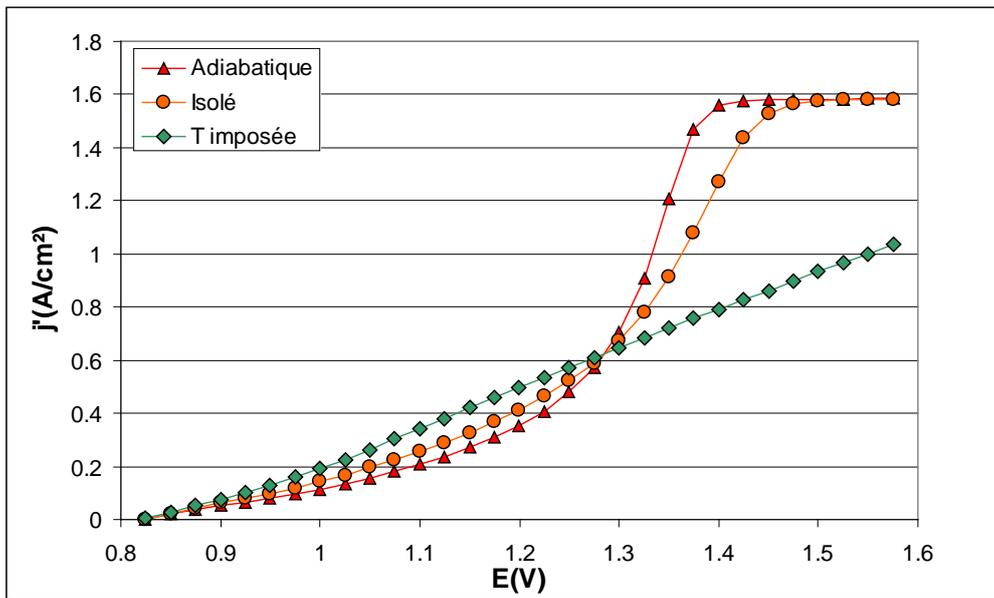


Figure VI-16 : Variation de la température moyenne du stack selon les conditions limites et la tension pour une cellule de type ESC.

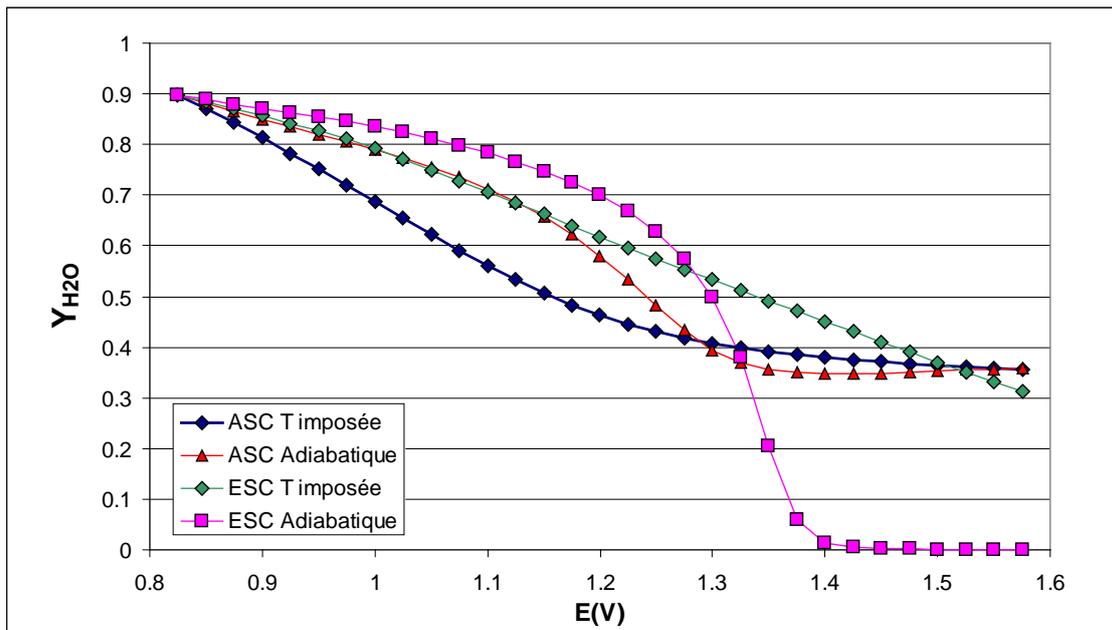


Figure VI-17 : Fraction molaire de vapeur en sortie de SRU en fonction de la tension.

Ces très fortes augmentations des performances sont dues à des températures extrêmement élevées, et donc dangereuses pour le stack (Figure VI-18). La rupture de pente à la tension 1,4V de la courbe adiabatique de la Figure VI-18 est également due à l'épuisement de la vapeur d'eau (Figure VI-17), la densité de courant arrête d'augmenter malgré l'augmentation de la tension (et donc de la température). La température n'augmente donc "que" linéairement.

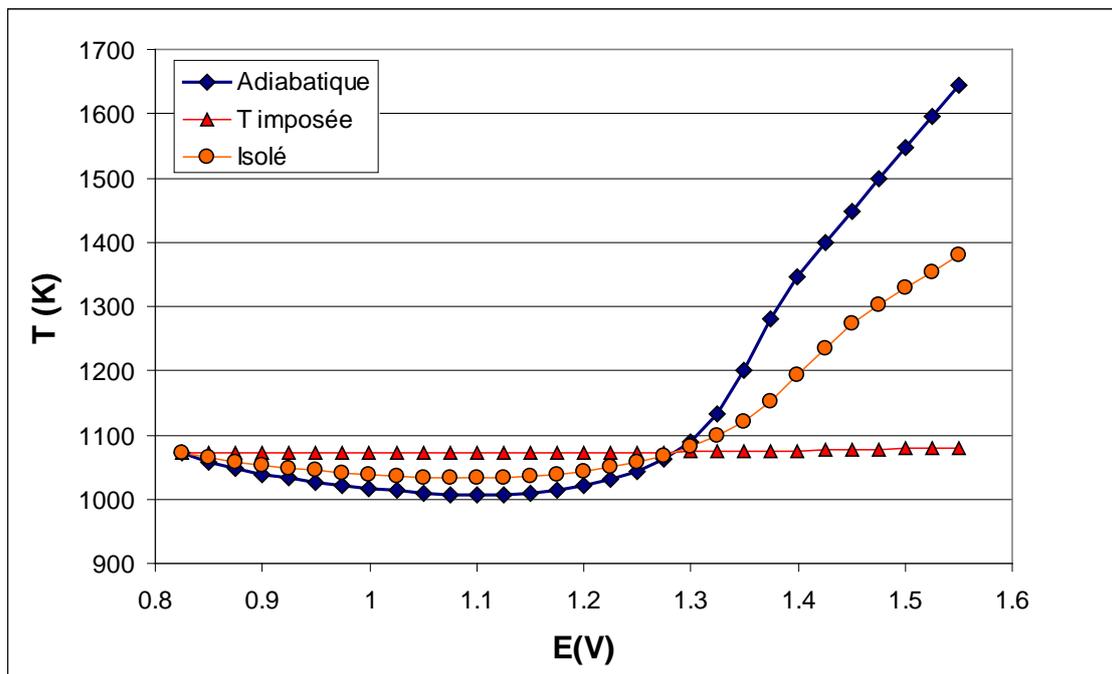


Figure VI-18 : Variation de la température moyenne du SRU selon les conditions limites et de la Tension pour une cellule de type ESC.

On observe évidemment que le cas isolé se situe de manière intermédiaire entre les deux cas extrêmes proposés, mais il montre qu'il est théoriquement possible d'atteindre des performances proches d'un stack adiabatique.

Remarque : 1000°C est une limite pour les matériaux des collecteurs. On devra donc éviter à tout pris d'atteindre des températures aussi élevées, même localement.

3.2 Alimentation et profils thermiques

On étudie ici l'impact des configurations des alimentations gaz en co-courant ou contre-courant. Il existe également des alimentations courant croisés, ces derniers ne sont pas modélisables avec le modèle présenté ici. On peut cependant considérer qu'ils génèrent un comportement thermique intermédiaire entre les comportements contre et co-courant.

Le canal anode est supposé être alimenté avec de l'oxygène pur. La fraction molaire d'oxygène est donc constante le long du canal et n'a donc pas d'impact sur le terme source de chaleur. De plus, l'interconnecteur, ici, est très mince, ce qui a pour effet de diminuer la conduction dans la direction x et donc d'accentuer la différence entre les profils de température en co-courant et contre-courant (voir Impact épaisseur interconnecteur).

Cas ASC

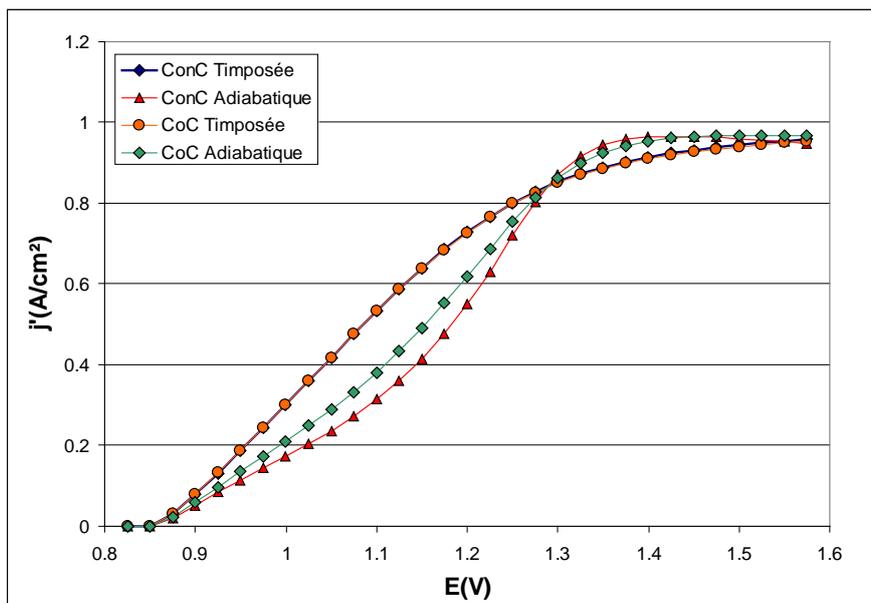


Figure VI-19 : Impact de l'alimentation co-courant (CoC) et contre-courant (ConC) sur la courbe de polarisation pour une cellule de type ASC. ($T=800^{\circ}\text{C}$, $P=1,1$ bar, $y_{\text{H}_2\text{O}_e}=0,9$)

Cas ESC

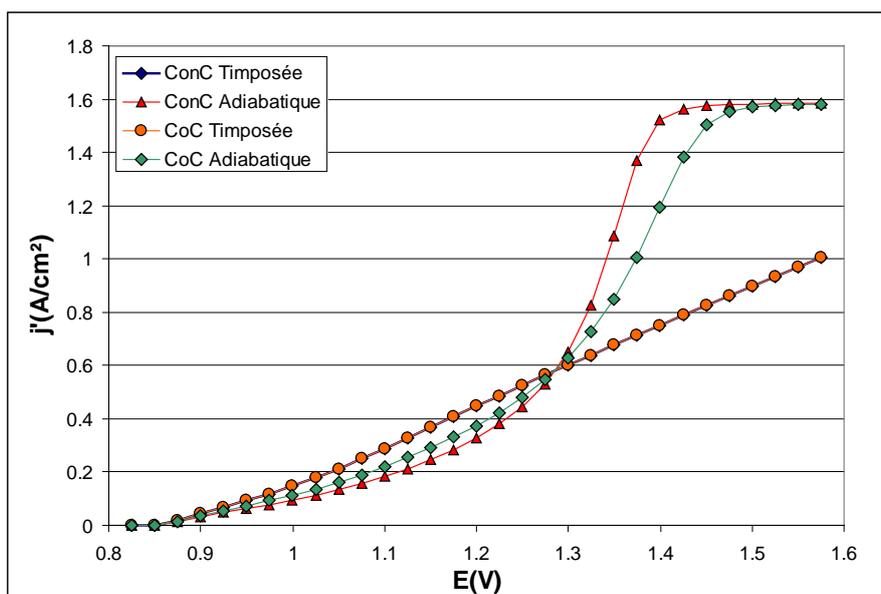


Figure VI-20 : Impact de l'alimentation co-courant (CoC) et contre-courant (ConC) sur la courbe de polarisation pour une cellule de type ESC. ($T=800^{\circ}\text{C}$, $P=1,1$ bar, $y_{\text{H}_2\text{O}_e}=0,9$)

On constate d'abord, pour les deux types de cellules, que dans le cas des températures imposées, le sens de circulation des gaz n'a pas d'impact sur les performances. Ce résultat est logique, puisque la thermique du SRU est fixée par cette imposition de température sur les interconnecteurs. Dans le cas adiabatique, on voit que les températures moyennes évoluent fortement (Figure VI-21), ce qui se traduit par des performances plus mauvaises en régime allothermique, et meilleures en régime exothermique.

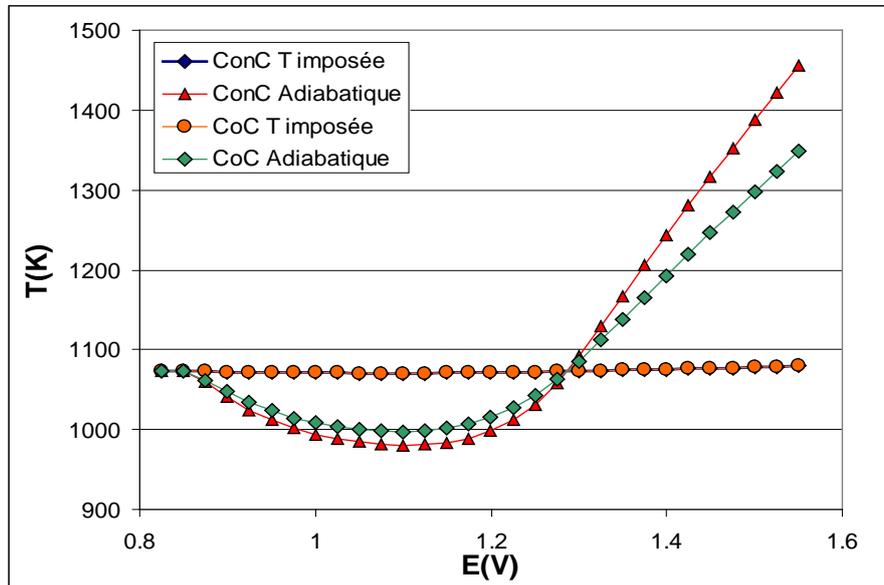


Figure VI-21 : Température moyenne selon l'alimentation pour une ASC

Néanmoins, même si une circulation à contre-courant, en régime exothermique, peut permettre de meilleures performances grâce à l'obtention de plus hautes températures locales, celles-ci peuvent mettre en danger l'intégrité des cellules comme nous allons voir dans les paragraphes à venir. C'est pourquoi on va s'intéresser plus précisément à deux tensions de référence 1,35 V comme tension exothermique, et 1,1 V comme tension allothermique afin d'observer plus localement les profils internes de températures.

Fonctionnement en mode Exothermique (E =1,35 V)

Cas d'une ESC (qui présente une sensibilité plus importante aux phénomènes thermiques).

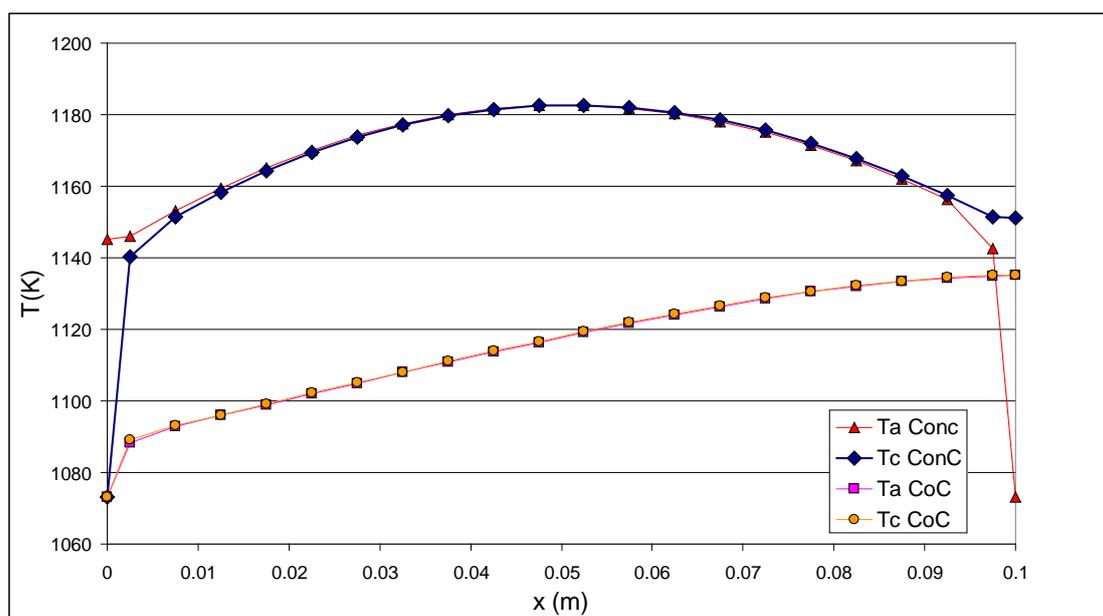


Figure VI-22 : Profil thermique selon le sens de circulation des gaz contre ou co-courant pour une cellule ESC à 1,35V.

Dans les deux configurations d'alimentation en gaz, on voit que les transferts thermiques sont très bon entre les gaz et la structure, les gaz atteignent très vite la température de la structure (Voir chapitre V.4.2), qui est elle-même principalement imposée par la tension et l'intensité totale. On remarque également que les gaz en contre courant ne sortent pas à la même température (1194 contre 1225 K). Lorsque l'on se concentre sur le cœur du SRU (Figure VI-24) on observe que la configuration à contre courant crée un point chaud, aux environs du centre du SRU, qui peut atteindre des températures très élevées et causer de forts gradients thermiques dans la cellule qui pourraient lui être dommageables.

Dans le cas co-courant la température du SRU va toujours rester comprise entre la température d'entrée des gaz et celle de sortie. Ainsi une architecture co-courant ne permet pas de profiter des points chauds (ni de subir les points froids), par contre elle permet de minimiser l'écart de température maximal dans le SRU et sera donc plus respectueuse de l'intégrité mécanique des cellules.

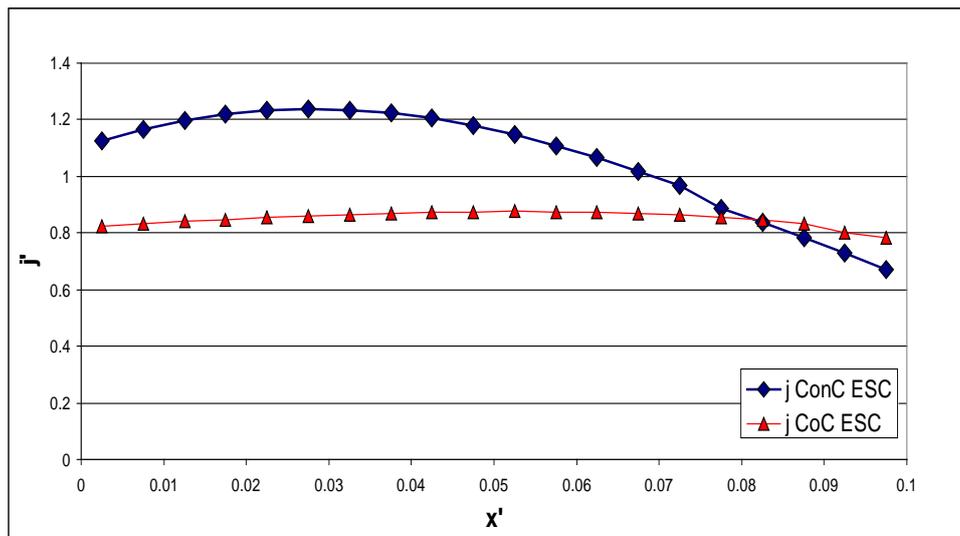


Figure VI-23 : Profil de densité de courant dans une ESC selon le sens de circulation des gaz à 1,35V.

Le profil thermique a aussi une influence sur le profil de densité de courant le long du SRU. Celui-ci est beaucoup plus uniforme avec la configuration co-courant (cf. Figure VI-23), en effet l'élévation de la température (Figure VI-22), compense la diminution de composition molaire dans les gaz. Dans le cas d'une alimentation contre-courant, l'augmentation de température permet d'augmenter localement la densité de courant malgré la diminution de la concentration en eau.

Fonctionnement avec un débit très faible

Avec un débit plus faible coté cathode et anode (Figure VI-24), et donc un plus fort taux d'utilisation, en raison de l'épuisement de la vapeur d'eau, la densité de courant présente une évolution moins régulière, avec des niveaux nettement plus élevés près de l'entrée de la vapeur d'eau, et le point chaud est donc décalé. En raison du plus faible débit, coté anode et cathode, le pouvoir caloporteur des gaz est nettement plus faible et les températures de sortie et les températures de points chauds sont plus élevées.

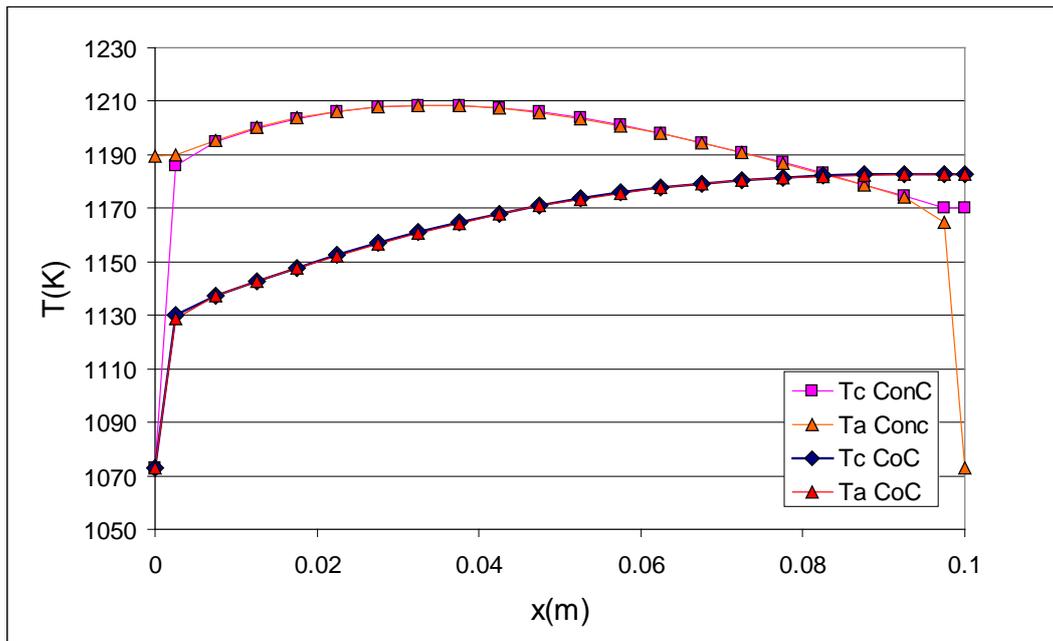


Figure VI-24 : Profil thermique selon l'alimentation contre ou co-courant pour une cellule ESC à 1,35V avec un débit deux fois plus faible (épuisement)

Fonctionnement en mode allothermique (E=1,15 V)

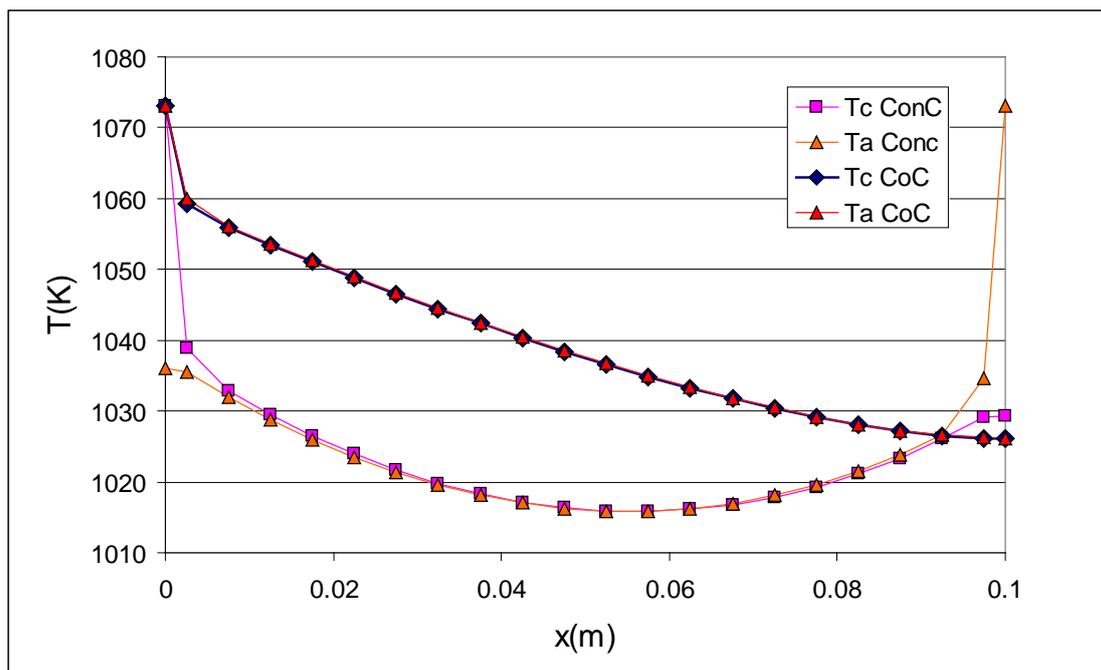


Figure VI-25 : Profil thermique le long du SRU selon l'alimentation contre ou co-courant pour une cellule ESC à 1,15V.

Dans le cas allothermique (Figure VI-25), la température et donc la densité de courant en contre-courant est inférieure à celle en co-courant.

Remarque sur les profils de température en entrée

En co-courant mais surtout en contre courant, la température évolue brutalement en entrée de SRU (comme sur la Figure VI-25). Ce “saut” de température peut paraître inquiétant pour la tenue des matériaux en entrée des cellules, mais en réalité on peut supposer que les fluides arriveront de fait à une température plus élevée à l’entrée de la cellule que supposé dans le modèle. Les fluides sont préchauffés dans les clarinettes

de distribution par la structure du stack. Ce saut de température sera donc atténué sans modifier le profil thermique du stack.

3.3 Impact de l'épaisseur de l'interconnecteur

Pour un SRU isolé, l'épaisseur de l'interconnecteur intervient dans la distribution des températures. Le cas d'étude est restreint aux cellules des types ESC, car celles-ci sont les plus sensibles à la température (2.2) et à une condition adiabatique afin d'observer les variations thermiques et électriques les plus importantes possibles.

En alimentation contre courant :

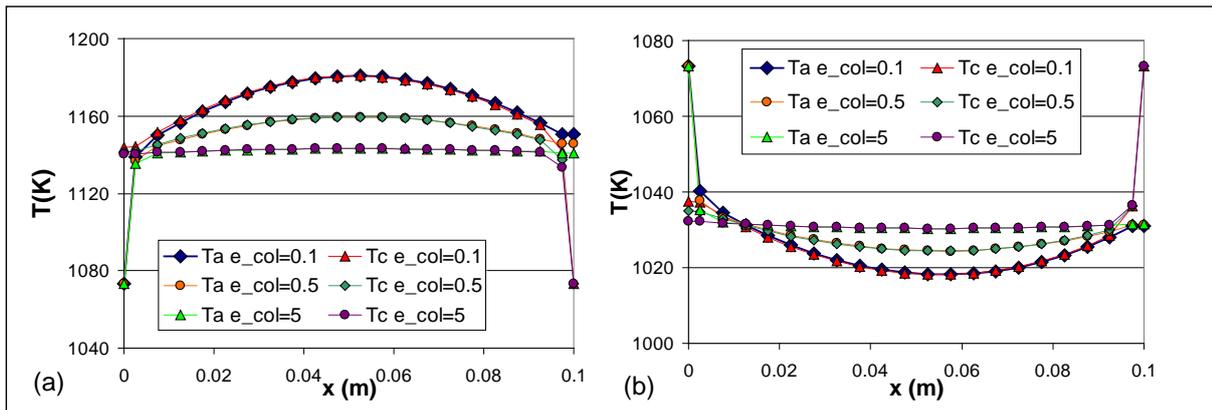


Figure VI-26 : Profils thermiques le long d'un SRU de type ESC alimentée en contre courant selon la taille de l'épaisseur du collecteur (e_col en mm) et pour une tension de 1,35V (a) ou 1,15 V (b).

L'augmentation de l'épaisseur de l'interconnecteur (de 0,1mm à 5 mm), permet "d'aplanir" le profil de température (Figure VI-26). Le collecteur se comporte comme un homogénéisateur thermique permettant une meilleure répartition de la chaleur le long du SRU puisque l'augmentation de l'épaisseur réduit la valeur de la résistance thermique. Ainsi on évite la création de points chauds (a) ou froids (b), on diminue les gradients thermiques pouvant nuire à la tenue mécanique de la cellule.

L'effet sur la densité de courant est présenté sur la Figure VI-27, En mode exothermique ($E=1,35$ V), la température moyenne est plus élevée avec un collecteur fin, ce qui permet globalement une densité de courant plus élevée. Par contre ce profil plus inégal exerce des contraintes thermiques et donc mécaniques plus fortes sur la cellule et pourrait causer une "usure électrochimique" localisée et précoce de la cellule.

Dans le cas allothermique, on retrouve ces mêmes défauts, mais ceci avec une densité de courant inférieure en raison du point froid.

Le lissage thermique avec les interconnecteurs épais permet également de "lisser" le profil de densité de courant, ce qui permet de meilleures performances en régime allothermique (b) mais moins bonnes en exothermique (a).

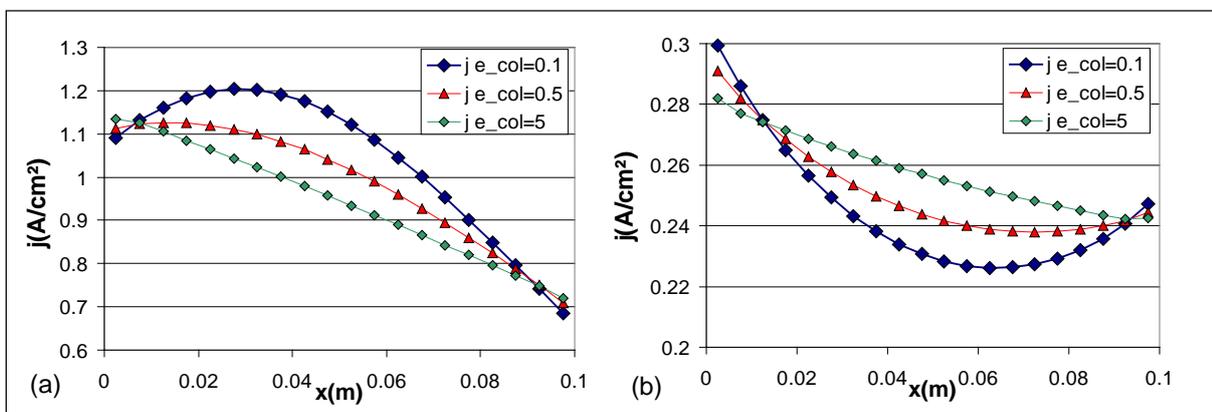


Figure VI-27 : Profils de densité de courant le long d'un SRU de type ESC en contre-courant selon la taille de l'épaisseur du collecteur (e_col en mm) et pour une tension de 1,35V (a) ou 1,15 V (b).

En alimentation co-courant :

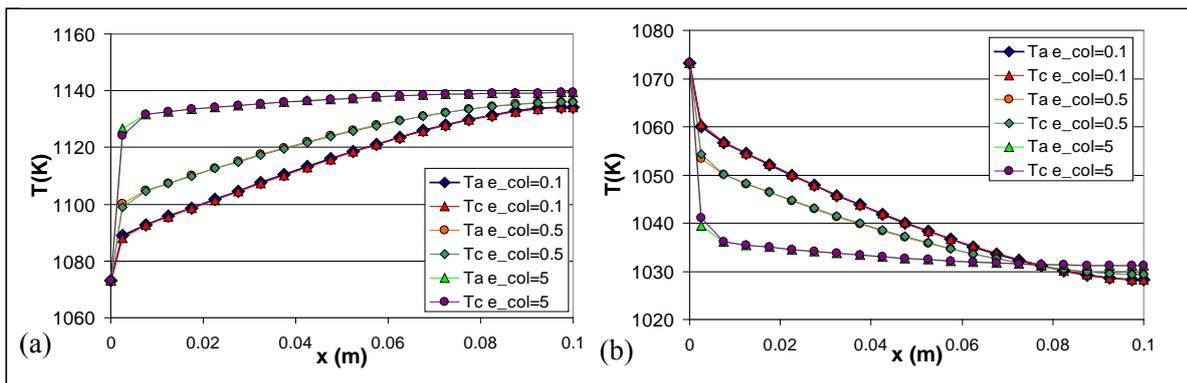


Figure VI-28 : Profils thermiques le long d’un SRU de type ESC alimentée en co-courant selon la taille de l’épaisseur du collecteur (e_{col} en mm) et pour une tension de 1,35V (a) ou 1,15 V (b).

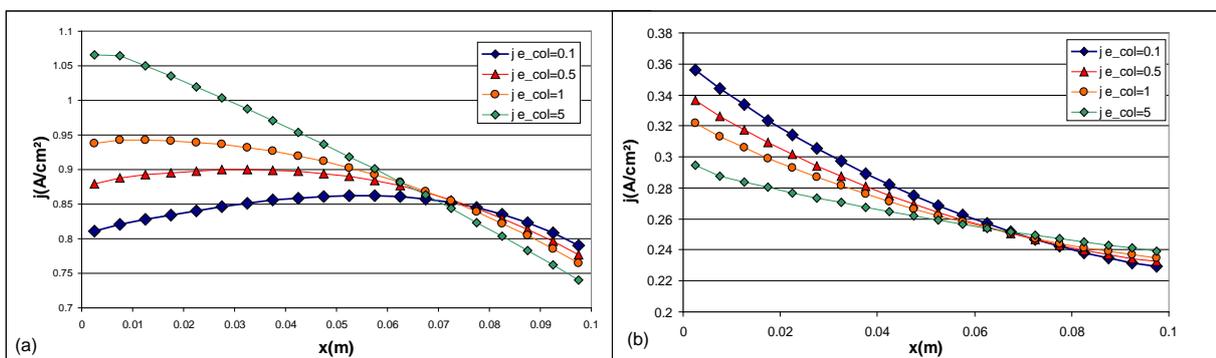


Figure VI-29 : Profils de densité de courant le long d’un SRU de type ESC en co-courant selon la taille de l’épaisseur du collecteur (e_{col} en mm) et pour une tension de 1,35V (a) ou 1,15 V (b).

Dans le cas d’une alimentation co-courant, les comportements sont similaires. Plus l’épaisseur du collecteur est grande, plus le profil en température est “plat”.

Dans le cas d’un SRU adiabatique, toute la chaleur est évacuée par les gaz, ainsi la température de sortie des gaz est directement liée à l’intensité totale et à la tension appliquée. C’est pourquoi, l’on voit que quelle que soit l’épaisseur du collecteur, les températures de sortie varient peu, à l’instar de la densité de courant et ceci que ce soit en co-courant ou en contre courant. Par contre, plus le collecteur est épais, plus le SRU se met à la température de sortie (Figure VI-28). Ceci est intéressant dans le cas co-courant exothermique, car le SRU fonctionne alors de manière quasi-uniforme à la température maximale. Par contre en co-courant allothermique, le stack fonctionne presque entièrement à la température minimale, mais qui reste cependant plus élevée que celles rencontrées en contre-courant.

Sur la Figure VI-29 (a) pour les interconnecteurs fins, la densité de courant suit un profil “en cloche” qui est le fait de l’augmentation de la température en tête contrariée le long du SRU par la diminution de la composition en eau. On a donc un profil de densité de courant plus uniforme le long du SRU qu’avec des interconnecteurs épais. Cela peut se révéler intéressant pour ce qui est de l’usure électrochimique. Si l’usure de la cellule est causée par l’importance de la densité de courant alors une densité de courant plus uniforme peut permettre une meilleure longévité grâce à une plus uniforme. Par contre dans le cas allothermique, l’effet est cette fois amplifié par la baisse de température on a donc des meilleures performances grâce aux températures plus élevées en entrée, par contre la densité de courant est très localisée en entrée du SRU. Il faudra donc choisir comme pour la configuration à contre-courant entre performance et durabilité.

Remarque : On a pu voir les inconvénients de l’utilisation d’un interconnecteur fin, mais les études technico-économiques montrent qu’il est nécessaire d’utiliser des interconnecteurs fins afin de réduire le coût des électrolyseurs. De plus un stack de SRU épais prend beaucoup de place et cela se retrouve dans le coût de l’autoclave qui doit alors être beaucoup plus grand. La taille des collecteurs risque donc d’être imposée par la contrainte économique, à nous alors de choisir les points de fonctionnements qui sont alors

les plus favorables. De plus on verra dans la partie suivante 4 dédiée à l'étude des empilements, que les interconnecteurs fins ont d'autres intérêts pour le stack lui-même.

4 Comportement des empilements

Examinons à présent les effets et limites de l'empilement en "stacks". On distingue deux types de problématiques :

- la non-uniformité des conditions aux limites thermiques.
- la non-uniformité des résistances de contacts, ou les mal-distributions de l'alimentation en gaz des SRU.

L'examen de ces cas va nous permettre de tirer des conclusions sur :

- le nombre de cellules optimal pour un stack,
- le type d'isolation à privilégier,
- le taux de maldistribution des gaz supportable,
- le taux de maldistribution des résistances de contacts.

4.1 Etude de stack en fonctionnement normal

En fonctionnement normal, on va chercher à voir quels sont les effets stacks observables, c'est-à-dire voir quand les stacks possèdent un comportement global différent de celui d'un seul SRU placé dans les mêmes conditions.

En fonctionnement adiabatique, si les SRU sont identiques, on ne trouve logiquement que de très faibles variations de comportement selon les stacks, uniquement dues à l'aspect non symétrique de la cellule, en particulier la non-symétrie dans le cas d'alimentation en contre-courant. L'impact sur les densités de courant et la répartition des tensions étant très faible (variation inférieure à 0,01%), on ne s'y intéresse pas ici.

Ces sont surtout être les conditions limites imposées au stack. Celles-ci vont engendrer une variation du profil de température qui va effectivement impacter les performances.

Pour mémoire, les cas types de conditions thermiques aux limites sont :

- stacks plus ou moins bien isolés sur les parois supérieures et inférieures ;
- stacks compris entre deux plaques à températures imposées ;
- stacks disposés sur une plaque chaude ou froide et isolé ou adiabatique sur la paroi supérieure.

Nous allons étudier le cas d'un stack soumis à des conditions de températures différentes et essayer de voir à quel point il est impacté dans son fonctionnement, et si sa modélisation est simplifiable.

Remarque sur le choix de l'épaisseur des collecteurs pour cette étude.

Nous avons vu dans la partie 3.3 que l'épaisseur des collecteurs avait un grand rôle dans la stabilisation thermique du profil de température. En effet plus le collecteur est épais, plus le profil est "plat". Par contre plus il est épais, plus il va gêner la conduction dans le sens vertical et donc nuire à l'uniformisation du stack. C'est pourquoi nous avons d'abord voulu étudié le cas d'un stack possédant des collecteurs épais ($e=5\text{mm}$), car c'est dans ce cas que l'on a le plus de chance d'observer des "effets stacks".

4.1.a Etude des stacks isolés.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, dans un système industriel, nous allons chercher à nous rapprocher le plus possible d'un comportement adiabatique pour minimiser les pertes thermiques qui sont très coûteuses à ce niveau de température. Pour cela, il est nécessaire d'isoler les parois, en particulier la plaque inférieure qui doit également en général être capable de supporter le poids du stack (isolant dense).

Il est donc important de savoir dans quelles conditions il est possible se rapprocher du comportement adiabatique, et quelles sont également les conséquences d'une isolation imparfaite en termes de gradient de température dans l'empilement et d'impact sur la production.

On définit pour cette étude deux isolations de référence :

- L'isolation forte : sa résistance thermique surfacique est de $R_{th}=1,66 \text{ m}^2\text{W}^{-1}\text{K}$. Cette résistance correspond à la meilleure isolation que l'on a trouvée pour supporter le niveau de température et limiter la surépaisseur induite. C'est l'isolation Microtherm® qui a une conductivité thermique de l'ordre de $0,04 \text{ W/m.K}$ à 600°C (6) et une épaisseur de $6,7\text{cm}$. Cette excellente isolation n'est pas contre pas capable d'assurer la tenue mécanique d'un stack.
- L'isolation dense : $R_{th}=0,185 \text{ m}^2\text{W}^{-1}\text{K}$. Cette résistance correspond à un isolant du type Monalite, avec une conductivité thermique à 750°C de $0,27 \text{ W/m.K}$. (6) et une épaisseur de 5cm . Cet isolant dense est capable de supporter une charge.

On prend le cas d'une cellule de type ESC, en courant, disposant d'une forte isolation sur la paroi supérieure et d'une isolation dense sur la paroi inférieure. On choisit une épaisseur de collecteur de 1mm , ce qui correspond déjà à une valeur très élevée dans un cas industriel en raison du coût des interconnecteurs.

Le point de fonctionnement décrit est le point de référence exothermique dit fort ($E=1,35\text{V}$).

Les premières observations montrent que les gradients thermiques verticaux restent très faibles dans l'empilement. Ainsi un écart de température de seulement 4°C est observé entre le haut et le bas d'un stack de 30 SRU (Figure VI-30). Il n'y a donc pas de variation de comportement dans un stack isolé. On trouve bien des tensions identiques sur chaque SRU.

Remarque : La Figure VI-30 présente les températures minimales et maximales des SRU, c'est-à-dire les températures calculées sur l'ensemble du SRU, et non pas les températures minimales et maximales locales.

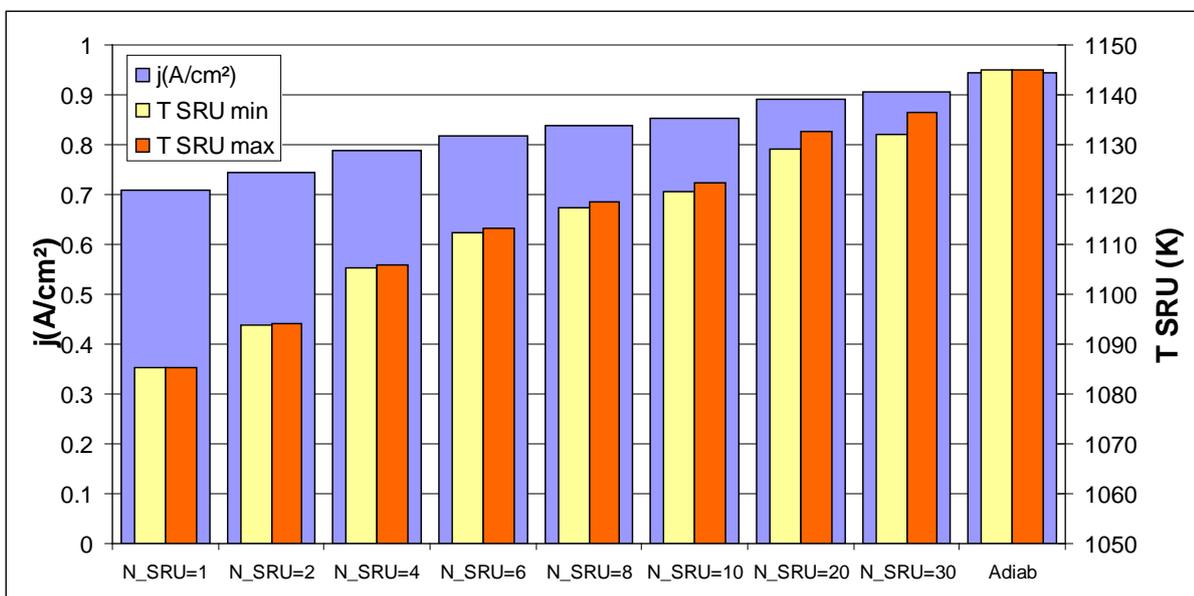


Figure VI-30 : Production et températures mini et maxi d'un stack isolé selon le nombre de SRU pour un fonctionnement exothermique fort ($E=1,35\text{V}$ par SRU).

Plus le nombre de SRU empilés est important, plus le comportement du stack se rapproche du comportement adiabatique, que ce soit en termes de température comme de densité de courant. Néanmoins, même pour 30 SRU une perte de production de 4% est subie (contre 25 % pour un SRU seul), et une perte de 12% de la chaleur produite en excès (80% pour un SRU seul).

6 Documentation PROSIREF

Plus le nombre de SRU est important plus les écarts de températures augmentent dans la hauteur du stack. Ces écarts restent cependant bien faibles en comparaison des écarts en trée/sorties du stack (80°C en adiabatique).

Cette étude montre l'importance de l'isolation et de l'empilement sur les performances du bloc électrolyseur. Malgré une isolation correcte et un empilement de 30 SRU, on aboutit à des pertes encore significatives par rapport au cas adiabatique. L'isolation thermique de l'empilement est donc critique pour la performance du stack et du système pour ce point de fonctionnement.

Dans des conditions industrielles, des conditions aussi exothermiques seront rarement utilisées. Ainsi avec une tension plus "pertinente" comme 1,3V, des résultats très différents (Figure VI-30) sont obtenus, les performances étant très proches du cas adiabatique pour de faibles empilements.

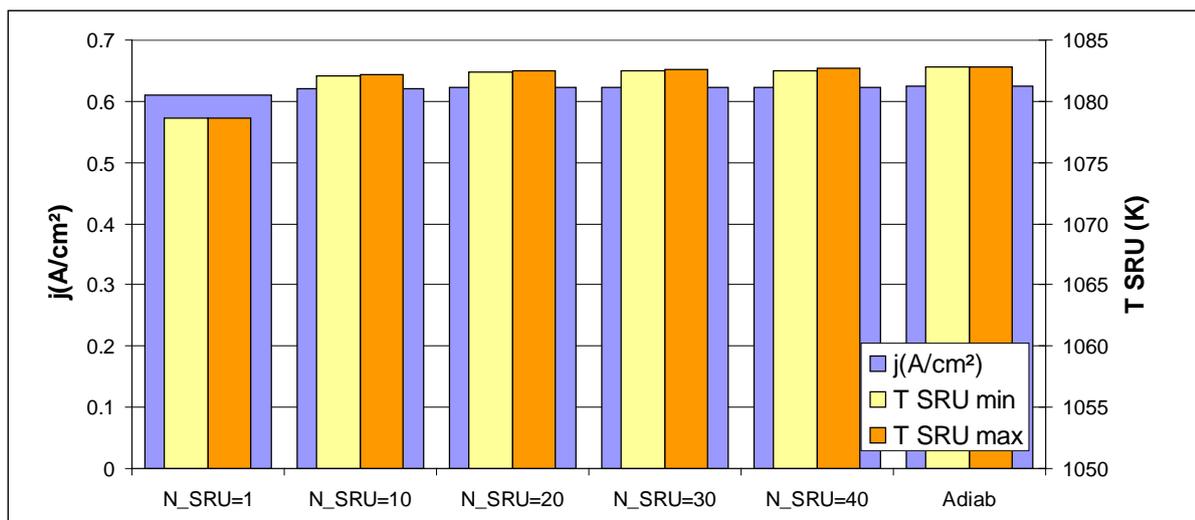


Figure VI-31 : Production et températures mini et maxi d'un stack isolé selon le nombre de SRU pour un fonctionnement exothermique faible (E=1,30V par SRU).

Remarque : L'isolation des stacks est donc à prévoir en fonction des points de fonctionnement choisis. En effet on a considéré ici uniquement l'échange entre le stack et le four. Par contre en considérant également l'échange entre l'autoclave et l'extérieur, c'est surtout la température de l'autoclave qui sera déterminante sur l'isolation.

4.1.b Etude de stacks sur plaque chaude

Dans le chapitre V nous avons montrés que, dans les cas exothermiques, on a toujours intérêt à utiliser des stacks isolés. En effet, si ce n'est pas le cas la chaleur générée sera perdue dans le four ce qui nuira fortement aux rendements énergétique et surtout exergétique du système, accepter ces pertes thermiques reviendrait à utiliser de l'électricité pour chauffer inutilement un four.

Dans le cas allothermique, la chaleur peut être directement apportée dans un stack en posant celui-ci sur une plaque chaude. On a alors un stack avec une condition de température imposée en bas, et une condition isolée en haut.

Les questions qui se posent sont :

- Quelle isolation est nécessaire sur la paroi supérieure pour que le flux thermique la traversant et sa répercussion sur la production soient négligeables ? Cette paroi sera alors considérable comme étant adiabatique.
- Combien de SRU peut-on empiler sans nuire à la performance des SRU ou risquer d'endommager le stack du fait de variation de température trop importante ?

Pour répondre à la première question, on considère un stack de 10 ou 20 cellules avec une condition thermique en haut isolation faible puis forte (voir 4.1.a), et son comportement et comparé avec un stack identique mais soumis à une condition adiabatique, ceci pour un point de fonctionnement défini par :

($T=800^{\circ}\text{C}$ $E=1,15\text{V}$). La Figure VI-32 compare les profils de température verticaux (en $x=4\text{cm}$) obtenus pour ces conditions.

Rappel : On a défini comme isolation faible (ou dense) $R_{th}=0,185 \text{ m}^2\text{W}^{-1}\text{K}$ et comme isolation forte $R_{th}=1,66 \text{ m}^2\text{W}^{-1}\text{K}$ (partie 4.1.a).

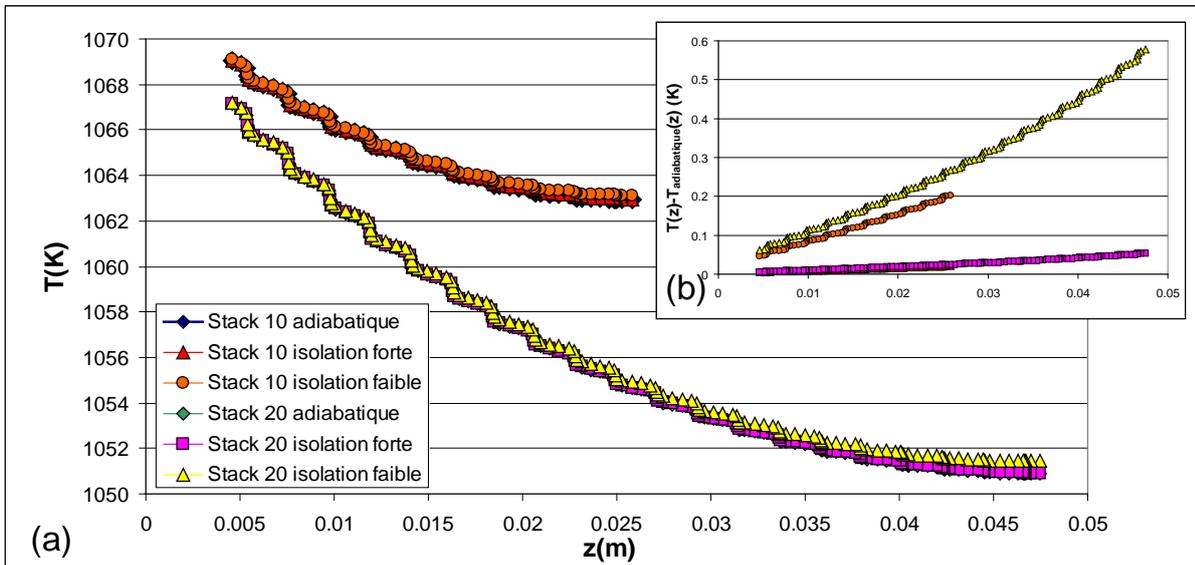


Figure VI-32 : (a) Profil de température selon z pour un stack de 10 et de 20 cellules selon la qualité de l'isolation thermique supérieure. (b) Ecart de températures entre les profils isolés et adiabatiques.

La température chute fortement dans l'empilement (Figure VI-32 (a)) avec l'éloignement de la plaque chauffante. De plus, on voit qu'une isolation assez faible permet d'approcher de très près le comportement de la paroi adiabatique. En effet le cas le plus défavorable n'ayant une différence avec le cas adiabatique que de 0,5K (Figure VI-32 (b)).

La baisse de température observée va avoir un impact sur les performances du stack. Nous allons donc chercher à quantifier ce phénomène de refroidissement et donc chercher à savoir combien de SRU on peut empiler avant de trop affecter la production du stack.

Impact du nombre de SRU sur les performances

Considérons un stack dont les SRU sont équipés de cellules ASC et fonctionnent à 800°C sous $1,15\text{V}$. Le stack positionné sur une plaque chaude montre une forte sensibilité thermique au nombre de SRU empilés.

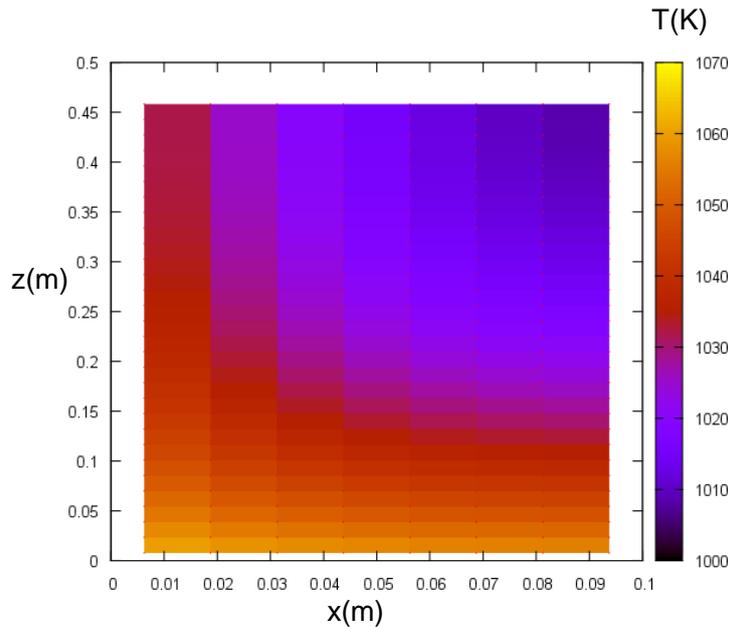


Figure VI-33 : Profil thermique dans un stack de 30 SRU à cellule ASC soumis à un fonctionnement allothermique fort ($E=1,15V/SRU$).

La Figure VI-33 confirme ce que l'on a déjà vu sur la Figure VI-32, c'est-à-dire l'importance des gradients thermiques observés dans le stack. On peut également noter l'effet des gaz en entrée qui sont vite refroidis par la réaction. L'impact de la taille de l'empilement sur les températures moyennes des SRU (moyenne calculée sur l'ensemble de la surface de réaction de chaque SRU) et sur les performances (densité de courant) est significatif. Un stack de 30 SRU a une performance réduite de 16% (le cas adiabatique a une performance réduite de 30%) par rapport au SRU seul.

Pourtant le stack bénéficie d'un balayage anode assez important (débit molaire de balayage égal au débit molaire cathode). Le fonctionnement allothermique pose donc un réel problème thermique et conditionne le nombre de SRU empilables pour une aussi forte allothermie ($E=1,15V$!). On peut fixer à 10 SRU la limite dans ce cas (soit 5% de baisse de performance).

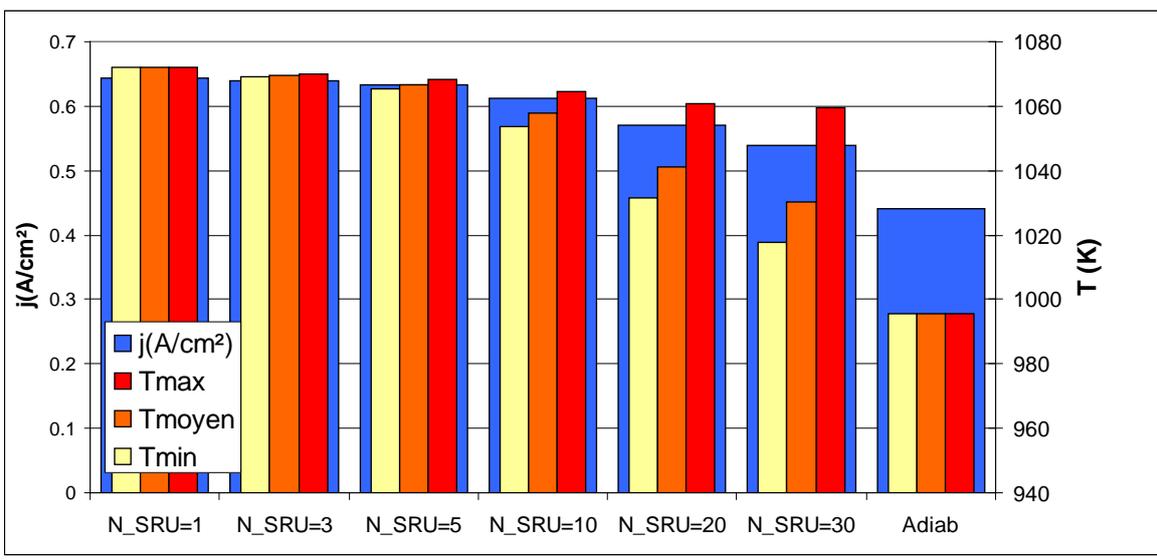


Figure VI-34 : Impact du nombre de SRU sur les températures moyennes des SRU et la densité de courant dans un stack à cellules de type ASC sur une plaque à 800°C à une tension de 1,15V par SRU.

Pour fonctionner à un tel niveau d'allothermie, il est donc souhaitable de :

- Réaliser des empilements de faible hauteur, donc de compenser en faisant de grandes cellules pour augmenter la puissance volumique.

- Réaliser des SRU plus fins.
- Installer des échangeurs de chaleur dans les stacks tout les 20 SRU, ce qui correspond bien à une simulation 10 SRU avec une condition de symétrie au milieu. (malgré la non-symétrie des cellules qui à un impact négligeable sur le profil thermique)

Ainsi, nous avons modélisé le stack avec les modifications suivantes :

- Interconnecteur mince 0,1mm au lieu de 0,5mm
- Canal moins haut 0,2mm au lieu de 0,5mm, soit une épaisseur collecteur+canal de 0,3mm au lieu de 1mm.
- Résistance thermique entre le stack et la plaque chaude baissé de 0,001 W/m.K. à 0,0001 W/m.K.

Dans ce cas, le stack échange mieux avec la source de chaleur ce qui permet un empilement légèrement plus grand sans trop nuire aux performances (Figure VI-35). En effet, un empilement de 20 SRU ne cause ici qu'une baisse de 8% de la densité de courant par rapport à un stack de 1 cellule, contre 11% dans le cas précédent.

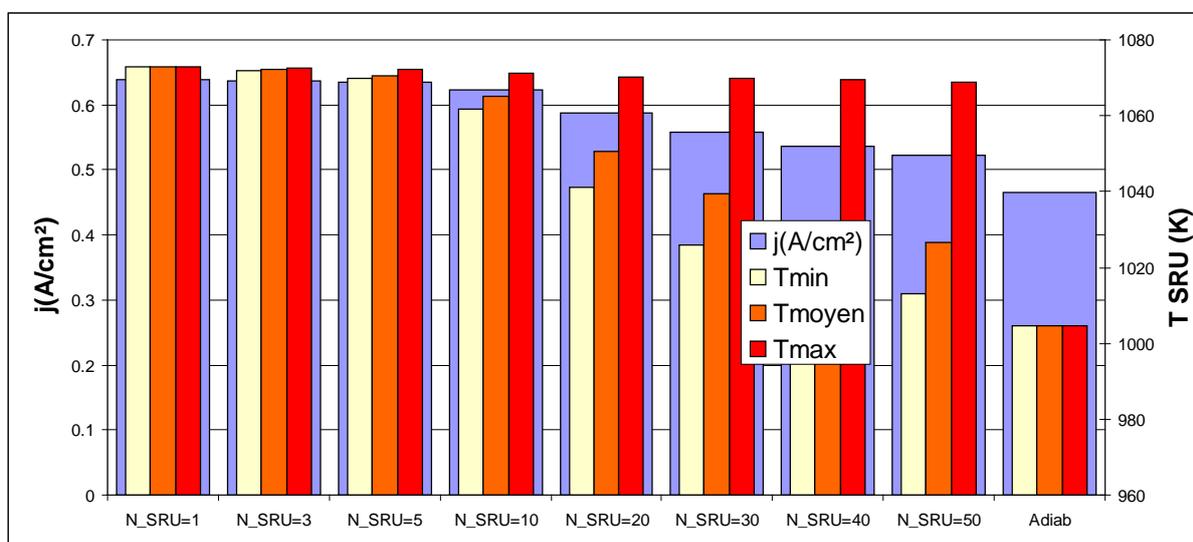


Figure VI-35 : Impact du nombre de SRU sur les températures moyenne des SRU et densités de courant dans un stack de type ASC sur une plaque à 800°C à une tension de 1,15V par SRU mais avec un stack très mince.

Un autre cas a été évalué, celui d'un stack avec des SRU équipés de cellules de type ESC, et fonctionnant avec une température d'entrée des gaz et de plaque chaude de 900°C et un balayage à l'anode presque nul (0,1% du débit d'eau). Ici, également, on constate une forte baisse des performances (16% de pertes à 30 SRU, 35% en adiabatique). Que se soit en ESC ou ASC on observe les mêmes tendances. Pour ce point de fonctionnement, on peut se permettre d'empiler 20 SRU en ayant une baisse de 10% de la production.

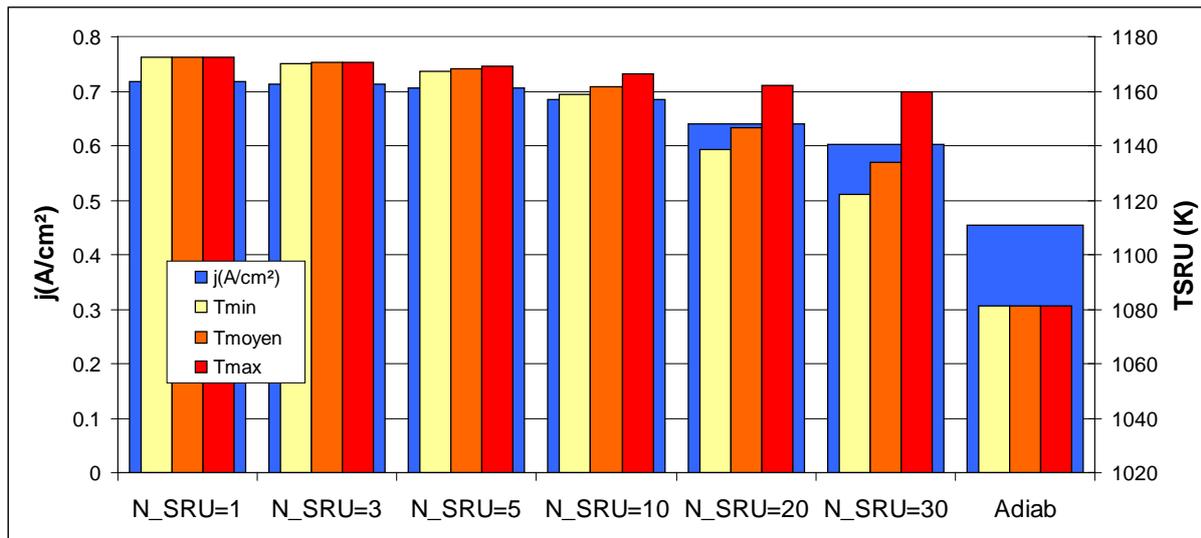


Figure VI-36 : Impact du nombre de SRU sur les températures moyenne des SRU et la densité de courant dans un stack de type ESC sur une plaque à 900°C sous une tension de 1,2V par SRU.

4.2 Stack imparfait

4.2.a Impact des variations des alimentations en gaz

On regarde ici l'effet que peut avoir sur le comportement du stack une alimentation des gaz imparfaite. En effet, il peut arriver que l'alimentation d'un stack présente des défauts entraînant une différence dans les débits d'alimentation des SRU. Nous avons alors observé l'impact d'une variation centrée de 20 % du débit sur l'ensemble du stack.

Le SRU du dessus du stack (N°1) est alimenté par un débit supérieur de 10 % à sa valeur "normale" et le SRU du dessous (N°10), par un débit inférieur de 10 %. La variation de débit est linéaire selon la position du SRU. Cette différence de débit va jouer sur la réponse électrique et le dégagement de chaleur associé, ce qui va donc avoir un impact sur la gestion thermique du SRU.

4.2.b Cas des stacks à température imposée

On observe d'abord l'effet sur des stack soumis à une température imposée identique en haut et en bas pour limiter l'effet sur la gestion thermique. Dans ce cas on utilise des collecteurs sans fins (demi-interconnecteur 0,5mm), afin de faciliter les transferts, de chaleur et donc l'homogénéité thermique du stack.

Les simulations montrent que l'ensemble de la chaleur est bien évacué, la température ne variant que très peu dans l'ensemble du stack. (Pour un stack de 10 SRU, la variation maximale de température n'est que de 4K à 1,15V et de 2K à 1,35V) Les effets thermiques causés par les variations de débit des gaz devraient donc rester très faibles.

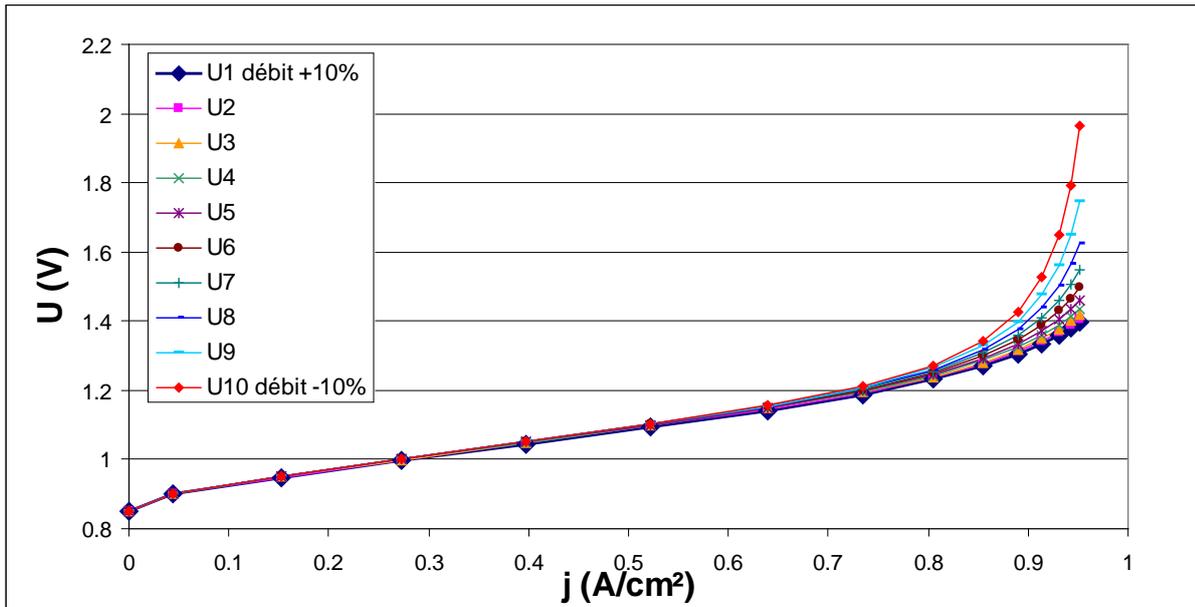


Figure VI-37 : Impact de la variation du débit sur les courbes de polarisation individuelles de SRU.

La Figure VI-37, présente l'impact de la maldistribution d'alimentation sur les performances de production des SRU. Les différences apparaissent logiquement à fort courant, lorsque le transport commence à se révéler limitant dans les SRU à faibles débits. En fait pour avoir une réelle idée de l'effet stack, on peut comparer les courbes de polarisation de SRU seuls, alimentés par les mêmes débits que les SRU du haut (N°1) et du bas du stack (N°10) (Figure VI-38).

La comparaison du fonctionnement global du stack, comparé à un stack à l'alimentation parfaite (cf. Figure VI-38), montre que les performances du stack sont légèrement moins bonnes, mais restent nettement meilleures que les performances les plus défavorables (SRU 10). En effet la répartition des tensions aide à "maintenir" la densité de courant sur tous les stacks malgré les défauts d'alimentation. Ainsi la courbe de polarisation globale du stacks est nettement plus performante que la moins bonne courbe de polarisation de ces SRU.

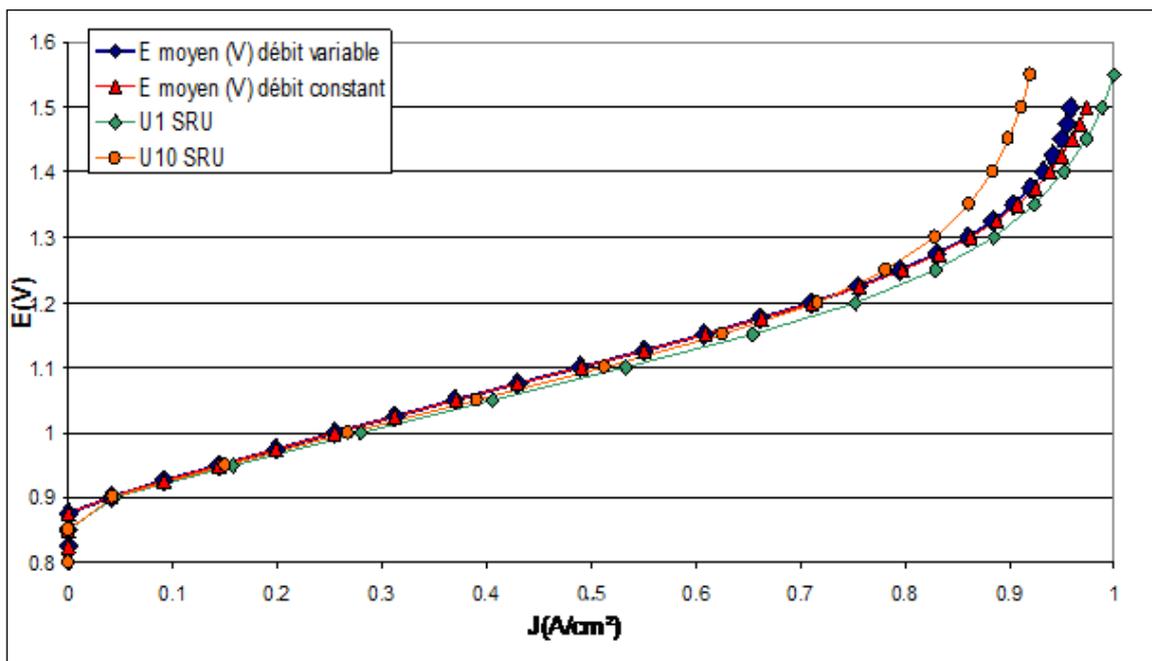


Figure VI-38 : Comparaison du comportement global de deux stacks identiques dont le premier est mal-alimenté, et le second correctement, avec des SRU seuls alimentés avec des débits écartés de +10 ou -10% du débit moyen.

Remarque : Les performances des stacks restent proches, mais les tensions individuelles des différents stacks sont très différentes à haute tension, les efforts soumis le sont donc également. Il est donc fort probable que les SRU subissant de très fortes tensions (SRU 10), subissent une usure prématurée, alors que le comportement du stack paraît correct.

4.2.c Cas des stacks adiabatiques

Dans le cas de stack adiabatique, on observe des différences de tension aux bornes des différents SRU comme pour le cas des stacks à température imposée.

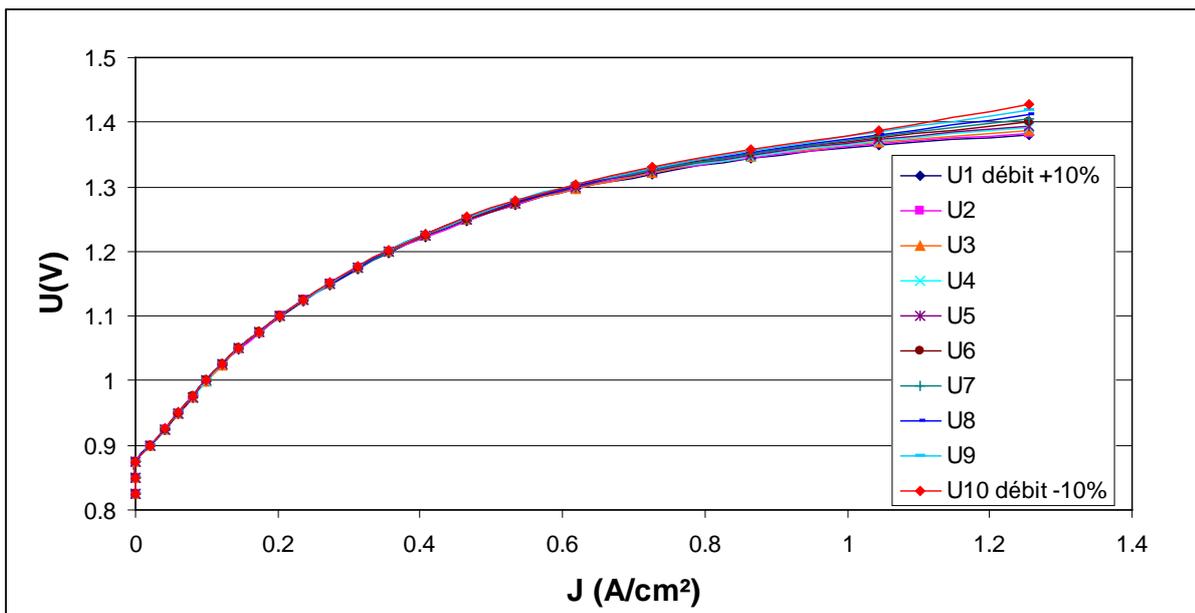


Figure VI-39 : Impact de la variation du débit sur les courbes de polarisation individuelles des SRU dans le cas d'un stack adiabatique co-courant ESC.

Ici en core (Figure VI-39) on observe des différences de tensions notables pour les fortes densités de courant. Dans les cas de stack minces (épaisseur de 0,1 mm) le profil thermique est logiquement très peu impacté.

Lorsque le stack est plus épais (par exemple un collecteur de 5 mm), on retrouve alors un carte thermique perturbé par les disparités de tension mais ces impacts restent toujours faibles. Ainsi pour une cellule ESC plus sensible à la température on obtient à 1,35 V et avec une variation de courant de 40 % on observe une variation de température dans le sens vertical de 3 K (Figure VI-40), ce qui n'a donc qu'un effet très faible sur la cinétique des réactions.

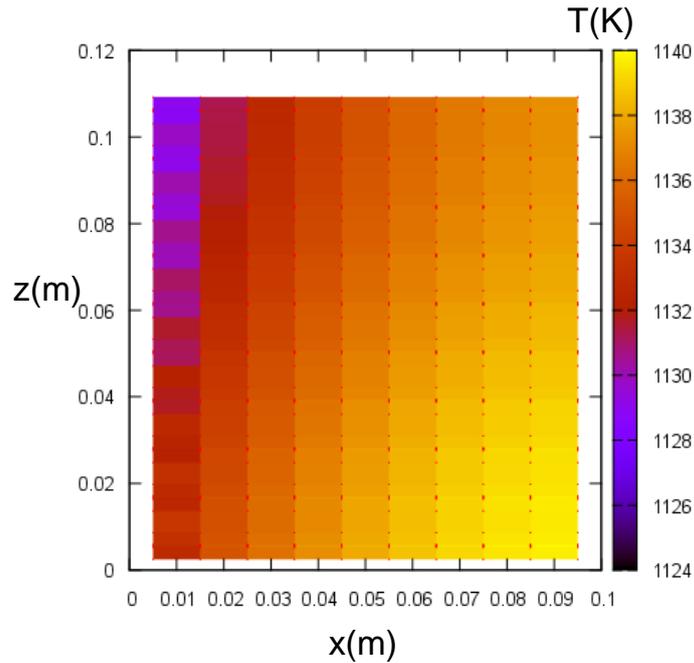


Figure VI-40 : Carte thermique d'un stack épais soumis à une mal distribution de +20% en bas et -20 % en haut.

On peut donc en déduire qu'une maldistribution a un impact thermique faible sur le comportement thermique du stack. De plus tant que l'on n'atteint pas les phénomènes de limitations par le transport, (soit en ASC soit épuisement total en ESC) l'impact de la distribution est très faible sur la production.

Le fonctionnement en stack va donc avoir un impact fortement régulateur, les défauts qui pourraient impacter très fortement le fonctionnement d'un SRU seul, sont compensés par les SRU environnant fonctionnant mieux.

Remarque : Pour pousser le cas à l'extrême, les simulations ont été faite avec 40% et 20% de plage de maldistribution. Sur la Figure VI-41 est comparée, en particulier, la densité de courant moyenne représentative du stack (jtot stack moyen 40% et 20%), ainsi que la densité de courant du SRU 5 qui risque l'épuisement de la vapeur d'eau (jtot SRU=5 cas 40% et 20%), et la densité de courant d'un SRU seul étant alimenté par un débit moyen (jtot SRU eq).

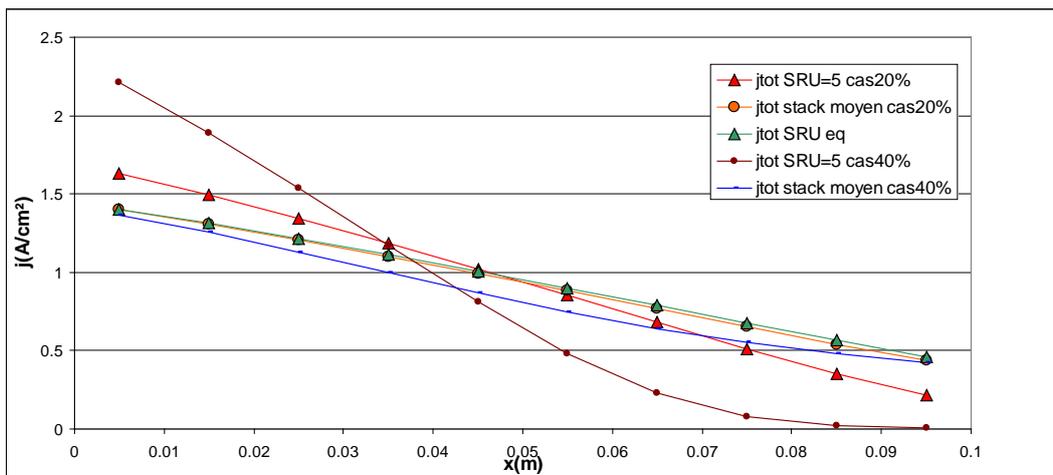


Figure VI-41 : profil des densités de courant selon les SRU et les débits étudiés. (Tension moyenne 1,35 V)

On constate alors que la maldistribution a un impact très fort sur les densités de courant individuelles, mais que l'impact sur la production du stack reste faible tant que l'on n'atteint pas l'épuisement (Figure VI-41), ce qui est le cas avec 20% de plage de maldistribution, mais pas avec 40%.

4.2.d Impact de la variation des résistances de contacts

Le contact entre le collecteur et l'électrode est difficile à réaliser, une pression de serrage est exercé sur le stack lors de la chauffe avant sa mise en fonctionnement afin d'essayer de maximiser la résistance de contact, mais il est difficile de certifier que les résistances de contact sont identiques d'un SRU à l'autre. Nous avons donc cherché à étudier avec ce modèle quelle pouvait être l'incidence d'une dispersion des résistances de contact dans le stack sur ses performances.

Il se révèle, comme pour les cas des variations des débits dans le stack que les impacts en terme de profil de température sont très faibles. La variation des résistances de contact, qui sont disposées en série, n'a en fait d'impact que sur la localisation des termes de source de chaleur. Ainsi une mauvaise résistance de contact, compensée par une résistance faible dans un autre SRU n'affecte pas du tout les performances du stack, comme on peut le voir sur l'exemple présenté en annexe (C.2). On peut donc associer le comportement d'un stack souffrant d'une mauvaise répartition des résistances de contact, qu'il soit adiabatique ou à température imposé, à un SRU équivalent disposant d'une résistance de contact moyenne.

4.2.e Conclusion sur les fonctionnements perturbés

Dans la plupart des cas, la perturbation de débit ou alors de résistance de contact n'a que très peu d'impact sur le fonctionnement global. Il faut tout de même vérifier qu'une perturbation de débit n'entraîne pas un assèchement dans un des SRU, dans ce cas c'est cet assèchement qui imposera la densité de courant globale. Même dans ce dernier cas, une étude complète du stack n'est pas utile car la thermique intervient très peu sur les performances du stack.

Cette étude nous a donc permis d'expliquer qu'un stack "imparfait" se comporte de manière très semblable à un stack "parfait". Par contre il est important de noter que les différences de comportement locales peuvent provoquer une usure très différente entre les différents SRU, Certains SRU vont se dégrader plus vite et donc impacter les performances globales sur la durée.

5 Modèle de stack équivalent

Comme évoqué dans le chapitre III.4, le modèle stack peut rapidement atteindre des limites de temps de calcul incompatible avec son utilisation aux échelles supérieures. A la lumière des observations faites sur les comportements des stacks dans cette étude, on peut, comme on l'a fait avec la simplification du modèle ELEC2D en modèle ELEC6pt, simplifier le modèle Stack en un modèle de stack équivalent : StackEq.

Dans le modèle StackEq, on utilise le modèle stack, mais celui-ci n'a qu'un seul SRU, et les conditions aux limites sont adaptées pour être représentatif du comportement global du stack de N SRU. On développe donc pour les différents cas étudiés, un modèle de stack équivalent beaucoup plus rapide à modéliser. Il sera ensuite utilisé pour les optimisations autoclaves dans le chapitre VIII.

N.B. : Le nom du modèle, Stack Eq, n'est pas très explicite, il s'agit bien d'un modèle d'un SRU unique, mais qui équivaut à un stack.

5.1 Cas du stack dans les conditions essais de laboratoire

Dans ces conditions, nous sommes dans la situation de petits stacks échangeant fortement avec l'extérieur, comme on l'a expliqué dans le chapitre précédent (Chapitre V4.3). On ne remarque alors pas "d'effet stack" et on peut représenter le stack par un SRU équivalent fonctionnant dans des conditions moyennes.

5.2 Stack isolé

Les résultats obtenus avec les stacks isolés montrent deux points principaux :

- plus le stack est grand en nombre de SRU, plus l'isolation est plus efficace ;

- la résistance verticale thermique interne du stack étant très faible devant la résistance de l'isolation, le profil thermique vertical ne varie que très peu dans le stack, et l'effet sur la performance globale est donc faible.

Comme montré sur la figure 47, la thermique d'un stack est très bien approché par celle d'un SRU seul mais équipé d'une résistance d'isolation multipliée par le nombre de SRU du stack (cf. Figure VI-42).

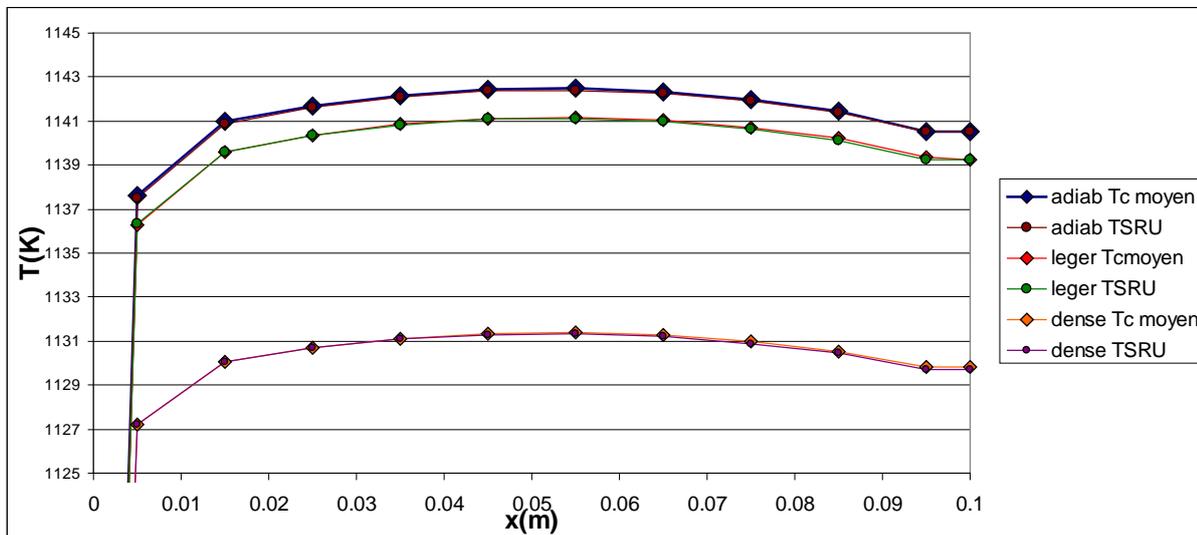


Figure VI-42 : Profil thermique moyen des stacks comparés à des SRU soumis à une isolation équivalente.

Ce type de représentation équivalente d'un stack par un SRU a été appliqué aussi à un stack avec des isolations haute et basse différentes. On peut ici encore assimiler le stack à un SRU utilisant des résistances d'isolations équivalentes (résistance haut et bas multipliés par le nombre de SRU) (cf. Figure VI-43).

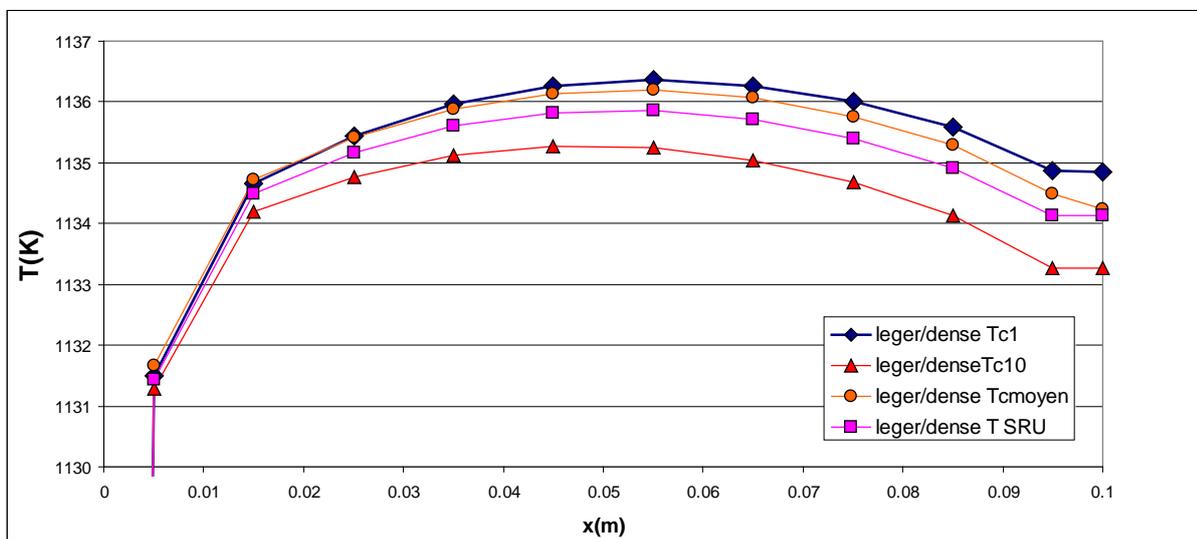


Figure VI-43 : Profil des températures dans un stack isolé avec une isolation faible en bas (SRU 10) et forte en haut (SRU 1), comparé à un SRU équivalent (T SRU) équipé d'isolations de résistances bases et hautes multipliées par le nombre de SRU du stack.

Remarque sur l'épaisseur des stacks :

Si les stacks à connecteurs mince sont plus propices aux échanges verticaux, ils subissent généralement des gradients thermiques bien plus élevés en contre-courant ce qui se traduit par l'existence de points extrêmement chauds. On a donc vérifié qu'isoler ce type de stacks en fonctionnement exothermique était effectivement réalisable.

5.3 Stack à température imposée

Le cas d'un stack posé sur une plaque chaude est plus difficile à simplifier et concerne uniquement les fonctionnements en régime allothermique. Le stack subit en effet de forts gradients de température, impactant fortement les performances du stack.

La modélisation thermique complète du stack est nécessaire pour déterminer correctement le comportement de l'empilement et l'approche par un modèle équivalent est nettement plus difficile et moins précise.

On a en conséquence choisi un modèle équivalent à réponse conservative ayant donc tendance à sous-estimer les performances du stack.

Pour représenter de manière simplifiée le comportement du stack, on effectue des bilans enthalpiques sur chaque SRU, avec les notations données en Figure VI-44.

Le bilan entrée/sortie du SRU i nous donne :

$$H_e - H_s + Q_i - Q_{i-1} + W_{el} = 0 \quad (1)$$

Avec H_e et H_s les flux enthalpiques des gaz entrant et sortant du SRU, W_{el} le travail électrique fourni par SRU, et Q_i et Q_{i-1} les flux de chaleur échangés avec les SRU voisins.

Le flux échangé entre deux SRU est exprimé par l'équation :

$$Q_i = \frac{T_{i+1} - T_i}{R_{thSRU}} \quad (2)$$

avec $R_{th,SRU}$ la résistance thermique d'un SRU.

La différence de flux de chaleur sortant et entrant dQ_i du SRU est fournie par l'équation (1) :

$$dQ_i = Q_i - Q_{i-1} = H_s - H_e - W_{el} \quad (3)$$

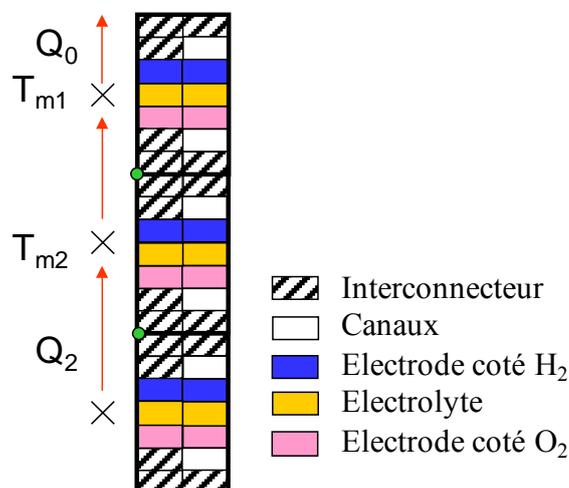


Figure VI-44 : Notation et représentation des échanges dans un stack installé sur une plaque chaude.

Lorsque l'on observe le comportement d'un stack en fonctionnement sur plaque chaude (Figure VI-45), on constate qu'il y a de forts gradients thermiques dans l'empilement, les SRU les plus éloignés (SRU 1) étant nettement plus froids que les stacks proches de la plaque. Cette baisse de la température entraînant une baisse des performances, le stack "compense" en fournissant une tension plus élevée à ces SRU, et donc une tension plus proche de la tension thermoneutre.

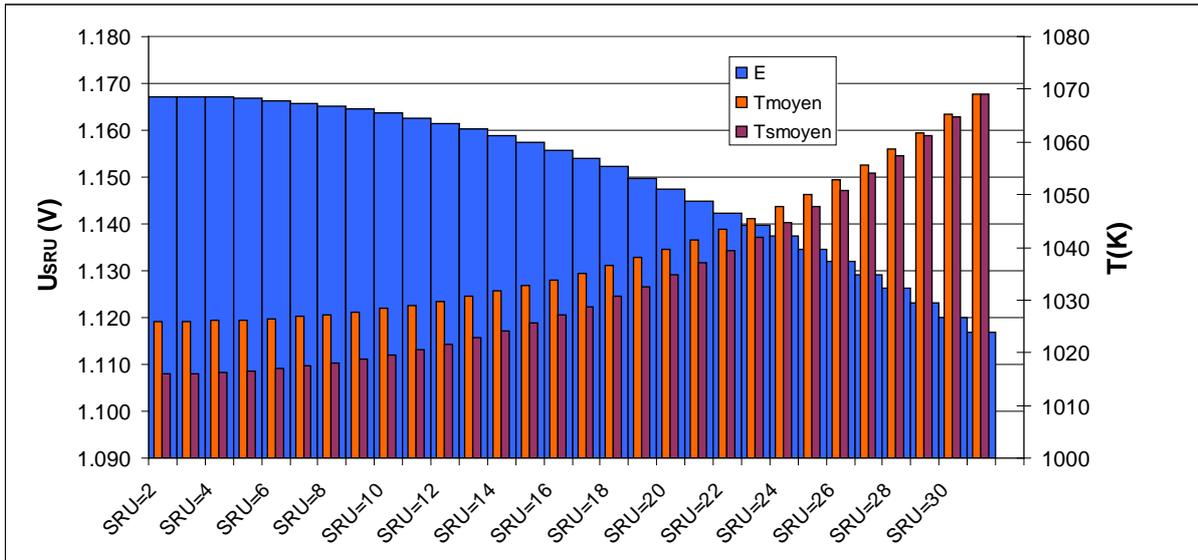


Figure VI-45 : Répartition des tensions aux bornes des SRU et des températures de moyennes et de sorties des gaz, pour un stack ASC de 30 SRU fonctionnant en régime allothermique fort ($E= 1,15$ V).

Ainsi on peut voir que, plus l'on s'éloigne de la plaque, moins l'allothermicité est forte ($W_{el} \uparrow$) et donc moins les gaz sortent chaud ($H_s \downarrow$, on a donc (équation (3))) une diminution de la chaleur consommée dQ_i . Cet effet diminue "l'effet stack", ainsi si l'on suppose que pour chaque SRU dQ_i est constant on surestime l'effet thermique, et donc on sous-estime la densité de courant.

En utilisant l'approximation $dQ_i = cste$, les équations (2) et (3), et les conditions limites suivantes :

- $i=0$ on une condition de paroi adiabatique ($Q_0=0$)
- en $i=N_{SRU}$ le flux traversant la plaque s'exprime selon $Q_N = \frac{1}{R_{th,plaque}} (T_{plaque} - T_{N_{SRU}})$

On aboutit à l'expression de la température du SRU indicé i :

$$T_i = R_{thSRU} dQ \frac{i^2}{2} + T_{plaque} - \left(R_{th,plaque} + R_{thSRU} \frac{N_{SRU}}{2} \right) NdQ$$

Soit, si l'on calcule la température moyenne des SRU :

$$T_{plaque} - T_{moyenne} = dQ \left(R_{th,plaque} N_{SRU} + R_{thSRU} \left(\frac{2N_{SRU}^2}{3} + \frac{1}{6N_{SRU}} \right) \right) \quad (4)$$

L'équation (4) permet donc d'exprimer un lien entre une température et le flux moyen consommé par un SRU sous la forme d'une résistance équivalente $R_{th,inf}$:

$$R_{th,inf} = R_{th,plaque} N_{SRU} + R_{thSRU} \left(\frac{2N_{SRU}^2}{3} + \frac{1}{6N_{SRU}} \right)$$

Il est donc possible de définir un stack, nommé stack équivalent, qui ne modélise qu'un seul SRU identique à ceux modélisés dans le stack, mais dans les conditions :

- Débits gaz égal pris à la moyenne stack.
- Tension égale à la tension moyenne du stack.
- Conditions thermiques, adiabatique en haut, et à température imposée de la plaque chaude en bas, mais avec une résistance équivalente $R_{th,inf}$

Ce modèle permet d'approcher le comportement global du stack en sous-estimant légèrement ces performances (cf. Figure VI-46).

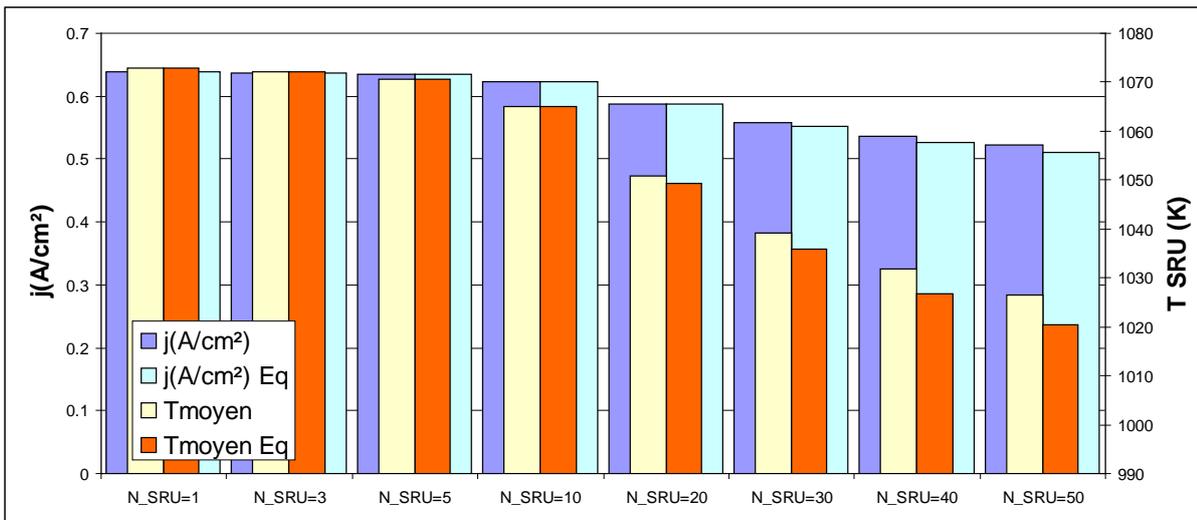


Figure VI-46: Comparaison des résultats de la modélisation du stack et du modèle approché StackEq pour un stack mince ASC en fonctionnement allothermique.

Le modèle Stack Eq adapté au cas allothermique permet bien de représenter le comportement thermique moyen de ce stack le long de l'écoulement (cf. Figure VI-47).

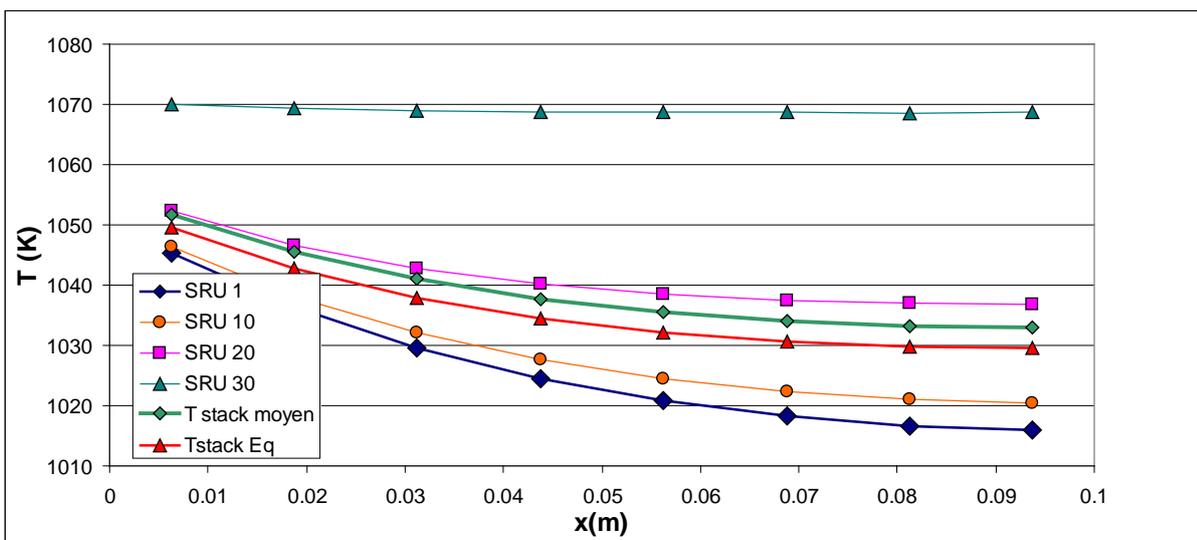


Figure VI-47: Comparaison des profils de température le long de l'écoulement (Ox) en tre les températures des SRU 1, 10, 20 et 30 d'un stack ASC de 30 cellules, de la température moyenne avec la représentation SRU équivalent allotherme.

Néanmoins, ce modèle ne permet que d'avoir une estimation des performances électrique et thermique du stack, En effet, dans le cas de stacks plus épais, ou dans le cas des cellules ESC plus sensibles à la température, l'erreur peut devenir nettement plus importante. Un exemple est développé en annexe (C.1)

Remarque : l'erreur du modèle devient vraiment significative dans le cas où les performances deviennent très mauvaises, par exemple on trouve une erreur de 8% sur la performance lorsque la baisse des performances par rapport au SRU seul est de 18%. Le modèle stack équivalent peut être utilisé pour s'assurer que l'on reste dans une zone où les performances sont correctes. En effet le modèle sous-estime les performances, tant que le modèle équivalent donne des performances satisfaisantes le modèle stack aura également de bonnes performances. Un retour au modèle stack permettant en suite de les connaître plus précisément.

5.4 Stack fonctionnement perturbé

Disparités des alimentations

Dans le cas d'une disparité des courants d'alimentation on a vu que le comportement du stack était très peu différent du comportement normal dans le cas où il n'y a pas épuisement de la vapeur d'eau. Assimiler le stack à un stack en fonctionnement normal est donc une bonne approximation.

Dans le cas d'un épuisement de la vapeur d'eau, alors la densité de courant du SRU est imposée par le débit de vapeur entrant. Dans ce cas, les performances sont directement celles d'un SRU traversé par le courant le plus faible. Une fois la densité de courant calculée on peut des bilans matière entrée/sorties du SRU global sont possible sans avoir à réaliser l'ensemble de la modélisation.

Remarque : En supposant une température de sortie des gaz identique (Cas des stack co-courant), un bilan enthalpique permet de calculer ces températures de sortie. Par contre dans le cas d'une alimentation à contre-courant on ne pourra pas déterminer les températures de sortie des différents SRU.

Disparités des résistances de contacts

Un stack aux résistances de contact variables peut être assimilé à un SRU équivalent disposant de la résistance de contact moyenne.

6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord utilisé le modèle de stack que nous avons mis au point et décrit dans le chapitre précédent. Grâce à ce modèle nous avons pu observer l'influence sur les réponses des SRU de différents paramètres (architecture, conditions opératoires...) et ce, à différentes échelles (locale, SRU et stack). Parmi ces observations, on retient :

- au niveau local : le rôle mitigé de la pression qui permet de vaincre les résistances au transfert d'espèces mais nuit à la densité de courant dans le cas de faibles tensions.
- au niveau du SRU : l'intérêt de la configuration d'alimentation en gaz à co-courant des SRU qui fournit un profil thermique monotone, permettant d'éviter les points chauds ou froids. Cette configuration d'alimentation est plus intéressante que celle à contre courant pour la majorité des cas.
- au niveau du stack : que les stacks ont tendance à "gommer" les défauts des différentes cellules, en adoptant un comportement thermique et électrique proche de celui d'un stack disposant de cellules fonctionnant de manière uniforme. Cette assertion doit être tempérée par le fait que "l'usure électrochimique" risque d'être différente et d'accélérer la baisse de performances globale du stack.
- au niveau du stack : que dans le cas de stacks disposés sur plaques chaudes il est difficile de garder un comportement thermique et électrique uniforme dès que la taille des empilements augmente. Ceci oblige à réaliser de petits stacks en fonctionnement allothermique ou à disposer de nombreux échangeurs dans le stack.

Ensuite nous avons développé des modèles de stacks équivalents StackEq, permettant de simplifier encore notre modèle afin de le rendre compatible avec les simulations de procédés qui suivent. Ces modèles bien que simplifiant grandement la représentation des stacks, représentent de manière relativement précise les caractéristiques du SRU (architecture co-courant ou contre-courant, taille des interconnecteurs...) et permettent de décrire de manière relativement précise et toujours conservatrice les performances du stack considéré, y compris dans les conditions de régime allothermique sur plaque chaude.

Ces derniers modèles nous seront très utiles dans le chapitre VII où nous allons vouloir coupler l'étude d'une usine de production d'hydrogène par EVHT avec l'étude du bloc électrolyseur, et dans le chapitre VIII qui est dédié à l'étude d'agencement de stacks dans un autoclave

Chapitre VII :
Etude d'une usine EVHT

TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE VII

1	INTRODUCTION	173
2	DEFINITION D'UNE USINE DE PRODUCTION D'HYDROGENE PAR EVHT.....	173
2.1	PRESENTATION GENERALE	173
2.2	CARACTERISTIQUES DU BLOC ELECTROLYSEUR	175
2.3	REPRESENTATION DU SYSTEME.....	177
3	JUSTIFICATION TECHNICO-ECONOMIQUE DE L'INTERET DE L'OPTIMISATION COUPLEE DU SYSTEME EVHT ET DU BLOC ELECTROLYSEUR.....	177
3.1	ANALYSE DE LA STRUCTURE DES COUTS DANS LE SYSTEME DE REFERENCE	179
3.2	MODIFICATION DU CAS DE REFERENCE	181
3.3	OBJECTIFS DE L'OUTIL DE MODELISATION SYSTEME	182
4	PRESENTATION DE L'OUTIL SIMULATION SYSTEME PROSIMPLUS	182
5	ETABLISSEMENT D'UN SCHEMA DE SYSTEME AUTO-ADAPTABLE.....	184
5.1	INTEGRATION ENERGETIQUE.....	184
5.2	SEGMENTATION EN DIFFERENTES ZONES DU PROCEDE	187
5.2.a	<i>Schéma de la zone haute température (HT)</i>	<i>187</i>
5.2.b	<i>Schéma de la zone moyenne température (MT).....</i>	<i>189</i>
5.2.c	<i>Schéma de la zone basse température (BT).....</i>	<i>191</i>
5.2.d	<i>Schéma de référence</i>	<i>191</i>
5.2.e	<i>Schéma avec vaporisation aidé par la sortie hydrogène</i>	<i>192</i>
5.2.f	<i>Schéma avec valorisation de la chaleur de compression.....</i>	<i>193</i>
5.2.g	<i>Comparaison de ces trois schémas.....</i>	<i>194</i>
5.3	ADAPTATION DE LA MODELISATION PROSIMPLUS A UNE ETUDE TECHNICO-ECONOMIQUE	195
6	ETUDE DE SENSIBILITE D'UNE UNITE DE PRODUCTION EN FONCTIONNEMENT EXOTHERMIQUE.....	197
6.1.a	<i>Impact du taux d'utilisation</i>	<i>198</i>
6.1.b	<i>Impact du balayage anodique.....</i>	<i>199</i>
6.1.c	<i>Impact de la température d'électrolyse</i>	<i>200</i>
6.1.d	<i>Impact de la pression</i>	<i>201</i>
7	ETUDE D'UNE UNITE DE PRODUCTION EN FONCTIONNEMENT ALLOTHERMIQUE.	203
7.1	PRESENTATION DE L'USINE ALLOTHERMIQUE.....	203
7.2	RAPPEL SUR LE FONCTIONNEMENT ALLOTHERMIQUE	203
7.3	EVALUATION DE LA SURFACE D'ELECTROLYSE DANS UN FONCTIONNEMENT ALLOTHERMIQUE	206
7.4	ETUDE DE SENSIBILITE AUX CARACTERISTIQUES DU FONCTIONNEMENT ALLOTHERMIQUE DU BLOC D'ELECTROLYSE.....	208
7.4.a	<i>Impact de la température</i>	<i>208</i>
7.4.b	<i>Impact du taux d'utilisation.....</i>	<i>210</i>
7.4.c	<i>Impact du balayage.....</i>	<i>211</i>
7.4.d	<i>Impact de la pression</i>	<i>211</i>
8	CONCLUSION SUR L'ETUDE DE SENSIBILITE DU COUT DE PRODUCTION AUX POINTS DE FONCTIONNEMENT DU BLOC D'ELECTROLYSE.....	213

1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de répondre aux questions portant sur les systèmes EVHT :

- Qu'est-ce qu'une usine EVHT ?
- Pourquoi veut-on l'optimiser ?
- Comment l'optimiser ?
- Comment le système est-il impacté par le comportement du bloc électrolyseur ?

On définira en premier lieu ce qu'on entend par « usine EVHT », d'abord dans le cas général, puis dans un cas un peu plus particulier. On présentera ensuite un cas de référence étudié au CEA afin d'étudier la structure des coûts, et justifier le travail d'optimisation à réaliser sur le système comme sur le bloc électrolyseur.

On présentera alors les outils mis en place et la démarche adoptée pour définir le procédé le plus adapté, puis on étudiera l'impact du point de fonctionnement du bloc électrolyseur sur le système.

La mise en évidence des points de fonctionnement intéressants nous permettra dans le chapitre suivant de développer des agencements d'électrolyseurs adéquats afin d'obtenir un ensemble système+stack le plus performant possible.

2 Définition d'une usine de production d'hydrogène par EVHT

2.1 Présentation générale

Ce que l'on appelle ici une usine EVHT, ou unité de production d'hydrogène par EVHT, comprend un ensemble de composants disposant d'entrées et de sorties, et a comme caractéristique principale d'utiliser la technologie EVHT pour produire de l'hydrogène. Avant de l'étudier, il est nécessaire de définir les frontières du système.

Dans le cadre de ce travail, l'unité de production EVHT est définie comme étant l'ensemble des composants permettant de transformer de l'eau liquide (fournie à 25°C et 1 atmosphère) en hydrogène et oxygène en utilisant la technique de l'EVHT. Cette unité sera connectée à une source extérieure électrique, à une ou plusieurs sources de chaleur, ainsi qu'à une ou plusieurs sources froides (cf. Figure VII-1). Ces sources constituent les inter-acteurs énergétiques de l'unité.

L'unité de production EVHT est par ailleurs décomposée, pour les besoins de son optimisation, en deux parties distinctes : le « système EVHT » et le « bloc électrolyseur ». Dans un premier temps, le bloc électrolyseur sera considéré comme un inter-acteur particulier du système EVHT.

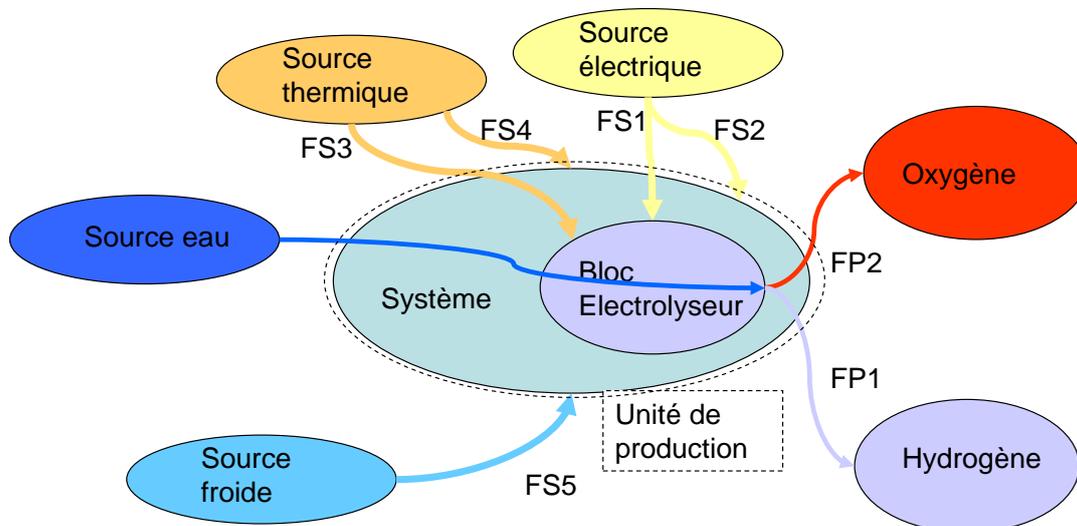


Figure VII-1 : Diagramme pieuvre du système EVHT. Identification de ces inter-acteurs.

Le cahier des charges du système EVHT est fixé par :

- Les caractéristiques des différents interacteurs sources ou puits,
- les caractéristiques du bloc électrolyseur (inter-acteur particulier) qui correspondent pour la partie énergétique aux caractéristiques du point de fonctionnement choisi pour celui-ci.

Les caractéristiques des interacteurs du système EVHT

Les inter-acteurs potentiels du **système EVHT** peuvent être nombreux et leurs caractéristiques variées peuvent impacter fortement la conception du système. L'ensemble des inter-acteurs et leurs caractéristiques sont présentés dans le Tableau VII-1.

<u>Interacteurs</u>	<u>Rôle, description et exemple.</u>	<u>Caractéristiques</u>
<u>Hydrogène</u>	Le but du système est de produire de l'hydrogène dans des conditions précises, celles-ci pouvant être déterminées par un moyen de stockage ou de transport.	Pression, Débit produit, Pureté, (Température), Coût de production cible
<u>Oxygène</u>	De la même façon l'oxygène produit doit être portée dans les conditions spécifiées. S'il l'on souhaite valoriser l'oxygène on aura besoin de le produire compressé et le plus pur possible.	Pression, Débit, produit, pureté, (Température) Coût de production cible
<u>Bloc Electrolyseur</u>	Il s'agit d'un inter-acteur particulier que l'on détaillera dans le paragraphe suivant 2.2.	Point de fonctionnement. Coût
<u>Source eau</u>	Dans le cas général, l'eau est disponible dans les conditions standards, mais on peut imaginer dans des cas de couplage avec d'autres procédés industriels récupérer l'eau directement sous forme vapeur.	Pression, Température, Débit disponible, Pureté Prix d'achat
<u>Source électrique</u>	De l'énergie électrique est nécessaire pour l'électrolyse, mais également pour le fonctionnement des différents composants du système. Le système peut être relié au réseau, ou bien à une centrale de production électrique particulière.	Puissance disponible Tension Prix d'achat du kWh
<u>Source de chaleur :</u> (MT et éventuellement HT)	On a besoin à minima d'une source de chaleur à moyenne température (MT) pour fournir tout ou partie de la chaleur nécessaire à la génération de la vapeur d'eau et à sa mise en température pour le bloc électrolyseur . Il est également possible d'utiliser une source de chaleur à haute température (HT), si disponible, pour compléter l'énergie électrique nécessaire à la réaction d'électrolyse. On peut par exemple imaginer récupérer la chaleur issue d'une usine de purification de silicium.	Température Puissance disponible Prix d'achat du kWh

<p><u>Source froide</u></p>	<p>La source froide est nécessaire à l'évacuation de la chaleur en excès. Sa température est un paramètre sensible car conditionnant la pureté de l'hydrogène et la récupération d'eau.</p> <p>On pourra utiliser l'atmosphère comme source au moyen d'une tour de refroidissement, ou un échange avec une rivière, ou encore utiliser l'utilité froide d'un procédé voisin. Dans tous les cas les kWh apportés par l'utilité froide auront un coût.</p>	<p>Température Puissance disponible Prix d'achat du kWh</p>
-----------------------------	--	---

Tableau VII-1 : Présentation des interacteurs d'un système EVHT.

Les fonctions principales du système EVHT

La fonction principale du système est de produire via le **bloc électrolyseur** de l'hydrogène (FP1) et de l'oxygène (FP2) à partir d'eau. A cette fonction s'ajoutent de nombreuses fonctions secondaires (FS) qui sont en fait des fonctions d'adaptation aux différents interacteurs.

Par exemple, le système doit permettre l'utilisation de la source de chaleur pour aider à la montée en température des gaz (FS4) et donc s'adapter au niveau de température de celle-ci. Il conviendra donc de mettre en place un composant du système réalisant cette adaptation.

NOTA BENE : Dans cette étude, nous n'étudions pas le problème de l'adaptation à la source électrique. En effet le système doit permettre l'utilisation de la source électrique pour alimenter l'électrolyseur (FS1) et les composants du système (FS2). Et pour cela l'utilisation d'onduleurs ou de redresseurs peut être nécessaire. Néanmoins, nous n'avons pas considéré cette problématique dans notre étude pour nous consacrer aux problématiques thermique et hydrauliques. Nous ne considérons donc que la puissance disponible et le coût de la source électrique.

Le but du **système EVHT** est donc de réaliser l'ensemble de ces fonctions et ceci en minimisant le coût de production de l'hydrogène par l'unité de production. Cela comprend le coût d'exploitation, mais également le coût d'investissement du système et de sa maintenance.

Remarque sur le prix de la chaleur : La chaleur est nettement moins chère que l'énergie électrique, mais son coût est très dépendant de sa température. Pour estimer le prix de la chaleur en fonction de la température, on a choisi de le relier à son exergie. En effet l'exergie nous permet de comparer toutes les énergies en tant "qu'énergie exploitable".

Le débit d'exergie d'une source de chaleur est égal à :

$$\dot{E}_{x,Source} = Q_{source} \eta_{Carnot} = \left(1 - \frac{T_{froide}}{T_{source}} \right) Q_{source}$$

Avec Q_{source} le flux de chaleur soutiré à la source chaude, T_{froide} la température de la source froide et T_{source} la température de la source chaude.

En l'absence de données technico-économiques plus fiables, le rendement de Carnot pourra nous permettre d'estimer le coût des différentes sources de chaleur à partir du prix de l'une d'entre elles. On peut également la comparer au prix de l'électricité (le rendement exergétique étant de 1) avec cette approche mais on aurait tendance à surestimer le prix de la chaleur.

2.2 Caractéristiques du bloc électrolyseur

Le **bloc électrolyseur** est l'inter-acteur principal du **système EVHT**, c'est en effet celui qui assure la fonction principale : la production d'hydrogène. On a vu dans le chapitre V dédié au modèle STACK que l'on pouvait présenter un stack ou le bloc électrolyseur de la manière suivante :

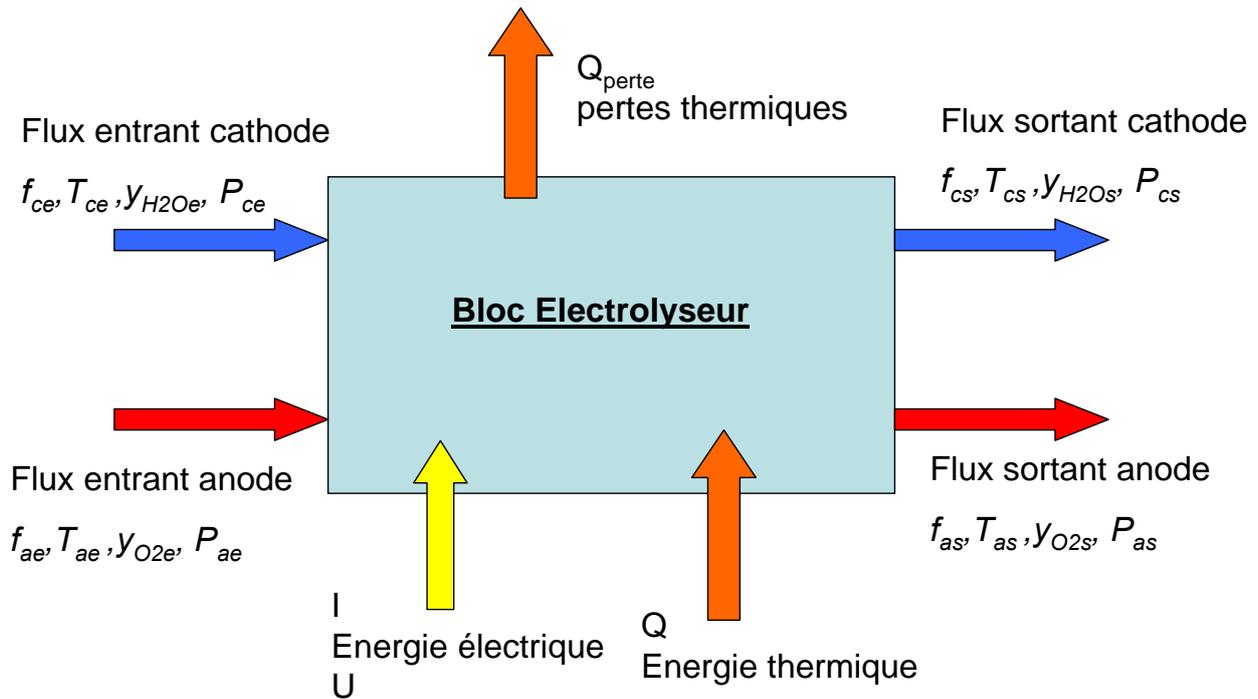


Figure VII-2 : Représentation "boîte noire" du bloc électrolyseur.

On sait que les liens entre les entrées et les sorties sont fortement dépendants des stacks utilisés. Pourtant lorsque l'on se place du côté du système EVHT, la connaissance du contenu réel de la boîte n'est pas nécessaire.

Les paramètres utiles au dimensionnement du système EVHT sont:

- **Le débit d'hydrogène produit**, (f_{prod}), qui correspond, dans notre cas de référence, à la contrainte la plus importante du système, l'objectif de l'usine étant de répondre à un objectif de production précis.
- **Le taux d'utilisation**, qui représente la quantité de vapeur d'eau transformée dans le bloc électrolyseur : $\tau_{util} = (y_{H_2Oe} - y_{H_2Os}) / y_{H_2Oe}$
- **La température d'entrée des gaz** (T_{el}),
- **La différence de température** des gaz entre l'entrée et la sortie (dT) qui est fonction du stack.
- **Le débit anodique** (f_{ae}) qui peut faciliter l'évacuation des gaz et de la chaleur produite, que l'on compare au débit molaire d'hydrogène produit (f_{prod})
- **La fraction molaire en entrée** de l'électrolyseur (y_{H_2Oe}).
- **La pression** de fonctionnement de l'électrolyseur (P_{el}).

Dans l'optimisation du système EVHT, en particulier pour réaliser une intégration énergétique, c'est le ratio entre les débits cathode et anode qui va déterminer la structure du système. On va donc dans l'ensemble des cas étudiés par la suite considérer une production d'hydrogène f_{prod} de 1 mol.s^{-1} (soit une puissance électrique d'environ 250kW).

On peut ainsi définir comme caractéristiques du bloc électrolyseur le point de fonctionnement défini par $(\tau_{util}, T_{el}, y_{H_2Oe}, P_{el}, dT, f_{ae} / f_{prod})$.

Nota bene : Pour retrouver les valeurs d'un système d'une autre taille il suffit de multiplier les flux énergétiques et les surfaces d'échanges ou d'électrolyse par le rapport des productions.

2.3 Représentation du système

Le système étant constitué de l'ensemble des composants permettant de s'adapter aux différents interacteurs pour créer l'hydrogène, il est représentable par un schéma procédé type contenant les différents composants nécessaires pour assurer les couplages avec les différents inter-acteurs (cf. Figure VII-3).

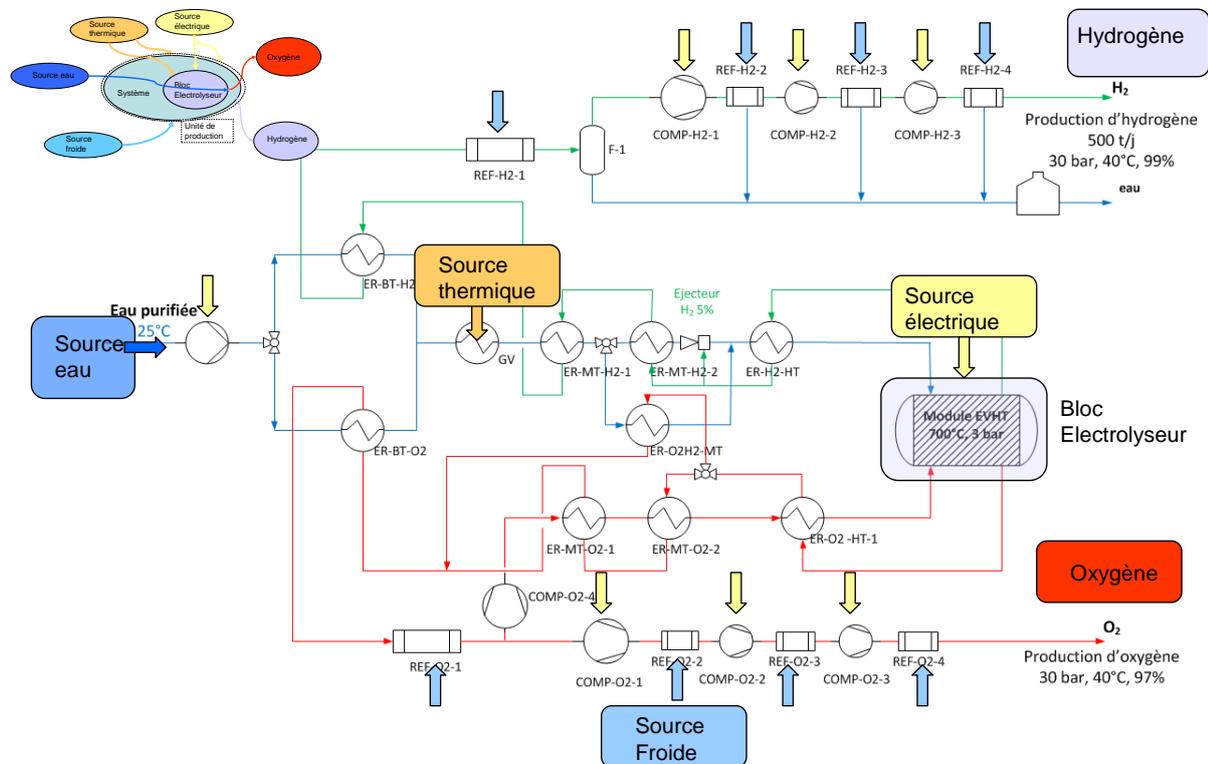


Figure VII-3: Schéma procédé type d'un système EVHT, lié avec différents interacteurs.

On y trouve les échangeurs et condenseurs permettant les échanges avec les sources chaudes et froides, les compresseurs et les pompes pour permettre d'apporter les gaz au bloc électrolyseur, et également des échangeurs et des vannes permettant cette fois d'améliorer le fonctionnement interne du système.

3 Justification technico-économique de l'intérêt de l'optimisation couplée du système EVHT et du bloc électrolyseur.

Si le bloc électrolyseur est bien le cœur du procédé et de la technologie, l'ensemble de l'usine et en particulier les échanges énergétiques avec les différentes sources va grandement jouer sur le coût de production de l'hydrogène (€/kg). En effet si l'on observait que, quel que soit le schéma de procédé du système EVHT, et ceci quel que soit le bloc électrolyseur, le prix n'était que peu modifié, alors une optimisation du système n'aurait que très peu d'intérêt. L'étude technico-économique, réalisée par le CEA, que nous allons présenter sur un cas de référence va nous permettre de montrer les poids économiques des différentes composantes du coût (facture énergétique, investissement...) d'une usine EVHT, et les marges de progression potentielles liées à l'optimisation couplée du système et du bloc électrolyseur.

Le cas de référence correspond à une usine dédiée à la production massive d'hydrogène (500 tonnes par jour) par EVHT couplée à une centrale nucléaire de type EPR.

Le couplage à cette centrale permet :

- La disponibilité d'une très forte puissance électrique à coût modéré (accord avec la centrale).
- La disponibilité d'une importante quantité de chaleur à une température de 240°C.
- La disponibilité d'une source froide (UF) dont la température peut varier de 15 à 25°C (couplage avec les utilités froides de la centrale nucléaire).

L'étude suppose également la disponibilité importante d'eau liquide.

En sortie, l'hydrogène comme l'oxygène sont destinés à être injectés sur un réseau de transport de gaz pressurisé à 30 bars.

On a donc une disponibilité abondante de toutes les sources excepté une source de chaleur à très haute température rendant impossible l'utilisation de chaleur pour l'électrolyse (régime allothermique, FS3 : Figure VII-1).

L'étude vise à évaluer le potentiel de l'électrolyse de la vapeur à haute température (EVHT) pour la production massive d'hydrogène et sa compétitivité vis-à-vis du procédé d'électrolyse alcaline. Dans cette étude, la production a été répartie en 10 ateliers indépendants. Chaque atelier compte une ligne de production (échangeurs, compresseurs, pompes) alimentant des électrolyseurs implantés dans une dizaine d'autoclaves. Dans ce schéma, l'électrolyse est réalisée à 700°C à la pression de 3 bar et une partie de l'oxygène (80%) est recyclée en sortie de l'anode pour servir de gaz caloporteur pour l'anode. Ce débit permet de réguler la température de l'électrolyseur en l'empêchant de s'écarter de la température d'entrée de plus de 50°C, limite permettant de préserver la tenue mécanique des cellules. La chaleur des gaz de sortie est récupérée au travers d'échangeurs pour chauffer les gaz en entrée. De l'hydrogène (5% du flux d'entrée) est également recyclé afin d'éviter les phénomènes de ré-oxydation du cermet Ni-YSZ des cathodes. Le schéma de procédé est celui représenté sur la Figure VII-3.

On a en fait étudié le fonctionnement d'un seul atelier permettant la production d'un dixième de la production totale de l'usine. Plusieurs hypothèses simplificatrices ont été retenues quant à la consommation énergétique :

- les pertes de chaleur vers le milieu extérieur sont négligées (que ce soit au niveau des électrolyseurs ou des échangeurs de chaleur),
- une perte de charge forfaitaire de 0,2 bar par fonction d'échange thermique identifiée est retenue,
- on néglige les éventuelles pertes d'hydrogène en aval de la zone électrolyse.

Les caractéristiques du bloc électrolyseur défini dans ce cas sont choisies à partir de résultats obtenus expérimentalement, servant donc de référence réaliste. La raison de ce choix est de baser une étude technico-économique sur un point réel et performant en termes de densité de courant.

	Valeur
Température d'entrée des gaz	700°C
Ecart de température entrée/sortie dT	50°C
Pression de fonctionnement	3 bar
Taux de conversion	77%
Composition entrée cathode	95% H ₂ O 5%H ₂
Composition entrée anode	100% O ₂
Tension de fonctionnement	1,32 V
Densité de courant	1,1A/cm ²
Fraction molaire H ₂ en entrée	5%
Taux de dégradation	2% pour 1000 h

Table 2 : Caractéristiques du fonctionnement choisi pour l'étude technico économique de référence

Remarque : Ces caractéristiques ne correspondent pas à notre point de fonctionnement tel que défini dans la partie 2.2. En effet la Table 2 comporte des informations non nécessaires à la modélisation du système mais utiles à l'étude technico-économique (densité de courant, taux de dégradation). De plus le bloc électrolyseur est défini par sa tension, et non pas par le débit de balayage à l'anode. Ainsi après calcul du débit adéquat, on peut définir ce point de fonctionnement par :

$$(\tau_{util} = 0.77, T_{el} = 700^{\circ}C, y_{H_2Oe} = 0.95, P_{el} = 3bars, dT = 50, f_{ae} / f_{prod} = 1.86)$$

$f_{ae} / f_{prod} = 1.86$ étant le débit permettant, à une tension de 1,32 V, d'avoir une différence de température entrée/sortie de 50K.

Critique de ce point de fonctionnement

Ce point de fonctionnement n'est pas optimal. La tension choisie engendre une forte exothermie ce qui a de fortes conséquences. Cela impose :

- un très fort balayage anodique afin de limiter l'échauffement des fluides de sorties. Le débit de balayage O₂ a donc été choisi de manière à n'avoir qu'une différence de température entrée/sortie de 50K afin de préserver la tenue mécanique des SRU,
- des échangeurs de taille conséquente à toute température du côté O₂,
- de par la forte exothermie, un important flux de chaleur en excès doit être évacué, ce qui nuit à l'efficacité exergetique du procédé.

En contrepartie, cette forte tension permet une densité de courant élevée, et donc une surface d'électrolyse réduite.

Remarque : On désigne par surface d'électrolyse le produit du nombre de SRU par la surface active d'une cellule.

3.1 Analyse de la structure des coûts dans le système de référence

L'étude réalisée en interne au CEA nous permet d'évaluer la structure du coût de production de l'hydrogène produit par l'unité de production considérée. La Figure VII-4 montre la répartition des coûts. On constate sans surprise que la facture énergétique est prépondérante, mais que les coûts d'investissements ont également très élevés.

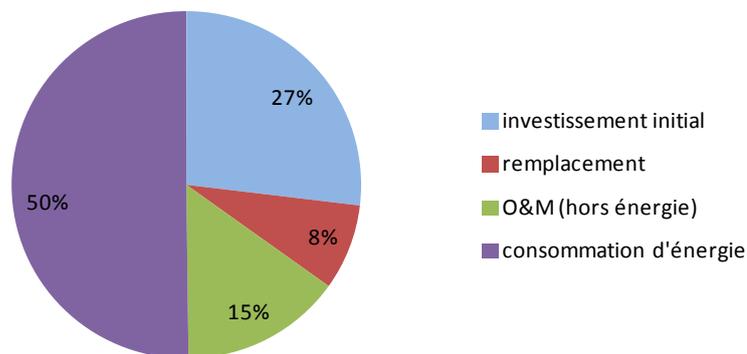


Figure VII-4 : Répartition des différents coûts de l'hydrogène produit

Nous allons voir plus en détail la répartition de ces coûts afin de montrer les points sur lesquels on peut jouer pour améliorer la compétitivité de l'EVHT.

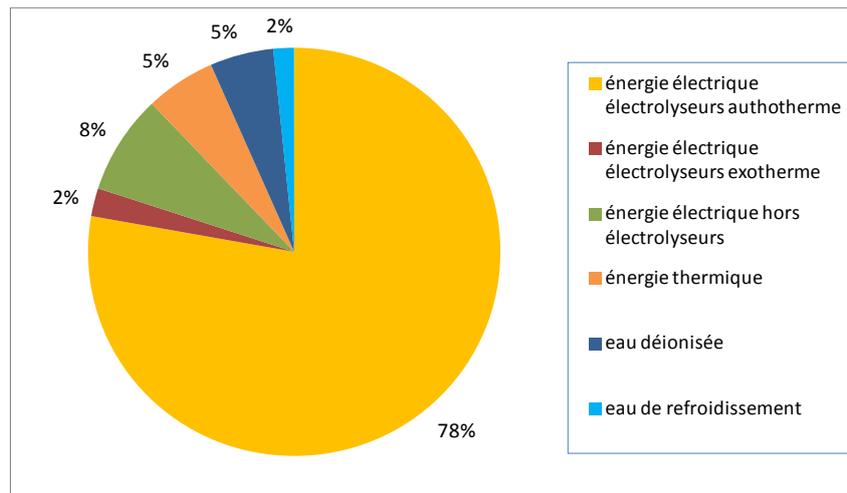


Figure VII-5 : Répartition des coûts liés à la consommation énergétique et en eau du système.

En ce qui concerne les coûts liés à l'énergie et à la consommation d'eau (Figure VII-5), on peut d'abord constater que 78% du prix est constitué de la facture électrique correspondant à l'énergie électrique autotherme, c'est-à-dire l'énergie électrique dépensée pour réaliser la réaction électrochimique en maintenant la température constante dans l'électrolyseur. Ce coût est donc incompressible dans le cas étudié. Par contre en jouant sur le point de fonctionnement du système, c'est-à-dire la tension d'électrolyse, et le taux d'utilisation on pourra réussir à réduire les autres coûts. On pourra en particulier diminuer la facture thermique et électrique hors électrolyseur.

Le second point à détailler est celui de l'investissement, qui comprend le coût des électrolyseurs ainsi que celui des autres composants du système (Figure VII-6).

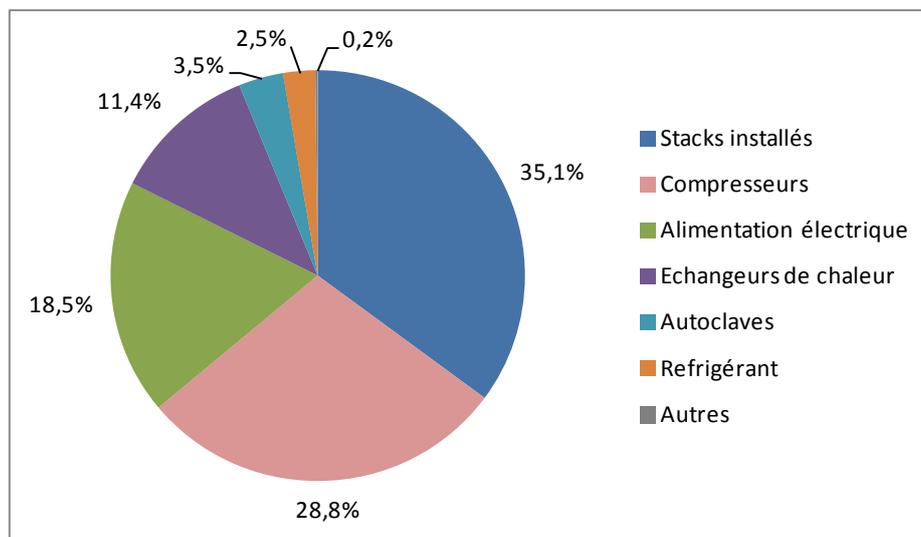


Figure VII-6 : Répartition des coûts d'investissements.

Dans ces investissements, on distingue trois catégories :

- Les stacks et les autoclaves. Ils dépendent directement de la surface d'électrolyse nécessaire pour le fonctionnement du système.
- L'alimentation électrique, qui dépend de la puissance d'électrolyse et donc principalement de la production (la tension ne variant que peu). On peut le considérer comme un coût incompressible du système à une production donnée.
- Les autres composants dont le dimensionnement dépend fortement de l'optimisation du système, avec en premier lieu les compresseurs et les échangeurs de chaleurs.

Remarque : La partie remplacement présentée sur la Figure VII-4 est supposée être directement liée à la surface d'électrolyse totale. Le taux de remplacement est en fait lié à la dégradation des stacks qui elle-même dépend du point de fonctionnement choisi. Malheureusement nous ne connaissons pas encore précisément ce lien, nous allons donc conserver l'hypothèse de dégradation de 2% pour 1000h quel que soit le point de fonctionnement choisi, le taux de remplacement étant donc supposé constant.

A partir de ces données on peut donc répartir les coûts en trois catégories :

- Les coûts incompressibles, c'est-à-dire les coûts directement liés au débit d'hydrogène produit. On a principalement le coût de l'énergie électrique correspondant à l'électrolyse autotherme de l'eau, celui de la consommation d'eau et celui de l'alimentation électrique.
- Les coûts liés au système EVHT, dépendant donc des conditions opératoires retenues sur le bloc électrolyseur et de l'intégration énergétique réalisée sur le système EVHT.
- Les coûts liés à la surface d'électrolyse. Ils dépendent principalement de la densité de courant que l'on arrive à atteindre dans les électrolyseurs du bloc d'électrolyse.

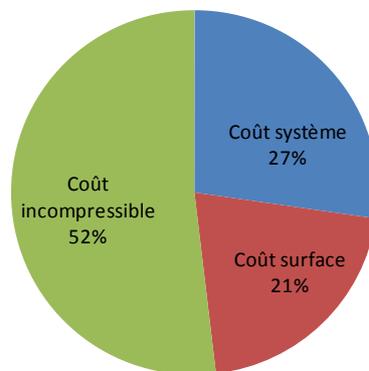


Figure VII-7 : Répartition des coûts selon qu'ils soient liés au système EVHT ou à la surface d'électrolyse du bloc Electrolyseur.

La Figure VII-7 montre que les coûts incompressibles représentent environ 50% du coût de production de l'hydrogène. On voit également que les parts "système EVHT" et "surface Bloc Electrolyseur" sont relativement équilibrées et qu'il est donc nécessaire d'étudier ces deux parties ensemble et d'évaluer leurs interactions pour jouer sur la compétitivité de l'EVHT, en effet l'optimisation unilatérale d'une de ces parties sera souvent préjudiciable à l'autre.

3.2 Modification du cas de référence

Nous allons maintenant considérer un cas proche de celui étudié dans l'étude technico-économique, mais en choisissant une tension plus adaptée permettant entre autres de se passer de la recirculation d'oxygène à l'anode et en supprimant l'introduction d'hydrogène en entrée de l'électrolyseur, des essais réalisés au CEA ayant montré que l'on pouvait s'en passer sans conséquence sur la durabilité des cellules.

Le point de fonctionnement devient alors :

$$(\tau_{util} = 0.8, T_{el} = 700^{\circ}C, y_{H_2O_e} = 1, P_{el} = 3bars, dT = 30, f_{ae} / f_{prod} = 0)$$

Pour la suite, on appellera ce point la "**référence système**", par opposition à la référence économique présentée dans la partie 3.1. Ce changement de référence, et surtout le fait de se passer du balayage anodique, permet déjà de diminuer fortement la dépense énergétique et le coût du système.

Nous allons donc nous baser sur ce cas pour réaliser une étude de sensibilité en faisant varier les différents paramètres afin d'observer leurs impacts sur l'efficacité énergétique du système.

De plus, nous allons nous intéresser à deux grands modes de fonctionnement du bloc électrolyseur en fonction du choix de la tension de celui-ci : - l'étude d'un système avec un bloc électrolyseur en fonctionnement exothermique, - l'étude d'un bloc électrolyseur en fonctionnement allothermique, ce dernier requérant la disponibilité d'une source de chaleur à très haute température disponible (>1000 K).

Cas en mode exothermique

Le problème réside dans le fait que les gaz en entrée du bloc électrolyseur doivent être à la température d'entrée choisie pour celui-ci. Dans le cas où l'on n'a pas de source de chaleur disponible à haute température, de la chaleur doit nécessairement être apportée électriquement. Dans ce cas, cette énergie nécessaire à l'intégration énergétique, ne doit surtout pas être apportée par des surchauffeurs électriques, mais directement par l'électrolyseur fonctionnant en mode exothermique ($E > E_{th}$ tension thermoneutre), afin de profiter de cette élévation de la tension d'électrolyse pour augmenter la densité de courant, et donc réduire la surface d'électrolyse nécessaire et le coût associé.

Cas en mode allothermique

Dans le cas où l'on dispose d'une source de chaleur à haute température ($>750^{\circ}\text{C}$), on pourra l'utiliser afin de compléter l'énergie électrique nécessaire à l'électrolyse. On fonctionnera sur celui-ci en mode allothermique, c'est-à-dire à une tension opératoire plus basse que la tension thermoneutre. La densité de courant résultante sera plus faible que dans le mode précédent, ce qui impliquera une surface d'électrolyse plus importante. L'optimisation technico-économique dans ce mode passera par la recherche d'un compromis entre dépense énergétique et surface d'électrolyse.

3.3 Objectifs de l'outil de modélisation système

L'objectif lors de la réalisation d'un schéma de procédé est de concevoir le meilleur système dans le contexte existant, c'est-à-dire généralement, le système permettant la production d'hydrogène au plus faible coût, en prenant en compte à la fois les coûts de fonctionnement comme les coûts d'investissement. Nous allons donc présenter une démarche et des outils permettant d'optimiser le système EVHT, puis l'ensemble de l'unité de production.

Dans notre travail nous ne cherchons pas à réaliser une optimisation technico-économique d'une usine EVHT, mais à fournir un outil permettant de la réaliser. Or, ce type d'étude peut avoir des contextes très différents, c'est-à-dire des interacteurs aux caractéristiques très variées, nous allons donc chercher à réaliser une démarche et ses outils génériques capables de s'adapter facilement à de nombreux contextes.

Avant de présenter le travail réalisé sur le système, nous allons dans un premier temps présenter l'outil support utilisé : le logiciel ProSimPlus. Puis, nous allons montrer comment nous avons réalisé un schéma de procédé qui permet de s'adapter automatiquement au point de fonctionnement du bloc électrolyseur, ainsi qu'aux différentes caractéristiques de ses sources. Enfin, nous allons de nouveau réintégrer le bloc électrolyseur dans l'étude pour permettre d'étudier le couplage entre le bloc électrolyseur et le système en utilisant l'outil développé dans les chapitres précédents et permettre de finaliser l'optimisation énergétique couplée du système EVHT et du bloc électrolyseur, c'est-à-dire de l'unité de production.

Ce modèle de procédé pourra alors fournir toutes les données techniques nécessaires à la réalisation d'une étude technico-économique de l'ensemble de l'unité de production.

4 Présentation de l'outil simulation système ProSimPlus

L'approche de ce logiciel est basée sur une approche dite "orienté module" (OM) [VII-1]. Dans l'approche OM, l'élément de base pour construire le modèle du procédé est le modèle d'opération unitaire appelé « module ». Cette approche correspond à la vision classique et naturelle du procédé qui résulte de l'agencement d'opérations unitaires réalisées dans ces modules.

Les modules peuvent représenter de nombreux types de composants (échangeurs, compresseurs ...) formant ainsi une vaste bibliothèque. Ce sont des modèles de type "boîte noire" qui permettent de réaliser des bilans de matière et d'énergie rigoureux pour un large éventail de procédés industriels en régime permanent. L'utilisateur caractérise donc les différents modules et les relie entre eux par des courants représentant les flux de matière, d'énergie et d'information. Le simulateur s'appuie sur une importante base de données, et un serveur de propriétés physico-chimiques sur lesquels repose la bibliothèque de modules.

Afin de rendre lisible les différents schémas de procédés que nous allons présenter, une description des différents vocables et objets employés est nécessaire.

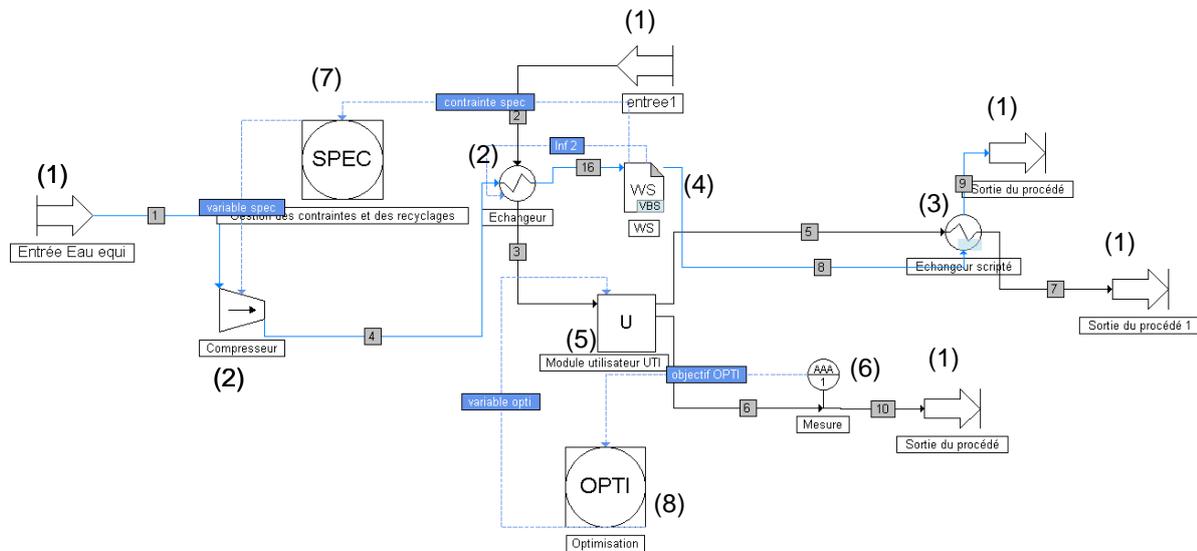


Figure VII-8 : Exemple d'utilisation des différents types de modules disponibles dans ProSimPlus.

Les procédés véhiculent un ensemble de flux ou de courants de deux types :

- Les courants fluides, représentés sur les schémas par des traits continus, et caractérisés par un débit, une pression, une température et une composition. Ils représentent les flux de matière dans le procédé. (Remarque : les différentes couleurs ne sont qu'un choix esthétique permettant de mieux identifier les différents courants).
- Les courants d'informations, représentés par des traits pointillés, sont utilisés pour permettre les réglages de différents composants, ou pour représenter des flux d'énergie. Un seul courant d'informations peut contenir plusieurs informations transmises sous formes de nombres réels.

Les composants utilisés dans nos schémas peuvent être classés en différentes catégories de modules :

(1) Les entrées et sorties de fluides. Ce sont les entrées/sorties de l'usine.

(2) Les composants classiques (échangeurs, compresseurs), dont les modèles sont conçus par ProSim. On peut spécifier différents paramètres de fonctionnement selon le composant modélisé (compresseurs : pression de sortie, puissance spécifiée...), (Echangeurs : température de sortie du fluide chaud ou froid, écart de température minimum entre les fluides chaud et froids...)

(3) Les composants classiques "scriptés" On peut modifier les composants proposés par ProSim en réalisant des calculs avant ou après le calcul du composant, on peut ainsi les utiliser de manière personnalisée. Les composants "scriptés" sont distingués par un petit carré bleu en bas à droite du symbole.

(4) Les modules utilisateurs Windows Script. Ce sont des modèles entièrement programmés par l'utilisateur en VBA (Visual Basic for Applications). A l'intérieur de ces modules, on peut utiliser tout un éventail de fonctions de ProSimPlus permettant par exemples des calculs thermodynamiques sur les courants entrants ou sortants du module, ou même d'autres courants du procédé. Ils permettent donc de réaliser nos propres composants, mais également de gérer les courants d'informations (par exemples pour régler les différentes vannes d'un procédé), ou encore de stocker différents résultats dans des fichiers Excel.

(5) Les modules utilisateurs UTI. Ces modules font appel à une bibliothèque dynamique (DLL) ayant été réalisée en dehors du schéma de procédé. Par exemple, nous avons réalisé sous fortran le modèle STACK et StackEq, qui une fois compilés sous forme de DLL compatible peuvent être utilisés au moyen de ces modules utilisateurs dans nos simulations ProSimPlus.

(6) Les modules de mesures. Ils permettent de faire une prise d'information quelconque sur un courant (débit, température...) et de la comparer avec une consigne, ceci afin de fournir via un courant d'information cette valeur ou l'écart à la consigne. Cette dernière option étant particulièrement utile pour l'utilisation des modules SPEC.

(7) Les modules SPEC (pour spécification). Ces modules reçoivent, au moyen de un ou plusieurs courants d'informations, une ou plusieurs contraintes (contrainte spec) qu'ils vont essayer rendre nulles en jouant sur les informations émises (variables spec). Différentes méthodes numériques sont disponibles.

(8) Les modules OPTI (pour optimisation), sont très proches des modules SPEC à la différence qu'ils n'essayent pas de ramener une variable à zéro, mais de minimiser une (et une seule) fonction objectif. On peut également, comme pour le SPEC, ajouter des contraintes supplémentaires à vérifier tout en minimisant l'objectif.

5 Etablissement d'un schéma de système auto-adaptable.

On a vu dans la partie 2 que le système se définissait par la disponibilité et les caractéristiques de ses sources. Le procédé est conçu de manière à minimiser l'utilisation des différentes sources, c'est-à-dire :

- minimiser le débit d'eau tirée de la source d'eau liquide. On mettra donc en place un recyclage de l'eau non convertie en hydrogène,
- minimiser la chaleur prise à la source chaude : le système doit donc utiliser au mieux l'énergie thermique générée dans le procédé lui-même, en particulier la chaleur des gaz de sortie du bloc électrolyseur,
- minimiser l'utilisation de la source froide, ce qui nous pousse également à recycler au maximum la chaleur pour éviter les excédents de chaleur à évacuer.

Comme on l'a déjà signalé, plus la température est élevée, plus la chaleur est précieuse, on portera donc une attention particulière à la récupération de toute chaleur haute température.

A ces objectifs se rajoute des contraintes liées au coût des équipements. Comme les matériaux résistant à de hautes températures ($>600^{\circ}\text{C}$) sont coûteux on prendra un écart de température de pincement de 30°C pour les échangeurs à haute température, alors que pour les températures inférieures on prendra un pincement de seulement 10°C .

Après avoir bien déterminé les entrées et sorties désirées du système (Modification du cas de référence), on réalisera une intégration énergétique sur le système. On tâchera de programmer les différentes parties de procédés de manière à ce que le schéma s'adapte automatiquement aux conditions imposés par le bloc électrolyseur afin de permettre de lancer des études de sensibilités sans avoir à adapter le schéma pour chaque point.

5.1 Intégration Energétique

L'intégration énergétique d'un procédé a pour objectifs de recenser les ressources et les besoins thermiques du procédé. On peut alors connaître l'idéalité des besoins énergétiques que l'on doit soutenir aux sources chaudes et froides. En général la volonté de minimiser l'investissement en composants du système rentre en contradiction avec le fait de s'approcher de cet idéal. Il faudra donc trouver un bon compromis entre performance énergétique et investissement.

On commence par définir de manière la plus simple possible le parcours thermique des gaz :

- L'eau liquide à 1 bar et 25°C est comprimée, puis vaporisée et en fin amenée à température d'électrolyse (T_{el}).
- Un mélange d'hydrogène et d'eau à $T_{el}+30\text{K}$ et à la pression d'électrolyse (P_{el}) est refroidi, puis condensé jusqu'à la température de la source froide. Il est ensuite comprimé, puis de nouveau refroidi à 35°C pour condenser et évacuer l'eau contenue jusqu'à obtenir un hydrogène à la pression de sortie, ici 30 bars. L'eau condensée est à chaque fois évacuée puis recyclée en entrée du procédé.
- De l'oxygène à $T_{el}+30\text{K}$ et à P_{el} est refroidi à 35°C , puis comprimé/refroidi plusieurs fois afin d'obtenir la pression de sortie (30bars).

Remarque : La température de refroidissement (35°C) est fixée par la température supposée de la source froide (15 à 25°C).

On peut donc représenter le parcours des fluides dans le circuit cathode et dans le circuit anode, sans préjuger de l'origine des sources chaudes ou froides utilisées, par la Figure VII-9.

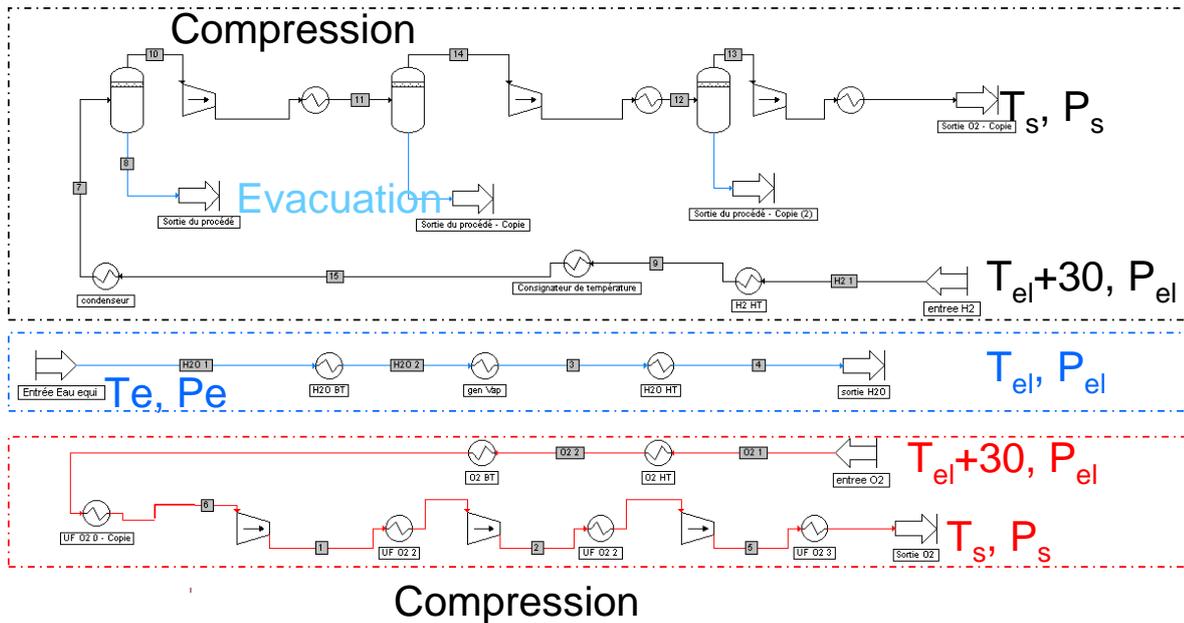


Figure VII-9 : Représentation la plus simple possible du procédé EVHT

A partir du procédé illustré en Figure VII-9, on peut alors tracer les courbes composées (“composite curve” en anglais) qui permettent de visualiser le besoin en source chaude et froide du système. Ainsi sur la Figure VII-10, les courants (flux) enthalpiques chaud et froid sont tracés selon le niveau de température dans le procédé et pour un débit d’hydrogène produit de 1 mol/s. Elles sont placées de manière à respecter le pincement (ici 10°C car il a lieu à 140°C). Il apparaît que la récupération de la chaleur des courants chauds ne peut permettre de chauffer totalement les gaz entrants, un manque de 34,3kW devant être comblé à 700°C. Est également visible un excès de chaleur non récupérable à basse température qui devra être évacué vers la source froide.

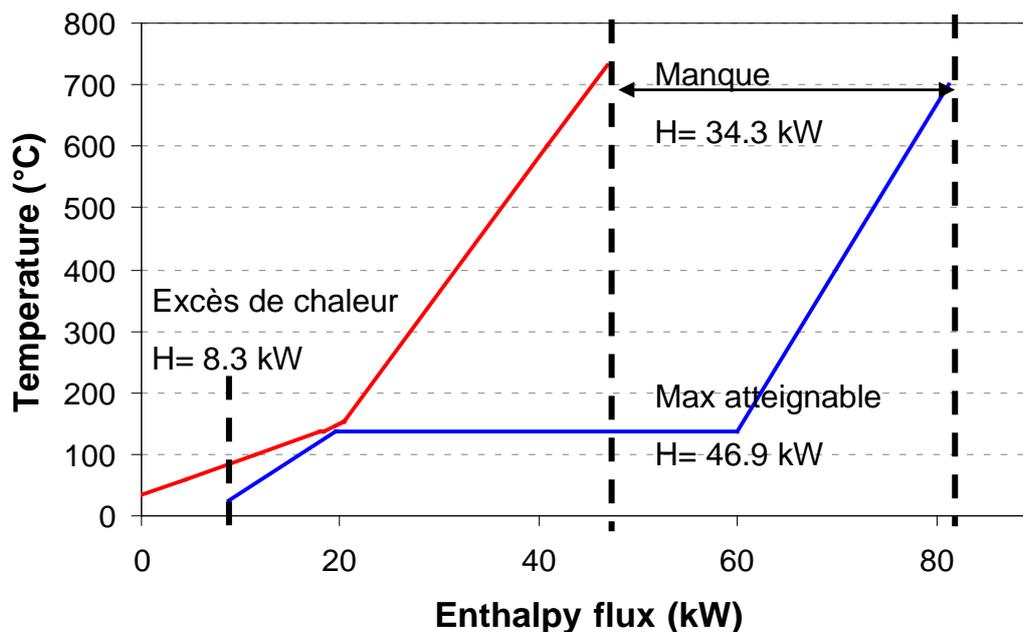


Figure VII-10 : Courbe Température-enthalpie d'un système EVHT dans les conditions ($\tau_{util} = 1, T_{el} = 700^{\circ}\text{C}, y_{H_2Oe} = 1, P_{el} = 3 \text{ bar}, dT = 30 \text{ K}, f_{ac}/f_{prod} = 0$)

Si les courbes composées permettent de bien visualiser l'évolution des fluides chauds ou froids, la grande courbe composée permet de lire plus facilement les besoins en chaleur et en utilités froides. En effet, la grande courbe composée indique la quantité de chaleur disponible en fonction de la température. Lorsque la courbe atteint l'axe des ordonnées, c'est que l'on atteint le pincement limite, et lorsque la courbe change de pente c'est que l'on passe d'un flux entrant dans le procédé à un flux sortant. De plus, elle est parfaite pour comparer différents procédés. Ainsi, sur la Figure VII-11 deux schémas de système EVHT différant par le taux d'utilisation de l'eau dans le bloc électrolyseur sont comparés : les besoins en chaleur et en utilité froide respectifs sont facilement lisibles, tout comme la température minimale nécessaire pour la source chaude ($T_{\text{chaud,min}}$).

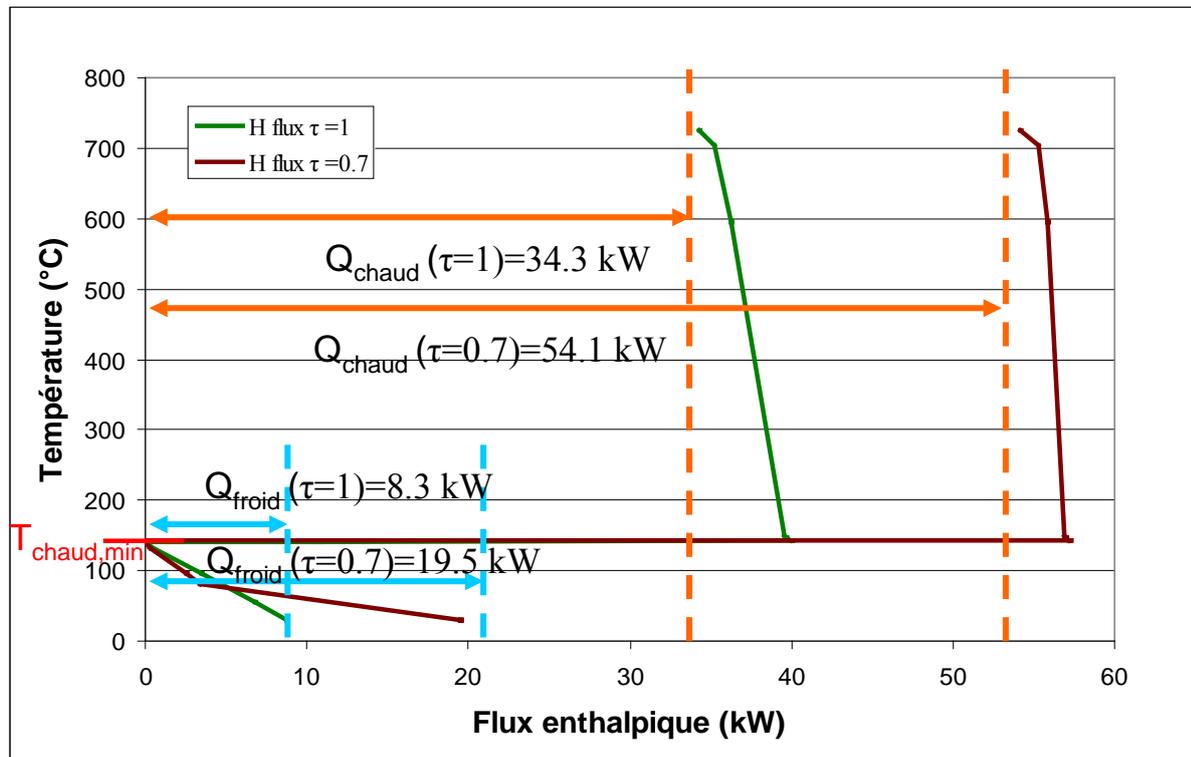


Figure VII-11 : Grande courbe composée pour deux systèmes EVHT avec des taux d'utilisation de 0,7 et 1 sur le bloc électrolyseur.

De ces courbes on peut tirer quelques informations importantes :

- La chaleur des gaz de sortie est en excès, dans les deux cas, pour chauffer les fluides de la température de sortie du générateur de vapeur (140°C) jusqu'à la température d'entrée de l'électrolyseur.
- Une source de chaleur à 150°C est nécessaire et suffisante pour réaliser la génération de vapeur.
- Une source froide est nécessaire à une température inférieure à 25°C.

Plus le taux d'utilisation est faible, plus le besoin en chaleur est important (pour vaporiser l'excès d'eau), ainsi que le besoin en utilité froide (condensation de ce même excès). Une fois ajoutées les sources chaudes et froides, les nouvelles courbes composées sont obtenues et présentées sur la Figure VII-12.

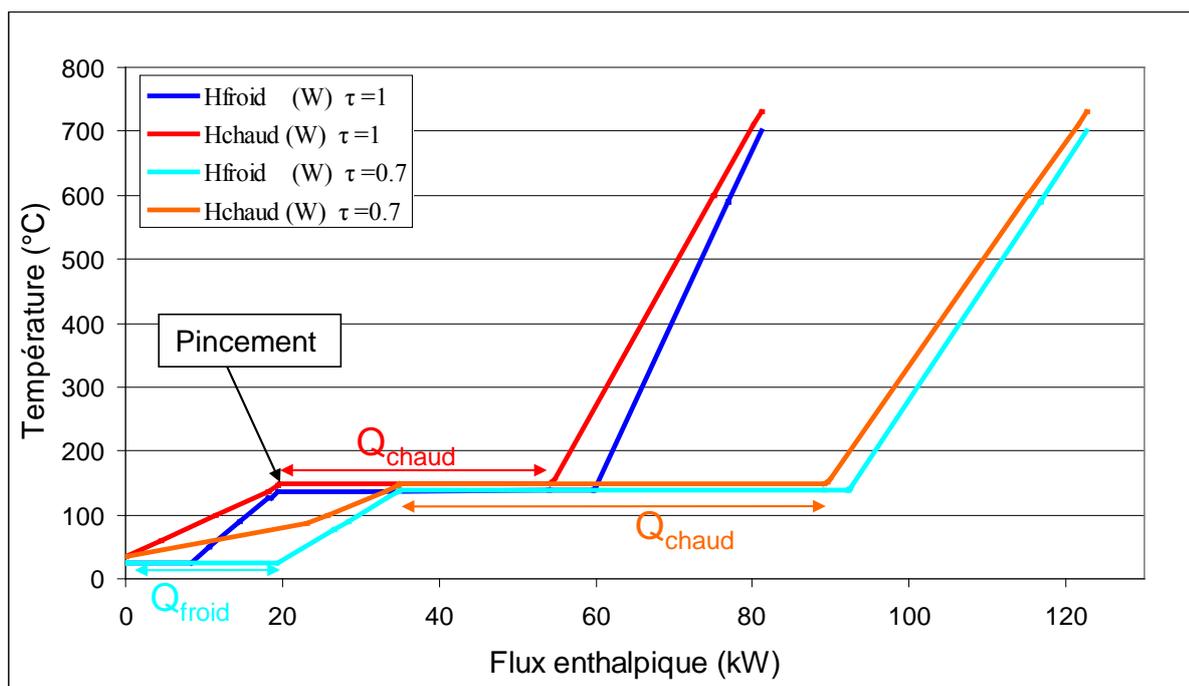


Figure VII-12 : Diagramme température/flux d'enthalpie idéaux pour des systèmes avec les taux d'utilisation 1 et 0,7.

L'utilisation de ces courbes permet de savoir ce que l'on peut espérer atteindre comme utilisation minimale des sources de chaleur en utilisant judicieusement des échangeurs de chaleur. Les observations portées sur ces courbes pour les différents points de fonctionnement du bloc électrolyseur nous servent de support pour bâtir le schéma de procédé. Nous allons voir que le schéma choisi pour les zones hautes et moyennes températures permet de répondre à l'ensemble des situations et est difficilement améliorable énergétiquement. Au contraire, pour la zone basse température l'on dispose de plus d'options qui, selon le point de fonctionnement peuvent se révéler plus ou moins intéressantes.

5.2 Segmentation en différentes zones du procédé

Afin de faciliter la compréhension du schéma de procédé et de simplifier son étude, le procédé global est séparé en sous-procédés suivant les niveaux de température :

- Une zone Haute température (HT) : les gaz sont à plus de 600°C. Dans cette zone, la chaleur est chère, ainsi que les composants qui sont essentiellement des échangeurs. Les matériaux les constituants doivent résister à des températures très élevées et à des ambiances soit réductrices, soit oxydantes. Ceux-ci sont donc particulièrement coûteux et en conséquence le pincement accepté économiquement est de plus de 30°C, ceci pour limiter la surface des échangeurs et donc leur coût.
- Une zone Moyenne température (MT) : les gaz sont à moins de 600°C. De part ces températures, seule la chaleur reste coûteuse et doit donc être valorisée au mieux. Le pincement accepté est de 10°C
- La zone Basse Température (BT) : c'est dans cette zone que l'on a les entrées et les sorties des fluides du système, la génération de la vapeur mais aussi les compresseurs et les pompes. Le pincement accepté est également de 10°C

5.2.a Schéma de la zone haute température (HT)

Modification du schéma de référence de l'étude technico-économique

Dans la zone à haute température, la chaleur est considérée comme étant chère et il est préférable d'ajouter un échangeur HT par rapport au cas de référence technico-économique (présenté sur la Figure VII-3), ce qui représentera un coût important en raison de la répartition en autoclaves (10 autoclaves donc 10 échangeurs dans un atelier), mais cet échangeur est nécessaire en raison de la plus faible exothermie utilisée.

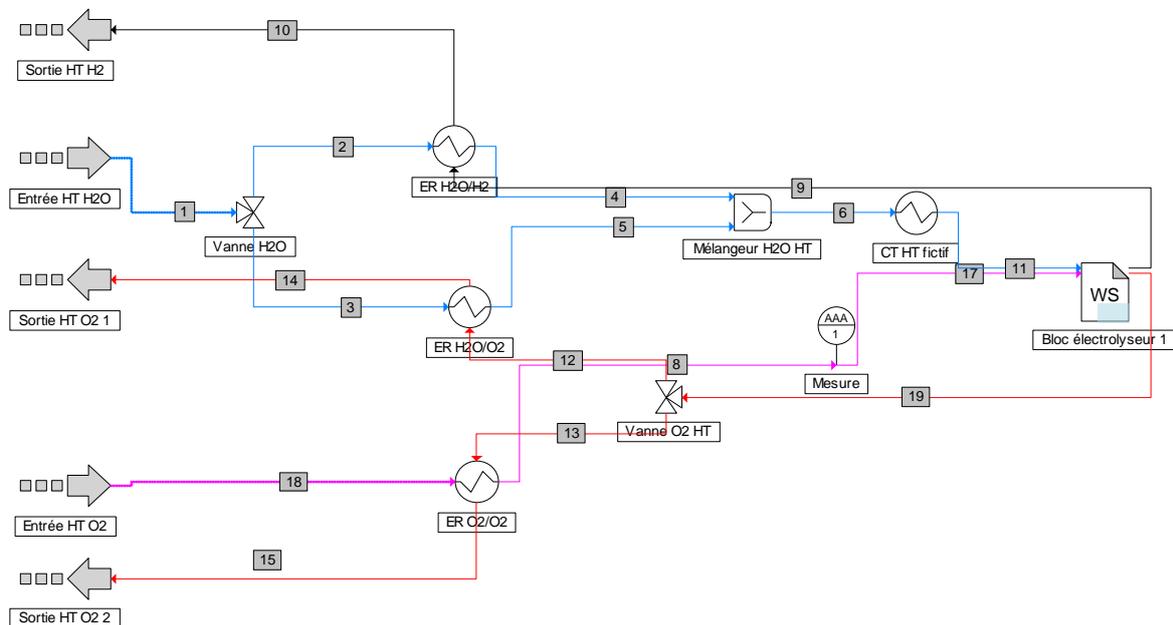


Figure VII-13 : Schéma de procédé de la zone à haute température. Les courants d'informations ne sont pas représentés.

La zone HT comprend alors :

- Des échangeurs à haute température (ER H₂O/H₂, ER H₂O/O₂ et ER O₂/O₂) permettant de récupérer la chaleur des gaz de sortie afin d'amener les gaz d'entrée à la température souhaitée.
- Des vannes H₂O et vanne O₂ HT, qui permettent de séparer les courants de matière afin d'alimenter les différents échangeurs de manière optimisée. Ces séparations sont nécessaires, en effet le courant de sortie de la cathode (courant 9), constitué essentiellement d'hydrogène et de vapeur d'eau, ne contient pas assez d'énergie pour chauffer les gaz d'entrée de la cathode (courant 1), constitué essentiellement de vapeur d'eau. Au contraire le courant de sortie du côté anode (courant 19) a un excédent de chaleur valorisable par rapport à l'entrée anode (courant 19), le débit y étant inférieur.
- Un mélangeur, qui permet de réunir les courants avant l'entrée dans le bloc électrolyseur.
- Un consigneur de température "CT HT fictif", qui ne représente aucun composant, il est disposé ici de manière à faciliter la résolution du schéma de procédé. Néanmoins ce type de composants pourrait exister dans un système final pour permettre la montée en température du circuit.

Remarque : Dans le cas où l'on n'utilise pas de balayage en oxygène l'échangeur ER O₂/O₂ de vient inutile, ce qui compense alors le rajout de l'échangeur H₂/O₂.

L'étude énergétique nous a montré que l'on avait un excès de chaleur à haute et moyenne température, pouvant éventuellement être utilisé pour participer à la vaporisation de l'eau. Pour limiter le nombre d'échangeurs/générateurs de vapeur, les différentes vannes (vanne H₂O HT et vanne O₂ HT : cf. Figure VII-13) sont réglées afin de concentrer le maximum de chaleur en excès dans un courant unique. Nous avons choisi le courant H₂/H₂O pour recevoir l'excès de chaleur, car c'est celui ayant la capacité thermique la plus élevée, et est donc à même de transporter un maximum de chaleur sans obtenir des températures trop élevées.

L'alimentation des échangeurs est alors réglée comme suit :

- Echangeur O2/O2 : Le débit est égal dans les deux sens, la vanne O2 HT est donc réglée pour avoir les mêmes débits dans les courants 13 et 18.
- Echangeur H2O/O2 : le débit H2O est réglé à la vanne H2O de façon à ce que l'oxygène produit dans l'électrolyseur soit refroidi à 630 °C.
- Echangeur H2O/H2O : le reste du débit est envoyé dans cet échangeur, qui concentre donc l'ensemble de l'excès de chaleur à haute température.

Remarque : Dans le schéma ProSimPlus (Figure VII-13) des modules “Windows Script” (WS) (Voir 4) ont été mis en place pour calculer l'enthalpie des différents courants et permettre le réglage automatique des différentes vannes afin de correspondre aux réglages décrits. Dans la partie HT ce script est intégré à celui du bloc électrolyseur afin de ne pas surcharger le schéma et de profiter des calculs d'enthalpie qui y sont déjà réalisés.

5.2.b Schéma de la zone moyenne température (MT)

Dans cette partie, l'intégration énergétique est très similaire à celle réalisée à haute température, mais est modifiée par le recyclage de l'hydrogène à 600°C servant à garder le pourcentage souhaité en entrée d'électrolyseur. Ce recyclage est réalisé à l'aide d'un éjecteur et permet donc de réaliser une éjection d'hydrogène à partir du flux de sortie de l'électrolyseur, dans le flux de vapeur d'eau alors que la pression de l'hydrogène est légèrement inférieure en raison des pertes de charges.

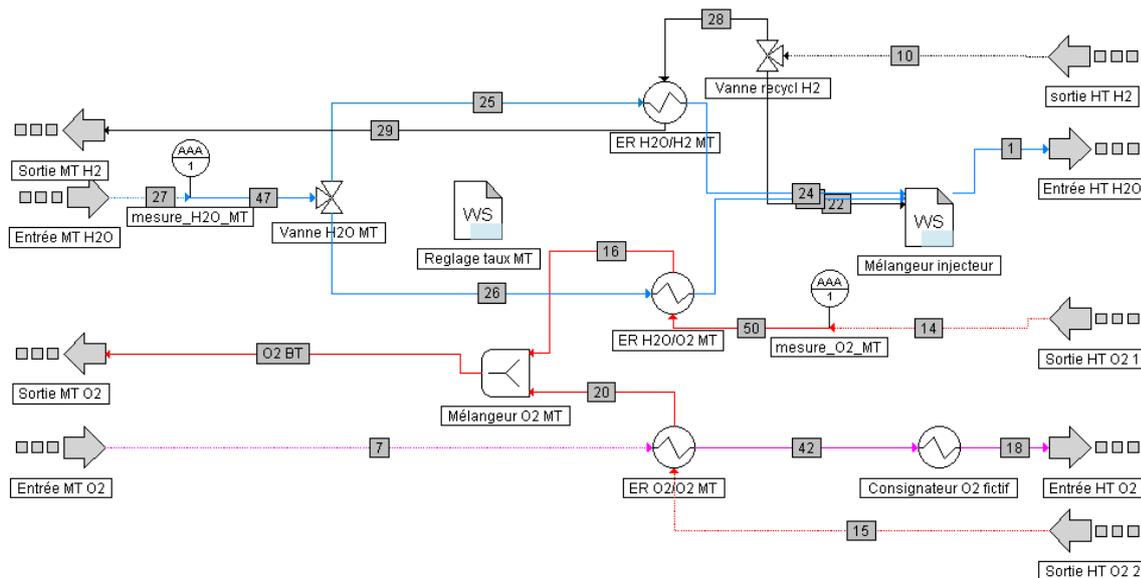


Figure VII-14 : Schéma de procédé de la zone à moyenne température.

Cette zone comprend alors :

- Des échangeurs (ER H2O/H2 MT, ER H2O/O2 MT, ER O2/O2 MT) et une vanne (Vanne H2O MT), afin de récupérer un maximum de chaleur des gaz de sorties.
- Un module WS “Réglage taux MT” qui permet de calculer le taux de partage de la vanne H2O MT
- Un mélangeur-injecteur, qui comprend un mélange permettant de réunir les courants de vapeur d'eau, et un éjecteur permettant le recyclage du courant provenant de la zone HT afin d'apporter de l'hydrogène en entrée du bloc électrolyseur.
- Des mesures (mesure H2O_MT, mesure_O2_MT) qui sont utilisées par le WS pour le réglage de la vanne H2O MT.

Un consigneur O2 fictif permettant de faciliter la convergence des calculs.

La vanne H2O MT (Figure VII-14) est donc réglée de la même manière que pour la zone HT, mais cette fois de manière à ce que l'oxygène sorte avec un pincement de seulement 10°C. Ainsi le courant O2BT est à la température minimale acceptable à ces niveaux de température, l'ensemble de la chaleur excédentaire

est donc transporté par le courant d'hydrogène dans la sortie MT H2. L'intérêt de ce dispositif se révèle dans la zone BT.

5.2.c Schéma de la zone basse température (BT)

Dans cette zone se trouvent les compresseurs et la pompe permettant la circulation des fluides, le générateur de vapeur, des échangeurs de chaleur, mais également les compresseurs des gaz de sorties destinés à être valorisés. Dans cette partie nous allons proposer trois alternatives, qui ont chacun leurs avantages et inconvénients. Ce sont :

- le schéma de référence (5.2.d),
- le schéma avec aide à la vaporisation par le retour H₂ (5.2.e),
- le schéma avec récupération de la chaleur des compresseurs (5.2.f).

5.2.d Schéma de référence

Le première zone BT que nous présentons est un cas très courant qui est caractérisé par :

- Les gaz de sortie sont utilisés pour préchauffer l'eau liquide jusqu'à la température de bulle.
- L'ensemble de la chaleur à fournir pour la vaporisation est fournie par la source chaude.
- La chaleur fournie par le travail de compression n'est pas valorisée.

Cette zone comprend donc :

- Les entrées et les sorties des fluides du procédé,
- Comme dans les parties précédentes, des échangeurs (ER BT_H₂O-H₂) pour récupérer la chaleur des gaz de sortie,
- Un générateur de vapeur (GV),
- Des utilités froides (UF H₂ étage 1, 2, 3, UF H₂ 1, UF O₂ 2) permettant l'évacuation de la chaleur excédentaire,
- Des compresseurs permettant d'amener l'hydrogène de sortie dans les conditions désirées (Compresseur H₂ 1, 2, 3) la compression est étagée afin d'améliorer son rendement. Entre chaque étage, un échangeur permet de refroidir le gaz et de récupérer l'eau, pour le circuit H₂.
- Un compresseur (Compresseur O₂) comprenant 3 étages. Ces étages comme les utilités froides ne sont représentés sur le schéma mais sont néanmoins considérés.
- Un compresseur (Compresseur balayage O₂) réalisant une faible compression pour permettre à l'oxygène recyclé de circuler,
- Une pompe (Pompe H₂O) afin de permettre la circulation de l'eau liquide, puis vapeur.
- Des séparateurs liquides-vapeurs (non-nommé sur le schéma) permettant de récupérer l'eau condensé en sortie des utilités froides,
- La vannes BT H₂O permettant de répartir l'eau liquide afin d'utiliser les échangeurs pour atteindre la température de bulle. Elle est réglée grâce au WS "Réglage taux BT"
- La vanne O₂ recyclage qui permet de recycler de l'oxygène afin d'obtenir le débit de balayage du bloc électrolyseur désiré.
- Des mélangeurs permettant de réinjecter l'eau condensée en entrée du procédé.

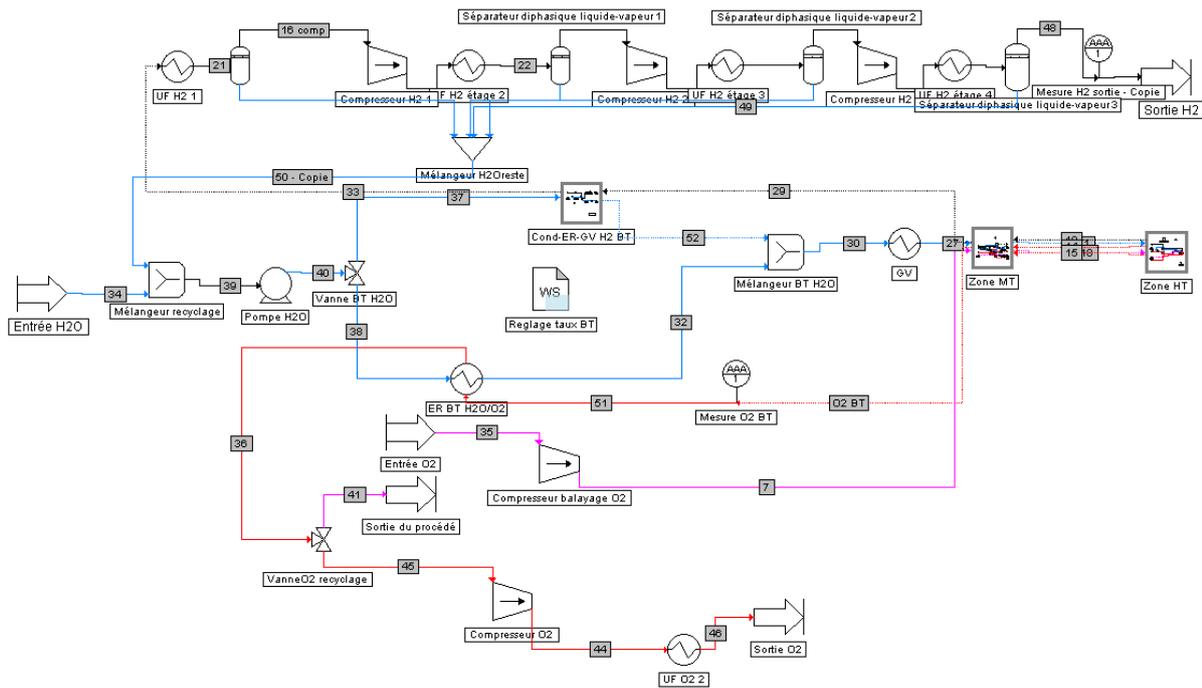


Figure VII-15 : Schéma de la zone basse température (BT).

Sur la Figure VII-15 on peut voir les “sous-flowsheet”, Zone MT et Zone HT précédemment présentés. Le sous flowsheet nommé cond-ER-GV-H2, correspond dans le cas de référence à un échangeur-condenseur.

Dans le schéma ProSimPlus BT, la sortie “sortie du procédé” et l’entrée de fluides “entrée O2” sont séparés pour des questions de rapidité de convergence. Dans le procédé réel il s’agit bien d’un recyclage.

La “Vanne BT H2O” est réglée de manière à ce que l’oxygène sortant chauffe l’eau liquide jusqu’à sa température de bulle (-5°C pour éviter le début de la vaporisation) et que l’oxygène sorte à la température minimale (35°C), ce qui permet l’économie d’un échangeur avec une utilité froide en amont de la “vanne O2 recyclage”.

5.2.e Schéma avec vaporisation aidé par la sortie hydrogène

Une autre version de ce schéma, est de profiter du fait que l’on a concentré l’ensemble de la chaleur excédentaire dans le courant d’hydrogène pour s’en servir pour vaporiser une partie de l’eau entrante. On a alors besoin d’un échangeur/générateur de vapeur supplémentaire.

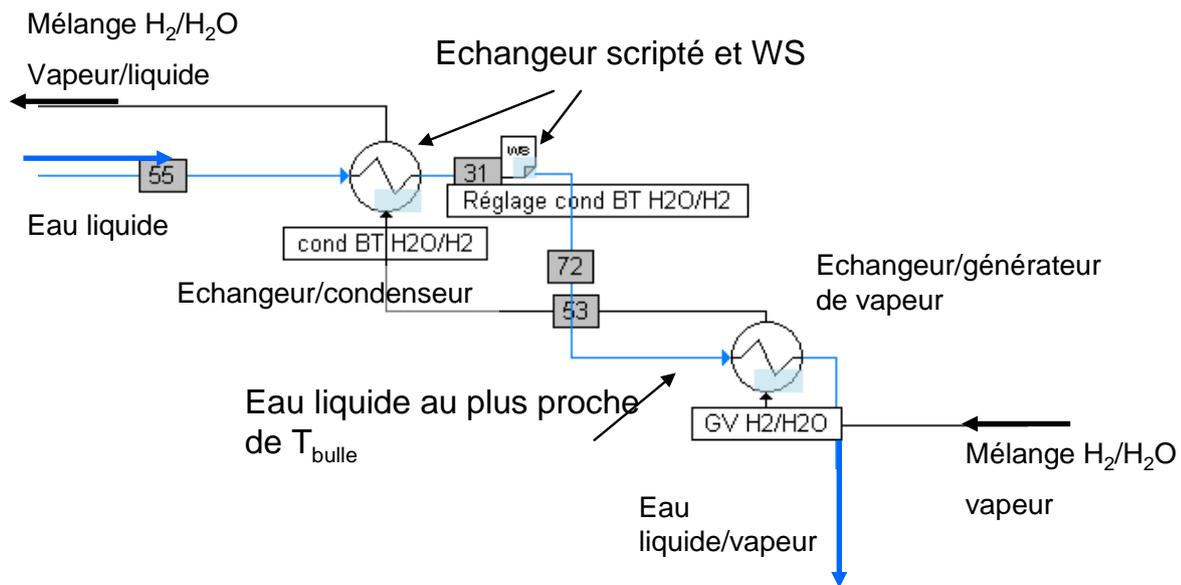


Figure VII-16 : Alternative à l'échangeur simple, permettant de récupérer un maximum de la chaleur des gaz de sortie.

Ce schéma permet donc, au prix d'un échangeur supplémentaire, de réaliser une part de la vaporisation et donc de diminuer la sollicitation de la source chaude. Dans le cas d'un nouveau cas de référence ($0,8, 700^{\circ}\text{C}, 0,3\text{ bar}, 30^{\circ}\text{C}$), on vaporise ainsi 6% de la vapeur d'eau avant l'utilisation de la source chaude.

Remarque : Les scripts et échangeurs scriptés, permettent, selon le point de fonctionnement, de considérer un échangeur allant jusqu'à la température de bulle, où dans le cas où c'est impossible, d'effectuer un échange maximal en respectant les pincements de température.

5.2.f Schéma avec valorisation de la chaleur de compression

Dans le cas où l'on fonctionne à basse pression, de grosses dépenses énergétiques sont nécessaires pour la compression à la sortie des gaz. On peut donc chercher à valoriser la chaleur fatale des étages de compression pour préchauffer l'eau avant son entrée dans le générateur de vapeur. Pour réaliser ce préchauffage on n'a pas besoin d'utiliser la chaleur dégagée par les compresseurs des deux côtés (cf. Figure VII-12). On choisit donc de récupérer la chaleur du côté de la compression hydrogène pour les raisons suivantes :

- Le débit molaire est deux fois plus important côté H₂, la chaleur récupérable à chaque étage est donc multipliée par deux.
- Le fait de récupérer l'eau condensée après chaque étage de refroidissement côté H₂ fait que la partie compression est déjà reliée à l'entrée du système, alors que la partie d'oxygène est "découplable" et peut donc être éloignée géographiquement parlant.
- Dans le cas d'une usine ne souhaitant pas compresser l'oxygène, cette partie du schéma est inchangée.

Le schéma de procédé tout comme la modélisation se complexifie alors sensiblement. On obtient le schéma de procédé suivant présenté sur la Figure VII-17.

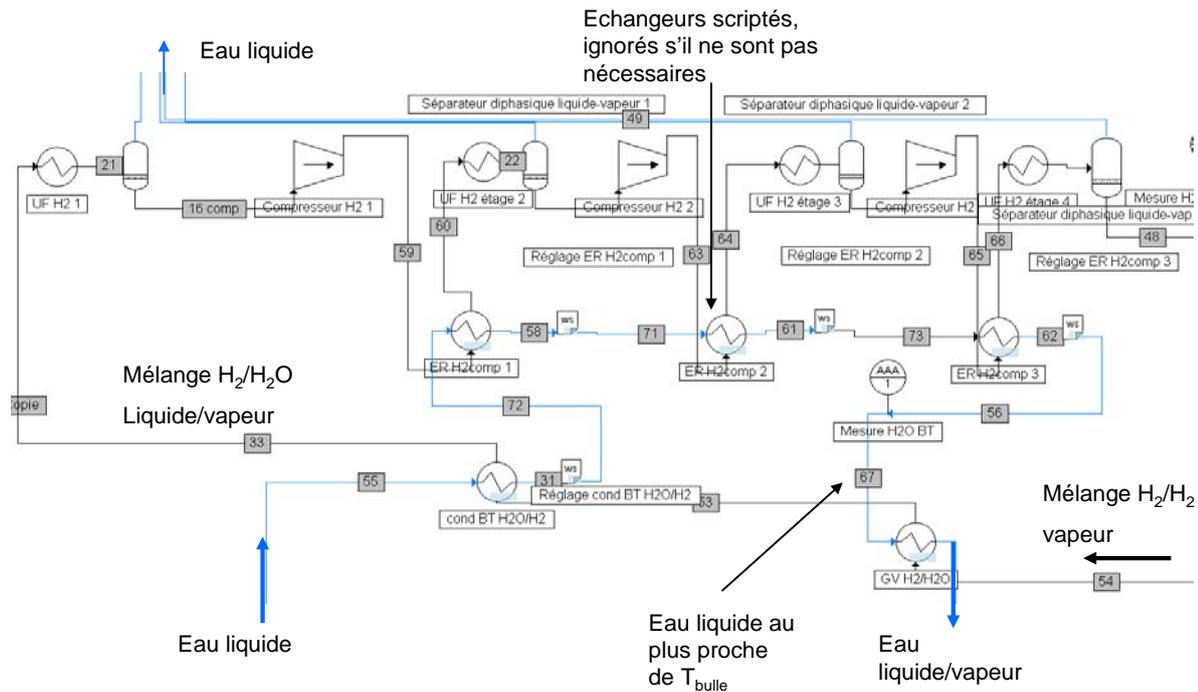


Figure VII-17 : Zoom sur la partie de la zone BT dans le cas d'une récupération de la chaleur des gaz de compression.

Ce schéma se distingue du précédent par l'ajout de trois échangeurs supplémentaires qui permettent cette fois de réaliser 12% de la vaporisation au point de fonctionnement de référence à l'aide de la chaleur récupérée sur les compresseurs. De plus, selon le point de fonctionnement, il n'est pas nécessaire d'ajouter trois échangeurs supplémentaires, le préchauffage de l'eau pouvant parfois être réalisé avec un ou deux échangeurs. Le schéma de procédé est alors automatiquement adapté au moyen d'échangeurs scriptés qui permettent d'ignorer les échangeurs non nécessaires.

Remarque : La complexité (relative) des branchements dans le flowsheet se retrouvera dans de bien plus grandes proportions dans l'usine réelle. En effet ces échangeurs récupérant de la chaleur à moyenne température imposent une proximité géographique et un grand nombre de branchements.

5.2.g Comparaison de ces trois schémas

Le premier schéma est très robuste et simple. Il est compatible avec l'ensemble du domaine de variation que l'on souhaite tester. Il minimise le nombre d'échangeurs nécessaires ce qui est intéressant si le coût de la chaleur est faible, ou pour un système de petite taille pour lequel les coûts d'investissement sont prépondérants. Le deuxième schéma, caractérisé par l'ajout d'un échangeur/générateur de vapeur, est également adapté à l'ensemble de la gamme de production. A faible taux d'utilisation l'intérêt de cet échangeur est faible mais, dans la plupart des cas, il est plus intéressant que le premier.

Enfin le modèle intégrant la récupération de la chaleur de compression permet de diminuer de manière non négligeable la sollicitation de la source chaude, en revanche, de plus fortes contraintes sont ajoutées :

- Coupler la compression oblige à disposer le système de compression à proximité du système, alors qu'il pouvait être complètement découplé en raison des faibles températures des fluides échangés entre le système et la zone de compression.
- Le coût de trois échangeurs de chaleur doit être ajouté.
- La récupération n'est intéressante que si l'on fonctionne à basse pression. A haute pression la compression étant plus faible voir inexistante, la chaleur récupérable sera bien plus faible, la température de sortie de compresseurs également, alors que la température de rosée de l'eau augmente.

La comparaison de ces schémas est présentée à basse température au point de fonctionnement de référence (Figure VII-18). Leurs grandes courbes composées, prenant en compte la participation de la source chaude, permettent de visualiser le gain sur la source chaude, que l'on retrouve également sur la source froide. La puissance soutirée à la source chaude est représentée en rouge et l'énergie cédée à la source froide est indiquée en bleu (ref : cas de référence (a), recup H2 : cas avec récupération de chaleur du mélange Hydrogène, et recup comp H2, cas avec récupération de la chaleur de compression).

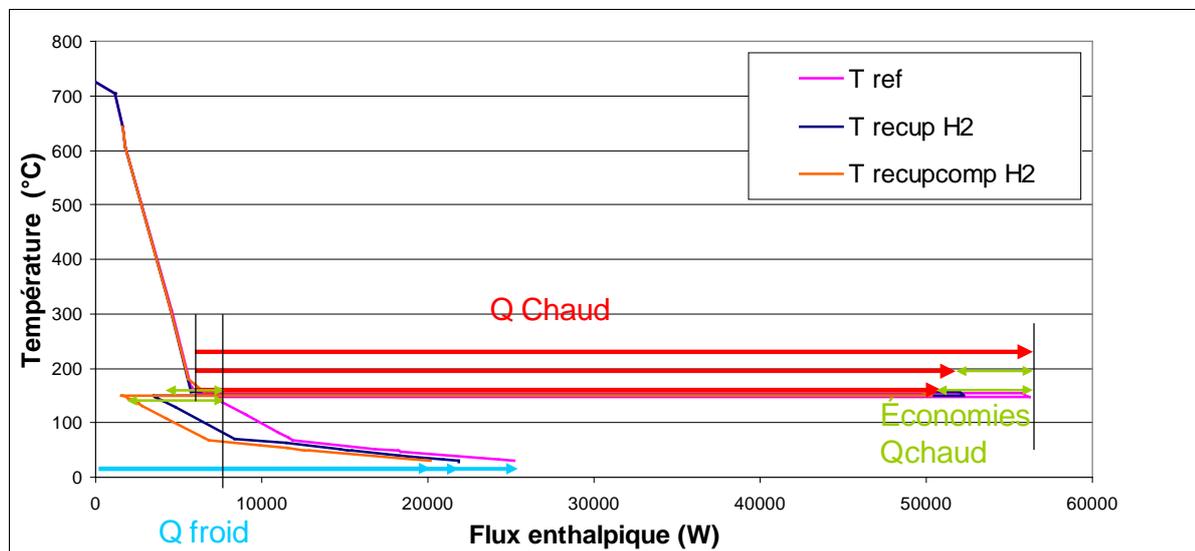


Figure VII-18 : Comparaison des trois schémas au point de référence au moyen de leurs grandes courbes composées.

5.3 Adaptation de la modélisation ProSimPlus à une étude technico-économique.

Une fois le ou les schémas de procédés instruits, on va chercher à réaliser une étude de sensibilité afin d'identifier les meilleurs points de fonctionnement du bloc électrolyseur, et de chiffrer le gain économique réalisé par l'unité de production, c'est-à-dire le système et le bloc électrolyseur.

Pour réaliser cette étude technico-économique du procédé, il est indispensable d'obtenir les données suivantes à partir de notre outil :

- La consommation énergétique : (chaleur, électricité, utilités froides)
- La surface des échangeurs et puissance des différents compresseurs
- Le nombre de SRU (de surface donnée) et de stacks à utiliser.

L'intérêt des modèles de procédé développés dans ProSimPlus sont d'être auto-adaptatif aux caractéristiques du bloc électrolyseur (point de fonctionnement). Ces modèles permettent de connaître toutes les données désirées pour l'étude du coût du système, excepté le nombre de SRU nécessaire. Pour connaître le nombre de SRU, on utilise le modèle StackEq, en supposant un fonctionnement du bloc électrolyseur comme étant celui d'un stack réalisant l'ensemble de la conversion. On verra dans le chapitre suivant que le bloc électrolyseur peut être organisé de façon différente, ce qui peut également avoir impact sur la surface d'électrolyse. Néanmoins, dans le cas exothermique, le fonctionnement d'un stack seul est très représentatif du comportement du bloc électrolyseur.

Pour réaliser les études de sensibilité, la résolution a été organisée en trois boucles illustrées sur la Figure VII-19. La première boucle, en vert sur la Figure VII-19 réalise la génération des points de fonctionnement du bloc électrolyseur et récupère l'ensemble des résultats. Par l'intermédiaire du WS "variable", un jeu de données, définissant le point de fonctionnement est fourni à la boucle 2. Les contraintes liées à ce point sont alors imposées aux différents composants du système (échangeurs, compresseurs et surtout bloc électrolyseur) via des courants d'informations.

La boucle 2, représentée en rose, simule le fonctionnement de l'unité, tel que présenté dans la partie 5.2. Grâce à la gestion des recyclages (module SPEC) on peut modéliser l'ensemble des composants du système.

Enfin, une fois que l'ensemble du procédé est simulé, on lance la boucle 3 (en violet), qui permet de calculer la surface d'électrolyseur nécessaire pour répondre aux différentes contraintes. Ceci est réalisé grâce à StackEq en itérant sur le nombre de SRU pour correspondre au point de fonctionnement du bloc électrolyseur utilisé dans la simulation de la boucle 2. Un second module SPEC est utilisé afin d'adapter le nombre de SRU du stack équivalent afin de parvenir à obtenir la bonne composition en sortie, la tension étant déjà calculée dans le module WS. De cette manière le module StackEq n'est mis en œuvre que lorsque l'ensemble du système est défini.

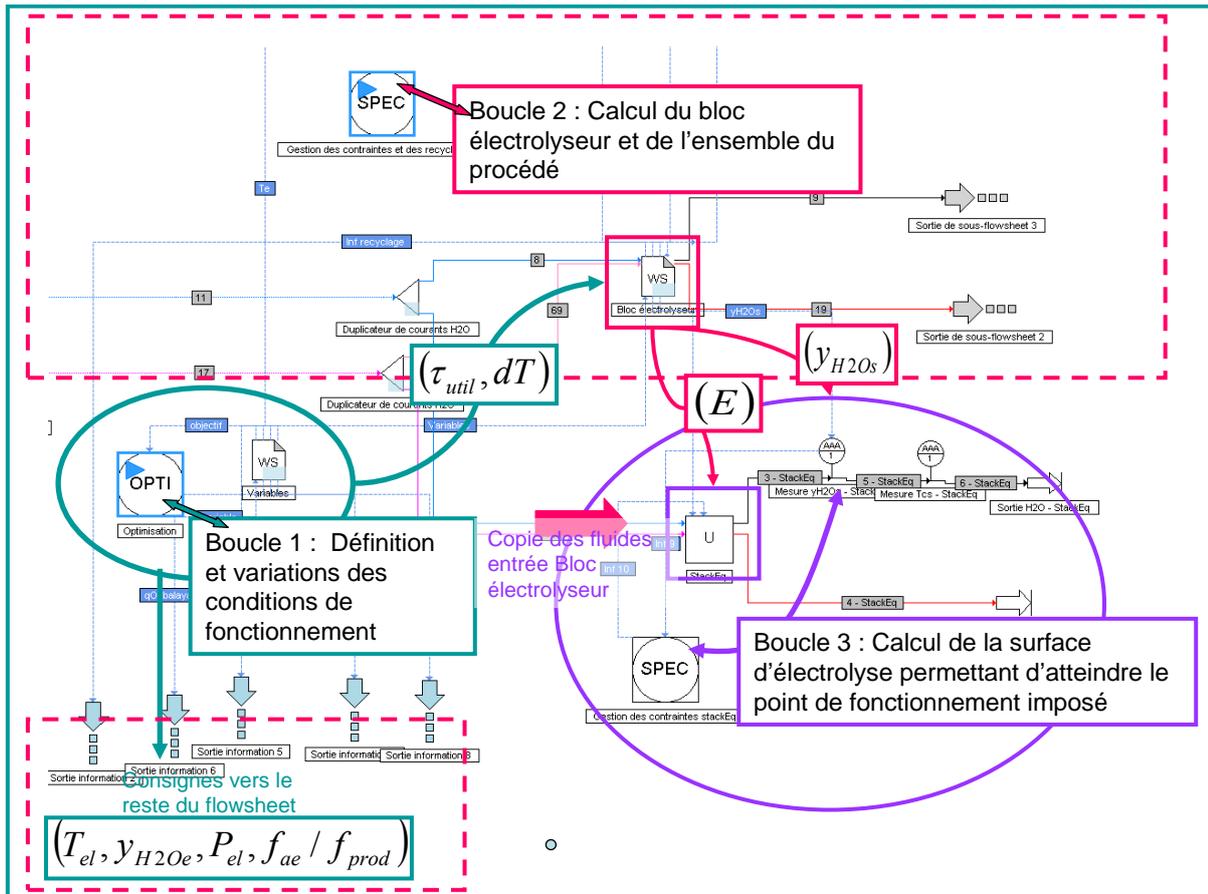


Figure VII-19 : Organisation des différentes boucles permettant la réalisation des études de sensibilité.

Enfin, un WS disposé en sortie du côté oxygène permet la récupération des résultats des boucles 1 et 2. Une nouvelle boucle 1 est alors lancée, avec un nouveau jeu de données.

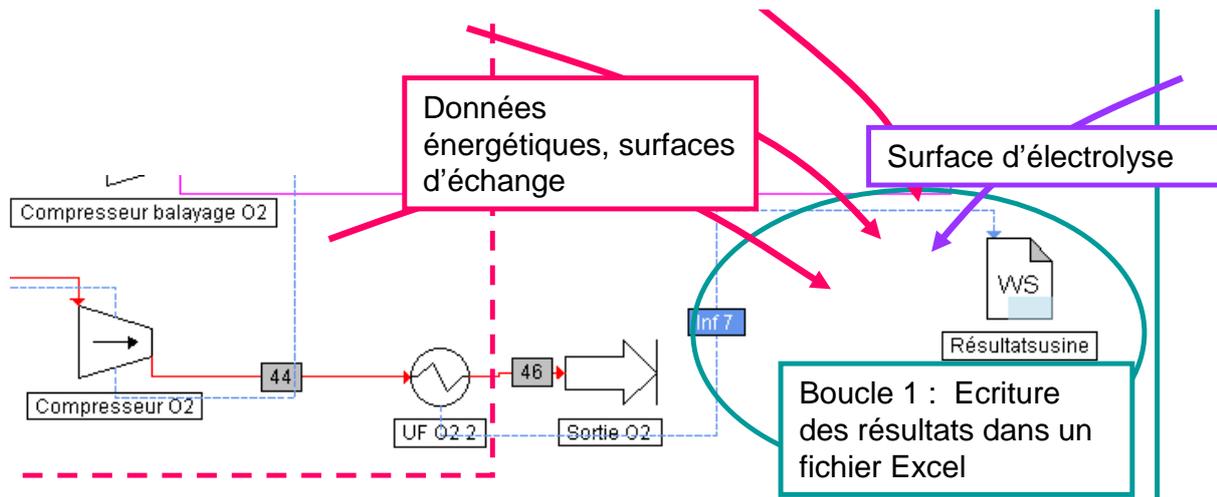


Figure VII-20 : Représentation de la partie finale de la boucle 1 : récupération de données pour écriture dans un fichier Excel.

6 Etude de sensibilité d'une unité de production en fonctionnement exothermique.

Maintenant que le schéma de procédé est défini, nous pouvons étudier les impacts sur les unités de production et leur coût de production d'hydrogène associé des principaux paramètres de fonctionnement de l'électrolyseur en se basant sur le point de référence :

$$(\tau_{util} = 0.8, T_{el} = 700^{\circ}\text{C}, y_{H_2O_e} = 1, P_{el} = 3 \text{ bar}, dT = 30 \text{ K}, f_{ae} / f_{prod} = 0).$$

On présentera pour chaque étude de sensibilité sur un des paramètres du point de fonctionnement :

- L'évolution de puissances thermiques et électrique consommées sur l'unité de production (système et bloc d'électrolyse). Sur les différents graphiques on utilisera les notations correspondant à :
 - o "froid", chaleur fournie à la source froide,
 - o "chaud", chaleur soutirée à la source chaude,
 - o "Elec ext", travail électrique fourni aux composants autres que le bloc électrolyseur,
 - o "Elec Exo", travail électrique fourni dans le bloc électrolyseur en plus du travail nécessaire à un fonctionnement autotherme dans le cas de référence ($T=700^{\circ}\text{C}$) (température de sortie égale à celle d'entrée),
 - o "Elec A uto", travail électrique fourni dans le bloc électrolyseur pour un fonctionnement autotherme, il représente une part très importante du travail et est incompressible, c'est pourquoi il est exprimé séparé de "Elec Exo".
- L'évolution du coût de production de l'hydrogène et de celui des principaux postes de l'unité de production. On y trouvera donc les coûts associés aux dépenses énergétiques présentées précédemment (mêmes notations), ainsi que des dépenses d'investissement liés à différents composants :
 - o S_HT : Les coûts liés à la surface des échangeurs à haute température ($>600^{\circ}\text{C}$)
 - o S_BT : Les coûts liés à la surface des échangeurs à basse température ($<600^{\circ}\text{C}$)
 - o S_stack : Les coûts liés à la surface d'électrolyse nécessaire.

Pour calculer la facture énergétique et l'amortissement des principaux composants, les hypothèses suivantes ont été faites :

- Le prix de l'électricité est de 40€/MWh (identique à celui de l'étude T&E III-1⁷).
- Le prix de la chaleur est de 14€/MWh pour une température inférieure à 250 °C. Pour une température supérieure il est pondéré par le rapport des rendements de Carnot correspondant.
- Le prix du froid est pris constant et égal à 4,3€/MWh.
- Le coût des échangeurs sera déduit de ceux obtenus dans l'étude T&E III-1, en le pondérant par le rapport des surfaces correspondantes.
- Le coût des électrolyseurs sera également déduit de ceux obtenus dans l'étude T&E III-1. Ce coût intègre le remplacement ainsi que l'augmentation de surface entraînée par la baisse des performances.
- La durée d'amortissement est la même que celle de l'étude T&E III-1.
- Les coûts des composants compresseurs, condenseurs et de la pompe ne sont pas considérés dans cette étude en raison d'un manque de données, le chiffrage de ces composants en fonction de leurs puissances étant difficile.

Il s'agit donc d'une étude technico-économique approximative n'ayant comme prétention que de donner des tendances de l'évolution des coûts selon le point de fonctionnement, et d'y distinguer les coûts énergétiques, d'investissement dans le système ou dans le bloc électrolyseur, la technico-économie n'étant pas le cœur de notre travail.

On a vu qu'au point de référence c'est le procédé utilisant la chaleur de compression qui était le plus intéressant. On va donc baser nos calculs sur ce schéma de procédé.

6.1.a Impact du taux d'utilisation

On regarde maintenant pour le cas défini dans cette étude, quel est l'impact du taux d'utilisation sur le schéma du système EVHT, les consommations d'énergie et les coûts des composants associés.

Effet sur les différents postes de consommations d'énergie

La Figure VII-21 montre qu'augmenter le taux d'utilisation a un impact positif sur le bilan énergétique, car la chaleur à apporter pour vaporiser l'eau (Q_{chaud}) diminue considérablement, et par conséquent celle à évacuer, due à l'eau non transformée, diminue d'autant (Q_{froid}).

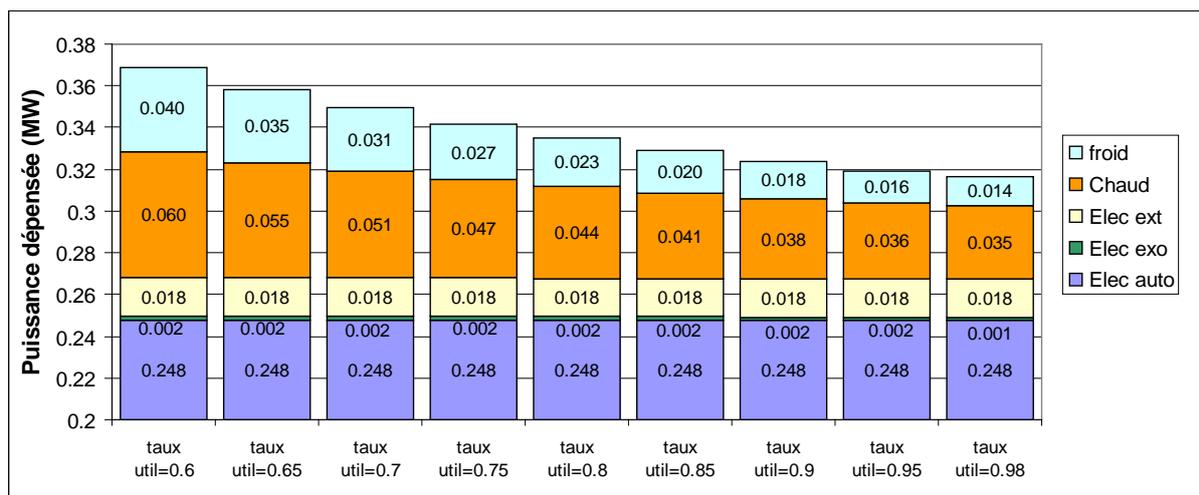


Figure VII-21 : Impact du taux d'utilisation sur le bilan énergétique.

Par contre augmenter le taux d'utilisation a comme impact de diminuer considérablement la densité de courant (de 0,84 à 0,44 A/cm²), et donc d'augmenter la surface d'électrolyse nécessaire. Ceci a un impact fort sur le coût du bloc d'électrolyse (cf. Figure VII-22).

⁷ Les sources de cette étude ne sont pas citées pour des raisons de confidentialité.

Effet sur le coût de production de l'hydrogène et la part des principaux postes

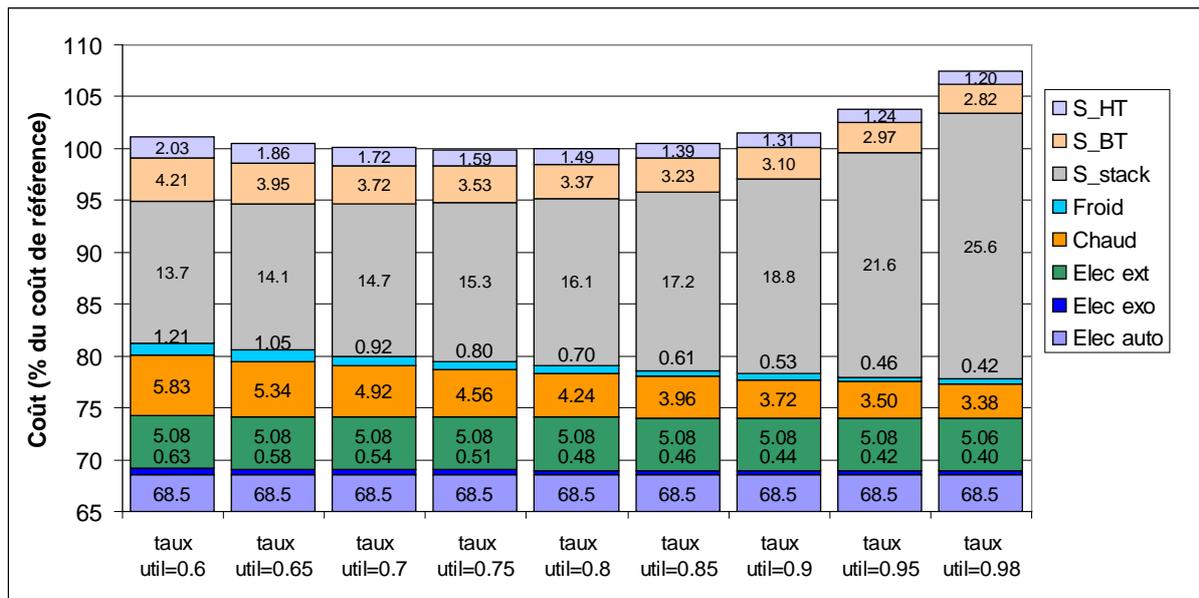


Figure VII-22 : Impact du taux d'utilisation sur les coûts comparés au point de référence.

La Figure VII-22 permet de montrer que les gains systèmes sont vite compensés par l'augmentation de la surface du bloc d'électrolyse. Dans le cas étudié, on observe un optimum proche du point de référence, c'est à dire un taux d'utilisation de 0,75.

Remarque : L'optimum observé est très dépendant des prix attribués. Ainsi l'augmentation des performances des SRU, et la baisse du prix des stacks feront glisser fortement l'optimum vers les taux d'utilisation élevés.

6.1.b Impact du balayage anodique

Dans la plupart des essais expérimentaux, le compartiment anodique est fortement balayé avec un gaz de balayage pour éviter tout problème thermique. Dans notre cas, comme on veut valoriser l'oxygène produit, seul de l'oxygène pur est utilisable, il est donc recyclé. Nous avons vu que l'on avait intérêt à fonctionner avec une exothermie la plus faible possible, ce qui diminue fortement l'ensemble des problèmes thermiques. Ainsi, l'utilisation d'un balayage a des inconvénients majeurs :

- Il augmente fortement le coût électrique extérieur en raison de la compression nécessaire du gaz de balayage.
- Il augmente légèrement l'exothermie nécessaire à l'intégration énergétique.
- La surface des échangeurs nécessaire au chauffage du gaz de balayage à haute comme à basse température augmente considérablement.

En contrepartie l'augmentation du balayage, via l'augmentation de l'exothermie, permet une diminution de la surface d'électrolyse. De plus, une part de l'énergie de compression se retrouve sous forme de chaleur. En effet le gaz de balayage comprimé sort à 120°C, ce qui permet d'augmenter légèrement la récupération de chaleur à basse température. Plus de chaleur pourrait encore être récupérée en ajoutant un générateur de vapeur supplémentaire. Toutefois, cette solution ne pourra pas compenser l'augmentation des autres coûts.

Comme on cherche à fonctionner au plus près du point autotherme les problèmes d'évacuation de la chaleur sont alors mineurs. On peut alors se passer de ce balayage à condition de bien régler la pression en aval (régler les pertes de charges de manière à avoir la pression désirée dans l'électrolyseur).

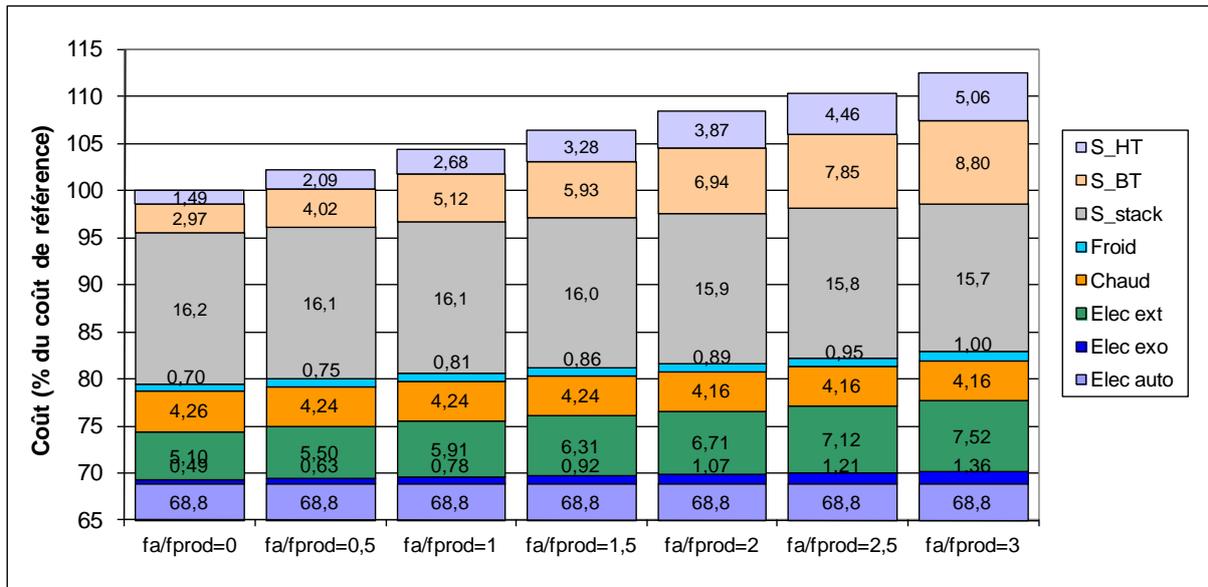


Figure VII-23 : Impact du balayage sur le coût de production et la part des principaux postes (Taux d'utilisation de 0,8).

Remarque : En plus du coût énergétique et de la nécessité d'avoir des échangeurs supplémentaires, le balayage impose un compresseur supplémentaire augmentant de manière significative l'investissement (que nous n'avons pas considéré ici).

6.1.c Impact de la température d'électrolyse

Si l'augmentation de la température d'électrolyse a pour effet d'améliorer la performance des cellules, son impact sur l'efficacité du procédé est beaucoup plus faible. En faisant varier la température entre 650°C et 1000°C on peut voir que l'augmentation de la température a comme impact sur le procédé :

- Une légère augmentation de la tension thermoneutre, ce qui impose une tension plus élevée et donc une dépense électrique légèrement plus forte dans l'électrolyseur. (La dépense exothermique est comparée ici au cas de référence à 700°C). On passe alors d'une tension de 1,281 V à 650 °C à 1,292 V à 1000°C,
- Un excès de chaleur à haute température causé par cette augmentation de dépense électrique qui est valorisé pour la génération de vapeur.
- La surface d'échange à haute température augmente significativement, le coût de ces échangeurs commençant alors à devenir très importants.
- Les plus grands écarts de température permettent une légère baisse de la surface d'échange à moyenne température.
- La surface d'électrolyse diminue nettement avec la température.

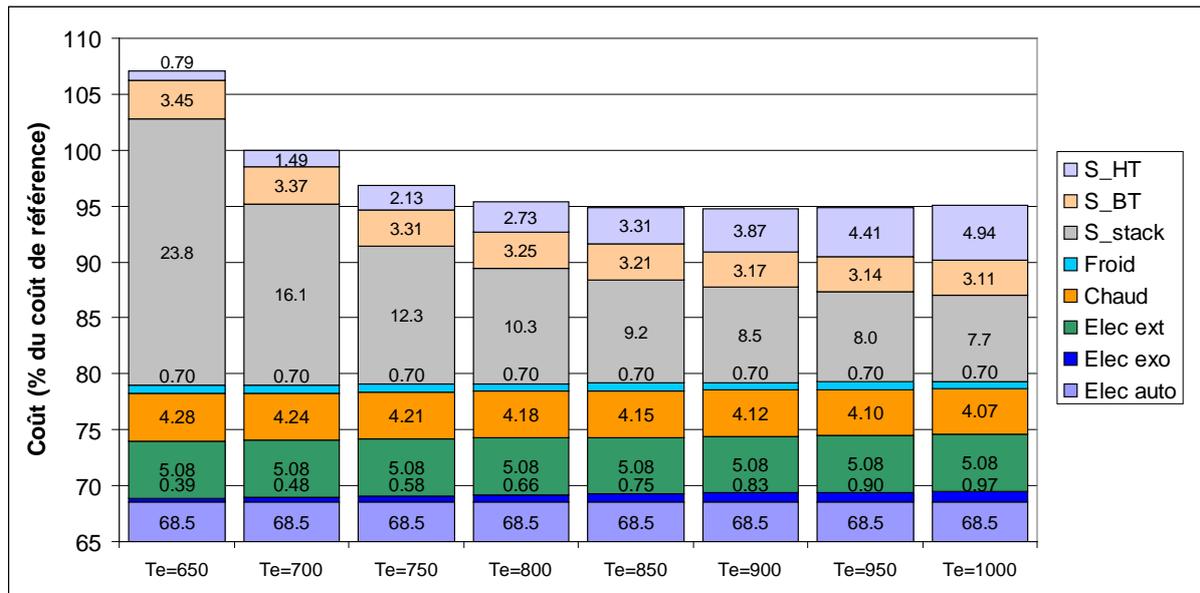


Figure VII-24 : Impact de la température d'électrolyse sur les coûts. (Elec exo étant obtenu par comparaison à l'autotherme à 700°C)

L'augmentation de la température d'électrolyse, dans cette étude technico-économique a surtout un impact très favorable sur la densité de courant. Il faut modérer ses résultats, car on ne prend pas en compte le fait que les composants à très haute température seront encore plus coûteux à 1000°C qu'à 700°C, et risquent de se dégrader davantage dans le temps. Ainsi le coût des stacks comme des échangeurs HT et leur taux de dégradation sont sans doute ici sous-estimés.

6.1.d Impact de la pression

L'augmentation de la pression de fonctionnement dans l'EVHT est de plus en plus étudiée dans l'EVHT, en effet, cela permet de former directement de l'hydrogène à haute pression et d'éviter la compression d'hydrogène en aval qui se révèle compliquée et coûteuse en énergie comme en investissement.

La récupération de la chaleur de compression, en raison de la diminution du taux de compression résiduel et de l'augmentation de la température de saturation de l'eau, perd rapidement son intérêt lorsque la pression augmente. On étudiera donc l'effet de la pression uniquement sur le deuxième système de la partie BT où l'on récupère seulement la chaleur des gaz en sortie hydrogène pour pré-vaporiser l'eau (voir Figure VII-16).

En plus de la baisse notable du coût due à la chute de l'énergie de compression (Figure VII-25), cela permet :

- une diminution du coût en chaleur pour l'évaporation (diminution de la chaleur latente de vaporisation)
- une diminution de la chaleur fournie à la source froide (baisse du refroidissement dans la partie compression aval des gaz),

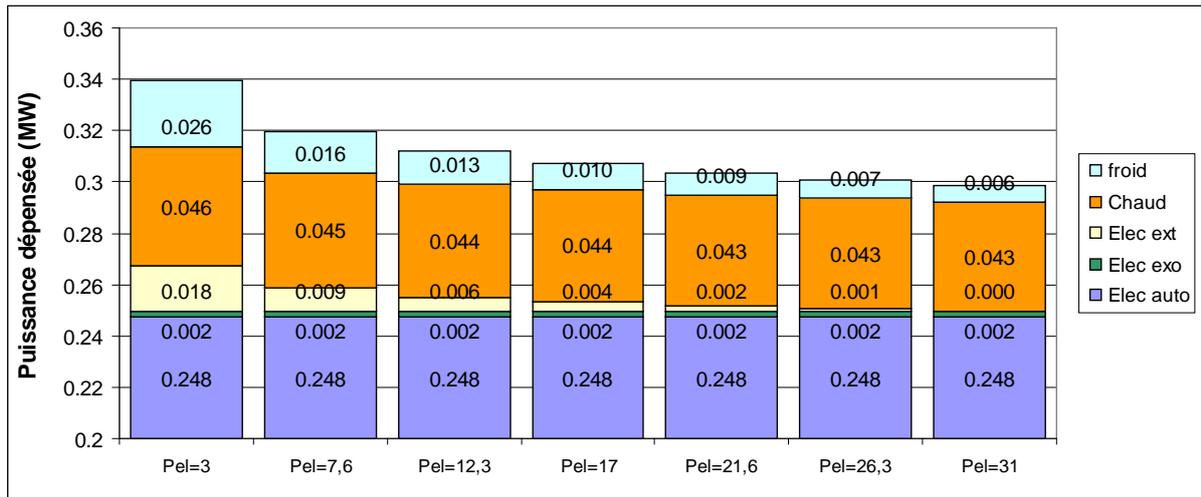


Figure VII-25 : Puissance nécessaire au procédé selon la pression de travail du bloc d'électrolyse.

L'évolution des coûts des énergies et des objets présente la même tendance à la baisse avec l'augmentation de la pression (cf. Figure 26). Si une pression plus élevée permet de diminuer le besoin en chaleur, cette chaleur a besoin d'être à plus haute température. En effet à 30 bar (absolu), la température de sortie du GV est de 250°C contre 150°C à 1,5 bar (en sortie). Son prix sera alors égal à :

$$\text{coût} = \frac{1 - T_0 / T_{\text{sat}}(P)}{1 - T_0 / T_{\text{sat}}(P_{\text{ref}})} \text{coût}_{\text{ref}}$$

L'augmentation de la pression présente par ailleurs l'intérêt d'augmenter les coefficients d'échange de chaleur (proportionnels à la pression), et donc permet de diminuer les surfaces nécessaires. En contre partie, les échangeurs supportant la pression sont plus coûteux, ainsi à 30 bars un échangeur coutera environ 1,5 fois le prix d'un échangeur de même surface et fonctionnant à 3 bars [VII-2]. On a donc pondéré le prix des échangeurs de chaleur en fonction de la pression par ce rapport et celui des surfaces d'échange.

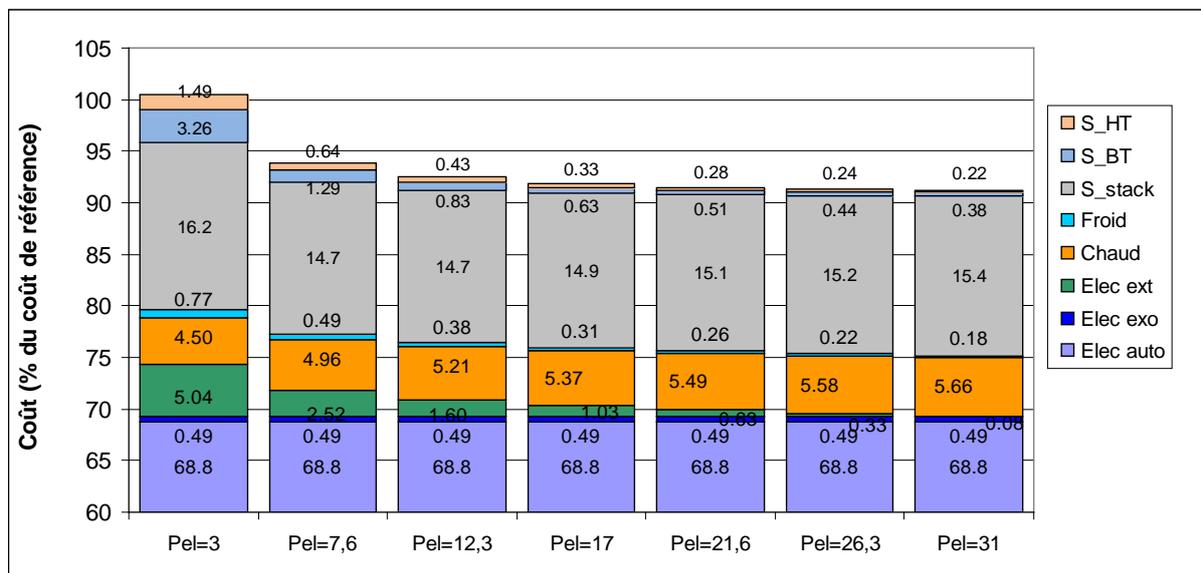


Figure VII-26 : Effet de la pression sur le coût et leurs répartitions avec le coût de la source chaude corrigé.

On constate alors une augmentation du coût en chaleur, mais qui est très largement compensée par la baisse de la dépense électrique des compresseurs et la baisse du coût des échangeurs. De plus, la pression n'a qu'un faible impact sur les performances de la cellule. En effet les effets positifs de la pression (réduction de la résistance au transfert des espèces) sont compensés par les inconvénients (augmentation de la tension de Nernst).

Remarque : Notre petite étude économique ne considérant pas le coût d'investissement des compresseurs mais seulement la baisse de leurs consommations. Le gain réalisé est donc encore plus important

7 Etude d'une unité de production en fonctionnement allothermique.

7.1 Présentation de l'usine allothermique

Lorsque l'on dispose d'une source de chaleur à haute température, c'est-à-dire supérieure à celle du bloc d'électrolyse, on va pouvoir l'utiliser de manière à remplacer une part de l'énergie électrique dépensée pour la réaction d'électrolyse. Par exemple, une tour à concentration solaire, où le facteur de concentration permet d'atteindre des températures entre 800°C et 1000°C [VII-3], pourrait être utilisable pour fournir la chaleur et l'électricité.

Le schéma global est le même que celui présenté précédemment, aux différences suivantes :

- On dispose d'une source de chaleur à haute température couplée à l'électrolyseur, cette source n'est pas représentée sur le schéma. La chaleur est apportée via les consignateurs ou directement dans le bloc électrolyseur (cf. Figure VII-27).
- De plus, du fait de la présence de chaleur disponible, on n'a pas besoin d'avoir une température de sortie de l'électrolyseur plus élevée que celle d'entrée. Comme on apporte de la chaleur provenant d'une source, il est préférable de l'utiliser pour "finir" d'amener à la température souhaitée les fluides d'entrée via des échangeurs de chaleur situés en amont du bloc électrolyseur, sur les courants d'entrée coté anode et cathode (CT HT H2 et CT HT O2)
- Comme on va chercher à fonctionner dans le mode le plus allothermique possible, on va sortir de l'électrolyseur à une température inférieure de 50K à celle d'entrée, afin de respecter la contrainte que l'on s'était fixée dans le cas de référence économique.

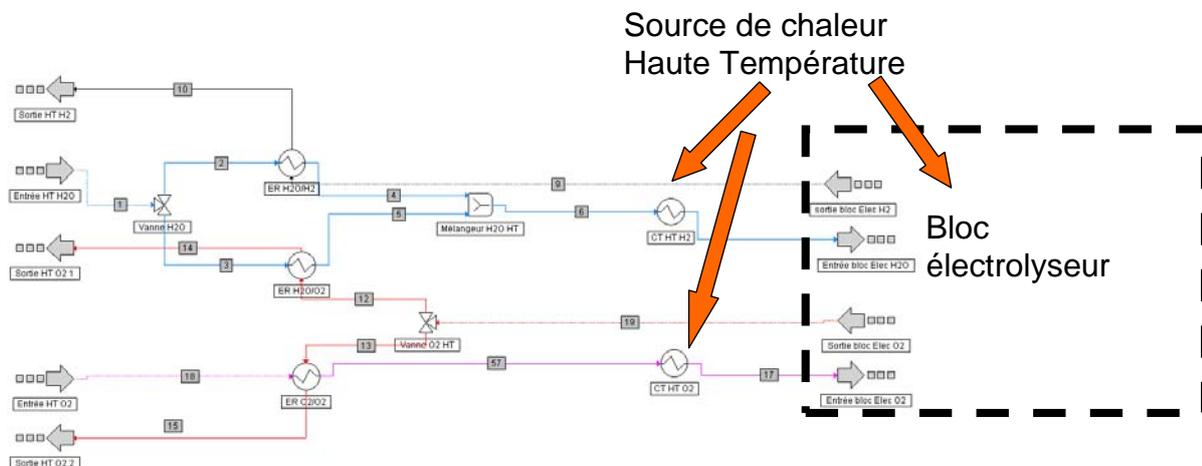


Figure VII-27 : "sous flowsheet" de la zone haute température (HT) en fonctionnement allothermique, avec visualisation de la source chaude à haute température.

Le système est donc le même à l'exception du consignateur fictif (CT HT fictif : Figure VII-13) qui est maintenant un échangeur réel de préchauffe lié à la source HT, et d'un ajout d'un consignateur identique pour le préchauffage du courant O₂ dans le cas où l'on a un balayage (CT O₂ HT), et qui permettent donc d'amener les fluides entrant à la température d'électrolyse.

Pour le système hors bloc électrolyseur, ce qui importe est le bilan entrées/sorties du bloc électrolyseur, mais pour le bilan énergétique total il faut noter que l'on peut avoir dans le bloc électrolyseur un apport de chaleur supplémentaire ce qui ne va pas impacter le reste du système.

7.2 Rappel sur le fonctionnement allothermique

Pour réaliser la réaction électrochimique en EVHT, on apporte un travail électrique qui dépend de la tension imposée aux bornes d'une cellule. Ainsi dans un SRU fonctionnant avec une intensité I , le travail électrique

fourni est $W_{el,min} = I \cdot E$. Si la tension est inférieure à la tension thermoneutre (E_{th}) alors la température diminuera. Pour maintenir la température de la chaleur doit être fournie pour compenser cette différence $Q_{HT} = I(E_{th} - E)$. Ainsi, plus la tension est basse, plus la part d'énergie sous forme de chaleur peut être importante.

Néanmoins, pour que l'électrolyse soit possible, la tension doit rester supérieure à la tension à l'équilibre $E_0(T, P, y_{H_2O})$ qui dépend de la température, de la pression et surtout de la composition des gaz. Donc, en un point donné, l'allothermie maximale réalisable est $Q_{HT} = I(E_{th} - E_0)$.

La Figure VII-28 illustre donc, pour une température et une pression donnée, quel niveau d'allothermie est possible selon la composition en vapeur d'eau.

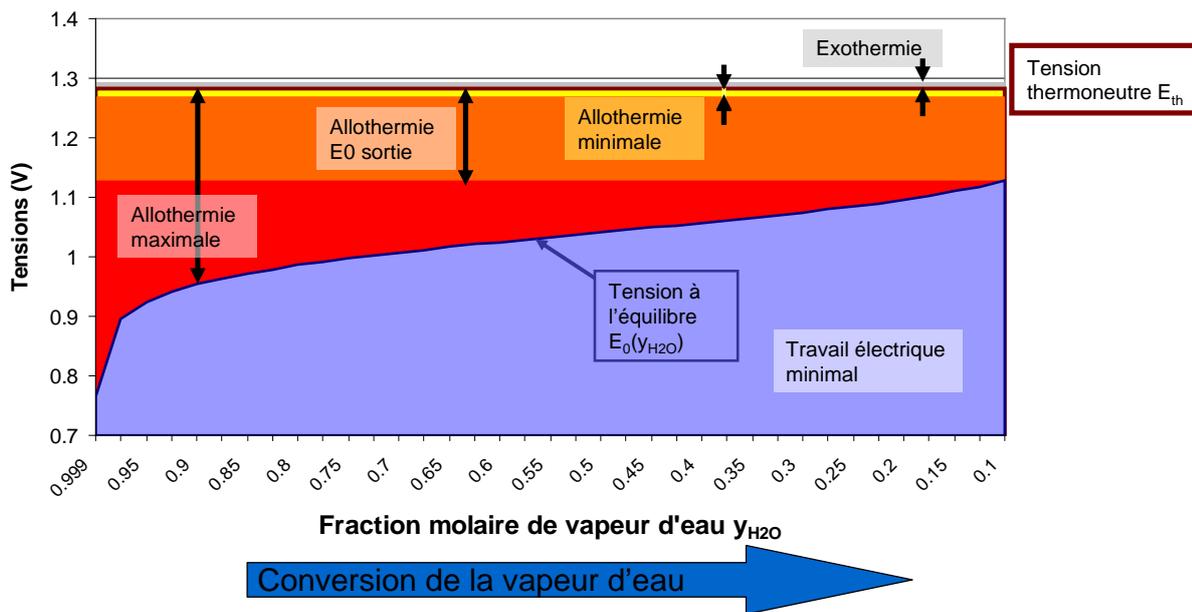


Figure VII-28 : Représentation des régimes allothermiques en fonction de la pression et de la fraction molaire de vapeur d'eau (T=700°C et P=3 bar)

Sur la Figure VII-28, on peut visualiser l'allothermie réalisable durant la conversion de la vapeur d'eau en

intégrant $Q_{HT} = \int_{y_{H_2Oe}}^{y_{H_2Os}} I(E_{th} - E(y_{H_2O})) dy_{H_2O}$ le long de la conversion.

Pour illustrer les gains énergétiques que l'on peut espérer par l'allothermie, nous allons comparer les factures énergétiques de plusieurs fonctionnements allothermes :

- Cas de l'allothermie minimale. La chaleur apportée correspond à la baisse de température des gaz de 50K entre l'entrée et la sortie du bloc d'électrolyse (en jaune sur la Figure VII-28),
- Cas de l'allothermie maximale. Ce mode correspond à l'approvisionnement en chaleur permettant d'être à la tension à l'équilibre tout au long du bloc d'électrolyse (ou du SRU) (en rouge+orange+jaune),
- Cas de l'allothermie maximale atteignable avec une tension unique, soit la tension à l'équilibre maximale, qui se trouve atteinte en fin de conversion (en orange+jaune).
- On regardera aussi le cas $E=1,2$ V qui correspond à une tension fortement allothermique mais qui reste réaliste physiquement parlant. Les allothermie allo max et allo sortie demandant, quand à elles, des surfaces d'électrolyse infinies pour être atteintes.

L'allothermie maximale peut être approchée avec une infinité de stack en série pour lesquelles on applique une tension à peine supérieure à celle de l'équilibre. L'allothermie maximale atteignable dépend de la variation de température et de pression à l'intérieur de l'électrolyseur. On réalise donc une estimation

minorée en considérant une réaction à la pression maximale (pression d'entrée, et à la température minimale (T_{sortie})). Comme la température et la pression varient peu, il s'agit d'une bonne approximation. La partie fournie par électricité est donc au minimum :

$$W_{el,\min} = \int_{y_{H_2O} = y_{H_2Oe}}^{y_{H_2Os}} (I \cdot E_0(T_{\min}, P_{\max}, y_{H_2O})) dy_{H_2O}$$

$$W_{el,\min} = \left(E_{0ref}(T_{\min}) + \frac{RT_{\min}}{4F} \ln(P_a) \right) (y_{H_2Os} - y_{H_2Oe})$$

$$+ \frac{RT_{\min}}{2F} y_{H_2Os} \ln\left(\frac{1 - y_{H_2Os}}{y_{H_2Os}}\right) - \ln(1 - y_{H_2Os}) - y_{H_2Oe} \ln\left(\frac{1 - y_{H_2Oe}}{y_{H_2Oe}}\right) + \ln(1 - y_{H_2Oe})$$

La part allothermique atteignable dépend fortement des conditions opératoires (taux d'utilisation, pression température) et de la qualité d'intégration électrique et thermique du bloc d'électrolyse.

Effet sur la consommation énergétique

Pour étudier l'intérêt de l'allothermie, on se place dans le cas de référence ($T=700^{\circ}\text{C}$, $\tau_{util}=0,8\dots$), pour comparer les puissances dans les cas d'exothermie minimale, et les cas allothermiques expliqués ci-dessus. Sur la Figure VII-29, on a différencié les apports de deux sources de chaleur (BT et HT) par la légende « Chaud » et « HT Chaud ».

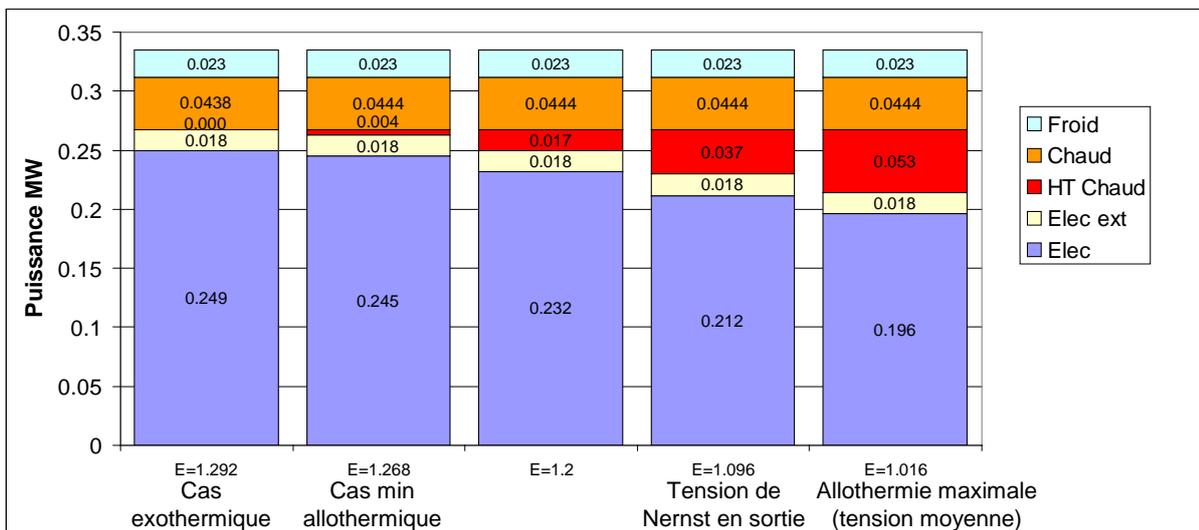


Figure VII-29 : Comparaison des puissances intervenant dans les cas de références exotherme, et pour différentes tensions allothermes.

La Figure VII-29 montre que l'utilisation d'une source chaude à haute température a pour conséquence que :

- La part électrique reste toujours très fortement prépondérante (60% du total des puissances en jeu en comptant la puissance froide).
- Les gaz sortant moins chauds on doit puiser légèrement plus dans la source de chaleur à basse température que dans le cas exothermique.
- Le total énergétique QHT (source haute température) et électrique est très légèrement inférieur en allotherme grâce au fait que l'on n'a pas besoin de sortir à plus haute température. C'est le gain de la part exothermique vue précédemment qui se retrouve dans la chaleur excédentaire à évacuer. Cette part est faible dans ce cas mais augmentera si l'on augmente le balayage ou diminue le taux d'utilisation.

Effet sur le coût de fonctionnement et d'amortissement de la partie système EVHT

Dans ce cas, on a fait un calcul séparé pour le système et le bloc d'électrolyse (cf. paragraphe suivant). Pour estimer l'impact au niveau des coûts, on estime le prix de la chaleur à haute température en se rapportant au

rendement de Carnot comme dans la partie 6.1.d. Ainsi on trouve qu'une source permettant de monter à 700°C coûte 22,8€/MWh (rendement de Carnot 72% contre 43% à 240°C) L'impact sur le coût du système, hors surface d'échange est très positif, comme le montre la Figure VII-30.

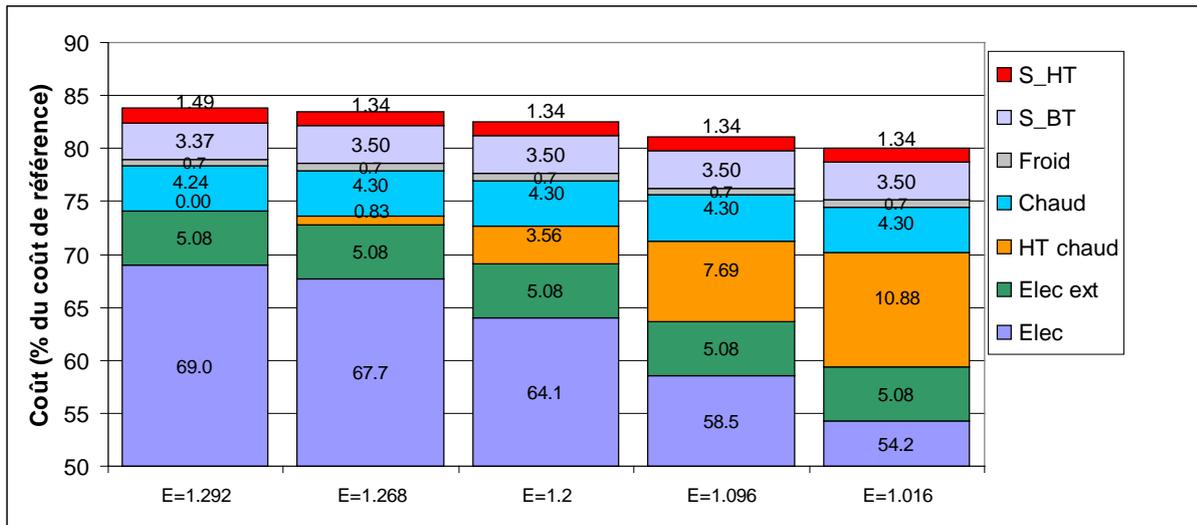


Figure VII-30 : Comparaison des coûts système (hors coût du bloc d'électrolyse) de différents fonctionnements allothermique et exothermique.

Remarque : La surface d'échange des échangeurs HT diminue lors du passage du cas exothermique au cas allothermique car un écart de température entre la source chaude et la température d'électrolyse de 50K est considéré, améliorant donc les échanges, par rapport au pincement de 30K. Ensuite on trouve une surface constante, car l'ajout des échangeurs internes permettant d'arriver à ce type d'allothermie n'est pas ici pris en compte. Une augmentation de l'investissement pour ajouter ces échangeurs est à envisager, qu'ils soient disposés entre les stacks ou dans les stacks.

En contrepartie, une telle baisse de la tension implique une très forte baisse de la densité de courant. Pour caractériser le fonctionnement allothermique, on est obligé de caractériser plus précisément le stack que dans le cas d'un fonctionnement exothermique. On ne peut utiliser un modèle de stack où la chaleur est apportée via des échangeurs placés tous les n SRU... Néanmoins avant de définir un stack, il est plus judicieux d'estimer le gain réalisable selon les points d'utilisation, avant de chercher à dimensionner précisément un stack pour un point de fonctionnement.

7.3 Evaluation de la surface d'électrolyse dans un fonctionnement allothermique

En fonctionnement "allothermie minimale", le stack fonctionne comme un stack adiabatique, il est alors modélisable de la même façon que pour le stack exothermique, avec le modèle StackEq adiabatique.

Par contre, pour un stack fonctionnant à une allothermie plus forte, il est nécessaire d'apporter de la chaleur, soit directement dans le stack, soit en étageant la production allothermique et en installant des échangeurs entre les stacks. Ainsi, en co-courant, la température de stack pourra être maintenue entre la température d'entrée (T_e), et la température de sortie ($T_s = T_e - 50K$).

Les densités de courants moyennes dans le bloc d'électrolyse peuvent être encadrées par celles obtenues pour deux types de SRU :

- Un SRU compris entre 2 plaques chaudes qui imposent une température aux parois du SRU égale à la température d'entrée.
- Un SRU compris entre 2 plaques chaudes qui imposent une température aux parois du SRU égale à la température de sortie.

Avec cette méthode on obtient, pour les cas étudiés pour la Figure VII-29, les densités de courant présentées sur la Figure VII-31.

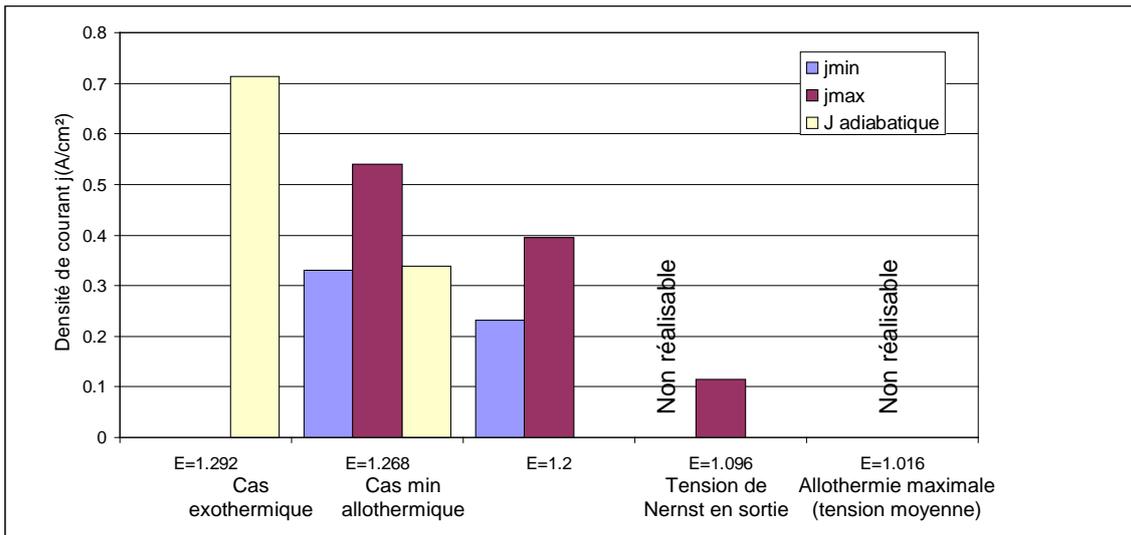


Figure VII-31 : Encadrement des densités de courant atteignables sur un stack A SC4 selon l’approvisionnement en chaleur.

Remarque 1 : La tension “allothermie maximale” n’est pas réalisable, par définition, car il faudrait une surface infinie pour pouvoir atteindre une telle allothermie. Il en est de même dans le cas de la tension à l’équilibre de sortie avec les hypothèses basses de température.

Remarque 2 : La densité de courant calculée avec le modèle adiabatique dans le cas “allothermique min” est beaucoup plus proche du minimum que du maximum. En effet en co-courant allothermique, les températures sont minimales en fin de conversion, là où la réaction est la plus limitée. Néanmoins, la configuration co-courant reste plus performante qu’avec une configuration d’échange à contre-courant en évitant un point froid qui, non seulement baisserait la température moyenne de la cellule, mais ne respecterait pas le critère des 50 K comme écarts maximaux supportables.

Remarque 3 : Il est peut-être possible d’obtenir de meilleures densités de courant que celles illustrées en j_{max} mais cela implique de jouer sur les agencements de plusieurs électrolyseurs ce qui est le sujet du chapitre suivant.

Une telle baisse de performances entraîne une augmentation forte du coût du bloc d’électrolyse et du coût de production d’hydrogène. Ainsi dans le cas favorable (j_{max}), le coût de production total passe des 100% de référence ($E=1,292V$) à respectivement 105, 111, 180 % ($E=1,268, 1,2, 1,096 V$ cf. Figure VII-31). Dans le cas j_{min} , il passe à 118, 132 % ($E=1,268, 1,2$) du prix de référence (Figure VII-32).

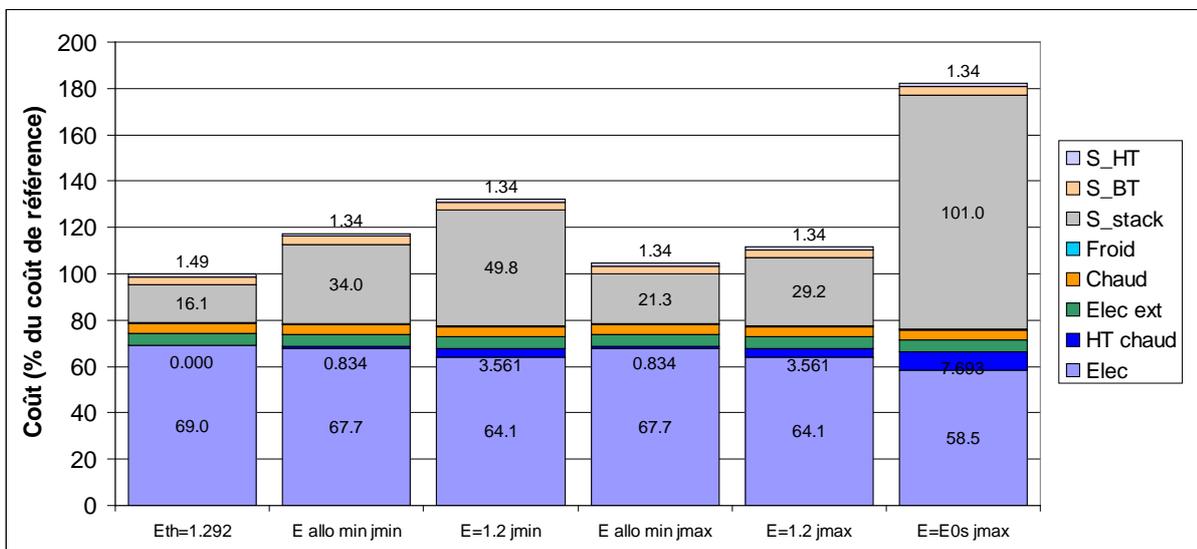


Figure VII-32 : Effet de la tension (et de l’allothermie) sur le coût de production de l’unité de production, selon les hypothèses en terme de densité de courant.

Dans les conditions de référence, le fonctionnement allothermique est très défavorable, néanmoins on peut espérer que, dans les cas plus favorables aux hautes densités de courant (haute température, faible taux d'utilisation), on puisse trouver un intérêt véritable à ce type d'utilisation. C'est pourquoi nous allons réaliser une étude de sensibilité en prenant comme référence pour la densité de courant, le cas de la tension $E=1,2V$ qui permet un fonctionnement fortement allothermique et une densité de courant qui reste acceptable. Dans le chapitre suivant on pourra essayer d'améliorer le fonctionnement allotherme pour permettre une plus haute densité de courant moyenne.

7.4 Etude de sensibilité aux caractéristiques du fonctionnement allothermique du bloc d'électrolyse

7.4.a Impact de la température

La montée en température en allothermique présente l'intérêt d'augmenter considérablement la part d'énergie que l'on peut apporter sous forme de chaleur (Figure VII-33). En contrepartie on dispose d'une légère augmentation de l'énergie totale à apporter dans le bloc électrolyseur (Wel min+QHT min+(QHT ou Wel)) correspondant à l'augmentation totale de l'enthalpie de la réaction avec la température.

Effet sur les consommations d'énergie

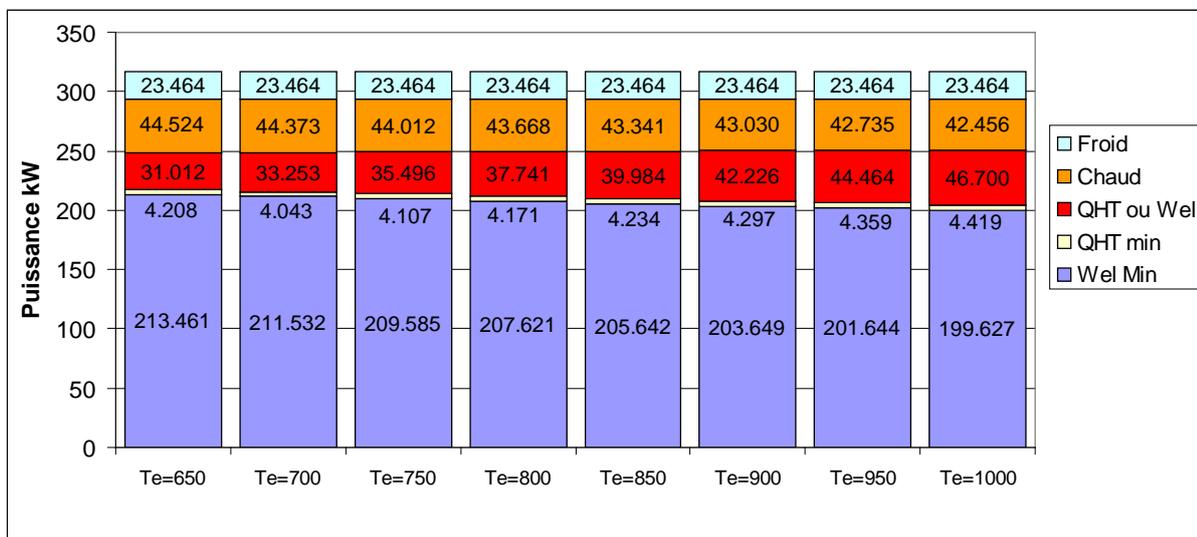


Figure VII-33 : Impact de la température d'électrolyse sur les puissances impliquées.

Effet sur la facture d'énergétique

Si l'on peut apporter plus d'énergie sous forme de chaleur, il faut de la chaleur à plus haute température et donc de l'énergie plus chère (à 700°C 22,8€/MWh, 1000°C 25€/MWh). L'impact de cette plus forte allothermique est donc relativement affaibli mais cela permet effectivement une facture nettement plus faible que dans le cas exothermique (Figure VII-34).

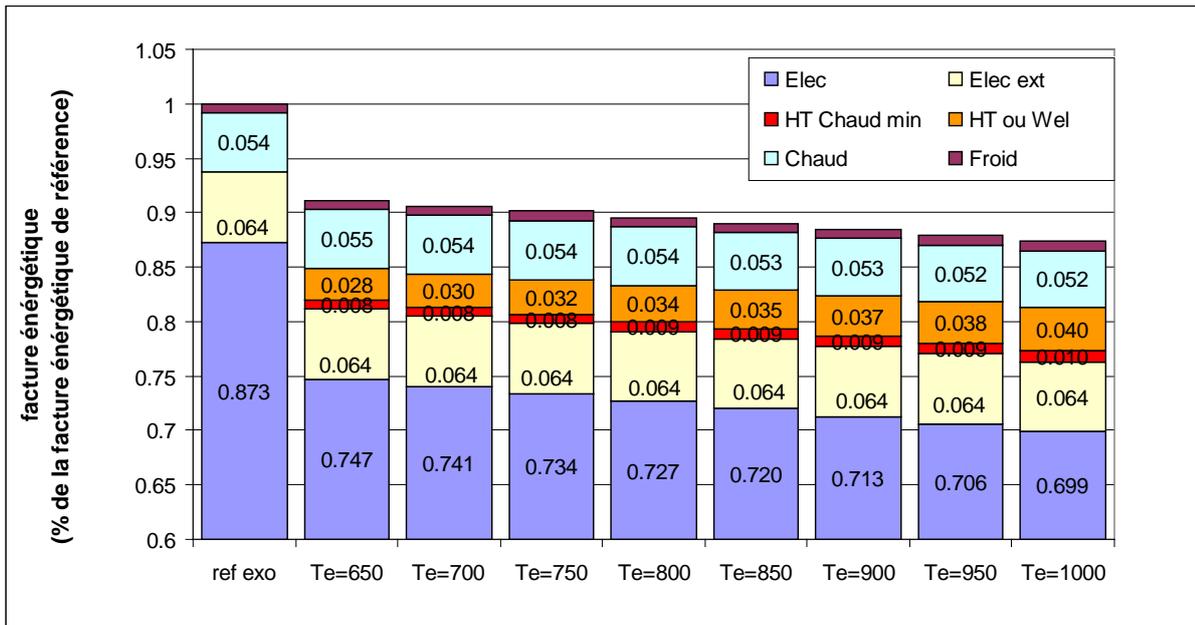


Figure VII-34 : Impact de la température sur les coûts énergétiques en mode allothermique

Effet sur le coût du bloc électrolyseur.

Le plus grand impact de l'augmentation de la température pour le cas allothermique est d'augmenter la densité de courant et donc de diminuer le cout en surface d'électrolyse. Ainsi à haute température, on se rapproche des performances obtenues en exothermique. Pour estimer les densités de courant et un coût global, on se basera ici sur le cas $E=1,2V$ qui permet une allothermie forte tout en permettant de fonctionner dans l'ensemble des conditions du domaine d'exploration.

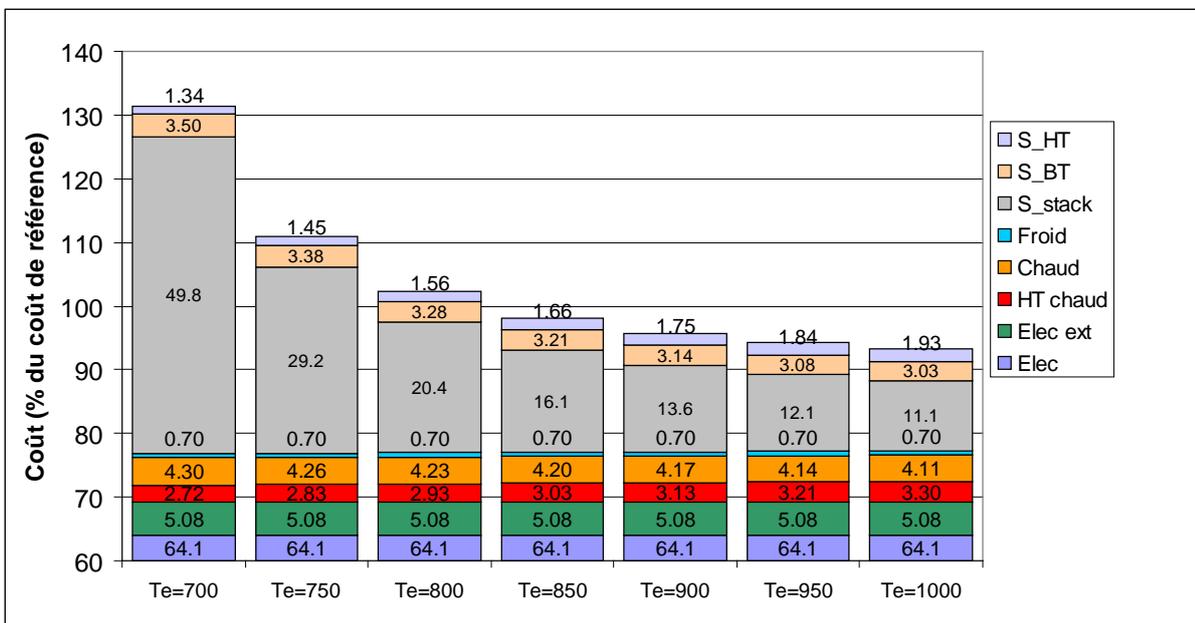


Figure VII-35 : Evolution des coûts du bloc électrolyseur selon la température dans un cas allothermique $E=1,2$.

Le principal problème du fonctionnement allothermique est la faible densité de courant. L'augmentation de la température permet donc de diminuer fortement le problème et est donc favorable au fonctionnement allothermique, et ce malgré l'augmentation du coût de la chaleur.

7.4.b Impact du taux d'utilisation

Pour un fonctionnement allothermique à 700°C, à une tension allothermique de 1,2 V, la surface d'électrolyse est très élevée (830m² contre 270m² dans le cas de référence), ce qui enlève tout intérêt à un fonctionnement allothermique (cf. Figure VII-36).

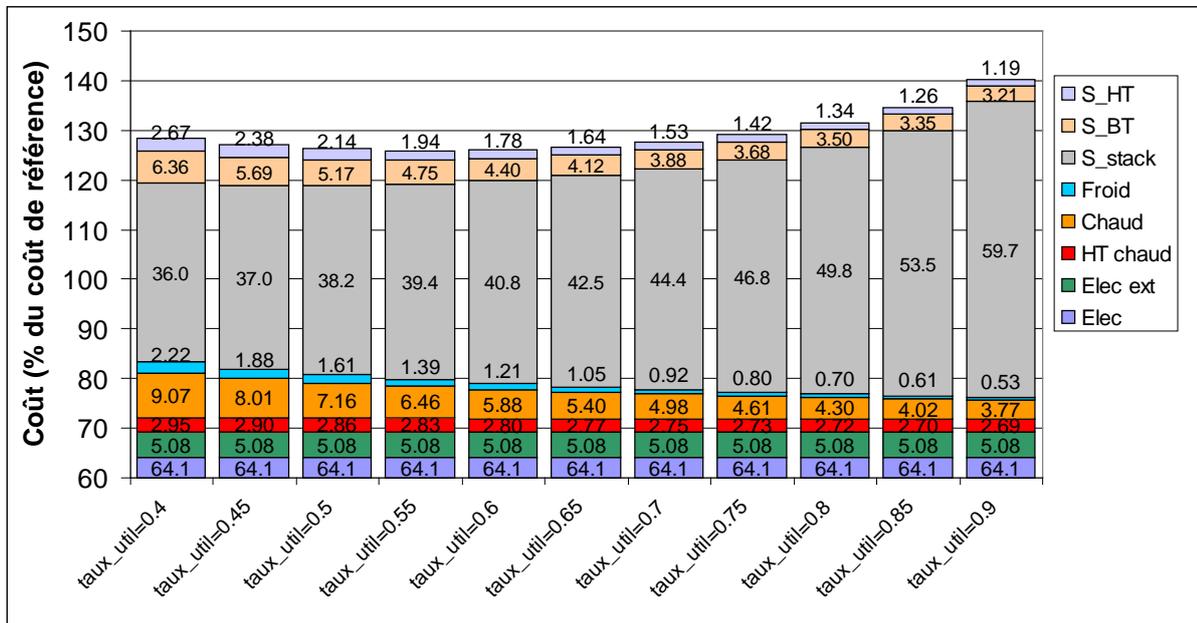


Figure VII-36 : Impact du taux d'utilisation sur le coût de production global pour un fonctionnement allothermique E=1,2 et T=700°C

Pour cette raison, on reprend l'étude en prenant comme référence une température de 900°C (cf. Figure VII-37).

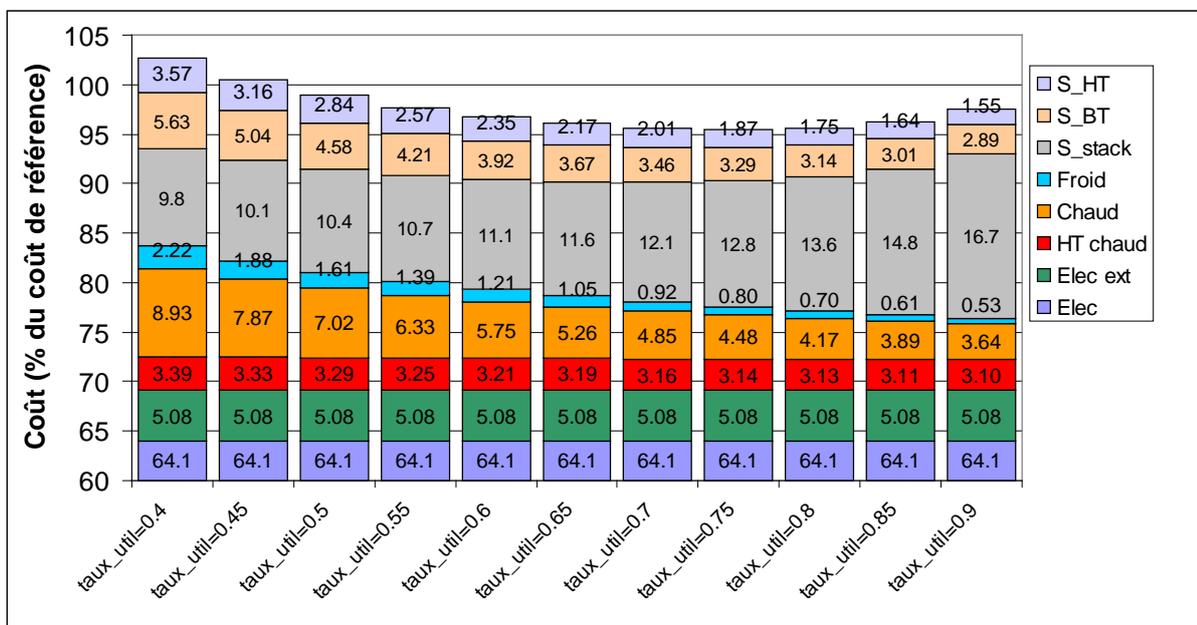


Figure VII-37 : Impact du taux d'utilisation sur le coût de production global sur un fonctionnement allothermique E=1,2 et T=900°C

On observe donc le même type de problématique que pour le cas exothermique. L'augmentation du taux d'utilisation permet de diminuer :

- la facture liée à la source chaude comme à la source froide,

- une diminution de la chaleur soutirée à la source de chaleur haute température correspondant à la diminution de l'énergie exothermique utilisée dans le cas exothermique,
- une diminution des surfaces d'échanges.

De la même manière, il en résulte également une augmentation de la surface d'électrolyse qui peut même être très importante lorsque l'on se rapproche de la tension à l'équilibre en sortie du bloc électrolyseur (proche du cas à la tension à l'équilibre de sortie).

7.4.c Impact du balayage.

Ici encore on constate le même type de comportement que dans le cas exotherme.

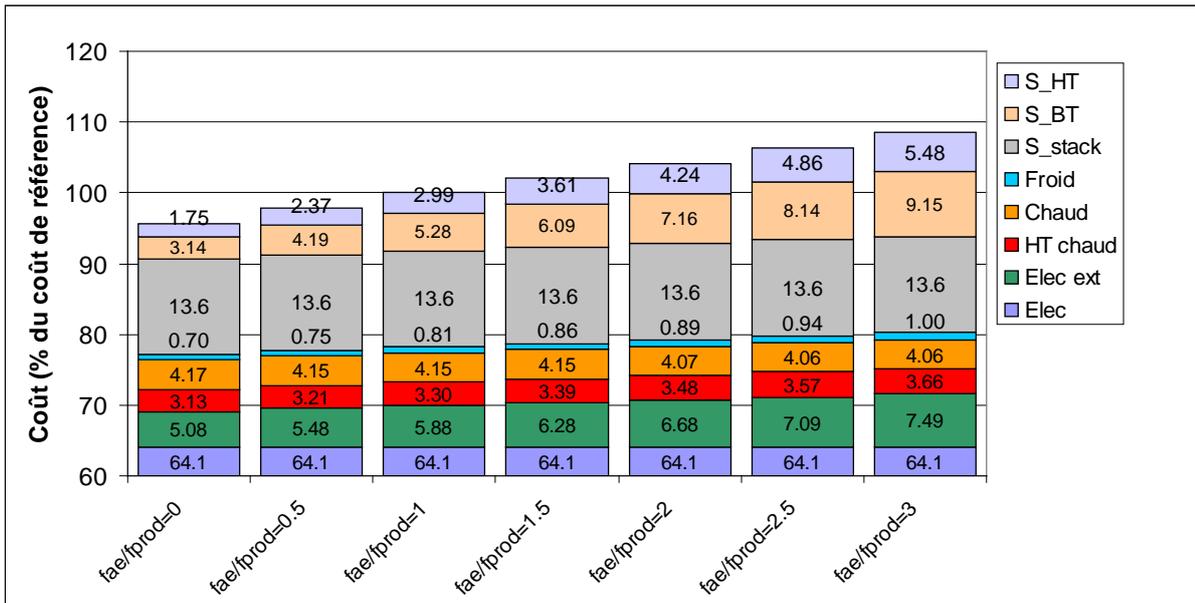


Figure VII-38 : Impact du balayage sur le coût de production global en fonctionnement allothermique.

Comme le montre la Figure VII-38, on retrouve les inconvénients du balayage décrites dans le cas exotherme (Augmentation de dépenses chaudes, froides, de compression, et ajout d'équipements supplémentaires et également de la chaleur HT). Le balayage n'a ici encore aucun intérêt.

7.4.d Impact de la pression

Nous avons vu qu'en mode exothermique, la montée en pression offrait un gain considérable grâce à l'économie d'énergie dans les compresseurs. Ce gain se retrouve toujours en mode allothermique, mais par contre la montée en pression a un impact négatif sur l'allothermie atteignable, la tension réversible augmentant. De plus l'impact de l'augmentation de la pression a un impact négatif sur la densité de courant à basse tension, les surtensions d'activations devenant très faibles aux pressions élevées. La Figure VII-39 montre que le gain de la montée en pression sur les énergies de compression et sur les surfaces d'échange est compensé par l'augmentation nécessaire de la surface de réaction. Le fonctionnement à haute pression et haute allothermie est donc peu rentable.

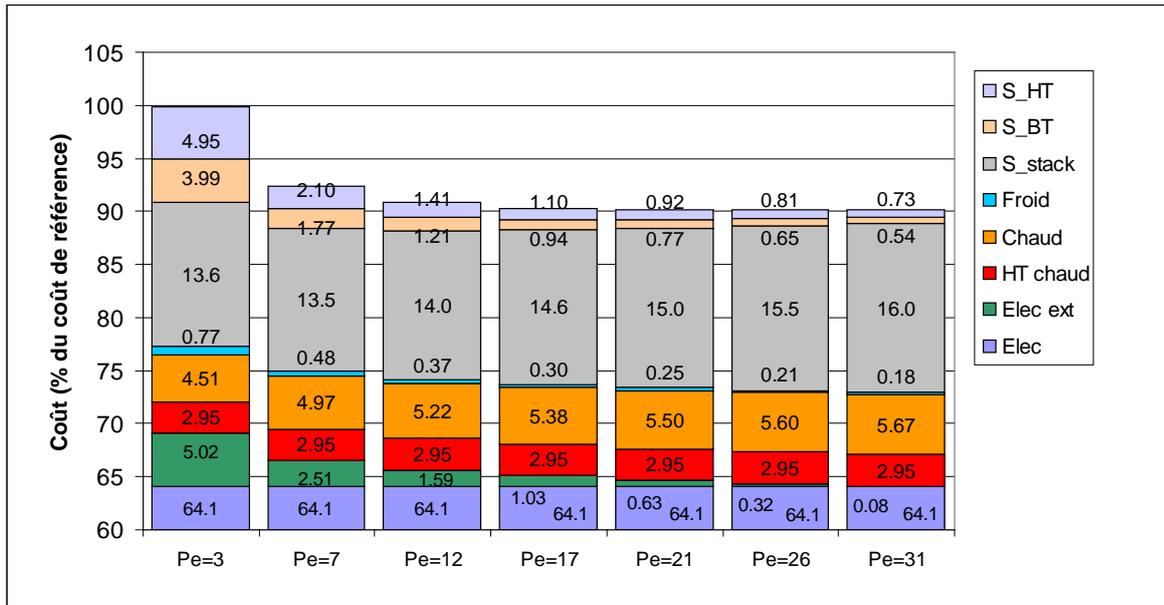


Figure VII-39 : Impact de la pression sur les coûts de production en mode allothermique (E=1,2 T=900°C).

8 Conclusion sur l'étude de sensibilité du coût de production aux points de fonctionnement du bloc d'électrolyse

Pour un fonctionnement exothermique ou allothermique il faut retenir que :

- Le balayage anodique est à éviter,
- Le taux d'utilisation doit être le fruit d'un compromis entre la surface d'électrolyse et donc le coût du bloc d'électrolyse, et l'efficacité énergétique du procédé. On peut noter que l'impact sur le coût énergétique diminue fortement au-delà de 0,7.
- La montée de la température d'électrolyse n'a comme intérêt (majeur) que la diminution de la surface d'électrolyse. Avec ces hypothèses le gain est très fort, mais à l'avenir si des cellules plus performantes ou moins chères sont développées, un fonctionnement à la température la plus basse possible sera préférable pour réduire les investissements. De plus, la dégradation à des températures aussi élevées peut être très importante.
- La montée en pression présente un intérêt notable en exothermique. En allothermique le gain est plus limité car il est difficile de garder une densité de courant suffisante et donc une surface d'électrolyse faible. Actuellement les SRU et des stacks compatibles avec les hautes pressions ne sont pas disponibles mais ils sont en développement et devraient permettre à moyen terme de réduire fortement le coût de l'hydrogène produit, si le taux de dégradation de la performance n'est pas trop affecté par la pression.

Pour le cas allothermique on peut retenir que son gros point faible est la faible densité de courant atteignable dans le SRU. Tant que le prix des cellules sera très élevé, un fonctionnement allothermique sera très difficile à justifier. Les conditions dans lesquelles ils peuvent devenir réellement rentables sont logiquement :

- une source de chaleur peu coûteuse comparativement à l'énergie électrique,
- des densités de courant nettement plus élevées, ou des prix de cellules bien plus bas.

Le fait que la haute pression soit peu favorable à l'allothermie, alors qu'elle permet de très bonnes performances pour les stacks exothermiques, montre qu'il faudrait une très grande progression des cellules (en terme de prix ou de densité de courant) ou/et une augmentation du prix de l'électricité, pour que ce mode de fonctionnement devienne intéressant économiquement. Les études réalisées dans ce chapitre ont surtout servi à montrer les possibilités de notre modèle et sa capacité à fournir les différentes données techniques nécessaires à une étude technico-économique.

Bibliographie

[VII-1] X. Joulia, *Simulateurs de procédés*, Ref J 1 022, Techniques de l'ingénieur,

[VII-2] A. Chauvel G Fournier, C. Raimbault, *Manuel d'évaluation économique des procédés*, Edition TECHNIP 2001

[VII-3] Quoilin Sylvain. Les Centrales Solaires à Concentration, Mai 2007

http://www.labohtap.ulg.ac.be/cmsms/Staff/QuoilinS/centrales_solaires_SQ070925.pdf

***Chapitre VIII :
Etude du bloc
électrolyseur***

TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE VIII

1	INTRODUCTION	217
2	PRESENTATION DE LA METHODE DE MODELISATION	217
2.1	CONTRAINTES ET PARAMETRES.....	217
2.2	LA SIMULATION DU STACK ELEMENTAIRE ET SON OPTIMISATION	218
3	ETUDE D'UN BLOC ELECTROLYSEUR A FONCTIONNEMENT EXOTHERMIQUE.....	218
3.1.a	<i>Modélisation.....</i>	<i>219</i>
3.1.b	<i>Cas de stacks ASC en série.....</i>	<i>220</i>
3.1.c	<i>Cas de stacks ESC en série.....</i>	<i>222</i>
3.1.d	<i>Cas de stacks ASC et ESC en série.....</i>	<i>223</i>
3.1.e	<i>Modélisation d'un stack mal-isolé.....</i>	<i>224</i>
4	ETUDE D'UN BLOC ELECTROLYSEUR EN FONCTIONNEMENT ALLOTHERME.....	225
4.1	STACKS A ECHANGEURS INTERNES OU POSES SUR DES PLAQUES CHAUDES.....	225
4.2	STACKS CONNECTE A LA SOURCE CHAUDE VIA DES ECHANGEURS INTERMEDIAIRES	226
4.2.a	<i>Configuration 1 : assemblage co-courant de stacks co-courant.....</i>	<i>227</i>
4.2.b	<i>Configuration 2 : assemblage contre-courant de stacks co-courant.....</i>	<i>228</i>
4.2.c	<i>Configuration 3 : assemblage de stacks co-courant avec évacuation d'oxygène</i>	<i>229</i>
4.2.d	<i>Comparaison des différents agencements de stacks proposés.....</i>	<i>229</i>
5	CONCLUSION	231

1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu l'importance que pouvait avoir le choix d'un point de fonctionnement du bloc d'électrolyse, et ainsi identifier des plages de paramètres à choisir ou à bannir pour son utilisation dans une unité de production d'hydrogène. De plus, nous avons vu que l'impact du coût des stacks était très important dans le prix de l'hydrogène produit, et que malheureusement les points les plus favorables à la réduction de la surface d'électrolyse, et donc de son coût, sont souvent les moins favorables à la réduction de la facture du système.

Néanmoins, nous n'avons pour le moment considéré pour définir la surface d'électrolyse que le cas de stacks adiabatiques fonctionnant tous en parallèle. Or, dans un autoclave industriel, il y aura des dizaines, voire des centaines de stacks. La proximité de tous ces stacks disposés dans la même enveloppe nous pousse à envisager des fonctionnements différents. On peut tout à fait imaginer de brancher des stacks en série, et tous les stacks ne fonctionneraient alors pas de la même façon. Nous allons, dans cette partie, modéliser et simuler de tels agencements et voir si l'on peut ainsi diminuer la surface d'électrolyse. De cette façon, on pourrait atteindre des points de fonctionnement plus intéressants énergétiquement parlant sans augmenter le coût du bloc d'électrolyse, c'est-à-dire la surface d'électrolyse.

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'outil et la méthode qui doivent nous permettre de répondre aux questions suivantes :

- Quel intérêt y a-t-il à disposer des stacks en série ?
- Comment répartir la tension électrique entre les différents stacks ? Peut-on alors gagner en surface d'électrolyse ?
- Quels types de SRU/stacks doit-on utiliser selon l'agencement de stacks envisagés ?

Ce chapitre a également pour objectifs d'illustrer les différentes possibilités à l'échelle de l'autoclave du modèle développé.

2 Présentation de la méthode de modélisation

La modélisation d'un stack en fonctionnement dépend de l'objectif à atteindre à l'aide de ce modèle.

En fait, on cherchera rarement à répondre à la question :

- Comment se comporte un agencement particulier d'électrolyseur avec des conditions aux limites imposées ?

Mais plutôt à :

- Quel agencement utiliser afin d'avoir les meilleures performances possibles dans le cadre des contraintes imposées ?

Alors qu'une seule modélisation peut permettre de répondre à la première question, la deuxième en demandera un grand nombre. Des modèles rapides (StackEq) doivent donc être utilisés, puis si nécessaire l'agencement choisi sera modélisé de manière plus fine pour vérifier que le point de fonctionnement fixé est bien obtenu avec cet arrangement.

2.1 Contraintes et paramètres

L'autoclave étant inclus dans un système EVHT global, il est soumis à un certain nombre de contraintes fixées par le système EVHT.

Celui-ci va imposer au bloc d'électrolyse :

- les débits d'entrée des gaz et leurs compositions (f_{ce} , f_{ae} , $y_{H_2O_e}$, P_e ... voir chapitre V.2.2),
- les conditions de sortie à atteindre : taux d'utilisation et température de sortie des gaz.

L'objectif lors de la conception de l'autoclave va être de remplir ces objectifs en minimisant la dépense énergétique (tension électrique minimale), et d'utiliser la plus faible surface d'électrolyse possible.

Les degrés de liberté sont :

- le choix du type de SRU ou des différents SRU,
- l'agencement des stacks (mise en série ou en parallèle),
- la répartition des tensions par stack,
- la taille des empilements (nombre de SRU par stack).

Nota Bene : dans la suite, la surface d'un SRU est fixée à 98 cm², il s'agit des cellules présentées dans le chapitre V.5.

2.2 La simulation du stack élémentaire et son optimisation

Dans cette phase, qui est en fait la phase de conception des agencements, le modèle utilisé est StackEq. Ce modèle calcule le fonctionnement d'un stack de N_{SRU} cellules identiques. Les données d'entrée sont les débits des gaz et la tension électrique (U_{SRU}), les paramètres sont le type de SRU, leur nombre et les conditions aux limites thermiques du stack (cf. Figure VIII-1).

Afin de faciliter les problèmes de convergence, le modèle accepte de considérer un nombre non-entier de SRU. Lorsque l'on passera à l'échelle industrielle avec le modèle précis, on arrondira ce chiffre afin d'avoir un nombre de SRU entier.

Ce modèle est implémenté dans une simulation ProSimPlus sous la forme présentée sur la figure 1.

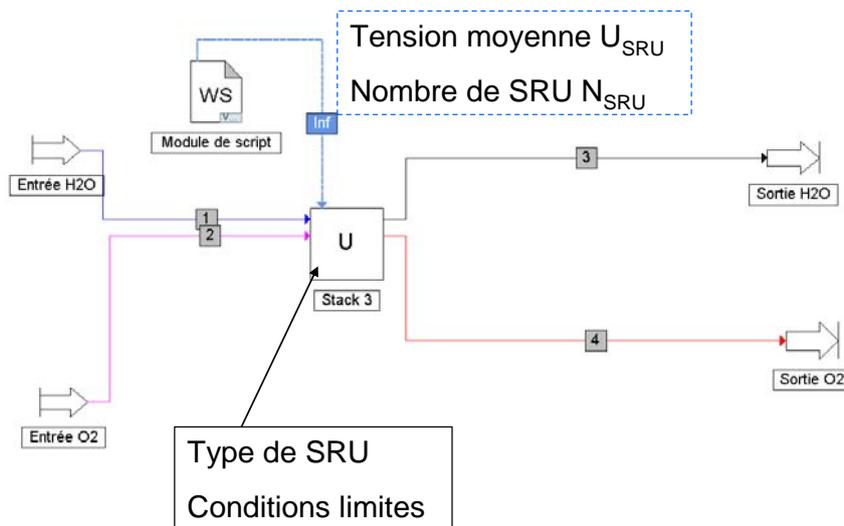


Figure VIII-1 : Illustration de l'insertion du modèle StackEq dans une simulation ProSim.

3 Etude d'un bloc électrolyseur à fonctionnement exothermique

L'objectif de cette partie est de simuler le comportement de stacks reliés en série et d'évaluer les avantages de ce type d'agencement. On connaît le point de fonctionnement global de l'électrolyseur, et on cherche à savoir quelle est la meilleure disposition des stacks permettant de l'atteindre avec le moins de surface d'électrolyse possible.

Le fait de disposer des stacks en série peut permettre des solutions alternatives, il est en effet possible de :

- faire varier la tension selon la composition des gaz,
- faire varier la tension pour jouer sur les températures subies par le stack,
- changer de type de stack selon les températures et la composition des gaz.

A priori dans un fonctionnement en série, utiliser une forte tension en fin de conversion peut permettre de concentrer les efforts là où la conversion est la plus difficile. Au contraire, augmenter la tension en entrée

permet d'élever la température en début de conversion pour l'ensemble du procédé. Nous cherchons à voir si l'un de ces deux cas peut avoir un intérêt.

3.1.a Modélisation

Dans le cas de M_{stack} stacks en série, nous disposons d'un système à optimiser de $2M_{stack}$ variables :

- $N_{SRU1}, \dots, N_{SRUM_{stack}}$ les nombres de SRU par stack,
- E_1, \dots, E_M les tensions moyennes des SRU.

Ce système est soumis à deux contraintes liées au point de fonctionnement du bloc :

- la fraction molaire de sortie du dernier stack ($y_{H_2O_s}$),
- la température de sortie du dernier stack (T_s).

L'objectif est de minimiser le nombre de SRU à utiliser : $N_{SRU,tot} = \sum_i N_{SRU,i}$

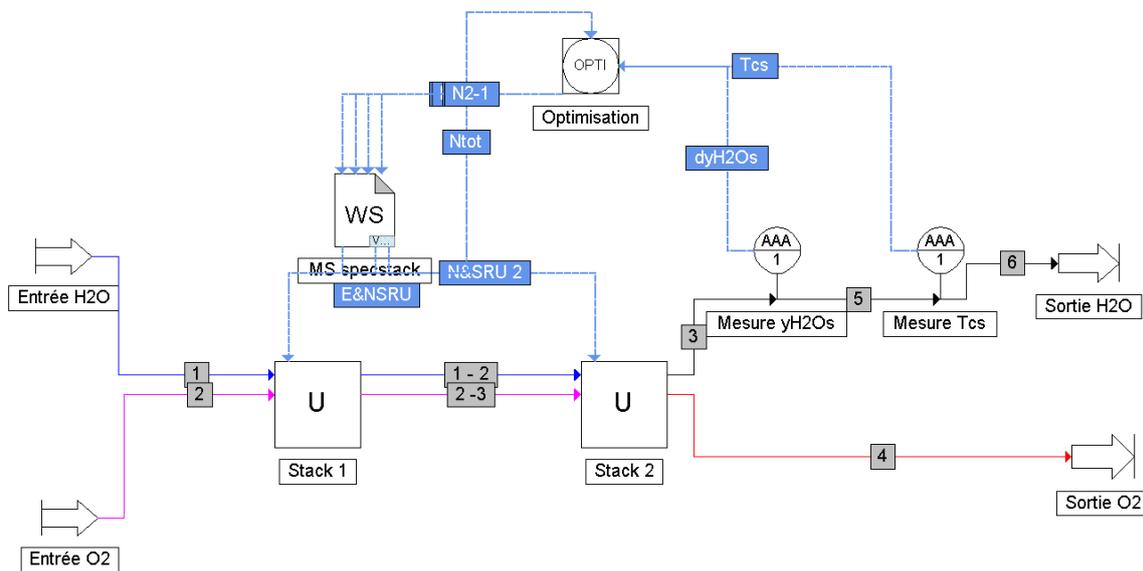


Figure VIII-2 : Boucle d'optimisation sous ProSimPlus du fonctionnement de deux stacks en série.

On a alors une optimisation multicritères et multi-contraintes difficile à résoudre. Pour simplifier un peu le problème, un modèle proche de celui du bloc électrolyseur est utilisé, comme cela a été fait au niveau du système. Ainsi, un Windows Script permet de calculer, pour le point de fonctionnement désiré, quel est exactement le travail électrique (W_{el}) nécessaire à apporter dans le cas adiabatique. Via le point de fonctionnement visé, on connaît également la production à réaliser :

$$I_{tot} = f_{H_2prod} / 2F$$

avec f_{H_2prod} la production molaire d'hydrogène du bloc d'électrolyse⁸.

Remarque : L'intensité I_{tot} ne correspond pas à l'intensité entrant dans l'autoclave, mais à celle que l'on aurait si tous les SRU étaient en parallèle électriquement.

On définit I_i l'intensité traversant un SRU dans le stack i . Lorsque l'on lie les résultats du WS aux paramètres de l'optimisation, on obtient :

$$W_{el} = \sum_i N_i I_i E_i \text{ et } I_{tot} = \sum_i N_i I_i$$

⁸ Le rendement de Faraday est supposé égal à 1.

On peut donc écrire pour le stack M :

$$N_M I_M E_M = W_{el} - \sum_{i=1}^{M-1} N_i I_i E_i$$

$$E_M = \frac{W_{el} - \sum_{i=1}^{M-1} N_i I_i E_i}{I_{tot} - \sum_{i=1}^{M-1} N_i I_i}$$

Une variable et une contrainte sont ainsi éliminés, en effet avec cette écriture de la tension E_M , le respect d'une des deux contraintes implique le respect de l'autre.

Dans le cas de deux stacks en série, la tension et le nombre de SRU du premier stack (E_1, N_1) sont utilisés comme variables. Le calcul thermodynamique nous permet alors de connaître la tension à appliquer au deuxième stack (E_2), et un modèle SPEC permet de trouver le nombre de SRU nécessaires à ce stack pour atteindre la composition de sortie spécifiée (c'est-à-dire N_2).

Le modèle ProSimPlus utilisé pour réaliser cette étude est présenté sur la Figure VIII-3. Le Windows script situé en haut, intitulé "gestion des contraintes autoclave", permet le calcul thermodynamique global. Le WS central (WS specstack) reçoit les informations concernant la tension E_1 , le nombre de SRU utilisés (N_1, N_2) et permet de calculer E_2 .

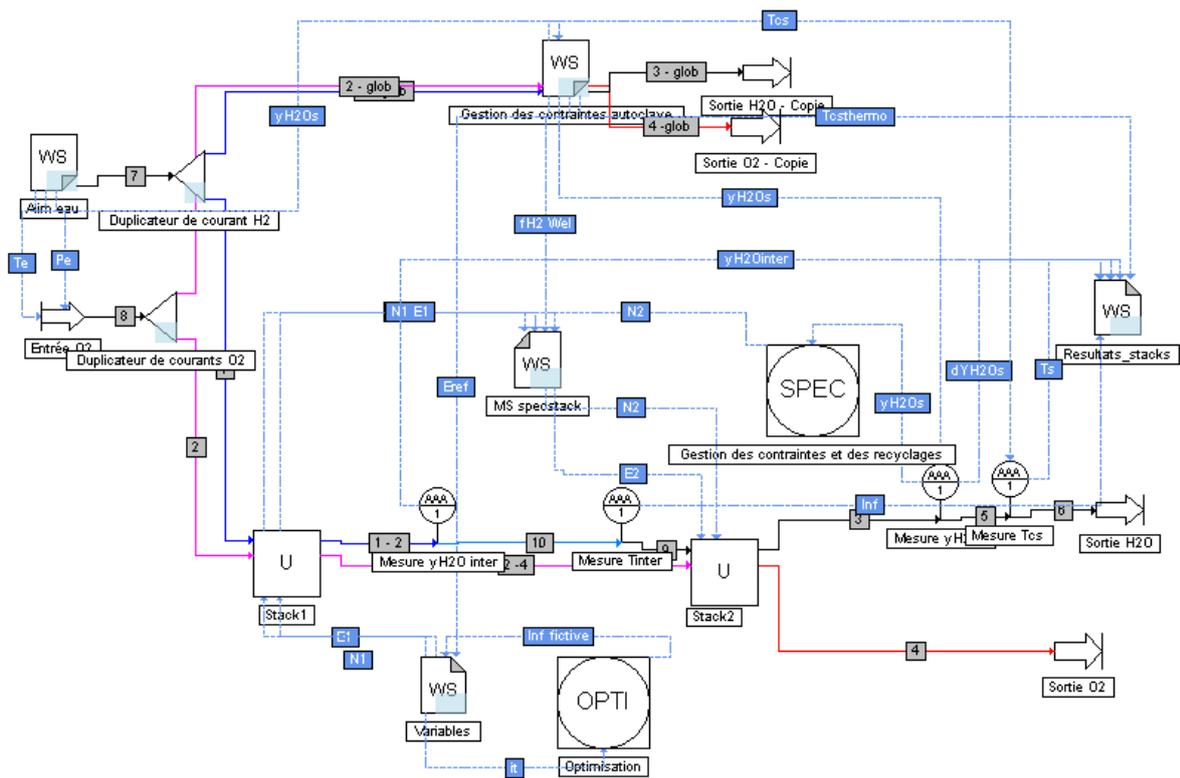


Figure VIII-3 : Schéma du modèle de simulation permettant d'optimiser un assemblage série de deux stacks.

3.1.b Cas de stacks ASC en série

Des points de fonctionnement permettant d'avoir de bonnes performances, mais qui restent réalistes (on évite les très hautes températures), sont choisis au niveau du système. On choisit donc un point à haute pression et fort taux d'utilisation.

Il sera noté **Point HP et défini par :**

$$\left(\tau_{util} = 0.95, T_{el} = 800^{\circ}\text{C}, y_{H_2Oe} = 1, P_{el} = 31 \text{ bar}, dT = 30 \text{ K}, f_{ac}/f_{prod} = 0\right).$$

Remarque : les pressions sont toujours définies en absolu.

Pour atteindre le point de fonctionnement, dans le cas d'un stack seul, la tension et le nombre de SRU suivant doivent être imposés :

$$E = 1,2945 \text{ V}, N1_SRU = 1986, j1 = 0,99 \text{ A/cm}^2$$

Dans le cas de deux stacks, l'optimum est obtenu pour :

$$E1 = 1,2945 \text{ V}, N1_SRU = 1945, j1 = 1,0 \text{ A/cm}^2$$

$$E2 = 1,2945 \text{ V}, N2_SRU = 45, j2 = 0,27 \text{ A/cm}^2$$

Soit un total de 1990 SRU.

L'optimum trouvé se révèle moins performant qu'un stack réalisant l'ensemble de la conversion. Fonctionner à différents niveaux de tension ne permet donc pas d'améliorer la performance.

Sur la Figure VIII-4, les résultats obtenus pour le stack unique de référence et les deux stacks pour la densité de courant et de la température le long du processus de conversion sont présentés. Il en ressort que le fait de relier deux stacks en série ne permet pas d'atteindre les mêmes températures qu'un stack seul, et que la densité de courant obtenue est plus faible.

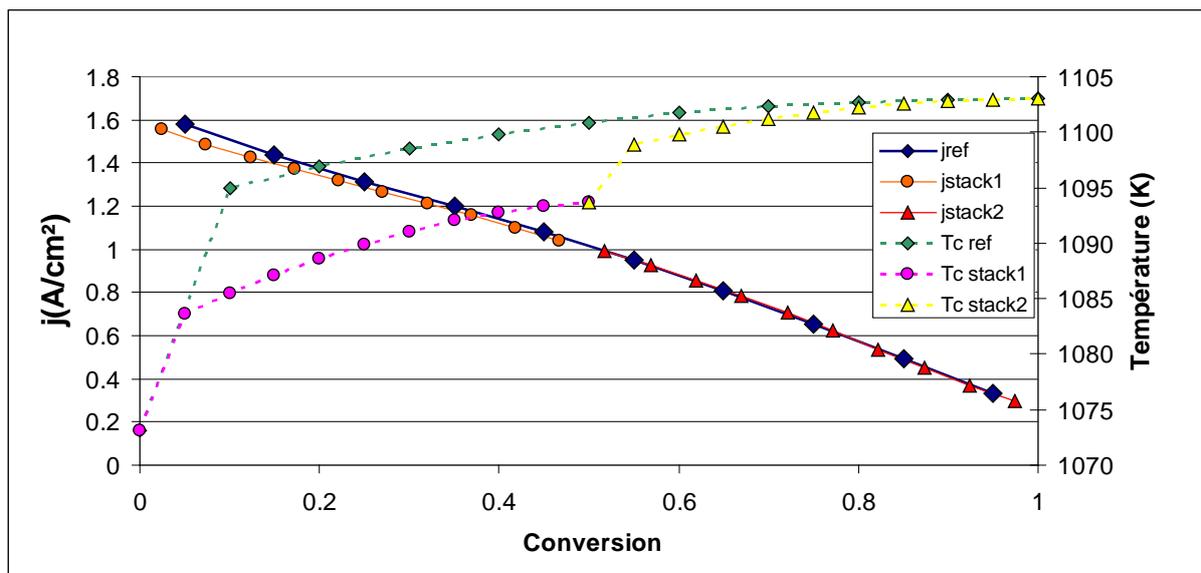


Figure VIII-4 : Comparaison des profils de température (T_c) et de densité de courant (j) entre le cas mono-stack (cas ref) et l'optimum pour deux stacks pour le point HP et des cellules ASC.

Un cas à basse pression (3 bars) a également été étudié afin de retrouver les problématiques actuelles, dues aux problèmes de transport.

Il est noté **Point BP et défini par :**

$$\left(\tau_{util} = 0.9, T_{el} = 800^{\circ}\text{C}, y_{H_2Oe} = 1, P_{el} = 3 \text{ bar}, dT = 30 \text{ K}, f_{ac}/f_{prod} = 0\right)$$

Dans ce cas, de meilleures performances que celles d'un stack unique sont obtenues avec un réglage plus original :

$$E1 = 1,309 \text{ V}, N1_SRU = 1012, j1 = 1,41 \text{ A/cm}^2$$

$$E2 = 1,257 \text{ V}, N2_SRU = 1061, j2 = 0,5 \text{ A/cm}^2$$

Le stack unique donne

$$E = 1,295 \text{ V}, N_{\text{SRU}} = 2098, j = 0,938 \text{ A/cm}^2.$$

La forte tension provoque une forte augmentation de la température, ce qui permet d'augmenter légèrement la densité de courant globale.

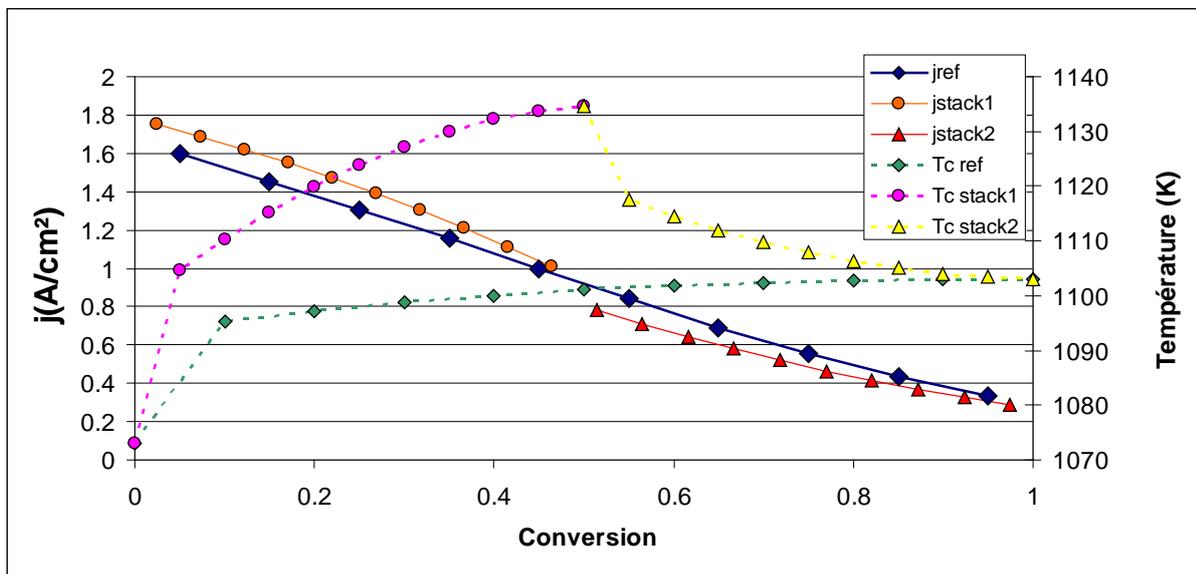


Figure VIII-5 : Comparaison des profils de température (T_c) et de densité de courant (j) entre le cas mono-stack (cas ref) et deux cellules ASC (stack1 et stack2) reliées en série au point de fonctionnement BP.

Comme le montre la Figure VIII-5, des hautes températures sont atteintes, ce qui permet des densités de courant élevées. Néanmoins, le gain réalisé est très faible (1%), alors que les sollicitations thermiques des cellules sont bien plus élevées dans les deux stacks. De plus, les cellules du premier stack, soumises à une forte tension, risquent de se détériorer plus rapidement. Ce type d'arrangement d'électrolyseur a donc peu de chance d'être réellement rentable.

3.1.c Cas de stacks ESC en série

Le même type d'optimisation a été faite des cellules ESC et le Point BP de fonctionnement car la performance de ces cellules est nettement plus sensible à la température ce qui accentue l'intérêt de cette répartition des tensions. On a sélectionné l'optimum respectant la contrainte sur la différence de température entrée/sortie de 50K sur les deux stacks. Les résultats sont :

$$E1 = 1,304 \text{ V}, N1_{\text{SRU}} = 1945, j1 = 0,75 \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

$$E2 = 1,238 \text{ V}, N2_{\text{SRU}} = 1282, j2 = 0,39 \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

Alors que dans le cas d'un stack unique on a

$$E1 = 1,295 \text{ V}, N1_{\text{SRU}} = 3416, j1 = 0,58 \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

Les profils de températures et de densité de courant sont présentés sur la Figure VIII-6.

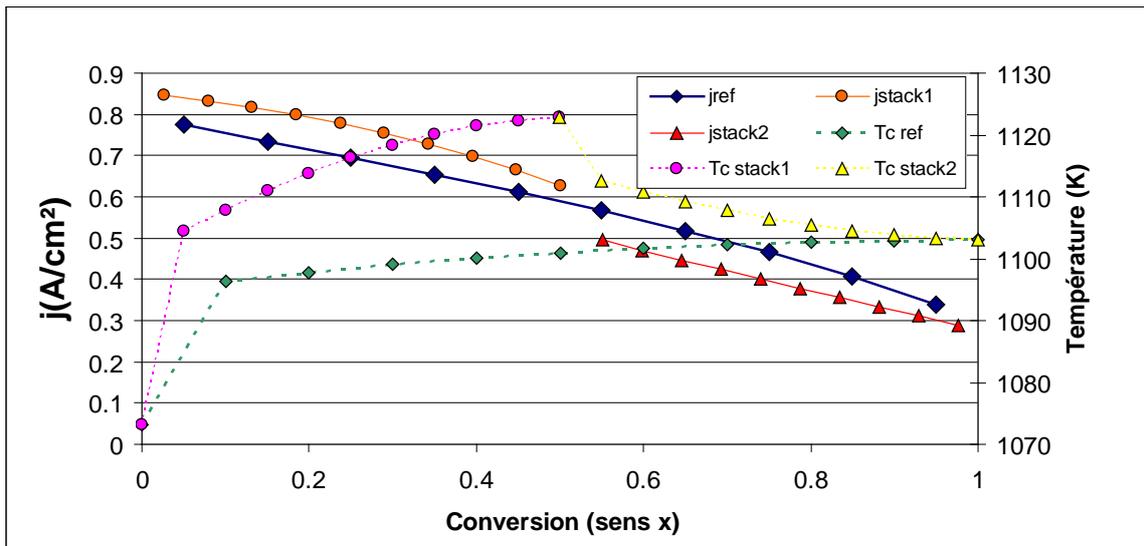


Figure VIII-6 : Comparaison des profils de température (T_c) et de densité de courant (j) entre le cas mono-stack (ref) et l'optimum trouvé, pour deux SRU ESC (stack 1 et 2) en série au point de fonctionnement ($\tau_{util} = 0.9, T_{el} = 800^\circ\text{C}, y_{H_2O_e} = 1, P_{el} = 3 \text{ bar}, dT = 30 \text{ K}, f_{ae}/f_{prod} = 0$)

Dans ce cas, une densité de courant moyenne de $0,61 \text{ A/cm}^2$ est obtenue, contre $0,58 \text{ A/cm}^2$ dans le cas d'un stack unique. Ici encore le gain en performance est faible devant l'augmentation des efforts portés sur la première cellule et les risques d'usure prématuré.

3.1.d Cas de stacks ASC et ESC en série

A basse pression, on a vu que des problèmes de transfert d'espèces à travers l'électrode peuvent rendre difficile l'atteinte de forts taux d'utilisation pour une cellule ASC. Néanmoins sur une bonne partie du domaine de fonctionnement les performances des SRU de type ASC sont nettement plus élevées que celles des cellules ESC, du moins lorsque la température n'est pas élevée ($< 900^\circ\text{C}$). Ainsi, nous avons eu l'idée de mettre en série ces deux types de cellules ; la cellule ASC permet de faire la majorité de la conversion avec de bonnes performances, et la cellule ESC finit la conversion car moins limitée par le problème de transport d'espèces.

Dans le cas du point de fonctionnement BP, on constate que la cellule ASC n'a déjà que peu de problème de transport, du fait de la pression de 3 bar et est donc meilleure que la cellule ESC (à cette température) quelque soit la fraction molaire de vapeur d'eau, cette solution n'est alors pas concluante.

Par contre, à plus basse pression (1,2 bars) ce genre d'arrangement prend tout son sens. En effet, l'optimum obtenu est défini par :

$$E1 = 1,296 \text{ (V)} \quad N1_SRU = 1712 \quad j1 = 0,88 \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

$$E2 = 1,291 \text{ (V)} \quad N2_SRU = 1138 \quad j2 = 0,39 \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

Avec une fraction molaire de vapeur d'eau intermédiaire de 0,30.

Alors qu'une ASC seule a comme performances :

$$E1 = 1,295 \text{ (V)} \quad N1_SRU = 3273 \quad j1 = 0,6 \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

Soit un gain de 13% de surface d'électrolyse par rapport à un stack seul équipé de cellule ASC⁹. Des agencements d'électrolyseur peuvent donc permettre d'utiliser les cellules les plus adaptées aux compositions locales. Grâce à la plus forte tension appliquée sur le stack 1 et au changement de type de

⁹ Avec des cellules ESC on a besoin de 3600 SRU

cellule dans le stack suivant, la densité de courant reste plus élevée que pour un stack ASC seul (Figure VIII-7) en tout point.

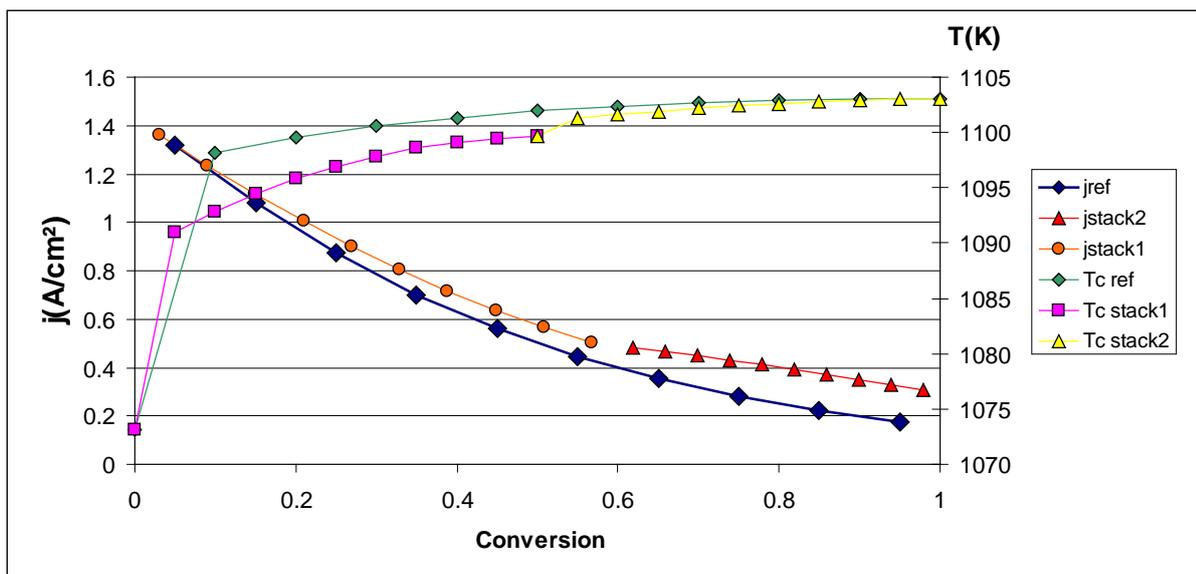


Figure VIII-7 : Comparaison des profils de température et de densité de courant entre le cas mono-stack ASC (cas ref) et l'optimum trouvé, pour des SRU ASC (stack 1) et ESC (stack 2) au point de fonctionnement ($\tau_{util} = 0.9, T_{el} = 800^{\circ}\text{C}, y_{H_2Oe} = 1, P_{el} = 1.2 \text{ bar}, dT = 30 \text{ K}, f_{ac}/f_{prod} = 0$)

Remarque : Il est peu vraisemblable d'avoir ce niveau de pression dans un fonctionnement industriel, il est en effet nécessaire de monter en pression afin de pouvoir contrôler les pertes de charges en aval de l'électrolyseur (Echangeurs, condenseurs...) qui seront vite de l'ordre du bar. De plus, nous avons vu le très fort potentiel de la montée en pression pour une usine EVHT, cette architecture en série a donc peu de chance d'être mise en pratique dans un bloc d'électrolyse.

Cela dit, dans l'état actuel de cette technologie, on peut imaginer que des nouvelles cellules "spécialisés" pour fonctionner de manière optimale sur certaines plages de compositions en vapeur d'eau verront le jour, alors des agencements de ce type prendront du sens.

3.1.e Modélisation d'un stack mal-isolé

Une autre utilisation du modèle peut être de représenter directement dans ProSimPlus des stacks isolés thermiquement de manière imparfaite. Pour cela, les modèles StackEq adéquats peuvent être utilisés pour comparer ces performances avec le cas adiabatique.

Prenons l'exemple d'un stack ASC de 20 cellules avec une isolation forte sur le dessus et faible sur le dessous (voir chapitre VI.4.1) Le stack échange avec le four dont la température est supposée égale à 800°C. Le point de fonctionnement est défini par :

$$(\tau_{util} = 0.9, T_{el} = 850^{\circ}\text{C}, y_{H_2Oe} = 1, P_{el} = 3 \text{ bar}, dT = 30 \text{ K}, f_{ac}/f_{prod} = 0).$$

Les performances suivantes sont atteintes :

- pour le stack adiabatique $E=1,297 \text{ V}, j=0,64 \text{ A/cm}^2$
- pour le stack mal isolé : $j=0,63 \text{ A/cm}^2, y_{H_2Os}=0,1, T_s=856^{\circ}\text{C}$ à la place de 880°C.

Comme de toute façon la température est sensée peu varier dans le stack, la densité de courant n'est pas très affectée, c'est pourquoi la bonne composition de sortie est trouvée (y_{H_2Os}) par contre la température de sortie est bien plus faible que celle désirée (880°C). Il devient dans ce cas impossible de chauffer les gaz d'entrée avec les gaz de sortie en respectant les températures de pincement fixées. Pour obtenir les conditions de sortie désirées en termes de composition et de température de sortie, on doit donc augmenter

la tension et adapter le débit par stack. Les performances suivantes pour le stack mal isolé sont alors identifiées :

- Nouvelle tension $E=1,307$ V et $j=0,65$ A/cm²

La plus forte tension permet d'atteindre la température de sortie des fluides désirée et dans le même temps permet l'augmentation de la densité de courant.

Le fait d'avoir des stacks mal isolés fait logiquement accroître la dépense énergétique via l'augmentation de la tension. En contrepartie, la surface d'électrolyse diminue, ici encore il faudra trouver un compromis entre dépense énergétique et investissement (surface d'électrolyse et isolation).

4 Etude d'un bloc électrolyseur en fonctionnement allotherme

Dans ce type de fonctionnement, il est nécessaire d'apporter de la chaleur aux stacks. Pour cela nous avons identifié deux solutions :

- Des Stacks à échangeurs internes (cf. Figure VIII-8) ou bien posés sur des plaques chaudes (échangeurs).
- Des Stacks "normaux" (adiabatiques) couplés avec des échangeurs disposés sur les lignes gaz entre les stacks (cf. Figure VIII-9).

Ces deux types de solutions peuvent être modélisés avec les modèles mis en place, mais de manière très différente.

4.1 Stacks à échangeurs internes ou posés sur des plaques chaudes.

Une solution pour permettre un fonctionnement allothermique est d'utiliser des échangeurs intégrés au stack, afin d'apporter directement la chaleur dans l'électrolyseur pour compenser l'endothermicité de la réaction (Figure VIII-8).

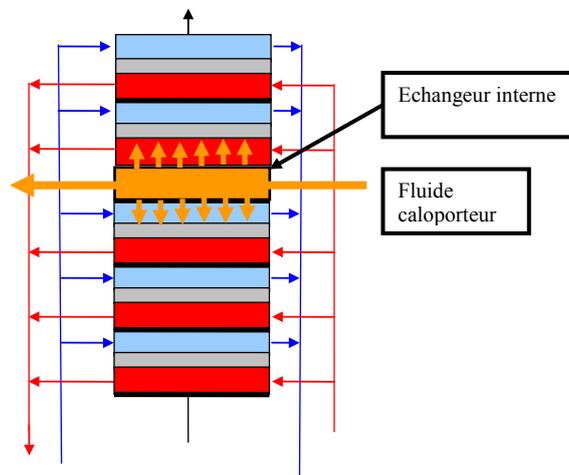


Figure VIII-8 : Principe du stack à échangeur interne

Cette solution offre les avantages suivants :

- Elle permet une forte allothermie.
- Elle permet de rester à la température maximale tout au long de la réaction (densité de courant plus élevée).

Mais elle a les inconvénients suivants :

- Elle nécessite une grande quantité d'échangeurs de petite taille, ce qui va augmenter significativement le coût du stack.

- Les cellules ayant une durée de vie limitée, il est nécessaire de changer régulièrement l'ensemble du stack, avec les échangeurs internes, ce qui se traduit par un surcoût important et un grand nombre de branchements à réaliser à chaque renouvellement.
- Les échangeurs doivent être alimentés par un fluide caloporteur résistant à la haute température et qui doit circuler dans les multiples échangeurs ce qui provoquera de s pertes de charges additionnelles.

Pour modéliser ce type de stacks, on peut se rapporter aux cas étudiés dans le chapitre VI expliquant la modélisation d'un stack posé sur une plaque chaude. Il est en effet possible de représenter par symétrie le comportement des SRU compris entre deux fluides caloporteurs.

Ce type de modélisation porte plutôt sur la modélisation d'un stack seul, ce qui est le sujet du chapitre VI (partie IV.1.2). On rappelle que des disparités importantes de fonctionnement sont observées entre SRU, ce qui nuit à la performance globale et risque d'user "électrochimiquement" certains SRU plus rapidement. Le nombre d'échangeurs internes nécessaires risque donc d'être très important pour permettre un fonctionnement du stacks uniforme.

4.2 Stacks connecté à la source chaude via des échangeurs intermédiaires

L'objectif de cette disposition est de permettre un fonctionnement fortement allothermique du bloc électrolyseur ainsi qu'un fort taux d'utilisation. Les échangeurs internes sont évités afin d'obtenir un coût moindre, en termes d'investissement comme en termes de maintenance.

Ainsi, au contraire des cas précédemment présentés, on ne cherchera pas à réaliser des stacks dans lesquels la totalité de la conversion de l'eau est réalisée, mais au contraire à réaliser un assemblage de stacks dans chacun desquels seule une petite partie de la conversion totale est réalisée.

Les stacks fonctionnant en forte allothermie, la chaleur est apportée entre chaque stack au moyen d'échangeurs séparés des stacks (Figure VIII-9).

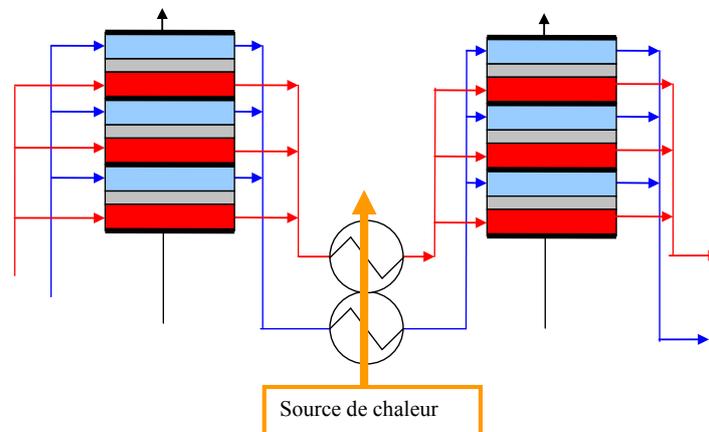


Figure VIII-9 : Agencement de stacks couplés en série par des échangeurs de chaleur reliés à la source chaude.

L'utilisation de stacks à conversion partielle d'eau peut ainsi avoir de nombreux avantages :

- Cela permet de faire fonctionner chaque stack sous une tension différente, ce qui pourrait permettre d'être plus adaptée à la composition du mélange.
- Un fonctionnement de manière plus fortement allothermique que sur un stack unique est possible tout en respectant la contrainte de différence de température maximale acceptable dans une cellule (fixée à 50 K).
- Les cellules ne vieillissent pas à la même vitesse selon le point de fonctionnement, en particulier, une cellule résiste moins longtemps lorsqu'elle fonctionne sous tension élevée et faible teneur en vapeur d'eau. Alors que l'ensemble d'un grand stack devait être changé à cause de l'usure due à la

faible teneur en eau, qui n'affecte qu'une faible surface des cellules, ici seul le stack concerné, c'est-à-dire le dernier, sera à changer.

- Au contraire, une répartition des tensions particulières pourrait également être utilisée afin de répartir les efforts le long de la conversion et ainsi provoquer une usure uniformisée sur l'ensemble de la surface d'électrolyse, mais cela demanderait une meilleure connaissance des mécanismes de détérioration des cellules.

L'outil développé peut également permettre d'étudier des agencements de stacks plus originaux, afin d'en étudier l'intérêt. Ainsi, nous allons présenter quelques agencements de stacks, dont le but est de fonctionner avec une allothermie maximale.

Nous allons donc étudier trois configurations d'assemblage :

- Un assemblage co-courant de stacks co-courant.
- Un assemblage contre-courant de stacks co-courant.
- Un assemblage avec évacuation d'oxygène de stacks co-courant.

4.2.a Configuration 1 : assemblage co-courant de stacks co-courant

Nous allons étudier le cas de trois stacks reliés en série. Les stacks sont caractérisés par les fractions molaires de vapeur d'eau en sortie de chaque stack. Dans chaque stack, un refroidissement des gaz de 50K est autorisé. En entrée de chaque stack des échangeurs reliés à la source chaude HT sont utilisés afin de ramener les fluides à la température d'électrolyse en entrée du stack suivant.

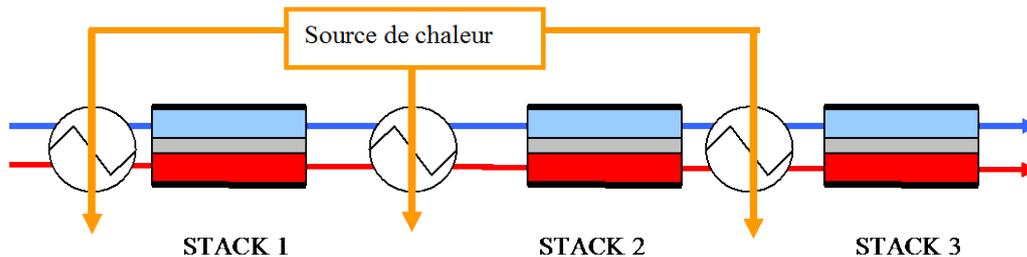


Figure VIII-10 : Assemblage co-courant de stack co-courant.

Pour chaque Stack, un script est utilisé pour calculer la tension nécessaire pour atteindre la température désirée en sortie ($T_e - 50K$) avec la fraction molaire de sortie désirée. Avec l'ensemble du module utilisateur UTI contenant le modèle StackEq (voir chapitre VII : 4), la mesure de composition et le module SPEC, on peut déterminer le nombre de SRU nécessaires pour atteindre les conditions désirées. Comme pour les études de sensibilités précédentes un module d'optimisation (OPTI de ProSimPlus) est utilisé pour permettre la définition de l'agencement optimal et les résultats sont stockés dans un fichier Excel (Figure VIII-11) pour chaque point calculé.

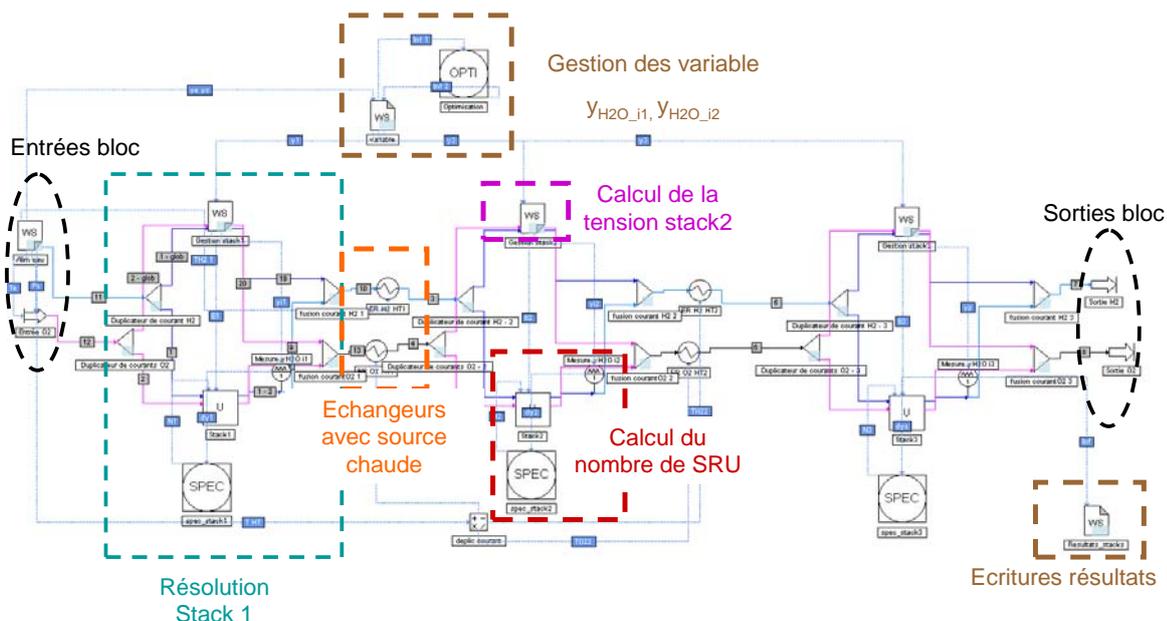


Figure VIII-11 : Etude de sensibilité d'un assemblage co-courant de stacks co-courant

Cette manière de faire a l'avantage d'être facilement adaptable à d'autres configurations que nous allons maintenant présenter. Les résultats seront présentés dans la partie 4.2.d

4.2.b Configuration 2 : assemblage contre-courant de stacks co-courant

Afin de profiter au mieux du découpage du bloc électrolyseur en stacks de petite taille, nous proposons l'agencement en contre-courant de stack co-courant comme présenté sur la Figure VIII-12.

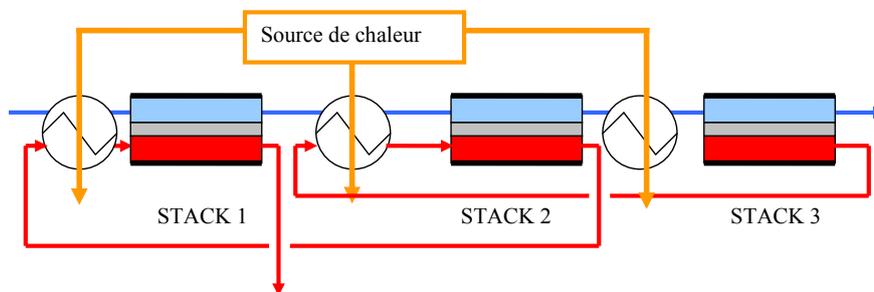


Figure VIII-12 : Assemblage contre-courant de stack co-courant.

L'objectif de cet agencement est de maximiser le "débit calorifique"¹⁰ dans les stacks d'entrée afin de fonctionner en allothermie maximale là où la tension de Nernst est la plus faible ce qui permet de plus grandes surtensions, et donc une production globale plus élevée, même en étant fortement allothermique.

Rappel : Pour fonctionner de façon la plus allotherme possible, on doit réduire la tension. Ainsi, on pourra apporter la chaleur $(E_{th} - E)I$ en remplacement de l'énergie électrique (voir Chapitre VII,7.1), ce qui a pour effet de baisser les surtensions d'activations. On peut en effet écrire localement :

$$E = E_0 + |\eta_c| + \eta_a + I \cdot R_{ohm}$$

¹⁰ Produit de la capacité calorifique des fluides et du débit.

Avec η_c et η_a les surtensions d'activation de la cathode et de l'anode. I l'intensité traversant le SRU R_{ohm} la résistance ohmique. Le long de la conversion la tension $E_0(y_{H_2O})$ augmente en raison de la diminution de la fraction molaire de vapeur d'eau, donc l'écart entre la tension et la tension à l'équilibre ($E-E_0$) diminue, et les surtensions également. Or les surtensions sont directement liées à la densité de courant par les équations de Butler-Volmer :

$$i_c = i_{c0} \left(\exp \left(\alpha_1 \frac{EF}{RT_m} \eta'_c \right) - \exp \left(-\alpha_2 \frac{EF}{RT_m} \eta'_c \right) \right)$$

$$i_a = i_{a0} \left(\exp \left(\alpha_{a1} \frac{EF}{RT_m} \eta'_a \right) - \exp \left(-\alpha_{a2} \frac{EF}{RT_m} \eta'_a \right) \right)$$

Le maintien d'une densité de courant élevée passe donc par le maintien d'une surtension élevée ($E-E_0$) tout au long de la conversion. Ces équations sont détaillées dans le chapitre IV.3.4.

Remarque : La mise en liaison des stacks telle que présentée sur la figure 12, implique que les stacks peuvent avoir des pressions différentes à la cathode et à l'anode. Ce point pouvant entraîner des ruptures de cellules ou d'étanchéité, les pertes de charges dans les échangeurs intermédiaires et dans la connectique devront être adaptées aux limites de différence de pression supportable par les stacks.

4.2.c Configuration 3 : assemblage de stacks co-courant avec évacuation d'oxygène

La chaleur à haute température est coûteuse et peut n'être disponible qu'en quantité limitée. Aussi pour économiser la source de chaleur utilisée, les fluides sortant de l'anode ne sont pas réchauffés (cf. Figure VIII-13).

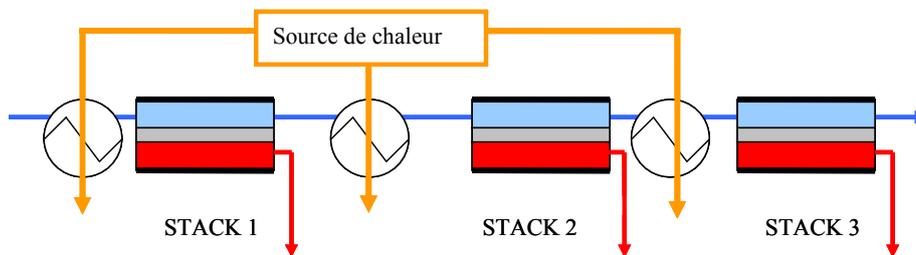


Figure VIII-13 : Assemblage de stacks co-courant avec évacuation d'oxygène.

De la chaleur de la source chaude est économisée ainsi que des échangeurs à haute température, mais en contrepartie le fonctionnement ne peut être aussi allothermique que pour les autres assemblages.

4.2.d Comparaison des différents agencements de stacks proposés

Pour comparer les fonctionnements allothermiques un ratio d'allothermie est défini par le rapport de la chaleur apportée et de la puissance totale fournie :

$$\eta_{allo} = \frac{Q_{HT}}{Q_{HT} + W_{el}}$$

Notre outil peut nous permettre de comparer ces différents cas. Cependant, sur une conversion de ($y_{H_2O}=1$ à $y_{H_2O}=0,1$) l'allothermie atteignable en seulement 3 stack est très faible. Dans le plus fort des cas, une allothermie de 2,5% est obtenue. Il est donc difficile de les comparer dans ces conditions.

Nous allons donc resserrer l'étude à la conversion ($y_{H_2O}=0,8$ à $y_{H_2O}=0,4$) afin de pouvoir atteindre des fonctionnements nettement plus allothermiques et examiner ce qu'ils apportent en termes de tension électrique et de surface d'électrolyse globale. Le point de fonctionnement du bloc électrolyseur est :

$$(\tau_{util} = 0.5, T_{el} = 800^{\circ}\text{C}, y_{H_2O_{e}} = 0.8, P_{el} = 3 \text{ bar}, dT = -50 \text{ K}, f_{ac}/f_{prod} = 0)$$

Pour chaque schéma, deux optimums sont identifiés :

- L'optimum permettant de maximiser l'allothermie.
- L'optimum permettant de minimiser la surface de réaction.

Le Tableau VIII-1 présente les optimums obtenus pour les trois assemblages proposés pour une production de 1 mol.s^{-1} d'hydrogène.

Pour rappel, à 800°C , on la variation d'enthalpie de la réaction est de : $\Delta H = 248.3 \text{ kW}$.

	Optimum	Fraction molaire en entrée des 3 stacks	Tensions (V)	Densités de courants dans les 3 stacks (A/cm ²), Nombre de SRU total	Flux de chaleur (kW) Dépense électrique (kW) Allothermie (%)	Surface d'électrolyse totale (m ²)
Cas co-courant	Surface électrolyse min	0,8-0,71-0,58	1,17-1,20-1,22	0,71-0,74-0,68 2777 SRU	Q=10,1kW Wel=232,9kW Allo=4,16%	0,43 m ²
	Allothermie max	0,8-0,50-0,45	1,25-1,08-1,04	0,88-0,23-0,04 7800 SRU	Q=10,4kW Wel=232,6kW Allo=4,27%	0,44 m ²
Cas contre-courant	Surface électrolyse min	0,8-0,68-0,53	1,19-1,21-1,22	0,77-0,73-0,64 2785 SRU	Q=10,3kW Wel=232,7kW Allo=4,22%	0,43 m ²
	Allothermie max	0,8-0,76-0,70	1,00-1,08-1,25	0,13-0,37-0,79 4102 SRU	Q=11,1kW Wel=231,8kW Allo=4,59%	0,46 m ²
Cas avec Evacuation	Surface électrolyse min	0,8-0,69-0,55	1,19-1,21-1,23	0,78-0,75-0,66 2730 SRU	Q=9,4kW Wel=233,6kW Allo=3,86%	0,40 m ²
	Allothermie max	0,8-0,71-0,61	1,16-1,19-1,24	0,69-0,70-0,73 2759 SRU	Q=9,5kW Wel=233,5kW Allo=3,91%	0,40 m ²

Tableau VIII-1 : Comparaison des optimums en termes de surface ou d'allothermie pour les différents agencements de 3 stack allothermiques.

Pour minimiser la surface de réaction, il est intéressant d'appliquer les tensions les plus faibles sur les premiers stacks, là où la tension à l'équilibre est la plus basse. Ainsi, les surtensions restent élevées tout au long de la conversion (Voir rappel du 4.2.b).

Pour maximiser l'allothermie, on a intérêt à imposer une tension minimale là où les "débits calorifiques" sont les plus importants. C'est pourquoi dans le cas co-courant une tension faible est imposée sur le stack 3, et dans le cas contre-courant sur le stack 1. Dans le cas, où l'oxygène est évacué, le débit calorifique est le plus important en entrée du bloc électrolyseur, la capacité calorifique molaire de la vapeur d'eau étant plus élevée que celle de l'hydrogène, c'est donc sur le stack 1 qu'est maximisée l'allothermie.

Les différents agencements correspondent bien à leurs objectifs, l'agencement à contre-courant de stack permet d'atteindre les meilleurs allothermies sans sacrifier excessivement la densité de courant et donc augmenter la surface d'électrolyse (cas contre-courant avec surface minimale). Utiliser les plus basses tensions sur le stack1 permet à la fois de garder une bonne densité de courant et d'augmenter l'allothermie. Il est donc meilleur en tout point que le cas co-courant.

Le cas où l'oxygène est évacué en sortie de chaque stack permet effectivement de réduire la sollicitation de la source chaude et également la surface d'électrolyse, et surtout le nombre d'échangeur à utiliser. Néanmoins cela correspond à une allothermie plus faible, il peut s'avérer intéressant à conditions d'augmenter le nombre de stacks en série.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer quelques utilisations du modèle StackEq développé durant cette thèse et permettant l'étude et l'optimisation du bloc électrolyseur. Celui-ci permet de s'intéresser à la problématique des agencements d'électrolyseur dans le bloc d'électrolyse, et ainsi de comparer différentes alternatives. Les résultats peuvent être utilisés pour des optimisations énergétiques comme pour des optimisations technico-économiques.

Dans l'étude d'un bloc d'électrolyse à fonctionnement exothermique, on retiendra que les agencements de stacks identiques en série ne permettent pas une réelle amélioration des performances électriques et de la surface d'électrolyse globale. Les risques associés à certains points de fonctionnement ne justifient pas le faible gain surfacique. Par contre agencer des stacks différents entre eux peut être intéressant. Ainsi il est conseillé lors du choix d'un stack pour une utilisation industrielle de regarder si un agencement de stacks aux caractéristiques différentes peut être plus intéressant économiquement parlant. Pour cela l'utilisation du modèle développé dans cette thèse est tout à fait adaptée. La modélisation des stacks avec leurs isolations réelles permettra également de connaître les dépenses énergétiques ou de dimensionner cette isolation.

Nous avons également étudié des agencements originaux d'électrolyseur et d'échangeurs permettant de fonctionner de manière allothermique sans avoir à ajouter des échangeurs de chaleur internes dans les différents stacks. L'outil de modélisation permet de comparer, de tester et d'optimiser les différents agencements. De plus, il est tout à fait envisageable de réaliser ce type d'agencement tout en choisissant différents type de stacks afin de s'adapter à la composition des gaz.

Conclusion

L'examen de la filière EVHT montre qu'elle est en train de passer de la phase de recherche à la phase de développement. Des premiers empilements, de dimensions encore modestes, sont réalisés et leurs performances de production et de durée de vie sont très encourageantes. Même si les technologies de cellule, de SRU et de stack sont encore en développement, des schémas de procédé complet sont évalués énergétiquement et des études technico-économiques cherchent avec pertinence à montrer la capacité de cette technologie à concurrencer les unités de production de technologie alcaline basse température. De ces premières études, il ressort que le coût de l'hydrogène produit est très fortement lié à la facture énergétique globale ainsi qu'à l'investissement qui apparaît comme important, à la fois au niveau du système ou du bloc électrolyseur lui-même.

Il devient aujourd'hui nécessaire de prouver et d'améliorer la compétitivité de cette technologie. Cette optimisation est rendue difficile d'une part par ce lien fort tant énergétique que capitalistique entre électrolyseur et système, d'autre part par l'état de développement des électrolyseurs EVHT dont les composants et les architectures évoluent fortement aujourd'hui et enfin par l'absence de démonstration de système freinée par le coût d'une telle opération.

Le concepteur de stacks, à l'heure actuelle qui cherche vers quoi doivent se concentrer ces efforts, peut se poser les questions suivantes :

- Les stacks doivent-ils permettre d'atteindre des taux d'utilisation élevés ?
- A quels niveaux de température et de pression doit-on essayer de fonctionner ?
- Quel design interne, ou quelle cellule sont compétitifs ?

Le futur producteur d'hydrogène, se demandera :

- Quels stacks choisir pour mon système ?
- Comment concevoir mon procédé en fonction des stacks à ma disposition ?
- Que dois-je optimiser de préférence le système ou le stack ?
- Quel sera le prix du kilogramme d'hydrogène produit avec telle ou telle technologie de Stack et cela vaut-il le coût de soutenir un tel développement de filière ?

L'ingénieur-chercheur aimerait analyser les résultats d'essais d'empilements d'études, de petite taille, faits sur des bancs de test, et faire le lien entre ces empilements d'études et ceux des futures unités de production d'hydrogène.

Pour répondre à leurs diverses questions, ces acteurs vont avoir besoin d'un outil leur permettant de coupler une unité de production d'hydrogène et son bloc électrolyseur pour réaliser des études énergétiques et technico-économiques sur l'ensemble de l'unité de production et ceci avec des stacks dont la technologie en R&D évolue encore rapidement. Pour répondre à cet objectif principal, les contraintes les plus fortes que nous avons identifiées sur l'outil à développer, sont :

- d'être insérable dans un schéma usine (logiciel de simulation de procédé),
- d'être représentatif du SRU et du stack utilisé,
- d'être prédictif quant à la prise en compte d'une modification technologique de la cellule, du SRU ou du stack,
- de permettre une optimisation d'ensemble, c'est-à-dire un retour du système sur la technologie du SRU, des stacks et du bloc d'électrolyse.

Certaines de ces contraintes peuvent être à première vue contradictoires. En effet, la modélisation d'un composant dans un logiciel de simulation de procédé implique généralement une représentation très simplifiée de celui-ci. On représente généralement non pas un objet spécifique mais plutôt la fonction de l'objet. Au contraire, la réalisation d'un modèle représentatif de l'objet oblige à caractériser l'objet et à transcrire ces caractéristiques dans un modèle adapté. Ceci peut être réalisé par un modèle mathématique issu d'un plan d'expériences réalisées avec le composant. Cette solution présente l'avantage de fournir un outil facilement insérable dans une simulation procédé et à temps de calcul très court, mais cela limite

fortement le caractère prédictif du modèle et son adaptation à des changements de technologie. La volonté d'être prédictif oblige donc à l'utilisation d'un modèle de connaissance qui peut se révéler très gourmand en mise en œuvre et temps calcul.

Le premier choix que nous avons fait dans l'élaboration de cet outil a été d'imposer les modèles de connaissance pour le traitement des composants constituant le stack, et intégrant des caractéristiques techniques pertinentes rendant possible la prise en compte d'évolutions y compris aux échelles les plus basses.

Pour cela, nous avons décidé de nous baser sur des modèles d'électrodes, soit une échelle de l'ordre du micromètre, que nous avons identifié comme étant le plus bas niveau de modélisation compatible avec notre approche. Ensuite, à l'aide de ces premiers modèles, nous avons bâti une chaîne de modèles permettant de passer à la cellule, au SRU, au stack, puis au bloc d'électrolyse et aboutissant finalement à une modélisation de procédé représentative de la production d'hydrogène par la technologie EVHT utilisée.

La démarche ayant permis le développement de cette chaîne de modèle est le cœur du travail réalisé durant cette thèse. Il s'agit, à chaque étape, de considérer les différentes caractéristiques des objets et de réussir à les représenter à l'échelle supérieure avec un niveau de détail pertinent et pour un temps de calcul acceptable pour le reste de la démarche.

La chaîne d'outils réalisés commence par un modèle en volumes finis en deux dimensions traitant le problème de transport d'espèces, de charges, ainsi que la cinétique électrochimique dans les électrodes et l'électrolyte dans une coupe de SRU transversale à l'écoulement du gaz dans le canal élémentaire. Le modèle permet la prise en compte de l'impact de la géométrie du collecteur sur la répartition et le niveau de la densité de courant pour une tension électrique de collecteur donnée. Ce modèle est nommé "ELEC6pt".

A partir de ce modèle qui présente le défaut d'être beaucoup trop lourd en temps de calcul pour permettre une simulation aux échelles supérieures, nous avons mis au point un modèle beaucoup plus simple réduisant la problématique du transport dans les électrodes volumiques à un modèle quasi-analytique solvable sur une représentation en 6 points de la coupe du SRU, ceci en utilisant un processus de simplification basé en particulier sur la linéarisation des différentes équations. C'est le modèle "ELEC6pt".

Ensuite nous avons bâti un modèle de stack, permettant de modéliser le long d'un canal et dans l'épaisseur du stack l'ensemble des phénomènes de thermique et de transport de charge, les problèmes de transport d'espèce et de cinétique dans chaque SRU étant calculés par le modèle ELEC6pt. A ce niveau, nous avons calé les paramètres inaccessibles (tortuosité, etc..) des électrodes grâce à des essais réalisés au CEA sur un SRU seul. Malheureusement, les essais supplémentaires prévus n'ont pu être réalisés dans le temps imparti. Ceux-ci auraient permis de valider plus précisément le modèle électrochimique. Néanmoins, le modèle réalisé a permis l'étude d'un grand nombre de problématiques inhérentes à l'échelle des SRU et des stacks. On retiendra en particulier les impacts de l'alimentation en gaz à co-courant et contre-courant, ainsi que la problématique de l'isolation du stack ou de son comportement sur une plaque chaude, et le choix des dimensions du collecteur de courant du SRU élémentaire en fonction des points de fonctionnement.

Malgré un grand nombre de simplifications, le modèle de stack garde un temps de calcul long qui n'est pas adapté à des études à l'échelle du procédé. Mais, grâce aux études réalisées sur le stack, il a été possible de simplifier le comportement des stacks via un modèle de stack équivalent "StackEq". Ce modèle ne permet pas de modéliser l'ensemble des SRU individuellement, mais, s'il l'on prend garde à rester dans le cadre des hypothèses correspondantes, il permet une approche satisfaisante du comportement global du stack.

Avec le modèle StackEq réalisé, nous avons un objet insérable dans un logiciel de simulation de procédé, en l'occurrence ProSimPlus. Néanmoins, si StackEq est effectivement compatible avec le logiciel, il ne l'est pas avec une approche d'optimisation de type procédé, il a donc fallu identifier une démarche pour pouvoir dimensionner et optimiser une unité de production d'hydrogène par EVHT. Nous avons donc réalisé des schémas de procédés capable de supporter des études de sensibilité du bloc électrolyseur et permettant d'estimer la surface d'électrolyse nécessaire pour chaque point de fonctionnement étudié. Les calculs réalisés sous ProSimPlus nous permettant d'obtenir l'ensemble des données nécessaires à une étude technico-économique, des études technico-économiques simplifiées ont été réalisées pour montrer le potentiel de l'outil développé.

Ces études ont fait ressortir l'importance du choix du point de fonctionnement du bloc électrolyseur sur les coûts énergétiques ainsi que sur l'investissement, que ce soit au niveau système ou au niveau du bloc électrolyseur lui-même. Les différents impacts économiques et les tendances observées ont permis de définir quelles seraient les pistes à suivre pour améliorer la compétitivité de l'EVHT. On retiendra en particulier l'intérêt de la montée en pression, la nécessité de trouver un compromis entre investissement et efficacité énergétique pour le choix du taux d'utilisation, et le potentiel limité que semble présenter un fonctionnement allotherme. Sur ce dernier point, une forte évolution des cellules en matière de performance et de prix et la disponibilité d'une source de chaleur bon marché à haute température est nécessaire pour parvenir à la compétitivité.

Ces études technico-économiques mériteraient d'être plus poussées. En effet toutes les données pour l'étude technico-économique sont disponibles, et on pourrait implémenter directement dans ProSimPlus, ou en post-traitement, des corrélations permettant de calculer le prix des différents composants. Cela permettrait alors d'améliorer significativement l'étude technico-économique et de trouver des optimums plus précis.

Bien que le modèle n'ait été utilisé que dans le cas d'une unité de production d'hydrogène simple, il est tout à fait possible d'utiliser l'outil, tout comme la méthode, pour des systèmes couplant l'EVHT avec d'autres procédés (biomasse, méthanation...).

Au fur et à mesure de la conception du modèle de stack et des études systèmes est apparue la problématique des agencements d'électrolyseurs. En effet, une unité de production massive d'hydrogène doit comprendre un ou plusieurs autoclaves ou bloc d'électrolyse, contenant eux-mêmes des dizaines, voir des centaines de stacks, soit des milliers de SRU. Se pose alors la question de leurs connections et de leurs agencements et des répercussions de ceux-ci sur les performances, que ce soit en ce qui concerne la surface d'électrolyse nécessaire ou l'efficacité énergétique.

Nous avons alors pu montrer que les assemblages de stacks exothermiques en série étaient intéressants seulement si l'on utilise des stacks possédant des caractéristiques différentes afin de les adapter au mieux aux conditions de fonctionnement. Des assemblages de stacks allothermes couplés avec des échangeurs de chaleurs ont également été étudiés. Ces assemblages ont un réel potentiel si le fonctionnement allotherme devient compétitif. La prise en compte du vieillissement selon le point de fonctionnement pourrait permettre de réaliser des agencements plus performants sur la durée. En effet, on pourrait alors chercher à faire vieillir l'ensemble de la surface d'électrolyse à la même vitesse, afin d'optimiser le remplacement.

Le travail réalisé aux différentes échelles de l'EVHT a permis de créer des chaînons manquants entre le domaine de l'étude des procédés et la modélisation des objets d'électrolyse. En plus de l'outil final auquel le travail a abouti, on retiendra cette vue d'ensemble des différentes échelles qui a été portée sur l'ensemble du domaine EVHT via le développement d'une chaîne de modèles, et l'importance du couplage de l'étude du procédé avec la modélisation du bloc électrolyseur.

Perspectives

Un manque important dans les études réalisées est que la problématique de type génie électrique n'a pas été considérée. Or dans le coût final ainsi que dans le bilan énergétique, l'alimentation du bloc électrolyseur va être très importante, ses caractéristiques peuvent être amenées à beaucoup changer selon les tensions imposées aux différents stacks. Les rendements des transformateurs nécessaires peuvent alors remettre en cause certains points de fonctionnement et il est important de le prendre en considération pour identifier le meilleur système possible.

Dans cette thèse, nous avons commencé à imaginer à quoi pourront ressembler les autoclaves du futur. Ils seront composés de dizaines ou de centaines de stacks connectés aux réseaux électrique, fluide voire même en thermique si leurs isolations individuelles sont insuffisantes. Les objets considérés étant fragiles, il est impensable d'imaginer un fonctionnement sans aucune défaillance d'une cellule ou d'un stack. Ces objets étant à haute température et éventuellement sous pression, il n'est pas possible de changer les appareils défectueux en cours de fonctionnement, et un arrêt avec baisse de température pour réaliser un remplacement immobiliserait l'ensemble de l'autoclave pour une durée bien trop longue et donc un coût beaucoup trop important. Il est donc nécessaire de prévoir, de détecter et de gérer les défaillances. Une instrumentation est ainsi nécessaire afin de détecter les pannes, mais pour des raisons de coût, il faut minimiser le nombre de mesures.

Dans cette optique, il serait intéressant de réaliser une étude d'assemblage d'un grand nombre de stacks, probablement avec un modèle encore plus simplifié du stack, afin de simuler l'impact des pannes et ainsi définir comment les détecter et minimiser leurs conséquences au niveau du bloc d'électrolyse et de l'unité de production. Une optimisation technico-économique de l'unité de production prenant en compte la sûreté de fonctionnement permettra lors de concevoir une usine E-VHT proche d'une première utilisation industrielle réelle.

Annexes

TABLE DES MATIERES DES ANNEXES

A. COMPLEMENTS DU CHAPITRE II.....	241
1) ESTIMATIONS DE L'INFLUENCE DU RAYONNEMENT	241
2) MODELES DE CONDUCTION PURE.....	242
3) COMPARAISON DES EXPRESSIONS DE DENSITES DE COURANT	244
4) EFFETS DUS A LA FORME DES CANAUX SUR LES TRANSFERTS DE CHALEUR ET D'ESPECES	248
B. COMPLEMENTS DU CHAPITRE V	252
1) LIMITATIONS DUES AU MODELE STACK.....	252
2) MODELISATION DES CONDITIONS AUX LIMITES	254
C. COMPLEMENTS DU CHAPITRE VI.....	257
1) UTILISATION DU MODELE STACKEQ IMPOSE AVEC UN STACK EPAIS ESC	257
2) CAS DE CELLULE AVEC VARIATION DES RESISTANCES DE CONTACTS	257

A. Compléments du chapitre II

1) Estimations de l'influence du rayonnement

L'influence du rayonnement est estimée en appliquant les hypothèses suivantes :

- La matrice solide est un milieu semi-transparent, homogène, isotrope, gris, qui absorbe, diffuse et réémet le rayonnement thermique.
- Le gaz interstitiel est considéré comme transparent au rayonnement thermique et immobile (absence de convection naturelle).

Dans le cas d'un matériau optiquement épais (épaisseur largement supérieure au libre parcours moyen des photons), et loin des frontières, on peut effectuer l'approximation de Rosseland [II-36][II-45][II-46]:

$$\bar{q}_{rad} = \bar{\nabla} \frac{16n^2 \sigma T^4}{3\beta_r} \approx \frac{16n^2 \sigma T^3}{3\beta_r} \bar{\nabla} T$$

Avec σ la constante de Stefan-Boltzmann ($5,6703 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$),

n le coefficient de réfraction,

β_r le coefficient d'extinction moyenné du milieu.

$$\frac{1}{\beta_r} = \frac{\pi}{4\sigma T^3} \int_0^\infty \frac{1}{\beta_\nu} \frac{dL_\nu^0}{dT} d\nu$$

Avec ν le nombre d'onde du rayonnement thermique,

L_ν^0 la luminance monochromatique du corps noir dans le vide (cd/m^2) au nombre d'onde ν ,

β_ν le coefficient d'extinction au nombre d'onde ν .

On aboutit donc à une « conductivité radiative équivalente » :

$$\lambda_{rad} = \frac{16n^2 \sigma T^3}{3\beta_r}$$

Il existe une approximation de Rosseland modifiée permettant d'exprimer ce coefficient en prenant en compte les frontières [II-45] :

$$\lambda_{rad} = \frac{4n^2 \sigma T^3 d}{\left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) + \frac{3}{4} \beta_r d}$$

Avec ε_1 et ε_2 les facteurs d'émission des deux surfaces limitant l'isolant.

d l'épaisseur de la couche.

La valeur de β_r est difficile à connaître. D'après [II-46] ce coefficient est égal au coefficient d'absorption dans le cas d'un corps gris non diffusif.

Dans [II-46] les auteurs prouvent que 80% du rayonnement à 973K est contenu entre les longueurs d'onde 1,6 μm et 6,1 μm , et que sur cette plage la transmittance d'une couche de 500 μm de YSZ est constante.

On obtient alors une estimation du coefficient d'absorption du YSZ :

$$\kappa = -\ln(T_r / \delta_{electrode}) \approx 500 \text{ m}^{-1}$$

Avec T_r la transmittance. Ils trouvent également un indice de réfraction de 0,26.

Ainsi on obtient pour une température de 1100K (maximum envisageable) :

$$\frac{q_{rad}}{q_{cond,s}} = \frac{16n^2\sigma T^3}{3\beta_r\lambda_s} = 10^{-2}$$

Le flux dû au rayonnement dans l'électrode semble donc relativement négligeable. La conductivité calculée avec l'approximation de Rosseland modifié ne peut qu'être inférieure, donc la prise en compte du milieu fini ne change pas le caractère négligeable du rayonnement dans le milieu poreux.

La présence de nickel dans l'électrode devrait encore augmenter le pouvoir absorbant des électrodes. Dans [II-46] les auteurs estiment donc que le rayonnement dans le milieu poreux est négligeable. Néanmoins il faut garder à l'esprit que les seuls travaux que nous avons trouvés, mentionnant le rayonnement dans les électrodes [II-36][II-45], s'ébasent sur cette étude [II-46] qui manque malheureusement de données numériques.

2) Modèles de conduction pure

La conduction est donc considérée comme le seul transport de chaleur dans l'électrode.

En ramenant les températures dans le solide et le volume de gaz, à leurs valeurs moyennes sur un volume supérieur, et en admettant l'équilibre entre les phases (températures moyennes solide et gaz identiques) on aboutit alors au modèle classique à une équation. (Voir [II-35])

$$(\rho c_p)^* \frac{\delta T}{\delta t} = \nabla(\lambda^* \nabla T)$$

Où λ^* est la conductivité équivalente du milieu poreux.

et $(\rho c_p)^*$ est la capacité calorifique équivalente du milieu poreux.

$$(\rho c_p)^* = \varepsilon(\rho c_p)_f + (1 - \varepsilon)(\rho c_p)_s$$

La conductivité thermique est celle du milieu poreux, composé de phases solide et gazeuse. Il faut donc calculer une conductivité thermique équivalente.

Le modèle le plus simple consiste à utiliser une loi de mélange appelé aussi modèle parallèle (les résistances thermiques gaz et solide sont considéré en parallèle).

$$\lambda^* = \varepsilon\lambda_g + (1 - \varepsilon)\lambda_s$$

Avec λ_s la conductivité thermique du solide

et λ_g la conductivité thermique de la phase gaz

Au contraire une représentation série sous-estimerait fortement la conductivité.

Ce modèle a l'avantage de la simplicité et d'une précision qui reste correcte pour les faibles valeurs de $\lambda_{solide} / \lambda_{gaz}$ mais a tendance à surestimer la conductivité pour de plus fortes valeurs (d'après [II-35]). Il est utilisé dans [II-15][II-36]

On trouve également le modèle de Maxwell dans [II-47] qui, d'après [II-35], est également une estimation élevée de la conductivité.

$$\frac{\lambda^*}{\lambda_g} = \frac{2\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g}\right)^2(1 - \varepsilon) + (1 + 2\varepsilon)\frac{\lambda_s}{\lambda_g}}{(2 + \varepsilon)\frac{\lambda_s}{\lambda_g} + 1 - \varepsilon}$$

Bories [II-35] présente de nombreux modèles pour estimer la conductivité équivalente d'un milieu poreux. La corrélation qui semble la plus fiable, bien qu'il soit bien précisé qu'une mesure expérimentale est toujours recommandée, est le modèle de Hadley. Il est adapté du modèle de Maxwell qui suppose une matrice solide continue, c'est-à-dire présentant une faible porosité.

Modèle de Hadley :

$$\frac{\lambda^*}{\lambda_f} = (1 - \alpha_0) \frac{f_0 \cdot \varepsilon + \frac{\lambda_s}{\lambda_f} (1 - \varepsilon)}{1 - \varepsilon(1 - f_0) + \frac{\lambda_s}{\lambda_f} \varepsilon(1 - f_0)} + \alpha_0 \frac{2 \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_f} \right)^2 (1 - \varepsilon) + (1 + 2\varepsilon) \frac{\lambda_s}{\lambda_f}}{(2 + \varepsilon) \frac{\lambda_s}{\lambda_f} + 1 - \varepsilon}$$

Avec $f_0 = 0.8 + 0.1\varepsilon$

Pour $0,0827 \leq \varepsilon \leq 0,298$, $\log \alpha_0 = -0,405 - 3,154(\varepsilon - 0,0827)$.

Pour $0,298 \leq \varepsilon \leq 0,580$, $\log \alpha_0 = -1,084 - 6,778(\varepsilon - 0,298)$.

Comme on le voit sur la Figure IX-1, la différence de conductivité équivalente n'est pas négligeable pour les porosités de l'ordre des électrodes, c'est-à-dire entre 0,2 et 0,35. Le modèle de Hadley étant plus complexe de mise en œuvre, mais recommandé par [II-35], le choix du modèle dépendra de la volonté de précision du modélisateur. La complexité relative de la formule n'impactant toutefois que faiblement la complexité des calculs.

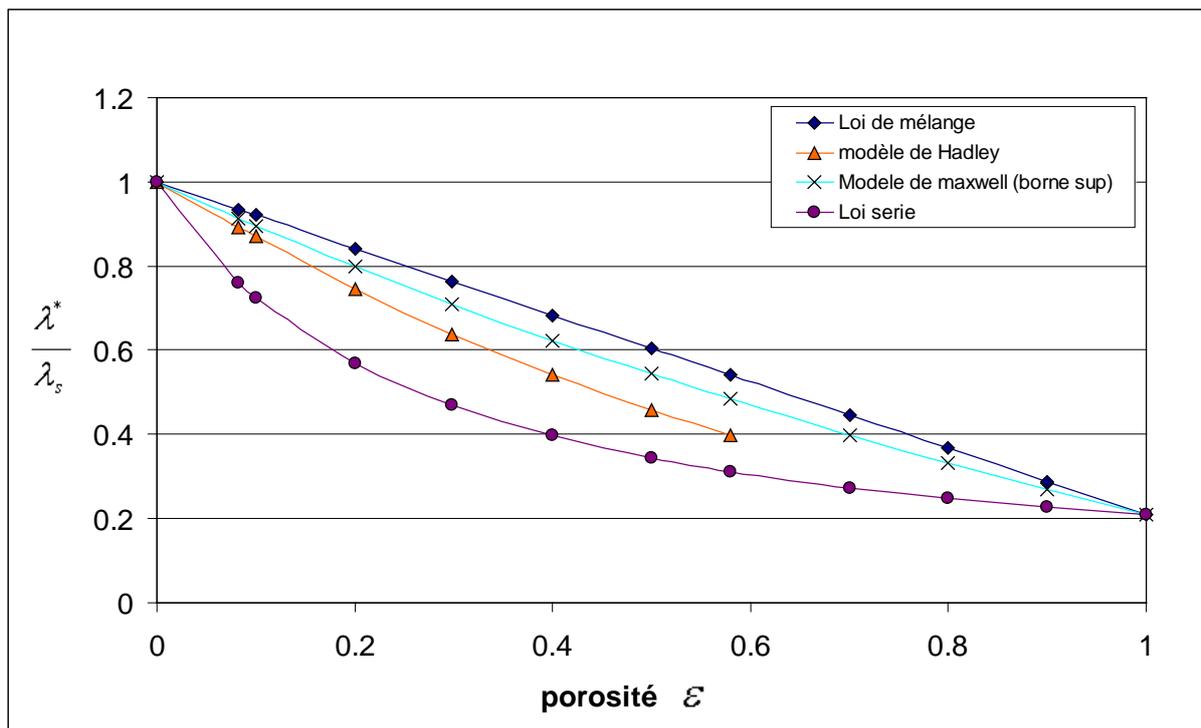


Figure IX-1 : Comparaison des modèles de conductivités équivalente pour un milieu poreux

3) Comparaison des expressions de densités de courant

Pour mesurer l'importance du choix de la modélisation électrochimique, nous avons comparé les différents modèles exposés ici. Pour ce faire nous avons arbitrairement choisi un état de référence ($y_{H_2O} = 0,8$, $P_c = 1\text{atm}$, $T_c = 1070\text{K}$) et choisis les densités de courant d'échange de référence, afin d'obtenir la même densité de courant d'échange à cet état. Le coefficient de transfert de charge est pris égal 0,5 ($\alpha = 0.5$), comme recommandé dans l'ensemble des sources ici citées.

Ainsi il est plus aisé de comparer la sensibilité des modèles à partir de cet état de référence.

Récapitulatifs des modèles testés :

	Densité de courant	densité de courant à l'équilibre
Modèle de Butler Volmer	$i_c = i_{c0} \left(\exp\left(\alpha \frac{2F}{RT} \eta_c\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{2F}{RT} \eta_c\right) \right)$	$i_0^* = \gamma_c \exp\left(-\frac{E_{c,act}}{RT}\right) i_0 = i_0^* (a_{H_2O})^\alpha (a_{H_2})^{(1-\alpha)}$
Forme BV 1,1	$j = j_{0,j} \left(\exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT} \eta_{act,j}\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT} \eta_{act,j}\right) \right)$	$j_{0,c} = \gamma_c \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}} \right) \exp\left(-\frac{E_{act,c}}{RT}\right)$
Forme BV 1,2		$j_{0,c} = \gamma_c \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}} \right)^{-1} \exp\left(-\frac{E_{act,c}}{RT}\right)$
BV 2	$j = j_{0,j} \left(\exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT} \eta_{act,j}\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT} \eta_{act,j}\right) \right)$	$j_{0,c} = \gamma_c y_{H_2}^m y_{H_2O}^n \exp\left(-\frac{E_{act,c}}{RT}\right)$
Tafel SOEC de BV	$i = i_{0,i} \exp\left(- (1-\alpha) \frac{v_e F}{RT} \eta_{act,i}\right)$	$i_0^* = \gamma_c \exp\left(-\frac{E_{c,act}}{RT}\right) i_0 = i_0^* (a_{H_2O})^\alpha (a_{H_2})^{(1-\alpha)}$
BV global 2	$i_a = \begin{cases} i_{c0} \left(\frac{P_{H_2e}}{P_{H_2g}} \right)^{0.11} \left(\frac{P_{H_2Oe}}{P_{H_2Og}} \right)^{0.67} \left(\exp\left(\frac{2F}{RT} \eta_{act,a}\right) - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_{act,a}\right) \right) & \text{si } P_{H_2O} < 14000\text{Pa} \\ i_{c0} \left(\frac{P_{H_2e}}{P_{H_2g}} \right)^{0.11} \left(\frac{14000}{P_{H_2Og}} \right)^{0.67} \left(\exp\left(\frac{2F}{RT} \eta_{act,a}\right) - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_{act,a}\right) \right) & \text{si } P_{H_2O} \geq 14000\text{Pa} \end{cases}$	$i_{c0} = cte$
BV FLUENT	$i = i_{0,eff} \left(\exp\left(\alpha_a \frac{v_e F}{RT_c} (\eta_a)\right) - \exp\left(-\alpha_c \frac{v_e F}{RT_c} (\eta_a)\right) \right)$	$i_{c0} = i_{c0,ref} \left(\frac{y_{H_2O}}{y_{H_2O,ref}} \right)^{\gamma_{H_2O}} \left(\frac{y_{H_2}}{y_{H_2,ref}} \right)^{\gamma_{H_2}}$
Modèle de Zhu	$i_c = i_{c0} \left(\exp\left((\beta_{ac} + 1) \frac{F}{RT_m} \eta_c\right) - \exp\left(-\beta_{cc} \frac{F}{RT_m} \eta_c\right) \right)$	$i_{c0} = i_{H_2}^* \frac{\left(\frac{P_{H_2m}}{P_{H_2}^*} \right)^{1/4} \left(\frac{P_{H_2Om}}{P_{H_2}^*} \right)^{3/4}}{1 + \left(\frac{P_{H_2m}}{P_{H_2}^*} \right)^{1/2}}$ $i_{H_2}^* = i_{H_2,ref}^* \exp\left(-\frac{E_{a,H_2}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{ref}} \right)\right)$ $P_{H_2}^* = K_{H_2} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_m}\right)$

Tableau IX-1: Récapitulatif comparés des différents modèles électrochimiques

La Figure IX-2 montre l'importance des coefficients de transfert de charge et du nombre de transfert de charge (αv_e) sur la courbe surtension/densité de courant. En fonctionnement SOEC ($\eta < 0$), toutes les courbes ont $\alpha v_e = 1$ sauf le modèle de Zhu, avec $\alpha v_e = 0,5$ car le modèle de Zhu est contrôlé par l'absorption-désorption.

En SOFC, on trouve la majorité des courbes avec $\alpha v_e = 1$, excepté le modèle de Zhu avec $\alpha v_e = 1,5$ et le modèle dit "BV global 2" [II-38] avec $\alpha v_e = 2$. Seules des études expérimentales peuvent permettre de déterminer quel modèle est adapté à notre cas.

On peut également remarquer que la loi de Tafel est une très bonne approximation du modèle de Butler-Volmer pour une surtension inférieure à $-0,1\text{V}$.

Influence de la surtension :

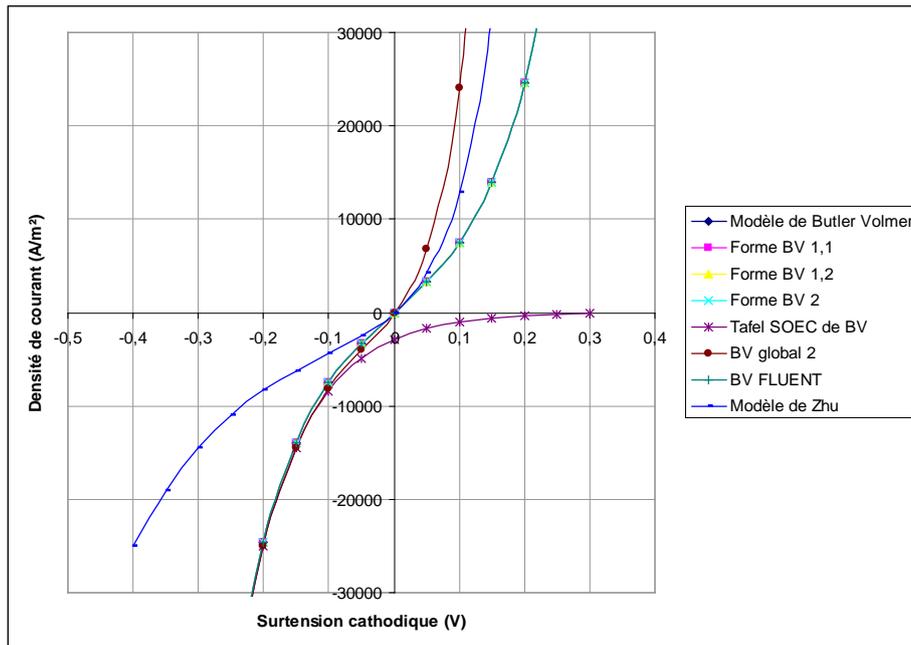


Figure IX-2 : Influence de la surtension de l'électrode à hydrogène sur la densité de courant.

Pour plus de lisibilité des courbes, on compare maintenant les évolutions des densités de courant d'échange, ainsi que la densité de courant pour une surtension de -0,1 V.

Influence de la fraction molaire de l'eau :

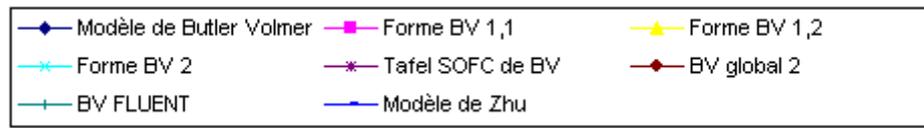


Figure IX-3 : Légende appliquée de la Figure IX-4 à la Figure IX-8

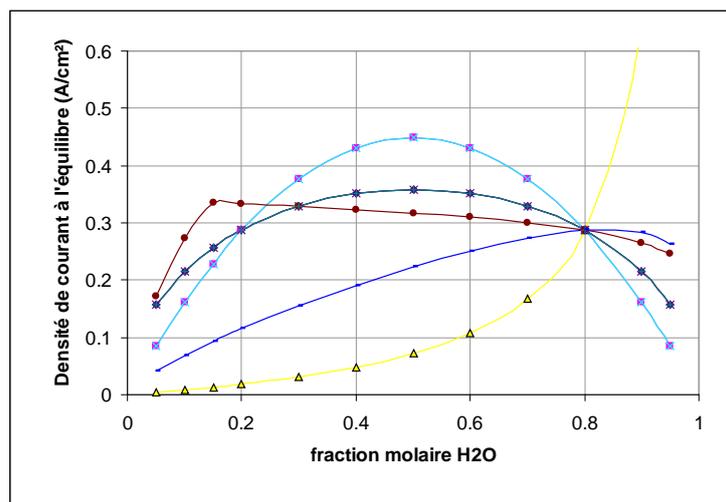


Figure IX-4 : Influence de la fraction molaire de l'eau sur la densité de courant d'échange.

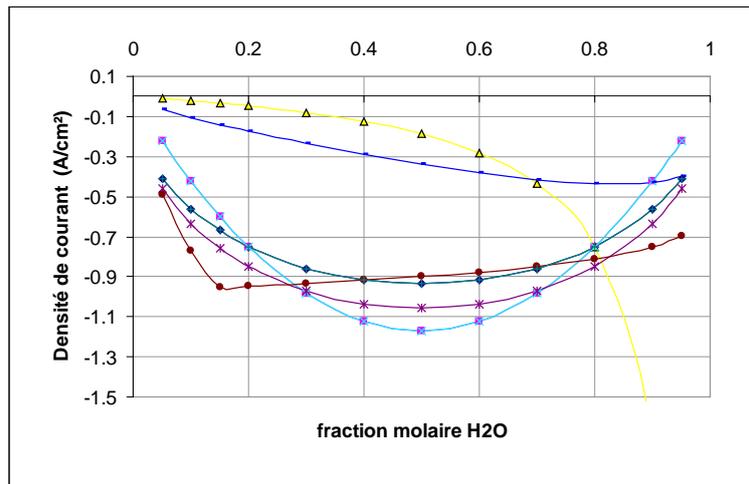


Figure IX-5 : Influence de la fraction molaire de l'eau sur la densité de courant.

Lorsque l'on compare ces modèles (Figure IX-4), on voit que les comportements sont très différents. Deux modèles diffèrent particulièrement des autres : le modèle BV 1,2, (qui comporte un terme $(P_{H_2O} / P_{ref})^{-1}$), semble avoir un comportement aberrant et semble inadapté, et le modèle "global 2" qui présente une cassure $y_{H_2O} = 0.15$ due au changement d'écriture en $P_{H_2O} = 14000$ Pa (Voir Tableau IX-1)

Influence de la température :

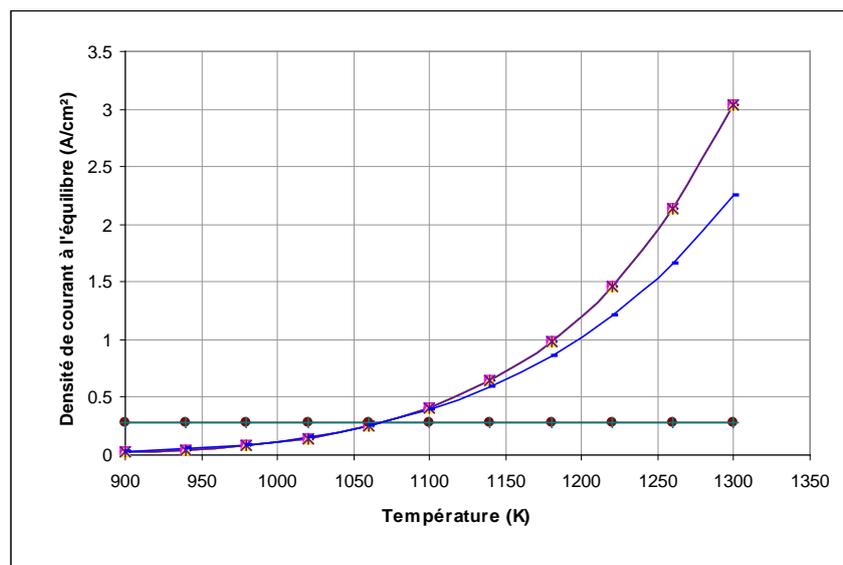


Figure IX-6 : Influence de la température sur la densité de courant d'échange.

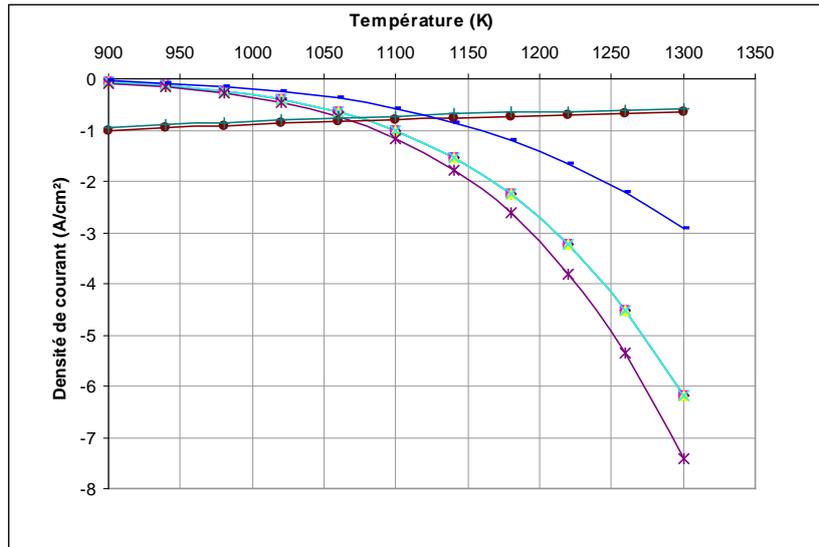


Figure IX-7 : Influence de la température sur la densité de courant.

La non-prise en compte du terme “ $\exp\left(-\frac{E_{act,c}}{RT}\right)$ ” dans l’écriture de la densité de courant dans les modèles de FLUENT et “global 2” ne permet pas d’estimer l’influence de la température. En effet, si la densité de courant d’échange n’évolue pas, l’élévation de la température engendre une diminution de la densité de courant. Le modèle de Zhu est légèrement moins sensible que les autres à la température de part l’importance du terme $P_{H_2}^*$ modélisant l’effet de l’absorption.

Influence de la pression :

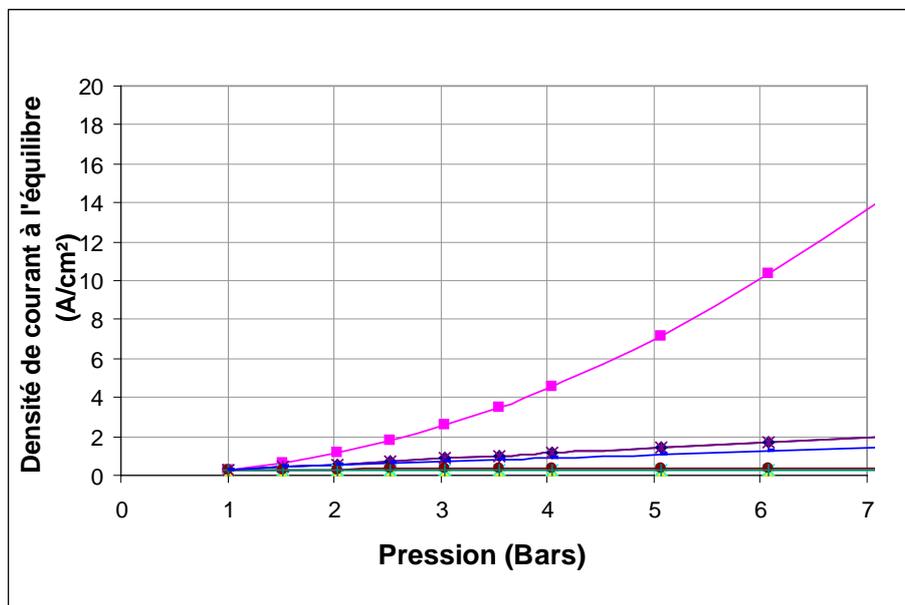


Figure IX-8: Influence de la Pression sur la densité de courant.

Sur ce point, la tendance des courbes diffèrent beaucoup (Figure IX-8). Comme le laisse voir les équations, certains modèles négligent toute influence de la pression, d’autres estiment que la densité de courant est proportionnelle à la pression (BV et Tafel), ou bien à son carré (BV 1,1) ou encore à sa puissance $\frac{3}{4}$ (Zhu)

4) Effets dus à la forme des canaux sur les transferts de chaleur et d'espèces

Dans le cas de modèles 3D CFD, la modélisation ne pose pas de problème particulier. Mais, dans le cas de modèles 1 ou 2D, on aura besoin d'utiliser des corrélations afin de représenter l'impact de la forme du canal sur le transport d'espèces ou de chaleur. Dans ce cas, on utilisera généralement des corrélations basées sur les nombres adimensionnels. Ces corrélations sont détaillées en Annexe.

Dans les SRU, les canaux sont de faibles dimensions et les débits sont faibles, on considère donc que le régime est laminaire. En effet on vérifiera que le nombre de Reynolds vérifie

$$Re = \frac{U \cdot d_H}{\nu} \ll 2000 \text{ et que le régime est établi.}$$

Avec U la vitesse moyenne débitante du fluide dans le canal,

$$d_H \text{ le diamètre hydraulique. } d_H = \frac{4 \cdot \text{Section}}{\text{Périmètre}}$$

ν la viscosité cinématique du fluide.

Pour le calcul d'un coefficient de transfert de matière à la paroi k_d , on utilise le nombre de Sherwood :

$$Sh = \frac{k_d d_h}{D_i}$$

Avec D_i le coefficient de diffusion moléculaire.

Pour le calcul du transfert thermique par convection h , on utilise le nombre de Nusselt : $Nu = \frac{h \cdot d_h}{\lambda}$

Avec λ la conductivité thermique du gaz.

1.1.a Corrélations transfert de chaleur

Dans le cas d'un régime laminaire, et d'un écoulement établi aux niveaux hydraulique et thermique (hypothèse d'une conduite suffisamment longue), il existe des corrélations pour calculer les nombres de Nusselt selon la géométrie des canaux. [II-40]

Ces corrélations sont validées pour des conditions limites aux parois du canal :

- Température uniforme à la paroi (sur la circonférence et axialement) (noté T).
- Flux constant axialement à la paroi avec température constante sur la circonférence du canal (noté H1).
- Flux constant axialement et sur la circonférence (noté H2).

Vérification de l'établissement de l'écoulement et de la thermique associée

On peut estimer l'ordre de grandeur de la longueur d'établissement à partir des corrélations utilisées pour le calcul de la couche limite d'une plaque plane. L'écoulement est considéré comme étant établi lorsque l'épaisseur de la couche limite est plus grande que la moitié de la hauteur du canal. D'après [II-41] on peut écrire :

$$\delta(x) = \frac{5x}{\sqrt{Re_x}} = \frac{5x}{\sqrt{\frac{Mf_c x}{A\mu}}}$$

Avec δ l'épaisseur de la couche limite cinématique, x la distance par rapport au début de la plaque, et Re_x le nombre de Reynolds au point x.

On trouve alors, dans les architecture de référence (voir chapitre V) des longueurs d'établissement cinématique de l'ordre de 10^{-5} m. De plus la couche limite thermique est liée à la couche limite cinématique

par :
$$\frac{\delta_T}{\delta} = \frac{1}{Pr^{1/3}} .$$

On trouve alors des longueurs d'établissement thermique légèrement supérieures, mais qui reste de l'ordre de 10^{-5} m. On peut donc considérer l'écoulement comme étant établi au niveau hydraulique et thermique.

Corrélations issues de la littérature

Dans notre cas le calcul des échanges thermiques se fait à partir du calcul d'une densité de courant moyenne sur une maille élémentaire, et donc sur le calcul d'un flux de chaleur. L'hypothèse H2 semble donc être la plus adaptée.

Conclusion

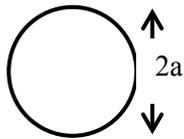
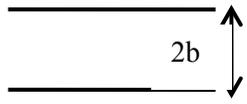
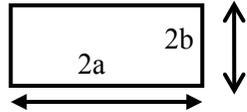
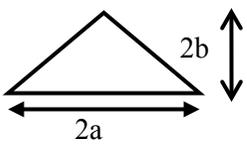
Géométrie canal	Diamètre hydraulique	Nusselt, marge d'erreur (%)
 <p>Circulaire</p>	$d_h = 2a$	$Nu_T = 3.6568$ (Résultat analytique) $Nu_H = \frac{48}{11} = 4.3636$ (Résultat analytique)
 <p>Plan parallèles</p>	$d_h = 4b$	$Nu_T = 7.5407$ (Résultat analytique) $Nu_H = \frac{140}{17} = 8.2353$ (Résultat analytique)
 <p>Rectangulaire</p>	$d_h = \frac{4ab}{a+b}$ $\alpha = \frac{2b}{2a}$	$Nu_T = 7.5407(1 - 2.610\alpha + 4.970\alpha^2 - 5.119\alpha^3 + 2.702\alpha^4 - 0.548\alpha^5)$ (0,1%) $Nu_{H1} = 8.235(1 - 2.0421\alpha + 3.0853\alpha^2 - 2.4765\alpha^3 + 1.0578\alpha^4 - 0.1861\alpha^5)$ (0,03%) $Nu_{H2} = 8.235(1 - 10.6044\alpha + 61.1755\alpha^2 - 155.1803\alpha^3 + 176.9203\alpha^4 - 72.9236\alpha^5)$ (7%)
 <p>Triangle isocèle</p>	$D_h = \frac{4ab}{a + \sqrt{a^2 + 4b^2}}$ $\alpha = \frac{2b}{2a}$	Pour $0 \leq \alpha \leq 1$ $Nu_T = 0.943(1 + 4.8340\alpha - 2.1738\alpha^2 - 4.0797\alpha^3 - 2.1220\alpha^4 + 11.3589\alpha^5 - 6.2052\alpha^6)$ (0,4%) $Nu_{H1} = 2.059(1 + 0.7139\alpha + 2.9540\alpha^2 - 7.8785\alpha^3 + 5.6450\alpha^4 + 0.2144\alpha^5 - 1.1387\alpha^6)$ (0,04%) Pour $0 < \alpha \leq 1.125$ $Nu_{H2} = 1.088\alpha$ (0,0%) Pour $0.124 < \alpha \leq 1$ $Nu_{H2} = -0.2113(1 - 10.9962\alpha - 15.1301\alpha^2 + 16.5921\alpha^3)$ (5,0%) Pour $1 \leq \alpha$ $Nu_T = 0.943(\alpha^5 + 5.3586\alpha^4 - 9.2517\alpha^3 + 11.9314\alpha^2 - 9.8035\alpha + 3.3754) / \alpha^5$ (0,4%) $Nu_{H1} = 2.059(\alpha^5 + 1.2489\alpha^4 - 1.0559\alpha^3 + 0.2515\alpha^2 + 0.1520\alpha - 0.0901) / \alpha^5$ (0,04%) Pour $1 \leq \alpha < 8$ $Nu_{H2} = 2.059(\alpha^3 - 13.3739\alpha^2 + 78.9211\alpha - 46.6239) / \alpha^3$ (5,7%) Pour $8 \leq \alpha$ $Nu_{H2} = 0.312 / \alpha$ (0,0%)

Tableau IX-2 : Corrélation pour les nombres de Nusselt en régime laminaire [II-40]

Remarque :

Ces corrélations concernent des géométries de canaux où les flux de chaleur et/ou la température sont identiques sur toutes les parois. Or dans le cas de l'EVHT les échanges ne sont pas identiques sur les différentes parois. L'utilisation de ces corrélations constitue une approximation. Pour une plus grande précision il faut donc développer des modèles du même type prenant en compte la disparité des conditions limites selon les parois, on pourra se baser sur les démonstrations de ces formules pour adapter les modèles.

Au niveau thermique on trouve des coefficients de transfert très élevés, de l'ordre de 200 à 1000 W.m⁻².K⁻¹, mais cela ne permet pas d'assimiler la température de la membrane à celle du canal, il reste en effet important de calculer la répartition de la chaleur entre l'anode et la cathode.

1.1.b Transfert de matière

En deux dimensions, le bilan de conservation de la chaleur dans un canal soumis à la convection et la conduction s'écrit :

$$U_x \frac{\delta(\rho C_p T)}{\delta x} + U_y \frac{\delta(\rho C_p T)}{\delta y} = \frac{\lambda}{\rho C_p} \left(\frac{\delta^2(\rho C_p T)}{\delta y^2} + \frac{\delta^2(\rho C_p T)}{\delta x^2} \right)$$

Dans les mêmes conditions, le bilan de conservation d'espèces appliqué à l'hydrogène soumis à la convection et la diffusion moléculaire s'écrit :

$$U_x \frac{\delta C_{H_2}}{\delta x} + U_y \frac{\delta C_{H_2}}{\delta y} = D_{H_2-H_2O} \left(\frac{\delta^2 C_{H_2}}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 C_{H_2}}{\delta x^2} \right)$$

Avec ces écritures on comprend l'analogie entre transport de matière et thermique. Les corrélations issues des études thermiques sont donc directement transposables aux transferts de masse pour le calcul du nombre de Sherwood.

Transfert thermique	Transfert de matière
$\rho C_p T$	C_{H_2}
$\frac{\lambda}{\rho C_p}$	$D_{H_2-H_2O}$
$q = h(T_p - T_m)$	$N_{H_2} = k_c(C_{H_2p} - C_{H_2m})$
$Nu = \frac{h \cdot d_h}{\lambda}$	$S_h = \frac{k_d d_h}{D_i}$

Tableau IX-3 : Analogie des transferts de masse et de chaleur dans un canal.

Le principal effet des canaux reste les conditions limites qu'ils imposent sur l'électrode (Voir II3.6.a).

Les coefficients de transfert de matières (k_c et k_a) sont importants, de l'ordre de 10m.s⁻¹, ce qui est supérieur à ce que l'on peut trouver comme coefficient de transfert à l'intérieur de l'électrode, mais n'est pas toujours négligeable. En effet la résistance induite par la diffusion effective seule dans une électrode étant de l'ordre de 1 m.s⁻¹.

Remarque : Même pour la modélisation CFD consacrée à un SRU unique [II-8], les canaux ne sont pas discrétisés et des approximations sur le transport sont nécessaires. En effet le canal (cathode comme anode) est composé de 32 canaux, afin d'éviter une discrétisation trop fine, les auteurs ont choisi d'assimiler les canaux à un milieu poreux à haute porosité (0,87) non-isotrope. La discrétisation de 42x42 éléments dans le plan de l'électrode et de 28 éléments dans le sens normal à l'électrode, ne permet effectivement pas de modéliser des canaux aussi fins. Le modèle reste néanmoins composé de 49392 éléments.

B. Compléments du chapitre V

1) Limitations dues au modèle Stack

On a vu précédemment quelles sont les conditions pouvant être imposées au stack. Si l'on peut appliquer les conditions adiabatiques, ou de température imposée facilement aux plaques supérieures et inférieures, ce n'est pas le cas sur les parois latérales. En effet nous allons voir que notre modèle ne nous permet que de modéliser une condition latérale adiabatique. Heureusement cette condition limite est tout à fait pertinente dans le cadre de notre étude comme nous allons le montrer dans les paragraphes à venir.

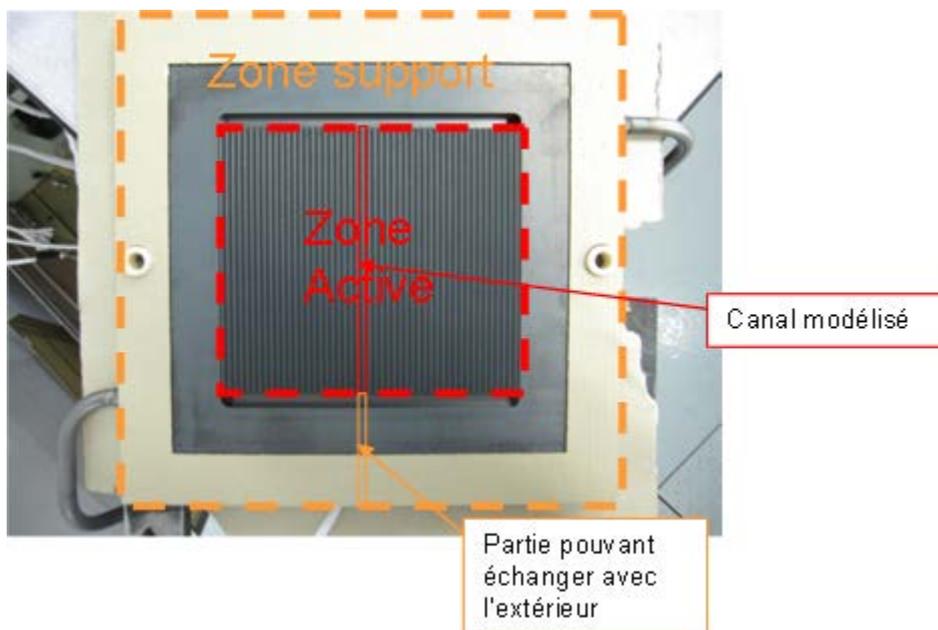


Figure IX-9 : SRU vu de dessus (SRU RELHY)

Le modèle de stack ne représente que la zone active du stack correspondant à la surface active de la cellule, Cette surface active est entourée par une structure plus grande, servant de support à la cellule et à apporter l'alimentation des gaz (Figure IX-9). Cette « zone support » peut échanger thermiquement avec l'extérieur. La géométrie de cette structure peut être très variable selon les cas et la représenter fidèlement demanderait donc d'élargir fortement le modèle. De plus, comme le modèle est un modèle "monocanal" quasi-3D (modélisation selon x , z et dans la largeur d'une dent selon y), il est important que les échanges latéraux ne soit effectivement pas dominants, sinon un modèle 3D est nécessaire et non compatible avec notre approche.

Ainsi, pour valider notre modèle et nos hypothèses, il est important de savoir dans quel cadre notre modèle reste applicable et représentatif.

La première question que l'on se pose dans cette partie est qu'elle est l'influence que peut avoir cette structure sur le fonctionnement global du stack. Selon sa forme, sa composition et sa géométrie, on peut en effet redouter les effets thermiques représentés sur la Figure IX-10 sous les formes suivantes :

- Des pertes directes à travers la zone "support" vers l'autoclave ou le four dans la direction Ox . Ces pertes seront faibles si une isolation est utilisée, mais elles peuvent être élevées dans les conditions d'essais sur banc.
- Des ponts thermiques via la structure pouvant dans la direction Oz avoir un impact fort sur le profil thermique global dans le cas où ce flux n'est pas négligeable devant les flux directement échangés par les zones actives.

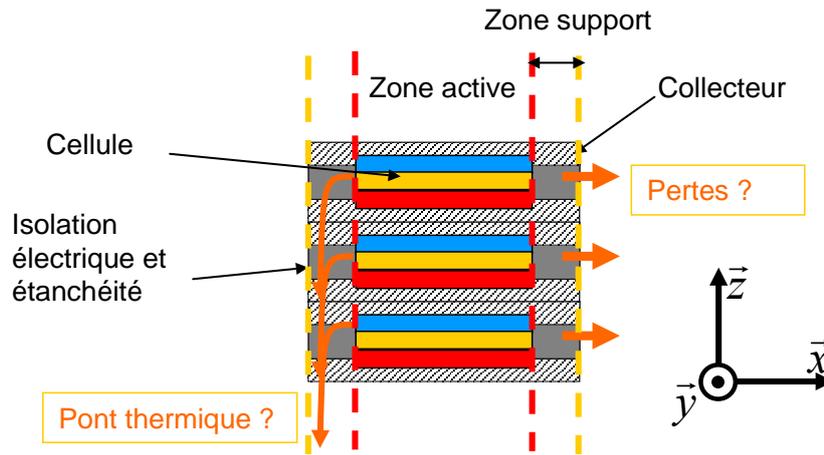


Figure IX-10 : Représentation d'un stack, des zones support et active, et des flux de chaleur pouvant intervenir et ne pouvant pas être pris en compte dans le modèle stack.

L'architecture du bord des SRU a beau être variable, elle doit tout de même répondre à certaines exigences. En effet, les interconnecteurs supérieur et inférieur d'un SRU doivent nécessairement être isolés électriquement et étanches. Ainsi, entre les deux interconnecteurs sont placés d'abord un joint d'étanchéité pour éviter tout échange entre les compartiments H₂ et O₂, et également une feuille de mica afin d'isoler électriquement les deux parties. On peut également trouver une entretoise afin de maintenir un écart géométrique entre les deux interconnecteurs. La zone "support" des SRU a donc une structure proche de celle représentée en Figure IX-11.

Les isolations électriques comme les joints, généralement réalisés en verre, ont la caractéristique d'être de très bons isolants thermiques (Conductivité de l'ordre du W.m⁻¹.K⁻¹). A titre de comparaison, l'électrolyte (4) en YSZ a une conductivité thermique de 1,86 W.m⁻¹.K⁻¹, et les électrodes (3 et 5) de l'ordre de 10 W/(m.K). La chaleur produite dans la zone active du SRU ne sera pas évacuée verticalement par la zone support, mais bien comme modélisée, à travers la cellule et les interconnecteurs dans la zone active. Il n'y a donc pas de pont thermique venant fausser le profil thermique vertical des stacks.

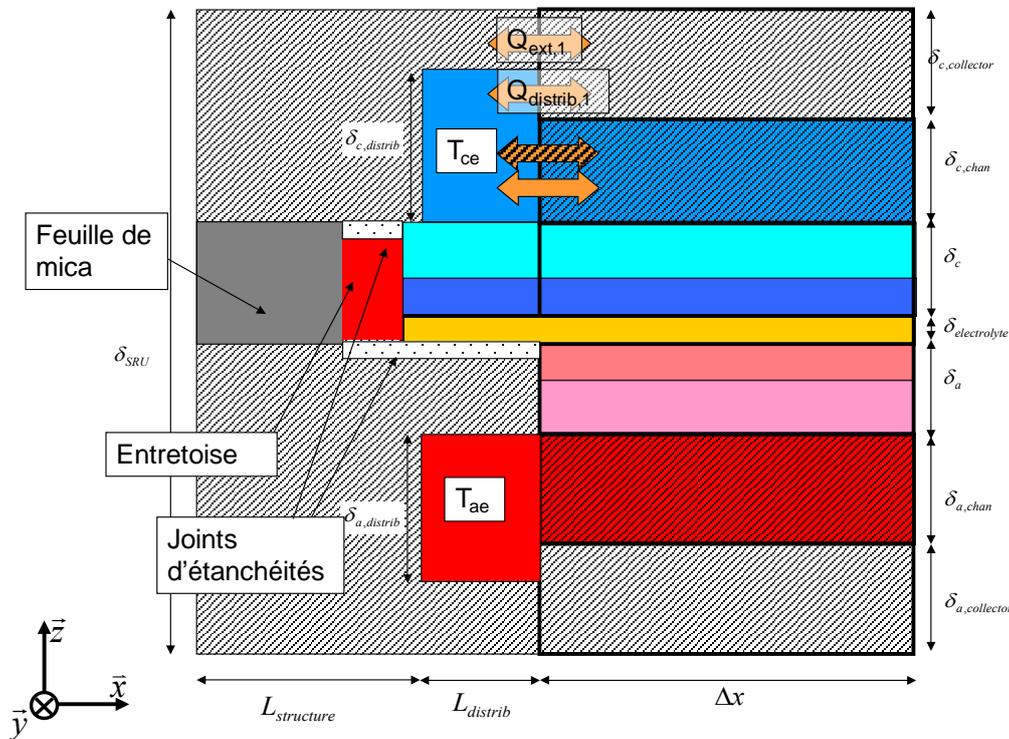


Figure IX-11: Coupe agrandie de l'arrivée ou sortie des fluides et de la partie de structure associée (SRU RELHY).

En ce qui concerne les échanges avec l'extérieur latéralement, la conduction dans le métal est très bonne ($26 \text{ W}/(\text{m.K})$ [V-1]) et n'empêche donc pas des échanges thermiques avec l'extérieur.

La condition limite latérale peut donc être la même que celles présentes sur les surfaces supérieures et inférieures, à savoir :

- Petite résistance de conduction (métal) puis rayonnement vers une enceinte à température fixée.
- Température imposée, mais avec isolation.
- Condition adiabatique (pertes ou apport négligeable).

Comme on a vu que ce modèle ne peut pas représenter des échanges latéraux, il ne peut donc être appliqué que dans deux cas :

- Le stack est fortement isolé latéralement, on peut donc assimiler la condition thermique latérale à une condition adiabatique.
- Le flux échangé par la tranche de la cellule est négligeable devant celui échangé par les parois supérieures et inférieures.

On a vu que des stacks placés dans des autoclaves industriels seront forcément isolés. Un calcul d'ordre de grandeur, basé sur un cas adiabatique pouvant être considéré comme étant le plus favorable aux échanges latéraux nous a permis de montrer qu'une isolation légère permettrait d'avoir un flux de pertes négligeable. Une isolation de type Microtherm® ($\lambda_{\text{isolant}} = 0.03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) de 2 cm permettant au maximum une perte de 0.005% du flux exothermique produit (Calcul réalisé en majorant les pertes à partir d'un profil de température d'un SRU adiabatique fortement exotherme). On peut donc bien assimiler le comportement d'un stack isolé latéralement à un cas adiabatique.

Dans le cas de stacks placés dans un banc d'essai, le stack échange tellement fortement avec son environnement que l'on devrait considérer toutes les parois comme étant à température imposées ou en conditions de rayonnement. Les modélisations nous ont montré que, pour les stacks de petite taille avec uniquement les températures supérieures et inférieures imposées, on a de toute façon un profil thermique très stable et très proche de la température du four. Dans ce cas l'ajout des conditions latérales ne modifie pas le résultat et n'ajouterait que de la complexité au calcul.

On peut donc, dans tous les cas qui nous intéressent considérer les échanges latéraux comme étant nuls.

2) Modélisation des conditions aux limites

Les différentes conditions aux limites utilisables dans ce modèle et leurs modélisations sont :

- La condition adiabatique, correspondant à une isolation parfaite de la surface considérée (haut, bas, côtés), aucun flux de chaleur n'est échangé avec l'extérieur.
- La température imposée, On considère alors une épaisseur solide supplémentaire (qui peut être nulle) à la surface considérée, ainsi qu'une conductivité associée. Cela permet de mesurer l'effet de l'épaisseur de la structure ajoutée au stack, et surtout d'une isolation éventuelle ajoutée au stack.
- Le rayonnement dans une enceinte à température connue. Comme pour la température imposée on considère une épaisseur solide supplémentaire comme pour la température imposée, puis un flux rayonné.

Remarque : Que ce soit pour une condition avec rayonnement ou avec température imposée, l'échange dans le « sur-stack » n'est considéré que verticalement, on ne considère donc l'échange de cette partie qu'avec l'extérieur et pas l'impact éventuel dans la direction x ou y. Cette hypothèse n'est pas valable dans le cas où la conductivité de ce sur-stack est très élevée, et qu'il est plus épais que le collecteur. En effet, dans ce cas, la conduction dans le sens x pourrait être importante.

L'écriture physique et numérique de conditions adiabatiques ou à température imposée ne pose pas de problème et ne sont donc pas développés ici. On ne présentera donc que la problématique du rayonnement.

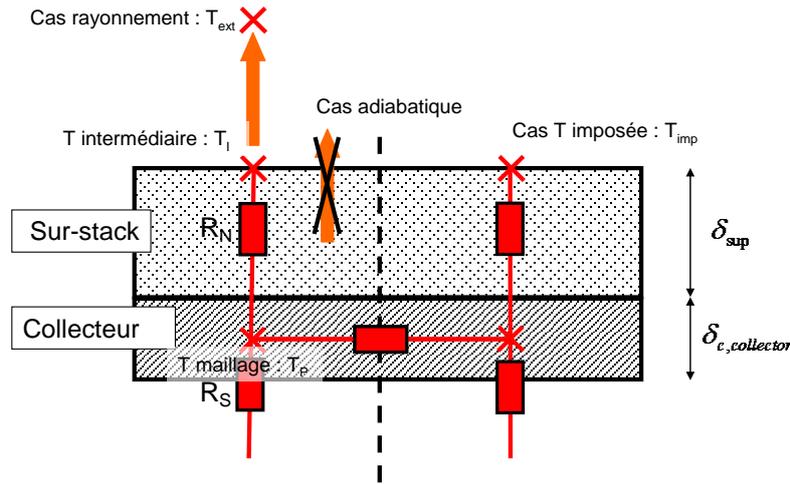


Figure IX-12. : Représentation des différentes conditions limites sur la partie supérieure du stack.

Cas du rayonnement dans l'enceinte

Ecriture de la condition limite.

On va ici présenter le cas d'un flux rayonné par la surface supérieure du stack, comme représenté sur la Figure IX-12. Le cas pour l'échange du bas est identique.

L'échange Nord (vers le haut) est donné par :

$$Q_N = \frac{T_I - T_P}{R_N} = S \varepsilon \sigma (T_{ext}^4 - T_I^4) \tag{IX-1}$$

Avec T_I la température intermédiaire, au niveau de la surface extérieure du stack (Voir Figure IX-12).

Ce même flux qui traverse le collecteur solide s'exprime en fonction de la résistance de conduction entre les points I et P : $T_I = R_N Q_N + T_P$

Ecriture numérique

L'expression du rayonnement de bloc électrolyseur complique la résolution numérique du problème thermique pour deux raisons :

- Le flux est fortement non linéaire en T.
- Dans le maillage thermique, on ne dispose pas de la température au point I (voir Figure IX-12).

Ces deux points rendent l'expression de la condition limite dans le modèle difficile.

Pour linéariser l'expression (IX-1), on pose $dT = T_{ext} - T_I$ la différence de température entre la surface supérieure et l'environnement l'extérieur.

$$Q_N = S \varepsilon \sigma (T_{ext}^4 - T_I^4) = S \varepsilon \sigma (T_{ext}^4 - (T_{ext} - dT)^4) \tag{IX-2}$$

Soit en développant l'équation (IX-2) : $\frac{Q_N}{T_{ext}^3} = S \varepsilon \sigma \cdot dT \left(4 - 6 \frac{dT}{T_{ext}} + 4 \frac{dT^2}{T_{ext}^2} - \frac{dT^3}{T_{ext}^3} \right)$

Si l'on fait l'hypothèse que $dT \ll T_{ext}$ car dT est de l'ordre de la dizaine de K alors que T_{ext} est de l'ordre de 1000K, on peut approcher le flux par :

$$Q_N = S \varepsilon \sigma \cdot dT \cdot T_{ext}^3 \left(4 - 6 \frac{dT}{T_{ext}} \right) \tag{IX-3}$$

Remarque : On pourrait effectuer une approximation encore plus forte : $Q_N = 4S\varepsilon\sigma \cdot dT \cdot T_{ext}^3$, mais dans certains cas, l'approximation devenait trop forte. En effet, selon si l'on fait un développement limité à l'ordre 0,1, et 2 pour $dT/T_{ext}=0,05$, les marges d'erreurs sont respectivement 8 %, 0,3%, et 0,003%. Le développement à l'ordre 1 apparaît donc comme étant le meilleur compromis.

On garde donc l'expression (IX-3) en utilisant les résultats de l'itération précédente afin d'obtenir une expression complètement linéarisée. On note avec un indice 1 les paramètres issus du calcul des itérations précédentes. Pour exprimer l'équation (IX-3) de manière linéaire on utilise le dT_1 de l'itération précédente. Ainsi le flux de chaleur Q_N s'écrit :

$$Q_N = S\varepsilon\sigma \cdot (T_{ext} - T_1) \cdot T_{ext}^3 \left(4 - 6 \frac{dT_1}{T_{ext}} \right) \quad (IX-4)$$

Pour le calcul, on doit donc calculer la température à l'interface de l'itération précédente (le maillage ne sauvegardant pas cette valeur d'une itération sur l'autre). Pour cela, on recalcule les flux de chaleur de l'itération précédente.

$$Q_N = \frac{T_{ext} - T_1}{R_{ray}} \quad (IX-5)$$

$$R_{ray} = 1 / \left(S\varepsilon\sigma \cdot T_{ext}^3 \left(4 - 6 \frac{dT_1}{T_{ext}} \right) \right) \quad (IX-6)$$

Avec R_{ray} la résistance équivalente de rayonnement.

On pourra alors exprimer la condition limite comme une condition de température imposée mais avec une résistance comprenant cette résistance de rayonnement : $R_{sup} = R_N + R_{ray}$

Pour recalculer T_{11} de l'itération précédente, on utilise (IX-4) et (IX-1) :

$$S\varepsilon\sigma \cdot dT_1 \cdot T_{ext}^3 \left(4 - 6 \frac{dT_1}{T_{ext}} \right) = \frac{T_{11} - T_{p1}}{R_N} = \frac{T_{ext} - dT_{11} - T_{p1}}{R_N} \quad (IX-7)$$

En posant $A = \frac{T_{ext}^3}{R_N S\varepsilon\sigma}$ on aboutit à l'équation du second degré.

$$6 \frac{dT_1^2}{T_{ext}} - dT(4 + A) + A(T_{ext} - T_{p1})$$

La seule solution physiquement acceptable est déduite :

$$dT_1 = \frac{(4 + A) - \sqrt{(4 + A)^2 - 4 \cdot 6A \frac{(T_{ext} - T_{p1})}{T_{ext}}}}{12 / T_{ext}} \quad (IX-8)$$

On a alors une estimation de la différence de température dT_1 de l'itération précédente qui permet l'expression de la résistance de rayonnement (IX-6).

Lorsque l'on aboutit à la convergence thermique, soit $T_p = T_{p1}$, on a alors une très bonne approximation du flux rayonné.

C. Compléments du chapitre VI

1) Utilisation du modèle StackEq imposé avec un stack épais ESC

Plus l'impact thermique du stack est important, plus l'approximation faite par le modèle stack Eq l'est également. Ainsi si l'on observe un stack ESC (plus sensible à la température), avec une hauteur de canal plus importante (0,5mm), un débit de balayage plus faible (débit de référence divisé par 3) on trouve une variation de la tension aux bornes importante, mais surtout une variation très importante de la chaleur évacuée par le gaz. Ainsi le flux de chaleur consommé par un SRU varie très fortement. L'approche basée sur sa constance implique une surestimation du gradient thermique vertical, et donc une sous-estimation des performances beaucoup plus importante. En effet on a une erreur sur la densité de courant de 8% pour un stack de 30 SRU (Figure IX-13) contre une erreur de 1% pour le cas précédent (Figure VI-46).

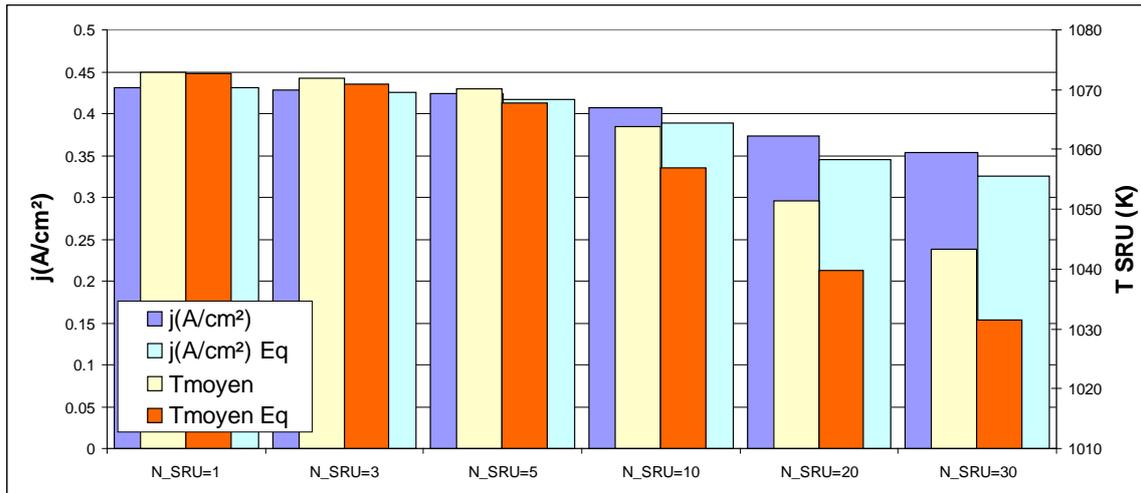


Figure IX-13 : Comparaison des résultats de la modélisation du stack et du modèle approché StackEq pour un stack ESC épais.

2) Cas de cellule avec variation des résistances de contacts

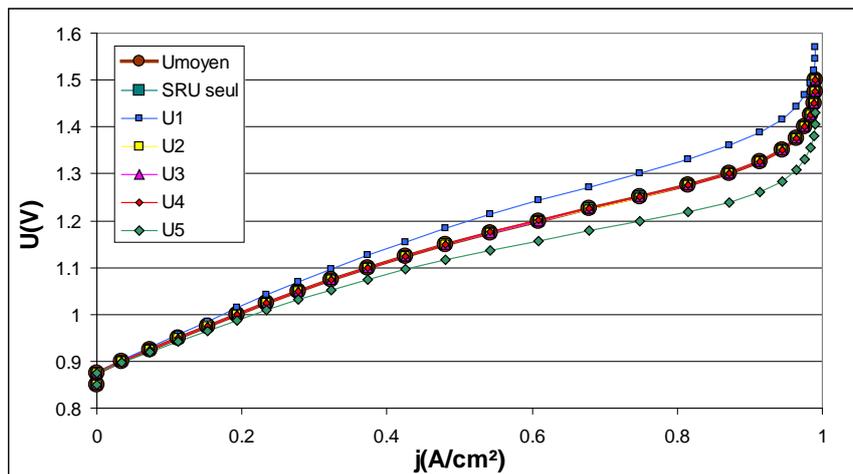


Figure IX-14 : Courbe de polarité des SRU d'un stack ASC adiabatique de 5 SRU possédant des résistances de contacts différentes sur les cellules 1 et 5.

Comme on peut le voir sur la Figure IX-14, malgré la différence des courbes correspondant aux SRU 1 et 5 qui ont respectivement une résistance de contact de +20% et -20%, la courbe de polarisation moyenne est parfaitement identique à celles des SRU 2, 3 et 4 ainsi que pour le cas d'un SRU seul ayant la résistance de contact moyenne de l'assemblage. La variation de la résistance de contact a donc un impact très limité sur le comportement global du stack.

Etude et modélisation d'une plate-forme industrielle de production d'hydrogène par électrolyse de vapeur d'eau à haute température

Résumé

L'examen de la filière EVHT (Electrolyse de Vapeur d'eau à Haute Température) montre qu'elle est en train de passer de la phase de recherche à la phase de développement. Il devient maintenant nécessaire de prouver et si possible d'améliorer la compétitivité de cette technologie. Pour cela nous avons fait ressortir le besoin de posséder un outil capable de faire le lien entre les producteurs d'hydrogène, propriétaires d'usine, et les fabricants d'empilements de cellules d'électrolyse. Pour répondre à cet objectif principal, deux contraintes fortes sont identifiées : être insérable dans un schéma usine (logiciel de simulation de procédé), et être représentatif de la technologie de cellule et du stack utilisée. La modélisation d'un objet dans un logiciel de simulation de procédé implique généralement une représentation très simplifiée de celui-ci. Pour pouvoir satisfaire ces contraintes, nous avons bâti une chaîne de modèles partant des modèles d'électrodes et aboutissant finalement à une modélisation de procédé représentative de la technologie EVHT utilisée.

Le travail et la valeur ajoutée de cette thèse sont focalisés sur cette démarche d'optimisation énergétique globale et locale, qui permet, à chaque échelle, une analyse adaptée des phénomènes principaux se déroulant dans chaque objet et le chiffrage de l'impact énergétique et économique de la technologie utilisée. Cette démarche permet d'aboutir à un outil capable de réaliser une optimisation technico-économique poussée sur une unité de production EVHT.

Mots clés : hydrogène, modélisation, électrolyse, EVHT, stack, système, procédés

Study and modelling of an industrial plant for hydrogen production by High Temperature Steam Electrolysis

Abstract

HTSE field (High Temperature Steam Electrolysis) is moving from the research phase to development phase. It's now necessary to prove and to possibly improve the technology competitiveness. Therefore we need a tool able to allow communication between hydrogen producers and electrolysis cell stack designers.

Designers seek where their efforts have to focus, for example by searching what are the operating best conditions for HTSE (voltage, temperature). On the contrary, the producer wants to choose the most suitable stack for its needs and under the best conditions: hydrogen has to be produced at the lowest price. Two main constraints have been identified to reach this objective: the tool has to be inserted into a process simulation software and needs to be representative of the cell and stack used technology. These constraints are antagonistic. Making an object model in a process simulation usually involves a highly simplified representation of it. To meet these constraints, we have built a model chain starting from the electrode models and leading to a representative model of the HTSE technology used process.

Work and added value of this thesis mainly concern a global and local energy optimization approach. Our model allows at each scale an appropriate analysis of the main phenomena occurring in each object and a quantification of the energy and economic impacts of the technology used. This approach leads to a tool able to achieve the technical and economic optimization of a HTSE production unit.

Keywords: Hydrogen, modelling, electrolysis, HTSE, stack, system, process