



**HAL**  
open science

# Systemes à cogénération d'électricité et de chaleur avec piles à combustible de type PEMFC ou SOFC et vaporeformage externe

Mihai Nicolae Radulescu

► **To cite this version:**

Mihai Nicolae Radulescu. Systemes à cogénération d'électricité et de chaleur avec piles à combustible de type PEMFC ou SOFC et vaporeformage externe. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2006. Français. NNT : 2006NAN10095 . tel-01754318

**HAL Id: tel-01754318**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754318v1>**

Submitted on 30 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

Thèse  
présentée pour l'obtention du titre de  
**Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I**  
en Energétique et Thermique  
par  
**Mihai RADULESCU**

**Systèmes de cogénération d'électricité et de chaleur avec  
piles à combustible de type PEMFC ou SOFC et  
vaporeformage externe**

Soutenance publique prévue le 25 Septembre 2006

Membres du jury :

Rapporteurs :	M. André LALLEMAND	Professeur, INSA. Lyon
	M. Eden MAMUT	Professeur, Université « Ovidius » de Constanta, Roumanie
Examineurs :	M. Michel FEIDT	Professeur, UHP Nancy I (Directeur de thèse)
	M. Olivier LOTTIN	Maître de conférences HDR, UHP Nancy I (Codirecteur de thèse)
	M. David LE-NOC	Ingénieur de recherche, GDF, Saint Denis la Plaine
	M. François LAPICQUE	Directeur de recherche CNRS - LSGC, Nancy

## Remerciements:

Je tiens d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Michel Feidt, Professeur à Université Henri Poincaré Nancy 1 et Directeur de l'équipe Etude des Systèmes et Procédés Energétiques pour la confiance qu'il m'a portée en me confiant ce travail lors de l'émergence d'un nouveau sujet de recherche au sein de l'équipe. Je lui en exprime mes remerciements les plus vifs et les plus chaleureux.

J'exprime ma gratitude à Monsieur André Lallemand, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et à Monsieur Eden Mamut, Professeur à l'Université « Ovidius » de Constanta pour avoir accepté d'étudier mon travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'être rapporteurs de ce mémoire. Je remercie également Monsieur François Lapique, Directeur de recherche CNRS d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Ce travail aurait sans doute été beaucoup moins intéressant sans la collaboration et l'amabilité des ingénieurs de Gaz de France, Monsieur David Le-Noc et Monsieur Stéphane Le-Doze. Qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur Olivier Lottin, Maître de conférence à l'Université Henri Poincaré Nancy 1, coordonnateur de ma thèse et partenaire de tous mes efforts. Ses compétences et son soutien constant me furent particulièrement précieux pour l'aboutissement de ce travail. Je lui témoigne ma plus profonde sympathie et amitié en échange de celles qu'il m'a offerts.

Je remercie également les professeurs de l'Université Polytechnique de Bucarest, pour leur excellents enseignements et pour leur appui lors des étapes cruciales de ma carrière : Madame Emilia Cerna Mladin, Monsieur Alexandru Dobrovicescu, Monsieur Dorin Stanciu.

Enfin je remercie mon amie Diana, mes parents, ma sœur Monica et le reste de la famille pour leur confiance et leur soutien et que j'aime profondément.

---

---

## **Avant propos :** **The energy world as I see it !**

Energy is all around us and every action we take transforms an useful energy into a less useful one. As humanity developed, increased and extended, its energy demand increased and diversified. If a thousand years ago, the only needed and produced energy was heat, things have now dramatically changed. Electricity became the main energy vector almost everywhere. Man uses much more energy sources to produce as much electricity as possible: chemical (all fossil and biomass fuels), potential, kinetic, radiation and nuclear. The race for electricity began a long time ago and it will never stop...

Electricity production had a turbulent history with many trend changes and almost no shallow periods. We reached the present with only two reliable main sources of electricity: fossil and nuclear fuels. The last one is very controversial and only developed countries master this technology. Yet, for many countries the only possibility for producing electricity which remains and will remain for a long time, is to burn fossil fuels. Electric power plants operating on different types of fossil fuels (solid, liquid and gaseous) exist in all countries and they are much more numerous comparing to nuclear power plants. About 65% of the world electricity is produced from fossil fuels and less than 20% by nuclear power plants.

As environmental problems arise from massive pollutant emissions, technologies of electricity production must be revised and strictly controlled. In the same time, huge consumption of fossil fuels is depleting the available resources. Searching continuously for new deposits (oil, coal or natural gas) mankind now approaches their extinction. Time to complete exhaust depends on the evolution of on the consumption rate and exploitation of new deposits. In any case, the consumption of fossil fuels can not and will not be stopped or even significantly slowed down. The forecasts of world electricity production show that the fossil fuels share will reach almost 70 % around 2020. This is due to a rapid increase in the electricity demand and to difficulty in replacing the present technology (mainly based on fossil fuels).

Searching an alternative, man found many other energy and electricity sources, most of them environmental friendly. Hydro-power plants are widely employed for electricity production especially for peak power demands. Solar radiation is used to produce heat or electricity in small systems. Wind powering is also used in some areas, where available. Biomass and urban residues are used for heating purposes and even for electricity production. Sources like waves energy and tidal energy became more interesting, as technology advances. All the above, called renewable sources, can not replace completely the fossil fuels consumption and some other solutions must be found before the energetic collapse.

Hope rises from nuclear power generation. Even with very high investments and still young, nuclear technology could offers the answer humanity searches. Electricity

---

and heat are produced in high amounts from small nuclear fuel quantity. Spread all over the world, the uranium offers equality in front of electricity production, if nuclear technology becomes available. Uranium deposits seams to be highly available for many years (100 years for  $U^{235}$ ) even in world wide consumption case. The air and water pollution are considerably lower than with classical power plants and radioactive residues can be controlled and neutralized. However, the question of hazards remains open.

As fossil fuels extinct and become more expensive, the nuclear technology develops and becomes more profitable. Fission nuclear power plants are always improved and the testing of the first fusion nuclear reactors is planed (ITER project). In my opinion, replacing the polluting classical power plants with nuclear generators will be an appreciable step forward. A major problem is the vehicles fleet still running on fossil fuels derivatives. A submarine or a vapor can travel with a nuclear engine, a future locomotive or a heavy duty truck could do as well, but not a small vehicle.

Hydrogen is considered as an intermediate (vector) between the renewable electricity generators or power plants and the consumers. Electrical powered vehicle is a new concept leading in two directions: on-board production, and storage of electricity. Both technologies evolved and remain suitable for different types of vehicles. Chemical or capacitive storage of electricity gives a short autonomy range so the vehicles must be charged frequently. For long-range vehicles, on-board electricity production must be based on fuel consumption. As fossil fuels extinct, only hydrogen can offer a high electrical efficiency and clean electrochemical conversion. Different types of fuel cells are able to produce electricity efficiently and with high power rates within a reduced volume. The only rejected product is water. In the future, hydrogen could be produced by high temperature electrolysis and fuel cells could be used as prime movers.

Reading through lines in the above paragraphs, one can understand what humanity does wrong in electricity production process: it destroys too much exergy (increases too much entropy). Of course, every thing we do destroys a part of the initial (available) exergy and generates more entropy. But, we can do this more or less efficiently. Currently, the least exergetically efficient process, met in all usual heat and electricity generators is *combustion*. Even complete, the combustion destroys a very large amount of fuel chemical exergy, transforming it into thermal exergy. In other words, it goes from an organized type of energy to a chaotic one, increasing dramatically the entropy. It seems very clear to me that in the future, the combustion is condemned as well as all the installations using it as main energy conversion process.

Any form of energy turns finally into heat and any high temperature heat finds finally its way to ambient temperature !

M. Radulescu

# SOMMAIRE

## *Avant l'introduction (l'auteur)*

<b>Introduction .....</b>	<b>12</b>
1. Vocabulaire	
2. Nomenclature	
3. Du présent vers l'avenir	
4. Pile à combustible	
5. Objectifs et plan de thèse	
<b>I. Piles à combustible – convertisseurs d'énergie .....</b>	<b>15</b>
<b>I.1 Introduction .....</b>	<b>17</b>
<b>I.2 Historique des piles à combustible .....</b>	<b>18</b>
I.2.1 La découverte de la pile à hydrogène	
I.2.2 Piles alcalines AFC (Alkaline Fuel Cell)	
I.2.3 Piles MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	
I.2.4 Piles PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	
I.2.5 Piles PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	
I.2.6 Piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	
<b>I.3 Caractéristiques générales des piles à combustible .....</b>	<b>28</b>
I.3.1 Avantages	
I.3.2 Inconvénients	
I.3.3 Fonctionnement des piles PEMFC	
I.3.4 Fonctionnement des piles SOFC	
I.3.5 Production de l'hydrogène : le vaporeformeur	
<b>I.4 Conclusions .....</b>	<b>36</b>
<b>II. Description du modèle général .....</b>	<b>38</b>
<b>II.1 Optimisation du système pile à combustible .....</b>	<b>39</b>
<b>II.2 Réalisation du modèle générale .....</b>	<b>39</b>
<b>III. Efficacités des piles et des systèmes consommant du gaz naturel.....</b>	<b>41</b>
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>43</b>
<b>III.2. Tensions de cellule.....</b>	<b>45</b>
III.2.1 Potentiel standard	
III.2.2 Potentiel réversible	
III.2.3 Facteur d'utilisation	
<b>III.3. Rendement électrique réversible .....</b>	<b>50</b>
III.3.1 Piles à combustible	



III.3.2	Systèmes alimentés en méthane et utilisant une pile à hydrogène	
III.3.3	Fonctionnement allo/auto thermique	
<b>III.4.</b>	<b>Rendements thermique et total théoriques</b>	<b>55</b>
<b>III.5.</b>	<b>Rendements effectifs</b>	<b>55</b>
III.5.1	Rendement matière	
III.5.2	Rendement électrique de la pile	
III.5.3	Rendement du module de production de l'hydrogène	
III.5.4	Rendements électriques du système	
III.5.5	Rendements thermique et total	
III.5.6	Rendement exergétique	
<b>III.6.</b>	<b>Energie thermique de vaporeformage</b>	<b>61</b>
III.6.1	Chaleur spécifique de vaporeformage	
III.6.2	Définition des efficacités	
III.6.3	Architecture sans récupération de l'hydrogène ni de la chaleur de la pile	
III.6.4	Architecture avec réutilisation de l'hydrogène	
III.6.5	Architecture avec récupération de chaleur	
III.6.6	Architecture avec réutilisation de l'hydrogène et de la chaleur	
<b>III.7.</b>	<b>Conclusions</b>	<b>67</b>

#### **IV. Système de cogénération utilisant une pile**

<b>à combustible PEMFC : projet EPACOP</b>	<b>69</b>	
<b>IV.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>71</b>
<b>IV.2</b>	<b>Description du projet EPACOP</b>	<b>72</b>
<b>IV.3</b>	<b>Fonctionnement du "RCU 4500 V2"</b>	<b>74</b>
IV.3.1	Module de production de l'hydrogène	
IV.3.2	Module pile à combustible	
IV.3.3	Circuit de récupération de la chaleur	
IV.3.4	Compartiment électrique	
<b>IV.4</b>	<b>Analyse des données expérimentales</b>	<b>82</b>
IV.5.1	Comparaison des performances de quatre unités	
IV.5.2	Fonctionnement des installations	
IV.5.3	Rendements des composants en régime établi	
IV.5.4	Performances en régime variable	
IV.5.5	Bilan énergétique global pour 2004	
<b>IV.5</b>	<b>Modélisation des unités "RCU 4500 V2"</b>	<b>93</b>
IV.5.1	Coefficient d'excès de gaz naturel	
IV.5.2	Vaporeformeur	
IV.5.3	Shift	
IV.5.4	Prox	
IV.5.5	Module pile à combustible	
<b>IV.6</b>	<b>Validation du modèle</b>	<b>102</b>
<b>IV.7</b>	<b>Résultats du modèle - étude de sensibilité</b>	<b>103</b>
IV.5.1	Influence de l'intensité	
IV.5.2	Influence du coefficient d'excès de gaz naturel	
IV.5.3	Influence conjointe de l'intensité et du coefficient d'excès de gaz naturel	



---

IV.5.4 Influence du coefficient « Steam/Carbon »	
IV.5.5 Performances électrique et thermique de l'unité	
<b>IV.8 Pistes pour l'amélioration des performances</b>	<b>112</b>
IV.8.1 Amélioration des paramètres de fonctionnement	
IV.8.2 Elargir le domaine de fonctionnement	
<b>IV.9 Conclusions du chapitre</b>	<b>117</b>
<b>IV.10 Perspectives</b>	<b>118</b>

<b>V. Systèmes de cogénération utilisant une pile à combustible SOFC</b>	<b>119</b>
V.1 Introduction	121
V.2 Modélisation des systèmes de cogénération	122
V.2.1 Caractéristiques principales	
V.2.2 Production d'hydrogène	
V.2.3 SOFC	
V.2.4 Rendements électrique et thermique	
V.2.5 Rendement exergétique	
V.3 Particularités des différentes architectures	127
V.3.1 Architecture de référence : SOFC seule	
V.3.2 Système hybride SOFC – turbine à gaz	
V.3.3 Système hybride SOFC – turbine à gaz humide	
V.3.4 System hybride SOFC – PEMFC en parallèle	
V.3.5 System hybride SOFC – PEMFC en série	
V.3.6 System hybride SOFC – turbine à vapeur	
V.4 Analyse énergétique et exergétique	135
V.4.1 Production électrique du système de référence (SOFC seule)	
V.4.2 Production électrique du système SOFC – TG	
V.4.3 Production électrique du système SOFC – TGH	
V.4.4 Production électrique du système SOFC – PEMFC en parallèle	
V.4.5 Production électrique du système SOFC – PEMFC en série	
V.4.6 Production électrique du système SOFC – TV	
V.4.7 Comparaison des performances	
V.5 Conclusions du chapitre	148
V.6 Perspectives	148

<b>VI. Conclusions générales et perspectives</b>	<b>151</b>
--	------------

<b>Annexes</b>	<b>159</b>
1. Gaz naturel	
2. Calcul de l'exergie	
3. Logiciels	

<b>Références bibliographiques</b>	<b>173</b>
------------------------------------	------------

# I ntroduction

*"The most beautiful thing we can experience is the mysterious.  
It is the source of all true art and science."  
Albert Einstein (1879 – 1955)*

## Sommaire

---

1	Du présent vers l'avenir .....	7
2	Piles à combustible.....	8
3	Objectifs et plan de thèse .....	8
4	Vocabulaire.....	10
5	Nomenclature.....	11



---

## 1 *Du présent vers l'avenir*

De nombreuses études sur l'appauvrissement des ressources fossiles aboutissent aux mêmes résultats : la quantité disponible diminuera à l'horizon 2010 – 2020 et les ressources seront épuisées avant la fin de ce siècle. Les hausses répétées du prix du pétrole viennent confirmer ces observations alarmantes. Notre économie énergétique doit se réorienter vers les énergies nucléaires et renouvelables [EIA 05].

La production nucléaire actuelle présente de bonnes performances en terme de densité de puissance et des avantages environnementaux en terme d'émission de polluants comme le CO<sub>2</sub>, les NO<sub>x</sub>, le CO, etc. Des travaux importants sont menés afin de résoudre le problème des déchets et de développer de nouvelles générations de réacteurs. Les réserves en uranium 235 sont plus importantes que les réserves de pétrole : leur épuisement n'est prévu que pour la fin du siècle, au plus tôt. Les conséquences humaines et écologiques d'un accident nucléaire restent les inconvénients majeurs de cette technologie, malgré le haut niveau de sécurité des installations actuelles.

Les énergies renouvelables sont variées et quasiment inépuisables. Des installations utilisant l'énergie solaire, éolienne, hydraulique et la biomasse fonctionnent dans de nombreuses régions du monde. Elles deviennent de plus en plus efficaces et rentables. De cette manière, la production d'énergies thermique, électrique ou chimique présente peu de dangers humains ou environnementaux. De plus, la production peut être centralisée ou décentralisée. En revanche, la conversion des énergies renouvelables est généralement pénalisée par un rendement assez faible, un coût important et une intermittence de la ressource [Onovwiona 06].

Actuellement, l'utilisation des énergies fossiles, en particulier du charbon, provoque des dommages importants sur la santé humaine et a un impact sur le réchauffement planétaire. De nouvelles technologies plus propres et plus efficaces permettent une réduction des émissions de gaz à effet de serre et d'autres polluants, notamment :

- ✗ L'utilisation de plus en plus fréquente d'énergie renouvelable pour la production centralisée ou décentralisée d'électricité (hydraulique, photovoltaïque, éolienne, etc.) [Busquet 03] ;
- ✗ L'utilisation de la biomasse et des déchets ménagers pour la production stationnaire d'électricité et de chaleur, et l'utilisation de combustibles plus propres (comme l'éthanol et le gaz naturel ou à terme l'hydrogène) pour les transports.

Lors des prochaines décades, l'hydrogène pourrait être amené à prendre une place importante en tant que vecteur énergétique. Il pourrait remplacer progressivement les combustibles liquides à base de pétrole dans les transports où la demande en énergie est en croissance constante. L'hydrogène peut également remplacer les combustibles gazeux en transportant l'énergie entre les zones de production et de consommation. Il pourra donc participer à l'optimisation de l'utilisation des énergies en améliorant

l'efficacité des différentes filières, au même titre que l'électricité aujourd'hui [Bejan 99].

## **2 Piles à combustible**

Les piles à combustible sont des éléments de diversification des ressources énergétiques. La pile à combustible est un convertisseur fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Elle assure la conversion de l'énergie chimique des gaz en énergie électrique et en chaleur. L'hydrogène est le principal combustible envisagé mais il n'existe pas sous forme naturelle. Cependant, il peut être produit à partir de sources énergétiques diverses.

Depuis sa découverte en 1839, la pile à combustible n'a pas pu être développée à l'échelle industrielle à cause de coûts de production élevés et de matériaux chers et difficiles à produire. Cependant, les récents progrès technologiques concernant les matériaux et l'épuisement des stocks de combustibles fossiles motivent la recherche et le développement. On dénombre au moins six types de pile, ce qui montre l'intérêt que la communauté scientifique leur porte. Les larges gammes de puissance possibles permettent leur application dans de très nombreux domaines : la production centralisée ou décentralisée d'énergie électrique et de chaleur, l'alimentation des systèmes portatifs (générateurs portables, téléphones, ordinateurs, etc.) et le transport (voitures, motocyclettes, scooters, APU<sup>1</sup>, etc.). Les piles à combustible présentent un rendement théorique élevé qui laisse espérer une forte progression des performances électriques par rapport aux machines thermodynamiques, limitées par le rendement de Carnot [Sammes 00].

## **3 Objectifs et plan de thèse**

Mon travail de thèse s'intègre dans les activités de recherche du groupe « énergie – thermique » du Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA). Ce mémoire a pour objectifs d'apporter des éléments de réponse sur les solutions envisageables pour la gestion et l'optimisation énergétique de systèmes à pile à combustible alimentés en gaz naturel. On s'intéresse principalement aux installations de cogénération (de production d'électricité et de chaleur) utilisant des piles à combustible basse température (de type PEMFC) et haute température (de type SOFC). Le rendement électrique de la pile est relativement élevé par rapport à d'autres technologies. Cependant, ce rendement peut être altéré de manière très importante par les dispositifs auxiliaires nécessaires à son bon fonctionnement : reformeur, brûleur, convertisseurs électriques, alimentation en combustible et eau, compresseurs, échangeurs...

---

<sup>1</sup> APU – *Auxiliary Power Unit* : Unité de puissance auxiliaire des véhicules, utilisée pour alimenter les dispositifs électriques embarqués (compresseur de climatisation, pompes, accessoires électriques, électronique de bord).

Après une présentation générale des piles à combustible dans le chapitre I, on décrit la structure générale des modèles dans le chapitre II. Ensuite, on donne dans le chapitre III les définitions des rendements théoriques et effectifs des systèmes à pile à combustible alimentés en gaz naturel. On identifie trois cas possibles suivant le mode de consommation du combustible :

- ✗ Oxydation directe dans la pile, à titre de perspective car il n'existe pas à l'heure actuelle de pile capable d'oxyder directement le gaz naturel ;
- ✗ Couplage d'une pile basse température avec un reformeur de gaz naturel utilisant une source secondaire de chaleur (système allothermique) ;
- ✗ Couplage d'une pile haute température avec un reformeur qui utilise la chaleur générée par la pile (système autothermique).

La limite théorique entre le fonctionnement allothermique et le fonctionnement autothermique d'un système dépend de la température de la pile.

Dans le chapitre IV, on analyse de façon détaillée le fonctionnement d'une installation de H-Power à pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) fonctionnant au gaz naturel, reformé localement. Ces travaux concernent un ensemble de 5 unités de cogénération identiques. Ils se sont déroulés dans le cadre du projet EPACOP, géré par GDF et cofinancé par l'ADEME. Une partie du gaz naturel utilisé dans les installations subit différents traitements destinés à le transformer en hydrogène. Ces réactions sont globalement endothermiques, ce qui implique la nécessité de fournir de la chaleur au système pour qu'elles aient lieu, ici en brûlant une autre partie du gaz naturel. Une première phase du travail a été consacrée à l'analyse des données expérimentales fournies par GDF. Une deuxième phase a consisté à modéliser l'installation complète pour mieux comprendre son fonctionnement. Le modèle permet également d'analyser la nature des pertes thermiques et électriques, responsables de rendements décevants, et de proposer plusieurs pistes pour améliorer les performances.

Finalement, on s'est intéressé à titre de comparaison (chapitre V) aux systèmes de cogénération utilisant des piles à combustible à oxyde solide SOFC, toujours alimentées en gaz naturel. Nous étudions plusieurs architectures avec SOFC (simple et hybrides) et analysons leur potentiel. Certains choix de valeurs des paramètres sont donc fait un peu arbitrairement, le plus souvent en référence à d'autres travaux du même type dans la littérature, car les études de sensibilité et les travaux d'optimisation concernant de ces installations pourraient être, à eux seuls, l'objet d'une thèse de doctorat.

Dans nos modèles, la pile SOFC fonctionne à une température de 900°C et les gaz doivent être préchauffés en amont. La récupération de chaleur est donc indispensable. Dans des conditions normales d'utilisation et en régime stationnaire, la pile produit suffisamment de chaleur pour assurer d'une part le conditionnement thermique des gaz et d'autre part le reformage du gaz naturel. La question qui se pose est de déterminer comment valoriser au mieux les énergies thermique et

chimique résiduelles en les convertissant majoritairement en un supplément d'énergie électrique.

Six systèmes de cogénération sont mis en avant, du plus simple (de référence) aux plus complexes (systèmes hybrides) :

- ✗ système de référence avec une SOFC seule,
- ✗ système hybride SOFC – TG (turbine à gaz),
- ✗ système hybride SOFC – TGH (turbine à gaz humide),
- ✗ système hybride SOFC – PEMFC en série,
- ✗ système hybride SOFC – PEMFC en parallèle,
- ✗ système hybride SOFC – TV (turbine à vapeur).

Des modèles numériques permettent l'analyse du fonctionnement de ces six systèmes et d'en évaluer les rendements électriques, total et exergetique en fonction de l'architecture choisie et de la tension de cellule de la SOFC.

#### 4 Vocabulaire

Cellule	Unité électrochimique utilisée pour l'oxydation d'un combustible. Elle est composée des deux électrodes, d'un électrolyte et des deux plaques bipolaires.
Cogénération	Production simultanée d'électricité à partir d'une même source d'énergie.
Module de production de l'hydrogène	Sous-ensemble réunissant le reformeur et ses auxiliaires, et éventuellement d'autres dispositifs de traitement du reformat (shift et prox).
Module pile	Sous-ensemble réunissant une pile et ses auxiliaires : ventilateurs, humidificateur...
PEMFC	Pile à membrane échangeuse de protons ( <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> ).
Pile	Empilement de plusieurs cellules connectées en série. La tension de la pile est la somme des tensions des cellules et l'intensité du courant est proportionnelle à la surface active totale des cellules.
Prox	Réacteur d'oxydation préférentielle du monoxyde de carbone en présence d'air : $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ .
Reformat	Mélange de gaz riche en hydrogène produit par le module de production de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures.
Reformeur	Réacteur utilisé pour produire le reformat riche en hydrogène à partir d'un composé hydrocarboné.
Shift	Réacteur où le monoxyde de carbone est oxydé en présence

	d'eau d'après la réaction : $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (réaction de shift ou de gaz à l'eau).
SOFC	Pile à oxyde solide ( <i>Solid Oxide Fuel Cell</i> ).
Système	Ensemble complet utilisé pour la production d'électricité et/ou de chaleur. Ici, le système est formé d'un module pile à combustible et d'un module de production de l'hydrogène.
Vaporeformeur	Reformeur spécifique qui produit de l'hydrogène à partir d'un composé hydrocarboné et de vapeur d'eau. Il nécessite une énergie thermique importante.

## 5 Nomenclature

### Acronymes

CA	Courant alternatif
CC	Courant continu
GN	Gaz naturel
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
PCS	Pouvoir calorifique supérieur

### Symboles romains et grecs

$E$	Tension réversible d'une cellule (V)
$E^0$	Tension d'une cellule dans les conditions standards (V)
$\dot{E}_x$	Flux d'exergie (kJ/s)
$F$	Constante de Faraday ( $F=96485$ C/mol)
$I$	Intensité du courant (A)
$K$	Constante d'équilibre d'une réaction chimique
$M$	Masse molaire (kg/kmol)
$N$	Nombre de cellules d'une pile à combustible
$\dot{Q}_{pile}$	Puissance thermique produite par la pile à combustible (kW)
$\dot{Q}_{prox}$	Puissance thermique produite dans le prox (kW)
$\dot{Q}_{shift}$	Puissance thermique produite dans le shift (kW)
$S/C$	Rapport molaire vapeur d'eau / carbone

$T_{pile}$	Température de la pile à combustible (°C)
$T_{ref}$	Température de reformage (°C)
$V$	Tension totale de la pile à combustible (V)
$\dot{W}_{aux}$	Puissance électrique consommée par les auxiliaires et/ou perdue dans les convertisseurs électriques du système (kW)
$\dot{W}_e$	Puissance électrique produite par la pile à combustible (kW)
$\dot{W}_e^{net}$	Puissance électrique nette produite par le système complet (kW)
$e^-$	Electrons
$ex$	Exergie massique (kJ/kg)
$g$	Energie massique de Gibbs (kJ/kg)
$\bar{g}$	Energie molaire de Gibbs (kJ/mol)
$h$	Enthalpie massique (kJ/kg)
$\bar{h}$	Enthalpie molaire (kJ/mol)
$\dot{m}$	Débit massique (kg/s)
$\dot{m}_{CH_4}^{br}$	Débit massique de méthane consommé au brûleur (kg/s)
$\dot{m}_{CH_4}^R$	Débit massique de méthane reformé (kg/s)
$\dot{m}_{CH_4}^{tot}$	Débit massique total de méthane consommé (kg/s) : $\dot{m}_{CH_4}^R + \dot{m}_{CH_4}^{br}$
$\dot{m}_{H_2}^R$	Débit massique d'hydrogène produit par le module de production de l'hydrogène (kg/s)
$\dot{m}_{H_2}^{pile}$	Débit massique d'hydrogène consommé par la pile à combustible (kg/s)
$\dot{m}_{H_2}^{ex}$	Débit massique d'hydrogène en excès à la pile à combustible (kg/s) : $\dot{m}_{H_2}^R - \dot{m}_{H_2}^{pile}$ . Il est évacué avec le reformat résiduel.
$\dot{n}$	Débit molaire (mol/s)
$q_{ref}$	Chaleur massique de reformage en fonction des avancements des réactions de vaporeformage et de shift (kJ/kg)
$s$	Entropie massique (kJ/kg K)
$\bar{s}$	Entropie molaire (kJ/mol K)
$\Delta_{max}$	Déviations maximale entre une corrélation et les valeurs

	expérimentales
$\Delta_{moy}$	Déviation moyenne entre une corrélation et les valeurs expérimentales
$\mathcal{E}_{CO}^{shift}$	Avancement de la réaction de shift dans le shift de l'unité du projet EPACOP
$\mathcal{E}_{CO}^{prox}$	Avancement de l'oxydation du monoxyde de carbone dans le prox de l'unité du projet EPACOP
$\mathcal{E}_R$	Efficacité du reformeur
$\mathcal{E}_{br}$	Efficacité du brûleur
$\mathcal{E}_{rec}$	Efficacité de récupération de la chaleur de la pile à combustible
$\eta_{pile}$	Rendement électrique de la pile à combustible
$\eta_{mat}$	Rendement matière du système
$\eta_{prod}$	Rendement du module de production de l'hydrogène
$\eta_e$	Rendement électrique effectif du système
$\eta_{ex}$	Rendement exergetique du système
$\eta_e^{net}$	Rendement électrique net du système
$\eta_{th}$	Rendement thermique du système
$\eta_{tot}$	Rendement énergétique total ou de cogénération du système
$\eta_{pile}^{rev}$	Rendement électrique réversible de la pile à combustible
$\eta^{rev}$	Rendement électrique réversible du système
$\lambda_{air}$	Coefficient d'excès d'air à la cathode de la pile à combustible
$\lambda_{GN}$	Coefficient d'excès de gaz naturel au reformeur par rapport aux besoins de la pile à combustible (dans l'hypothèse d'un reformage complet)
$\lambda_{H2}$	Coefficient d'excès d'hydrogène à l'anode de la pile à combustible

### Indices et exposants

$min$	Débit minimum stœchiométrique
$e$	Entrée

<i>s</i>	Sortie
<i>ond</i>	Onduleur CC/CA
<i>2ème</i>	Deuxième générateur électrique dans les systèmes hybrides utilisant une SOFC

# **P**iles à combustible – convertisseurs d'énergie

*“If nature were not beautiful, it would not be worth studying it.  
And life would not be worth living.”  
Henri Poincaré, 1854 - 1912*

## Sommaire

---

<b>1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>17</b>
<b>2.</b>	<b>Historique des piles à combustible .....</b>	<b>18</b>
2.1	La découverte de la pile à hydrogène : .....	18
2.2	Piles alcalines AFC (Alkaline Fuel Cell).....	18
2.3	Piles MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) .....	20
2.4	Piles PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) .....	22
2.5	Piles PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) .....	23
2.6	Piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) .....	26
<b>3.</b>	<b>Caractéristiques générales des piles à combustible .....</b>	<b>28</b>
3.1	Avantages .....	28
3.2	Inconvénients.....	29
3.3	Fonctionnement des piles PEMFC .....	30
3.4	Fonctionnement des piles SOFC.....	32
3.5	Production de l'hydrogène : le vaporeformeur .....	34
<b>4.</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>36</b>



## **1. Introduction**

L'économie énergétique mondiale repose principalement sur les combustibles fossiles. Ces sources d'énergie sont responsables de la pollution de l'environnement et du réchauffement planétaire. Aujourd'hui, les piles à combustible sont une solution de remplacement des installations classiques polluantes et peu efficaces. Alimentées en hydrogène, elles ne dégagent aucun polluant atmosphérique et ne produisent que de l'eau pure. Les piles participent à l'optimisation de l'utilisation des combustibles en améliorant l'efficacité de production de l'électricité et éventuellement de chaleur. La décentralisation de la production électrique implique l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique. Dans ce cadre, la pile à combustible serait utilisée comme convertisseur d'énergie. Les applications visées sont aussi bien des installations stationnaires, portables que de traction des véhicules.

Les types de piles à combustible se différencient selon la nature de leur électrolyte. Leur température de fonctionnement dépend également des matériaux employés : il existe des piles capables de fonctionner à température ambiante, d'autres qui fonctionnent à 1000°C. La température caractérise généralement le type d'application : les piles à basse température ne devraient être utilisées que lorsque la chaleur haute température n'est pas utile. En revanche, les piles à haute température sont intéressantes pour les systèmes de cogénération pour lesquels la demande thermique est importante.

Ce chapitre présente brièvement les piles à combustible et leur histoire, à travers plusieurs exemples d'installations. Nous exposons les avantages et les inconvénients des différentes piles, leur type d'application et leur durée de vie. Nous présentons ensuite en détails les piles à combustible qui sont l'objet de cette thèse : les PEMFC et les SOFC. Nous décrivons également le système de reformage qui sert à la production de l'hydrogène à partir de gaz naturel.

## 2. Historique des piles à combustible

### 2.1 La découverte de la pile à hydrogène :

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

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

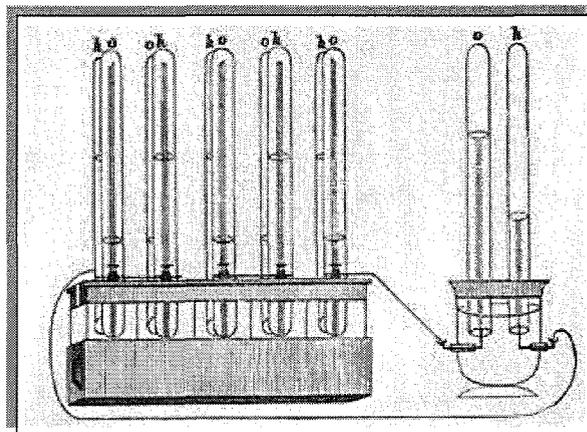


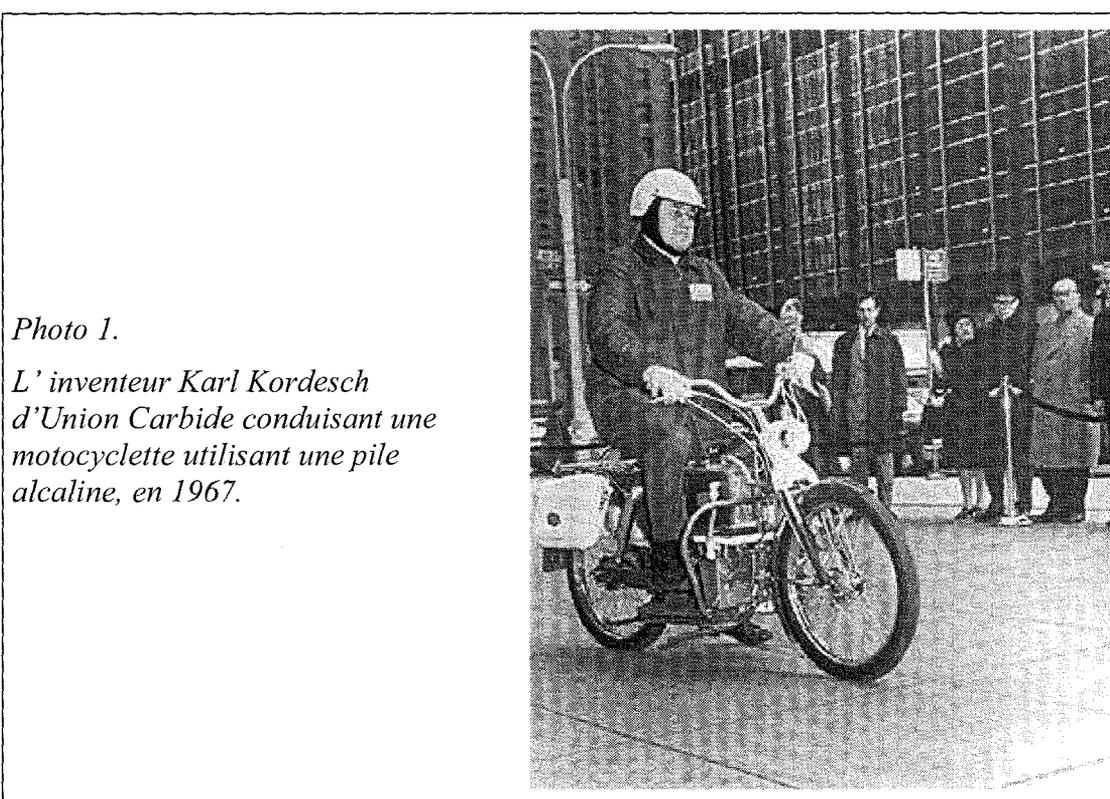
Figure 1. Expérience de W.G. Grove avec la première pile à combustible, en 1839.

### 2.2 Piles alcalines AFC (Alkaline Fuel Cell)

Au début des années 1930, l'anglais *Francis Thomas Bacon* commence à réaliser des expériences avec des électrolytes alcalins comme l'hydroxyde de potassium (KOH) à la place des acides qu'utilisait Grove. Avec du KOH, les piles fonctionnent mieux et celui-ci n'est pas trop corrosif pour les électrodes. Bacon utilise des électrodes poreuses permettant la diffusion des gaz, plutôt que des électrodes pleines. Il utilise également des gaz pressurisés pour empêcher l'électrolyte d'occuper totalement les pores des électrodes. Durant les vingt années suivantes, Bacon accomplit assez de progrès avec la pile alcaline pour faire des démonstrations à grande échelle. Un

premier prototype, en 1959, est un tracteur agricole actionné par une pile de 1008 cellules d'une puissance de 15 kilowatts. Le tracteur est capable de tracter une masse d'environ 1400 kg.

Union Carbide teste également des piles alcalines entre la fin des années 1950 et le début des années 1960. *Karl Kordesch* et ses collègues conçoivent des piles alcalines avec des électrodes en carbone poreux. Un prototype est présenté dans la *photo 1*: Karl Kordesch se trouve sur une motocyclette utilisant une pile alcaline alimentée en hydrazine<sup>1</sup> et en air. Il parcourt une distance d'environ 480 km à la vitesse maximale de 40 km/heure. Un autre prototype alimente un radar mobile pour l'armée des Etats Unis [Smithsonian 05].



*Photo 1.*

*L'inventeur Karl Kordesch d'Union Carbide conduisant une motocyclette utilisant une pile alcaline, en 1967.*

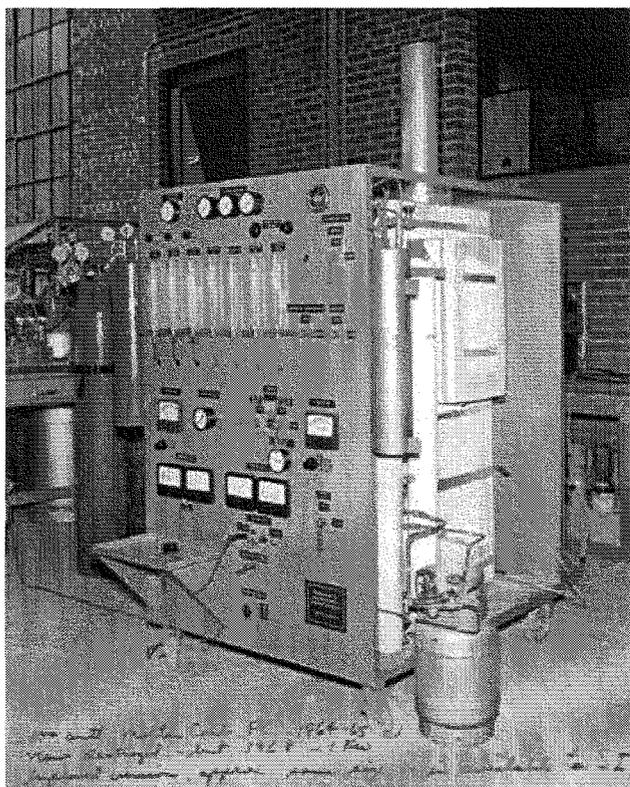
Au début des années 1960, le fabricant de moteur d'avion Pratt et Whitney complète les brevets de Bacon et grâce à des piles alcalines, remporte un contrat de la NASA. Les piles sont utilisées pour alimenter en électricité les modules spatiaux Apollo. Malgré ces succès, les piles alcalines requièrent de l'hydrogène et de l'oxygène très purs, ce qui reste encore aujourd'hui leur principal inconvénient.

<sup>1</sup> L'hydrazine est un composé organique azoté de formule  $N_2H_4$  utilisé en propulsion et en chimie organique.

### 2.3 Piles MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)

Les pile MCFC et SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) fonctionnent à haute température et ont des origines communes jusqu'à la fin des années 1950 : les scientifiques hollandais G.H.J. Broers et J.A.A. Ketelaar ont débuté leurs études sur les piles haute température à la fin des années 50. Ils n'ont apporté que peu d'évolutions aux piles à oxydes solides et se sont donc concentrés à la place sur des électrolytes à base de sels fondus.

Au milieu des années 60, le centre de recherche et de développement d'équipement pour la mobilité de l'armée des Etats-Unis (MERDC) de Belvoir teste plusieurs piles MCFC réalisées par Texas Instruments. Celles-ci ont une puissance nette comprise entre 100 W et 1000 W. Elles sont conçues pour fonctionner avec de l'essence classique avec un reformeur externe pour en extraire l'hydrogène (*photo 2*) : l'armée souhaite employer des combustibles déjà disponibles, plutôt qu'un combustible spécifique qu'il peut être difficile de fournir aux militaires. Un prototype de 1kW a été fabriqué en 1968, il se trouve actuellement au Smithsonian Institute [Smithsonian 05].



*Photo 2.*  
*Pile à combustible*  
*MCFC de 100 kW produite*  
*par Texas Instruments pour*  
*l'armée des Etats-*  
*Unis en 1964*

Les chercheurs du MERDC rapportent avoir construit une pile MCFC utilisant un électrolyte (mélange de lithium, de sodium et/ou de potassium) contenu dans un disque poreux d'oxyde de magnésium. Cependant, ils constatent que l'électrolyte est lentement consommé, en partie par des réactions avec les matériaux de serrage.

*I. Piles à combustible – convertisseurs d'énergie*

Au début des années 1990, l'entreprise Ishikawajima Heavy Industries au Japon fait fonctionner un générateur électrique utilisant une pile MCFC de 1000 W pendant 10 000 heures en continu. En 1997, M-C Power Corporation de l'Illinois aux USA installe une unité MCFC de 250 kW (*photo 3*) à la base des marines de Miramar à San Diego [Smithsonian 05].

*Photo 3.  
Centrale  
utilisant une pile  
MCFC installée  
par M-C Power  
à San Diego, en  
Californie, en  
1997.*



En 1996-97, FuelCell Energy Inc construit une centrale électrique de démonstration utilisant une pile MCFC de 2 MW (à Santa Clara, en Californie) qui a fonctionné pendant 3000 heures. En 2003, FuelCell Energy et son partenaire en Europe, MTU Friedrichshafen (Groupe Daimler Chrysler) proposent une installation à MCFC, le « Hot Module » d'une puissance électrique de 250 kW. Les unités sont installées dans une usine allemande du groupe Michelin (un module) et dans des hôpitaux en Allemagne (quatre modules).

*Photo 4.  
« Hot Module »  
de FuelCell  
Energy et MTU,  
installé dans une  
usine Michelin  
en Allemagne, en  
2003.*

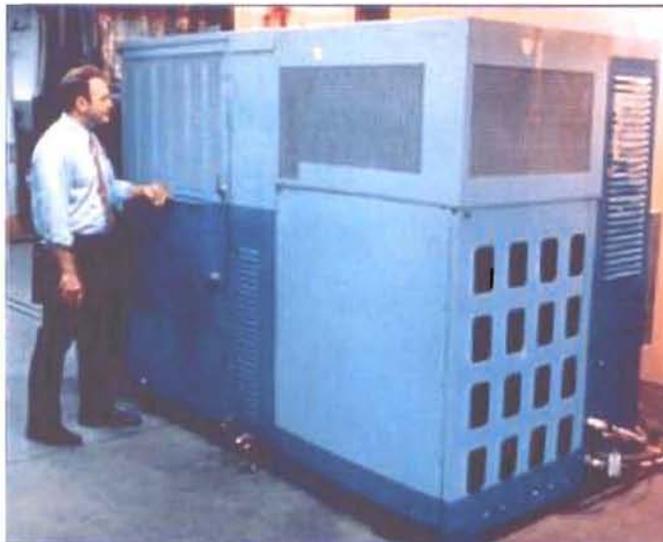


## 2.4 Piles PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)

L'acide phosphorique est un mauvais conducteur ionique. Du coup, les PAFC ont été développées plus lentement que les autres types de pile à combustible. En 1961, G.V. Elmore et H.A. Tanner ouvrent de nouvelles perspectives pour les piles PAFC avec l'article "Pile à combustible à moyenne température" [Smithsonian 05]. Ils décrivent leurs expériences en utilisant un électrolyte composé à 35 % d'acide phosphorique et à 65 % de poudre de silice déposée sur une garniture en téflon. Leur pile PAFC fonctionne avec de l'air pendant six mois sans détérioration apparente, en produisant une densité de courant de 90 mA/cm<sup>2</sup> pour 0,25 V par cellule.

Au milieu des années 1960, l'armée des Etats-Unis s'intéresse aux piles PAFC car elles fonctionnent avec les combustibles généralement disponibles chez les militaires (après reformage). Pour ces essais, une cellule produite par Allis-Chalmers, est alimentée par un vaporeformeur d'Engelhard Industries. Vers la fin des années 1960 et dans les années 1970, les avancées dans le domaine des matériaux constituant les électrodes et les problèmes rencontrés sur les autres types de piles stimulent de nouveau l'intérêt pour les piles PAFC.

En 1979, une centrale de 40 kW (*photo 5*) développée par l'Equipe pour Avancer la Recherche sur la Transformation d'Energie du Gaz (TARGET - *Team to Advance Research for Gas Energy Transformation*) et United Technologies Corporation (UTC), obtient un rendement de cogénération d'environ 80 %. Elle prépare le terrain pour des essais techniques opérationnels.



*Photo 5.  
Centrale  
électrique de  
démonstration utilisant  
une pile PAFC de 40 kW  
à Windsor, dans le  
Connecticut, en 1979*

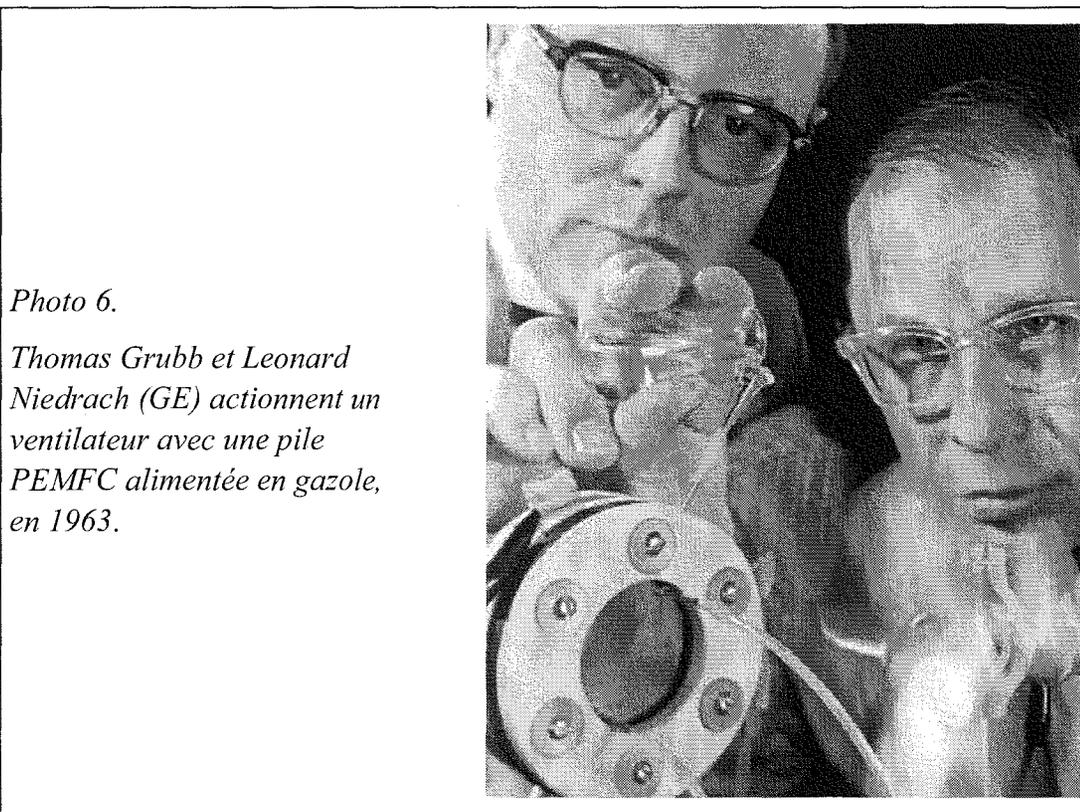
Commandité principalement par Pratt et Whitney et l'Association Américaine du Gaz, la recherche de TARGET sur les piles PAFC se traduit par une augmentation de la puissance électrique des piles produites (de 15 kW en 1969 à presque 5 MW en 1983) [Smithsonian 05].

En 2000, Gaz de France et Electricité de France mettent en service à Chelles (Seine-et-Marne) la première installation de cogénération française utilisant une pile à acide phosphorique. D'une puissance de 200 kW électriques et 220 kW thermiques, elle peut alimenter 200 foyers en électricité et en chaleur.

## 2.5 Piles PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

La technologie des piles PEMFC est inventée par General Electric (GE) au début des années 1960, grâce au travail de *Thomas Grubb* et *Leonard Niedrach*. GE annonce un premier succès dans le milieu des années 1960. La pile est alimentée en hydrogène produit par un mélange d'hydrure de lithium et d'eau. Elle est compacte et portable, mais ses catalyseurs en platine sont onéreux.

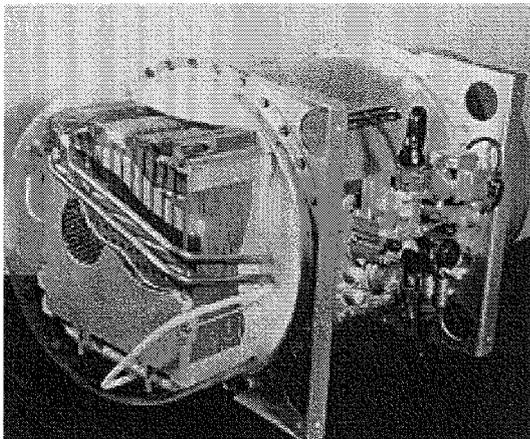
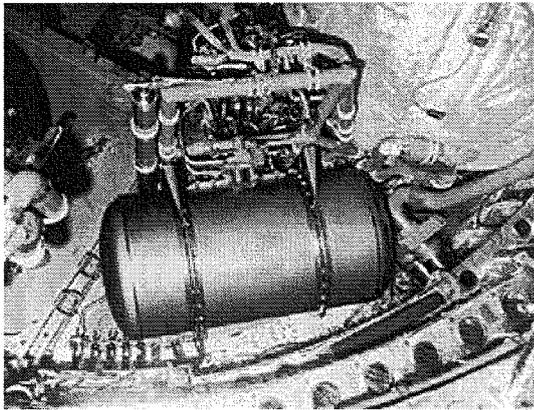
La technologie des piles PEMFC est utilisée pour les modules Gemini de la NASA dans la première partie du programme pilote. L'objectif est de tester l'équipement et les procédures pour les missions Apollo qui peuvent durer jusqu'à 14 jours. Les piles PEMFC de GE sont choisies par la NASA, mais le modèle PB2 souffre de problèmes techniques : contamination des électrodes par du CO et fuites d'oxygène à travers la membrane. Un des quatre vols de Gemini utilisera des batteries à la place de la pile.



En 1963, du gazole est combiné directement avec de l'air dans la nouvelle pile PEMFC de General Electric (GE) qui produit de l'électricité pour actionner

directement un moteur (*photo 6*). Thomas Grubb et Leonard Niedrach développent la première pile à combustible PEMFC qui peut fonctionner à température modérée et avec une large gamme de combustibles peu coûteux. Cette pile peut être alimentée avec des combustibles liquides mais aussi avec des carburants gazeux comme le propane et le gaz naturel.

GE améliore la pile PEMFC et le nouveau modèle P3 est utilisé pour les vols de Gemini 5 et 7. Malgré les défauts de fonctionnement et d'exécution, cette pile sert lors des derniers vols du programme Gemini. Le module P3 est constitué de trois modules de 32 cellules chacun pour une puissance électrique totale d'un kilowatt (*photo 7*). Deux piles P3, mesurant chacune 25 pouces (~ 60 cm) de longueur et 12,5 pouces (~ 30 cm) de diamètre alimentent la mission Gemini 5 pendant huit jours.



*Photo 7.  
Pile PEMFC des modules  
Gemini 5 et 7, 1965.*

La NASA choisit finalement les piles alcalines de Pratt et Whitney (§ 2.2) pour l'alimentation des modules Apollo et une décennie plus tard pour les modules lunaires. Cependant, GE continue de travailler sur les piles PEMFC et au milieu des années 1970 développe des électrolyseurs à membrane pour l'alimentation en oxygène des équipages de sous-marins. La marine britannique adopte cette technologie dans le début des années 1980.

En 1970, Du Pont met au point la membrane Nafion®, qui sert d'électrolyte à la plupart des piles de type PEMFC. Ces membranes connaissent un fort développement après 1987 avec la création de la firme canadienne Ballard. On assiste alors à d'intenses activités de recherche en Amérique du nord et au Japon, alors qu'en Europe (sauf en Allemagne), l'activité demeure peu développée jusqu'aux années 1990.

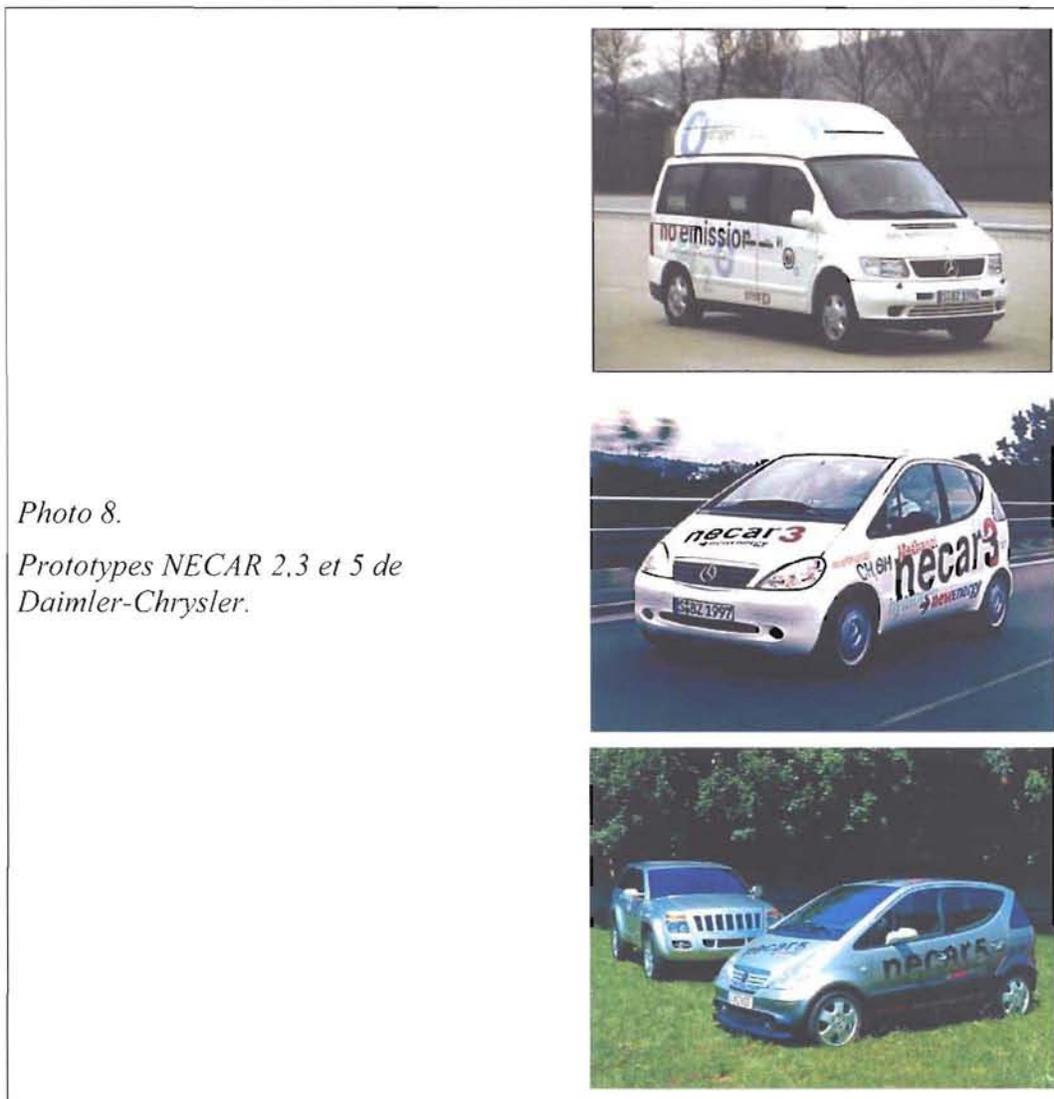


Photo 8.  
Prototypes NECAR 2,3 et 5 de  
Daimler-Chrysler.

Actuellement, on trouve de nombreux prototypes utilisant des PEMFC dans le domaine des transports. Daimler-Chrysler en collaboration avec Ballard commence, à partir de 1994, à fabriquer des prototypes de véhicules à pile à combustible. Au jour d'aujourd'hui, Daimler – Chrysler a construit cinq versions de la NECAR (*New Electric CAR*). Les prototypes 3 et 5 fonctionnent au méthanol (reformé à bord) et les autres utilisent de l'hydrogène embarqué (*photo 8*). En parallèle, un bus à pile à combustible (NEBUS) fonctionnant à l'hydrogène est lancé en 1997.

D'autres producteurs de véhicules à pile à combustible se font remarquer : Renault présente le prototype FEVER en 1996 et PSA le modèle HydroGen en 2001. General Motors propose également en 2001, via Opel, un prototype HydroGen 3. Toyota lance en 2002 les modèles FCHV-3, 4 et 5 et Honda sort la FCX-V3. Ford et Ballard construisent une Ford Focus à pile à combustible en 2000.

Pour les applications portables, Toshiba développe une première pile à méthanol pour alimenter un ordinateur portable avec une puissance électrique de 12 W assurant une autonomie de 5 h. Ballard et Coleman Powermate conçoivent également une pile à hydrogène (stocké dans un réservoir d'hydrure métallique) capable de fournir une énergie de 1 kWh pour alimenter un ordinateur portable pendant 20 h.

Dans le domaine de la production d'électricité stationnaire, Plug Power fait de gros efforts et produit plus des 300 installations de cogénération d'une puissance électrique de 5 kW et d'une puissance thermique de 9 kW [Feitelberg 05].

## 2.6 Piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)

Le scientifique suisse Emil Baur et son collègue H. Preis débutent leur expériences sur les piles SOFC vers la fin des années 1930, en fabriquant des matériaux à base de zirconium, d'yttrium, de cérium, de lanthane et de tungstène. Leurs matériaux n'ont pas la conductivité électrique espérée et ils observent des réactions chimiques non désirées entre les électrolytes et les divers gaz, y compris le monoxyde de carbone.

Dans les années 1940, le russe O. K. Davtyan ajoute du sable de monazite à un mélange de carbonate de sodium, de trioxyde de tungstène, et de verre de soude afin d'augmenter la conductivité et la résistance mécanique. Ces matériaux sont les objets de réactions chimiques non désirées et les piles ont des durées de vie trop courtes.

A la fin des années 1950, les recherches sur les piles SOFC n'existent que dans quelques villes comme la Hague au Pays Bas et New York au Etats Unis. En 1959, il est établi que les difficultés les plus importantes avec les électrolytes solides sont :

- ✘ la résistance électrique interne trop élevée,
- ✘ la dégradation des matériaux,
- ✘ les court-circuits internes dus à la semi-conductivité.

Il semble que beaucoup de chercheurs commencent à croire que les piles MCFC présentent de meilleures perspectives pour l'avenir.

L'éventualité d'une pile haute température tolérante au monoxyde de carbone et qui emploie un électrolyte solide stable commence cependant à attirer l'attention. En 1962, les chercheurs de Westinghouse (Etats Unis) testent une SOFC à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de calcium. Plus récemment, les augmentations du prix de l'énergie et les progrès en sciences des matériaux ont relancé les travaux sur les



SOFC. Un rapport récent recense environ 40 entreprises travaillant sur ce type de pile [Hoogers 02].

En 1999, Siemens – Westinghouse teste pendant 17 000 heures un prototype utilisant une SOFC atmosphérique d'une puissance électrique de 100 kW. En 2001, une installation de Siemens - Westinghouse utilisant une pile SOFC à haute pression (3 bar) composée de 1152 cellules tubulaires produit une puissance électrique de 200 kW (*photo 9*). Cette installation est la première au monde qui fonctionne à haute pression. Les gaz d'échappement chauds et pressurisés sont envoyés vers une micro turbine qui produit 20 kW électriques supplémentaires à pleine charge [SW 06].

*Photo 9.*

*Installation Siemens Westinghouse de 220 kW. Elle est la première au monde qui combine une pile SOFC et une micro-turbine.*



### 3. Caractéristiques générales des piles à combustible

Les piles à combustible peuvent être classifiées selon de nombreux critères, les plus utilisés étant la nature de leur électrolyte (qui leur donne leur nom) et leur température de fonctionnement. Actuellement, on peut distinguer six grands types de piles à combustible (*tableau 1, page 37*). On note que les piles basse température sont plutôt employées pour les applications portables (ordinateurs, générateurs, téléphonie, appareils de mesure ou signalisation, etc.) et transport (voitures, motocyclettes, scooters, etc.). La chaleur générée par la pile n'est généralement pas utilisée dans ces cas. En revanche, les piles haute température sont utilisées pour des installations stationnaires de cogénération où la chaleur est valorisée par différents moyens, y compris par l'intermédiaire d'une machine thermique.

#### 3.1 Avantages

Les raisons pour lesquelles les piles à combustible sont souvent présentées comme la solution du futur pour la production d'électricité stationnaire et embarquée, sont [Hoogers 02] :

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

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

Les piles à combustible sont présentées comme un atout pour la lutte contre la pollution, en particulier pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Les émissions produites par un système énergétique dépendent fortement du combustible employé et de son origine. Les polluants à considérer sont : les gaz à effet de serre, en particulier le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>, le CO, les NO<sub>x</sub> (oxydes d'azote), les particules carbonées, le SO<sub>2</sub>, et les poussières [Corbeau 05]. Les véhicules et les installations utilisant de l'hydrogène sont classés « zéro émissions ». Ceux qui ont un reformeur sont des « basses émissions » ou « ultra basses émissions ». Globalement, du puits à la source, on peut avoir un très large spectre de résultats selon la façon de produire l'hydrogène. Cependant, on obtient les plus faibles émissions lorsque le véhicule ou l'installation utilise une pile fonctionnant à l'hydrogène, celui-ci étant produit par



électrolyse à partir d'électricité renouvelable. En revanche, les contraintes pour l'environnement peuvent être plus élevées si l'électricité provient d'une centrale thermique ou nucléaire, même si dans ces deux derniers cas, les rejets sont de natures très différentes.

Les piles sont constituées de cellules élémentaires connectées en parallèle ou en série. Il est possible d'adapter le nombre de cellules et leur surface active pour obtenir une gamme de puissance allant de quelques kilowatts à plusieurs mégawatts (*Figure 2*). Pour les applications portables, les piles ont une densité volumique de puissance supérieure aux piles classiques ou aux batteries avec un temps de recharge plus court (voire nul).

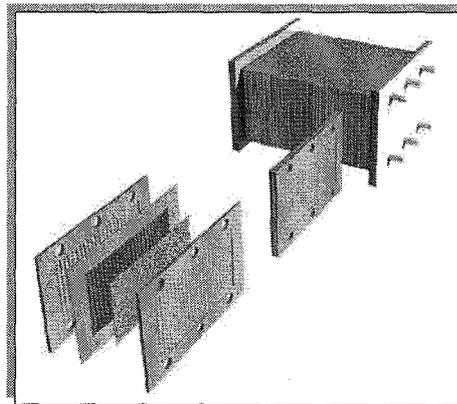


Figure 2. Assemblage d'une pile à combustible (cas d'une PEMFC).

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

### 3.2 Inconvénients

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

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

Le plus gros problème actuellement reste le prix. Pour les applications automobiles, le prix des piles est de 50 à 100 fois supérieur à celui des moteurs à combustion interne. Le surcoût n'est que de 20 % à 50 % pour les applications stationnaires [Dufour 98] : il se répartit entre la pile proprement dite, le reformeur et l'onduleur CC/CA.

La plupart des piles à combustible ne sont encore que des prototypes et nous avons peu de renseignement sur leur durée de vie, si ce n'est qu'elle reste insuffisante. Les objectifs sont quelques milliers d'heures pour l'automobile contre 40 000 heures ou plus pour les applications stationnaires. On trouve dans la littérature plusieurs exemples de piles testées pour leur fiabilité et leur durée de vie : un système de cogénération avec une pile SOFC de Siemens - Westinghouse d'une puissance électrique de 100 kW a fonctionné environ 17 000 h [SW 06]. Plusieurs systèmes PEMFC de Plug Power ayant une puissance électrique de 5 kW ont fonctionné environ 12 000 h<sup>1</sup> [Feitelberg 05] et des petites installations AFC d'Orbiter Fuel Cell ont fonctionné 15 000 h [McLean 02].

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

Utiliser de l'hydrogène à grande échelle suppose que l'on ait réglé les problèmes liés à son stockage et à sa distribution. Tout autre combustible que l'hydrogène impose l'utilisation d'un reformeur<sup>2</sup>, une contrainte importante en espace, en poids et en temps de démarrage du véhicule. On oppose souvent l'hydrogène au méthanol, à l'essence et à l'éthanol. Pour les applications stationnaires, l'utilisation du gaz naturel semble logique, car il est peu polluant (s'il ne contient pas de soufre) et il est l'un des seuls combustibles pour lesquels on ait déjà un infrastructure de distribution.

### **3.3 Fonctionnement des piles PEMFC**

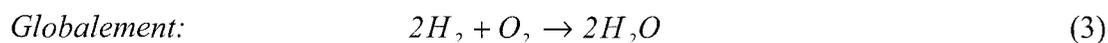
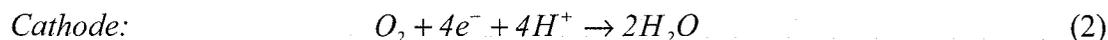
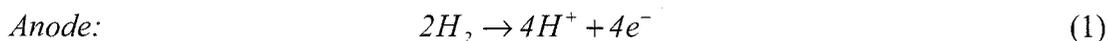
Le principe de base des piles à combustible consiste à transformer directement l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique et en chaleur. Les piles à hydrogène fonctionnent selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Dans une pile de type PEMFC (pile avec membrane échangeuse de protons) l'hydrogène est utilisé comme combustible et l'oxygène (pur ou dans l'air) comme comburant. L'hydrogène est introduit à l'anode où il est décomposé en électrons  $e^-$  et en protons  $H^+$  (1). L'air est introduit à la cathode où l'oxygène est réduit en eau (2). Pour améliorer la cinétique des réactions aux électrodes on utilise du platine finement pulvérisé comme catalyseur.

---

<sup>1</sup> Ces performances restent très supérieures à ce qu'on observe habituellement avec les PEMFC.

<sup>2</sup> A l'exception toutefois des piles au méthanol direct (DMFC) ou à l'éthanol direct (DEFC) mais dont le développement reste très insuffisant.

I. Piles à combustible – convertisseurs d'énergie



L'électrolyte (la membrane) est donc un bon conducteur de protons ( $H^+$ ) mais un isolant électronique : les électrons libérés circulent dans le circuit électrique extérieur. Bien que le bilan de matière corresponde à la réaction de combustion de l'hydrogène (3), les processus énergétiques sont différents. Par conséquent, le terme de *combustion* n'est pas approprié pour qualifier les transformations subies par le combustible dans une pile. Dans le cadre de cette thèse, on parle d'*oxydation* du combustible.

L'architecture d'une cellule de pile à combustible réunit les électrodes, l'électrolyte et les plaques bipolaires. L'électrolyte des PEMFC est une membrane polymère qui permet la circulation des protons, mais qui est un isolant pour les électrons. La membrane a une épaisseur comprise entre 30  $\mu m$  et 150  $\mu m$  et est le plus souvent en Nafion<sup>®</sup> [Dicks 00]. Les électrodes sont réalisées en graphite poreux pour permettre l'accès du combustible (*figure 3*). L'épaisseur des électrodes est d'environ 30  $\mu m$ . Elles sont identiques. L'ensemble membrane et électrodes est intégré entre deux couches poreuses (les diffuseurs). Les diffuseurs sont utilisés pour distribuer uniformément l'hydrogène et l'air aux électrodes. La cellule est complétée par deux plaques bipolaires, généralement en graphite (bon conducteur électrique), intégrant des mini-canaux pour la circulation de l'hydrogène et de l'air. A l'intérieur de ces plaques, on trouve également des canaux pour l'eau de refroidissement (*figure 3*).

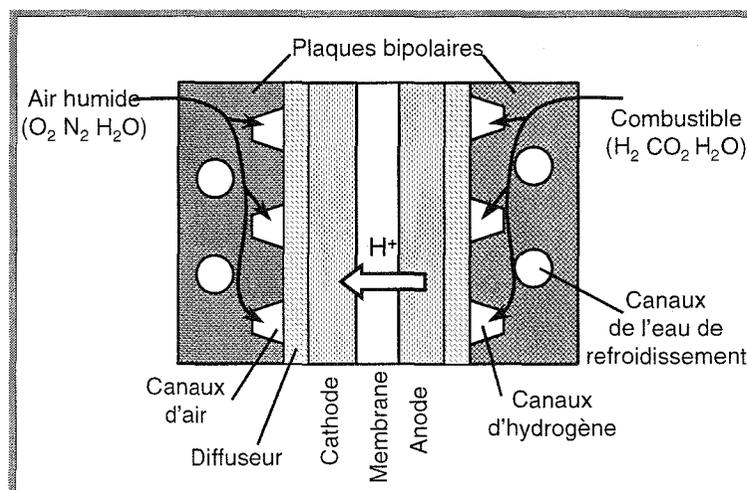


Figure 3. Schéma d'une cellule de PEMFC.

La membrane d'une pile PEMFC doit être bien humidifiée pour présenter une bonne conductivité ionique. L'eau liquide présente dans le cœur de la pile limite la température de fonctionnement aux alentours de 100°C. Une partie de l'eau produite à la cathode peut passer par diffusion à travers la membrane (vers l'anode),

contribuant à son humidification. Cependant, des difficultés apparaissent parfois à cause des protons qui traversent la membrane en entraînant des molécules d'eau avec eux (phénomène d'électro-osmose). En conséquence, la membrane peut rester sèche aux intensités élevées, pour lesquelles le flux de protons est intense. Pour éviter ce problème, on alimente les électrodes en gaz humides (l'hydrogène, l'air ou les deux gaz) [Giddey 04].

Les PEMFC sont actuellement très utilisées pour les raisons suivantes :

- ✗ Elles ne sont pas sensibles au CO<sub>2</sub> (contrairement aux AFC).
- ✗ Leur température de fonctionnement permet un démarrage rapide.
- ✗ Elles tolèrent très bien les variations de charge.
- ✗ Elles couvrent une large gamme de puissance et sont donc utilisées dans des domaines d'applications très différents.

Cependant, elles présentent encore des problèmes dont le principal est une forte sensibilité au monoxyde de carbone : il suffit de quelques ppm de CO dans les gaz pour provoquer un empoisonnement des sites actifs au niveau des électrodes. La température des PEMFC ne permet pas non plus de bien valoriser la chaleur produite (notamment dans le cas des installations de cogénération) ou, plus simplement, de l'évacuer facilement (dans le cas des applications aux transports).

### **3.4 Fonctionnement des piles SOFC**

Après 50 ans de recherche, les piles SOFC ont données lieu aux premières applications industrielles au début des années 1990. Les progrès dans le domaine des matériaux et les fortes hausses du prix des combustibles fossiles ont encouragé les travaux et les investissements. Actuellement, on envisage l'utilisation des SOFC pour un large spectre d'applications : stationnaire domestique, cogénération, production centralisée et décentralisée d'électricité, et APU (*Auxiliary Power Unit*) pour les automobiles ou même les avions.

Les SOFC sont potentiellement intéressantes grâce à :

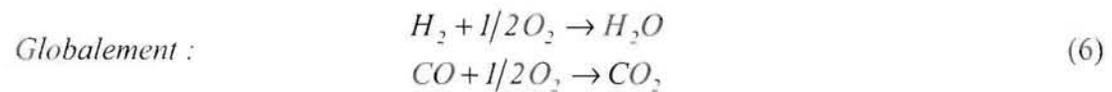
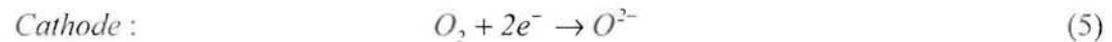
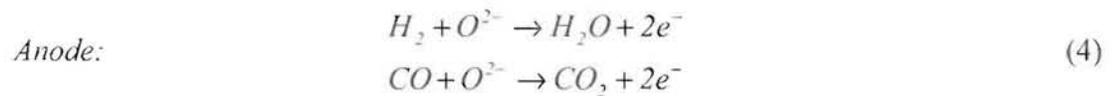
- ✗ Un rendement électrique élevé (50 % à 70 % en cycle combiné) ;
- ✗ La capacité d'oxyder le monoxyde de carbone et de reformer différents combustibles gazeux ;
- ✗ La substitution des métaux précieux aux électrodes (Pt) par d'autres moins chers (Ni) ;
- ✗ L'utilisation possible de la chaleur produite à haute température.

La température de fonctionnement des SOFC est comprise entre 800°C et 1000°C, ce qui nécessite que les composants aient des coefficients de dilatation proches. Des travaux visent à développer des SOFC fonctionnant à une température plus basse (700°C), ce qui permettrait de diminuer les contraintes sur les matériaux. Cependant,

une baisse de la température de la pile réduit la conductivité ionique des matériaux et diminue donc les performances. En revanche, l'augmentation de la pression de fonctionnement permet d'améliorer le potentiel électrique.

Dans le cœur de pile, on a seulement deux phases (solide et gazeuse) ce qui supprime les problèmes liés à la gestion d'une phase liquide. Les électrodes sont de type poreux pour permettre un accès rapide des gaz aux sites des réactions. L'anode est très souvent un cermet (céramique métallique) à base de nickel dispersé sur de la zircone stabilisée. L'électrolyte est une céramique. Le plus souvent, il s'agit de zircone stabilisée à l'yttrium de formule  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ , bon conducteur des ions  $\text{O}^{2-}$  (qui diffusent à travers l'électrolyte).

En général, les gaz combustibles oxydés dans la SOFC sont l'hydrogène et le monoxyde de carbone (6). Le comburant ( $\text{O}_2$ ) est réduit côté cathodique en libérant des ions  $\text{O}^{2-}$  (5) qui traversent l'électrolyte. Le combustible est oxydé côté anodique et libère les électrons (4).



On trouve quatre architectures de cellule SOFC en fonction de leur géométrie : tubulaire, planaire, monolithique et de Sulzer Hexis.

➤ La technologie tubulaire est développée par Siemens – Westinghouse. Au centre du tube, la cathode sert de support. L'électrolyte et l'anode (à l'extérieur) l'entourent sous forme de couches concentriques (*figure 4*). L'air passe à l'intérieur du tube (côté cathodique) tandis que le combustible passe à l'extérieur (côté anodique).

➤ La technologie planaire a une structure plus compacte et beaucoup plus simple, de type sandwich, comme pour les PEMFC. La cellule élémentaire est constituée par les électrodes qui entourent l'électrolyte, chacune étant reliée aux autres par des plaques bipolaires (*figure 5*). Le problème principal de ce type d'architecture est lié à l'étanchéité des cellules.

➤ La technologie monolithique est plus récente et développée par Argonne National Laboratory. L'anode, la cathode et l'électrolyte se succèdent sous forme de couches plissées, séparées par des joints d'étanchéité (*figure 6*). Les flux de

comburant et de combustible peuvent être parallèles ou croisés comme dans un échangeur à plaques. Par rapport à la configuration tubulaire, des densités de puissance plus élevées sont possibles.

➤ La technologie de Sulzer Hexis est un peu particulière car les SOFC sont planes et circulaires. Chaque cellule est entourée et séparée des autres par des interconnexions, présentées sur la *figure 7*. Sulzer développe des piles de petite puissance (1 kW) [Kardesch 96].

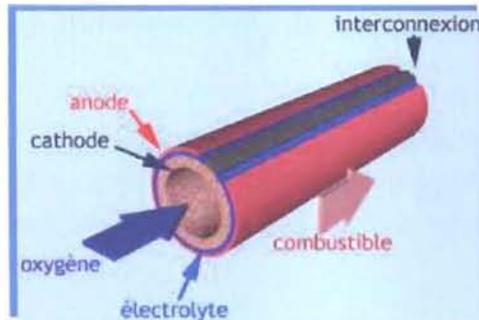


Figure 4. Technologie tubulaire.

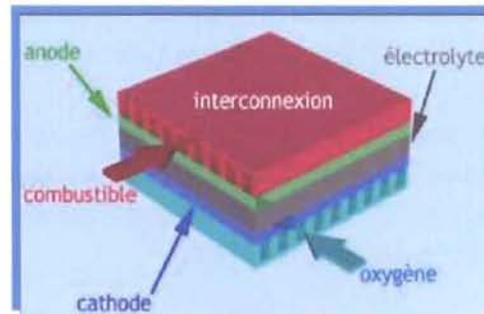


Figure 5. Technologie planaire.

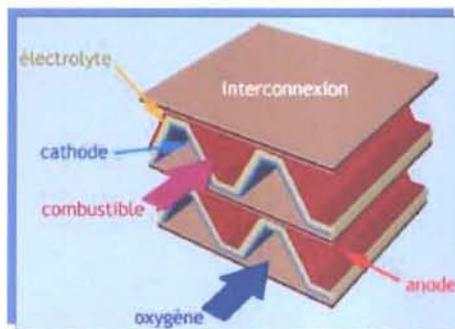


Figure 6. Technologie monolithique.

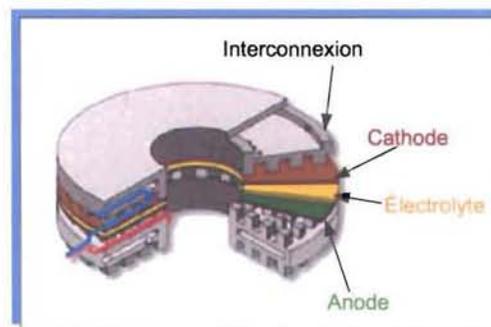


Figure 7. Technologie Sulzer Hexis.

### 3.5 Production de l'hydrogène : le vaporeformeur

L'hydrogène est le combustible idéal pour la majorité des piles mais il n'existe pas à l'état naturel. Les seules exceptions sont les piles à haute température (MCFC, SOFC) qui peuvent aussi utiliser le monoxyde de carbone et les DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) qui fonctionnent au méthanol et à basse température (voire également les DEFC, *Direct Etanol Fuel Cell*).

Le reformage permet de produire un gaz riche en hydrogène (reformat) à partir d'un composé hydrocarboné (méthanol, éthanol, méthane, essence, etc.), d'eau et/ou d'air. Le système de reformage est composé d'un reformeur et d'autres éléments nécessaires pour produire un reformat adapté à la pile : un filtre de désulfuration du combustible, des réacteurs chimiques pour purifier le gaz du monoxyde de carbone (s'il y a lieu), un brûleur, des échangeurs de chaleur...



Il existe actuellement trois techniques de production d'hydrogène par reformage :

- Le vaporeformage : le carburant réagit avec de l'eau ;
- Le reformage autotherme : le carburant réagit avec de l'eau et de l'air ;
- L'oxydation partielle : le carburant réagit avec de l'air uniquement ;

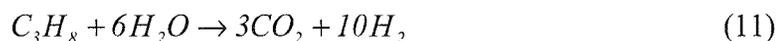
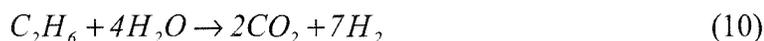
Le combustible utilisé diffère selon le type d'application : stationnaire, automobile ou portable. Pour les applications automobiles les constructeurs ont proposé le méthanol, l'éthanol, le gazole ou l'essence. Pour les applications stationnaires, le gaz naturel s'impose, d'autant que le réseau de distribution existe déjà et qu'il s'agit d'un combustible propre.

Dans l'industrie et dans la plupart des installations consommant de l'hydrogène, on utilise des systèmes de vaporeformage [Muradov 05]. Dans le cadre de cette thèse on s'intéresse aux systèmes alimentés en gaz naturel (composé majoritairement de méthane) utilisant un vaporeformeur.

Dans un vaporeformeur, le gaz naturel réagit avec de la vapeur d'eau pour produire un mélange riche en hydrogène (reformat). Les réactions à l'intérieur du vaporeformeur (7 - 9) se déroulent entre 600°C et 800°C (chapitre IV, § 5.2). La réaction globale (9) consomme une énergie thermique importante [Mathiak 04, Newson 03].



Le gaz naturel contient aussi des hydrocarbures plus lourds que le méthane (éthane et propane) en concentration faible (*Annexe 1*). Ces molécules sont complètement décomposées à la température de reformage (10,11).



La chaleur de reformage peut être fournie de deux façons :

- Un brûleur de gaz naturel est utilisé pour les installations utilisant une pile basse température, comme la PEMFC ;
- Pour les installation avec pile haute température, comme une SOFC, la chaleur peut provenir directement de la pile.

Dans les deux cas, un brûleur secondaire assurant la post-combustion du reformat résiduel à la sortie de la pile peut apporter un supplément d'énergie thermique pour le vaporeformeur.

## **4. Conclusions**

Les piles à combustibles présentent de nombreux avantages énergétiques et environnementaux. Les récentes avancées scientifiques et techniques laissent espérer une mise sur le marché proche. Cependant, une pile à combustible ne peut pas fonctionner seule et elle doit être intégrée dans un système complexe contenant plusieurs appareils, dont parfois un vaporeformeur de gaz naturel. Notre travail porte sur ces systèmes, afin de mieux comprendre l'impact des différents auxiliaires sur les performances électriques. Nous montrons dans les chapitres suivants (IV et V) que le rendement électrique du système peut être, si l'on n'y prend garde, fortement dégradé par certains d'entre eux.

Tableau 1.

Abréviation Caractéristique	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom en anglais	Alkaline Fuel Cell	Proton Exchange Membrane FC	Direct Methanol Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Electrolyte	Solution KOH (liquide)	Membrane polymère (solide)	Membrane polymère (solide)	Acide phosphorique (liquide)	Li <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> et KCO <sub>3</sub> fondu dans une matrice de LiAlO <sub>2</sub> (liquide)	ZrO <sub>2</sub> et Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (solide)
Catalyseur	Pt	Pt	Pt	Pt	carbonates de lithium et de potassium	Ni
Ion mobile dans l'électrolyte	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Température	60-80 °C	60-100 °C	60-100 °C	180-220 °C	600-660 °C	700-1000 °C
	Piles à combustible à faible température				Piles à combustible à forte température	
Combustible	H <sub>2</sub> pur	H <sub>2</sub> pur ou reformé	Méthanol	H <sub>2</sub> pur ou reformé	H <sub>2</sub> pur ou reformé	H <sub>2</sub> et CO pur ou reformé
Oxydant	O <sub>2</sub> pur	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial, transport (sous-marins)	Electronique portable, transport, cogénération	Electronique portable	Transport, cogénération	Cogénération, production centralisée d'électricité	Cogénération, production centralisée d'électricité, transport (APU)
Rendement électrique	55-60 %	32-40 %	15-25 %	40-45 %	50 % 55 % avec réutilisation de la chaleur	45-50 % 60 % avec réutilisation de la chaleur

---

Chapitre -II-

# **D**escription générale des modèles

*Murphy's thermodynamics law:  
"Things get worse under pressure."*

Sommaire



- 1. Optimisation des systèmes à pile à combustible.....39**
- 2. Réalisation des modèles.....39**



## 1. Optimisation des systèmes à pile à combustible

Le développement des piles à combustibles nécessite encore des études approfondies pour mieux comprendre le fonctionnement des systèmes et améliorer leurs performances. Parmi les nombreux travaux de la littérature, on trouve quatre directions principales de recherche :

- ✗ Optimisation du système dans son intégralité [Candusso 02, Tekin 04],
- ✗ Développement de nouveaux matériaux pour les piles [Grasset 05, Genies 99],
- ✗ Etude des phénomènes de transferts dans le cœur de pile [Ramousse 05, Dumecy 04],
- ✗ Conversion électrique et automatisation du fonctionnement d'une pile [Friede 03].

Une pile PEMFC ou SOFC ne peut pas fonctionner sans auxiliaires, donc il est nécessaire d'étudier l'impact de ces éléments sur le rendement total du système. L'optimisation d'un système dans son intégralité nécessite un couplage des modèles de chaque dispositif utilisé pour l'alimentation et le contrôle de la pile. On montre dans ce document que les performances électriques et thermiques d'un système à pile à combustible (PEMFC ou SOFC) sont fortement dépendantes des conditions de fonctionnement et des auxiliaires. En conséquence, ces derniers doivent présenter des caractéristiques spécifiques à chaque installation pour limiter les dépenses énergétiques (électricité et chaleur) internes au système, ainsi que les pertes.

## 2. Réalisation des modèles

On construit les modèles de chaque système en utilisant des procédures ou des sous-programmes pour chaque appareil ainsi que deux catégories des fonctions :

- ✗ Pour le calcul des propriétés des mélanges de gaz : enthalpie, entropie, chaleur spécifique, masse molaire, humidité relative ;
- ✗ Pour le calcul des paramètres de l'eau à l'état vapeur et liquide : température et pression de saturation, chaleur latente.

Toutes les propriétés des fluides ont été stockées dans des tableaux accessibles par toutes les procédures. L'interpolation utilisée est de type « *spline* » : un polynôme du troisième degré est calculé sur chaque intervalle entre deux valeurs exactes. Les propriétés sont vérifiées et validées par comparaison des différentes sources, bibliographiques [L'Air Liquide 76, Raznjevic 70] et logicielles (EES, Cycle-Tempo, RefProp, Wasp).

Les modèles sont basés sur les équations de conservation de la masse et de l'énergie, appliquées à chaque élément et au système complet. On suppose qu'il n'y a ni perte de matière, ni perte de chaleur dans les canalisations et dans les différents appareils.

Les fluides ne subissent que des pertes de pression. On détermine pour tous les points du système : les débits massique et molaire et les propriétés des gaz (température, pression, enthalpie, entropie et éventuellement exergie). Avec ces données, on est capable de déterminer pour tous les éléments les énergies utiles produites et consommées, et les pertes électriques et thermiques. Ensuite, les rendements électrique, thermique, exergétique et total sont calculés pour chaque système en fonction de l'architecture. Des vérifications partielles (pour chaque procédure) ou globales (pour tout le programme) sont effectuées dans tous les cas, et l'erreur est réduite par calcul itératif jusqu'à une valeur imposée. La taille des programmes implique que le temps de calcul peut atteindre de 15 à 20 minutes pour un critère de convergence fixé à 0,1 % (variation tolérée des paramètres caractérisant un point de fonctionnement).

Les modèles sont programmés avec Matlab et Cycle-Tempo et les bases de données thermodynamiques sont générées avec EES. L'*annexe 3* contient des détails sur les logiciels utilisés.

Nous avons choisi de ne pas détailler beaucoup plus la présentation des modèles en considérant que cela n'apporterait que peu au document. La description des modèles du chapitre V est succincte car nous avons jugé que la compréhension du fonctionnement des systèmes était prioritaire. Le modèle utilisé dans le chapitre IV est présenté avec plus de détails car différentes valeurs (températures, avancements des réactions ...) sont déterminées à partir de données expérimentales provenant du projet EPACOP.

# Rendements des piles et des systèmes consommant du gaz naturel

*"The important thing is not to stop questioning.  
Curiosity has its own reason for existing."  
Albert Einstein, 1879 - 1955*

## Sommaire

---

<b>1.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>43</b>
<b>2.</b>	<b>Tensions de cellule.....</b>	<b>45</b>
2.1	Potentiel standard .....	45
2.2	Potentiel réversible .....	46
2.3	Facteur d'utilisation .....	47
<b>3.</b>	<b>Rendement électrique réversible.....</b>	<b>50</b>
3.1	Piles à combustible.....	50
3.2	Systèmes alimentés en méthane et utilisant une pile à hydrogène .....	51
3.3	Fonctionnement allo/auto thermique .....	54
<b>4.</b>	<b>Rendements thermique et total théoriques .....</b>	<b>55</b>
<b>5.</b>	<b>Rendements effectifs .....</b>	<b>55</b>
5.1	Rendement matière.....	56
5.2	Rendement électrique de la pile .....	56
5.3	Rendement du module de production de l'hydrogène.....	57
5.4	Rendements électriques du système .....	58
5.5	Rendements thermique et total.....	59
5.6	Rendement exergetique .....	59
<b>6.</b>	<b>Energie thermique de vaporeformage .....</b>	<b>61</b>
6.1	Chaleur spécifique de vaporeformage.....	61
6.2	Définition des efficacités.....	61
6.3	Architecture sans récupération de l'hydrogène ni de la chaleur de la pile .....	63
6.4	Architecture avec réutilisation de l'hydrogène .....	63
6.5	Architecture avec récupération de chaleur .....	64
6.6	Architecture avec réutilisation de l'hydrogène et de la chaleur.....	65
6.7	Energie thermique globale pour un module de production d'hydrogène avec vaporeformeur .....	66
<b>7.</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>67</b>

---

## 1. Introduction

Le rendement d'une installation énergétique représente sa capacité à convertir une forme d'énergie en une autre. Pour les systèmes moteurs, il s'agit souvent de l'énergie chimique d'un combustible qu'on souhaite convertir en énergie motrice ou électrique. On définit le rendement de cette conversion comme le rapport entre les énergies utiles produites et la quantité totale d'énergie consommée.

Les systèmes à pile à combustible produisent de l'électricité et de la chaleur à partir de différents combustibles. On s'intéresse dans le cadre de cette thèse aux systèmes alimentés en gaz naturel (essentiellement composé de méthane).

Ce chapitre contient trois parties indépendantes, réunies par le contexte de la thèse :

- ✗ Une réflexion sur les tensions réversibles des cellules de pile à combustible.
- ✗ Une réflexion sur les rendements réversibles des systèmes à pile à combustible alimentés en gaz naturel (supposé constitué exclusivement de méthane),
- ✗ Les définitions des rendements effectifs de ces systèmes,
- ✗ Une analyse des différentes possibilités d'alimentation en énergie thermique du reformage.

Dans les définitions de la tension et du rendement réversibles des cellules, on distingue les cas où de l'hydrogène ou du méthane sont consommés. Dans ces deux cas, le rendement et la tension réversibles dépendent de la température de fonctionnement.

Les rendements effectifs sont définis pour les deux éléments principaux qui composent un système à pile à combustible : le module de production de l'hydrogène et la pile. Le rendement matière est également défini pour prendre en compte les pertes en combustible du système. Ces définitions sont utilisées dans les chapitres suivants (4 et 5).

Nous comparons les systèmes à pile à combustible qui fonctionnent à basse et à haute température pour déterminer la limite entre un système allothermique (qui a besoin d'une source de chaleur autre que la pile) et un système autothermique (qui utilise la chaleur générée par la pile). Finalement, le rendement exergetique est défini en fonction des puissances électrique et thermique produites.

Une source de chaleur est toujours nécessaire pour produire de l'hydrogène à partir de gaz naturel dans un vaporeformeur. Cette source peut être :

- ✗ Un brûleur qui consomme conjointement du méthane et l'excès d'hydrogène provenant de la pile (s'il n'est pas évacué) ;
- ✗ La chaleur générée par la pile si celle-ci fonctionne à haute température ;
- ✗ Une combinaison de ces deux possibilités.

En fonction de l'architecture du système, on détermine plusieurs relations permettant d'évaluer les valeurs minimales du coefficient d'excès d'hydrogène et/ou de l'efficacité de récupération de la chaleur pour que le reformeur dispose de l'énergie thermique nécessaire à son fonctionnement.

## 2. Tensions de cellule

### 2.1 Potentiel standard

La quantité maximale d'énergie chimique d'une mole de combustible qui peut être transformée en énergie électrique est égale à la variation d'énergie de Gibbs de la réaction d'oxydation. On peut déterminer le potentiel standard  $E^0$  d'une cellule à partir de l'énergie de Gibbs de combustion dans les conditions standards ( $p_0 = 1 \text{ bar}$  et  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ). Celui-ci est donné par la relation (12) où  $F$  est la constante de Faraday et  $n$  est le nombre d'électrons libérés par l'oxydation d'une molécule de combustible (2 électrons pour une molécule d'hydrogène et 8 électrons pour une molécule de méthane).

$$E^0 = \frac{-\Delta\bar{g}_{comb}^0}{nF} \quad (12)$$

#### Cellule alimentée en hydrogène

Dans les conditions standards l'énergie de Gibbs de combustion de l'hydrogène (13) vaut  $\Delta\bar{g}_{H_2}^0 = 237,2 \text{ kJ} / \text{mole}_{H_2}$ .

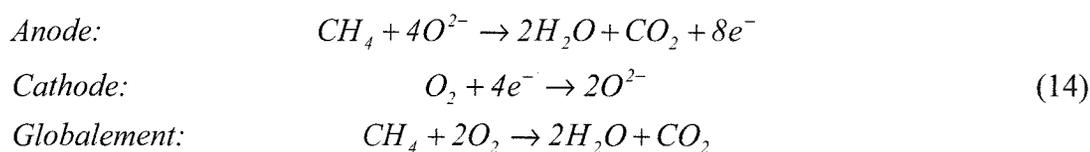


A l'aide de ces données, on trouve le potentiel standard d'une cellule à hydrogène :  $E^0 = 1,23 \text{ V}$ .

#### Cellule alimentée en méthane

Il est théoriquement possible d'oxyder directement du méthane dans une pile à combustible haute température. Dans ce cas, on rencontre néanmoins de nombreux problèmes de fonctionnement, parmi lesquels la formation de carbone solide dans les pores des électrodes [Gorte 04, Larrodo 05, Sin 05].

Les deux demi-réactions correspondant à l'oxydation directe du méthane sont (14) :



Une molécule de méthane libère 8 électrons à l'anode. Dans les conditions standards, la réaction globale (14) correspond à une variation d'énergie de Gibbs

$\Delta\bar{g}_{CH_4}^0 = 818 \text{ kJ / mole}_{CH_4}$ . A partir de ce résultat, on obtient un potentiel standard de cellule égal à  $1,06 \text{ V}$ .

## 2.2 Potentiel réversible

### Relation de Nernst

La tension standard ne dépend que du combustible utilisé. La tension réversible  $E$ , déterminée à l'aide de l'équation de Nernst (15), tient compte de la température de la cellule (supposée uniforme) et des pressions partielles des réactifs et des produits de la réaction électrochimique.

$$E = \frac{-\Delta\bar{g}_{comb}}{nF} = E^0(T) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\prod_r P^{\nu_r}}{\prod_p P^{\nu_p}} \right) \quad (15)$$

$\nu_r$  et  $\nu_p$  représentent les coefficients stœchiométriques molaires des réactifs et des produits. L'équation de Nernst repose sur la loi des gaz parfaits et s'applique à toutes les températures. L'expression  $E^0(T)$  signifie que la tension de cellule est déterminée d'après les tables thermodynamiques à une température quelconque, les réactifs et les produits étant à la pression standard.

Pour améliorer la tension réversible d'une cellule, il faut augmenter les pressions partielles des réactifs. Par exemple, on peut alimenter la cathode en oxygène pur ( $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$ ) en lieu de l'alimenter en air ( $p_{O_2} = 0,21 \text{ bar}$ ).

#### Remarque 1 :

Dans l'hypothèse d'un fonctionnement réversible, les produits et les réactifs ne se mélangent pas : par conséquent, l'eau est produite à l'état liquide si la température est inférieure à  $100^\circ\text{C}$  et à l'état vapeur si la température est supérieure à  $100^\circ\text{C}$ .

#### Remarque 2 :

La tension réversible peut dépasser la tension standard dans certaines conditions de fonctionnement : pressions partielles des réactifs élevées et faibles pressions partielles des produits.

### Influence de la température

Le potentiel réversible  $E$  d'une cellule alimentée en hydrogène ou en méthane dépend des conditions de fonctionnement. Dans les exemples qui suivent, on

considère que l'hydrogène ou le méthane pur sont alimentés à 1 bar et que l'oxygène provient de l'air ( $p_{O_2} = 0,21$  bar).

On représente (*figure 8*) l'évolution de la tension réversible en fonction de la température des cellules. On observe que la tension de la cellule à hydrogène baisse rapidement avec la température : une cellule de type PEMFC qui fonctionne à 25°C avec de l'hydrogène pur et de l'air a une tension réversible de 1,23 V et une cellule de type SOFC a une tension de 0,95 V à 900°C dans les mêmes conditions. On observe également sur la *figure 8* que la tension de la cellule à méthane varie beaucoup moins puisqu'elle vaut de 1,05 V à 25°C à 0,987 V à 1200°C. La discontinuité de pente observée à 100°C correspond au changement d'état de l'eau produite (conforme remarque 1, § 2.2)

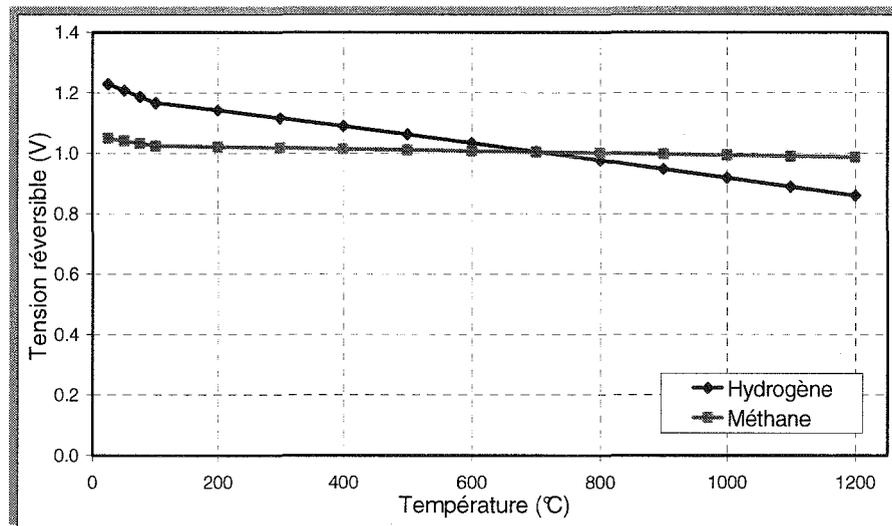


Figure 8. Influence de la température sur la tension réversible d'une cellule à hydrogène et à méthane.

### 2.3 Facteur d'utilisation

Le facteur d'utilisation  $U$  représente la fraction du combustible ou de comburant consommée par la cellule (16) :

$$U_{comb} = \frac{\dot{n}_{comb}^{consommé}}{\dot{n}_{comb}^{alimenté}} \quad (16)$$

Le facteur d'utilisation des réactifs a un impact important sur la tension réversible, qui peut être pris en compte dans l'équation de Nernst (15) en utilisant les pressions partielles moyennes des réactifs et des produits mais avec une précision généralement insuffisante. On préfère calculer la variation de l'énergie libre de Gibbs à la température de la cellule (17, 18) et déterminer la tension réversible :

Pour de l'hydrogène dans une PEMFC:

$$\begin{aligned}
 -\Delta\bar{g}_{H_2} = & \frac{1}{U_{H_2} \cdot \dot{n}_{H_2}^e} \left\{ \dot{n}_{H_2O,A}^e \left[ \bar{g}_{H_2O,A}^e - \left( 1 + U_{H_2} \cdot \omega \frac{\dot{n}_{H_2}^e}{\dot{n}_{H_2O}^e} \right) \bar{g}_{H_2O,A}^s \right] + \right. \\
 & + \dot{n}_{H_2O,C}^e \left[ \bar{g}_{H_2O,C}^e - \left( 1 + U_{H_2} (1 - \omega) \frac{\dot{n}_{H_2}^e}{\dot{n}_{H_2O}^e} \right) \bar{g}_{H_2O,C}^s \right] + \\
 & \left. + \dot{n}_{H_2}^e \left[ \bar{g}_{H_2}^e - (1 - U_{H_2}) \bar{g}_{H_2}^s \right] + \dot{n}_{O_2}^e \left[ \bar{g}_{O_2}^e - \left( 1 - \frac{U_{H_2}}{2} \frac{\dot{n}_{H_2}^e}{\dot{n}_{O_2}^e} \right) \bar{g}_{O_2}^s \right] \right\}
 \end{aligned} \quad (17)$$

Pour du méthane (ou de l'hydrogène) dans une SOFC:

$$\begin{aligned}
 & -\Delta\bar{g}_{CH_4} = \\
 = & \frac{1}{U_{CH_4} \cdot \dot{n}_{CH_4}^e} \left\{ \dot{n}_{H_2O}^e \left[ \bar{g}_{H_2O}^e - \left( 1 + 2U_{CH_4} \frac{\dot{n}_{CH_4}^e}{\dot{n}_{H_2O}^e} \right) \bar{g}_{H_2O}^s \right] + \dot{n}_{CH_4}^e \left[ \bar{g}_{CH_4}^e - (1 - U_{CH_4}) \bar{g}_{CH_4}^s \right] \right. \\
 & \left. + \dot{n}_{CO_2}^e \left[ \bar{g}_{CO_2}^e - \left( 1 + U_{CH_4} \frac{\dot{n}_{CH_4}^e}{\dot{n}_{CO_2}^e} \right) \bar{g}_{CO_2}^s \right] + \dot{n}_{O_2}^e \left[ \bar{g}_{O_2}^e - \left( 1 - 2U_{CH_4} \frac{\dot{n}_{H_2}^e}{\dot{n}_{O_2}^e} \right) \bar{g}_{O_2}^s \right] \right\}
 \end{aligned} \quad (18)$$

Les indices  $e$  et  $s$  correspondent à l'entrée et à la sortie de la cellule.  $A$  et  $C$  correspondent à l'anode et la cathode.  $\omega$  représente le coefficient de partage de l'eau qui est défini par la fraction d'eau produite qui se retrouve côté anode (voir chapitre 4, § 5.5).

### Cellule alimentée en hydrogène

On calcule la fonction  $\Delta\bar{g}_{H_2}(U_{H_2})$  en utilisant la formule (17) pour quatre températures : 25°C, 100°C, 300°C et 900°C. On fait l'hypothèse que la pression partielle de l'air reste constante ( $P_{O_2}=0,21 \text{ bar}$ ) entre l'entrée et la sortie de la pile, ce qui correspond à une alimentation avec un excès infini ( $U_{O_2}=0$ ) et sans pertes de charge. On observe sur la *figure 9* que la tension réversible diminue faiblement avec le facteur d'utilisation de l'hydrogène. Cette diminution devient plus importante lorsque la température de la cellule augmente.

*Remarque :*

Il reste à déterminer l'influence de la température sur les irréversibilités de la cellule. En pratique, l'augmentation de la température de fonctionnement améliore souvent la courbe de polarisation de la cellule, en améliorant (entre autres) la cinétique des réactions aux électrodes.

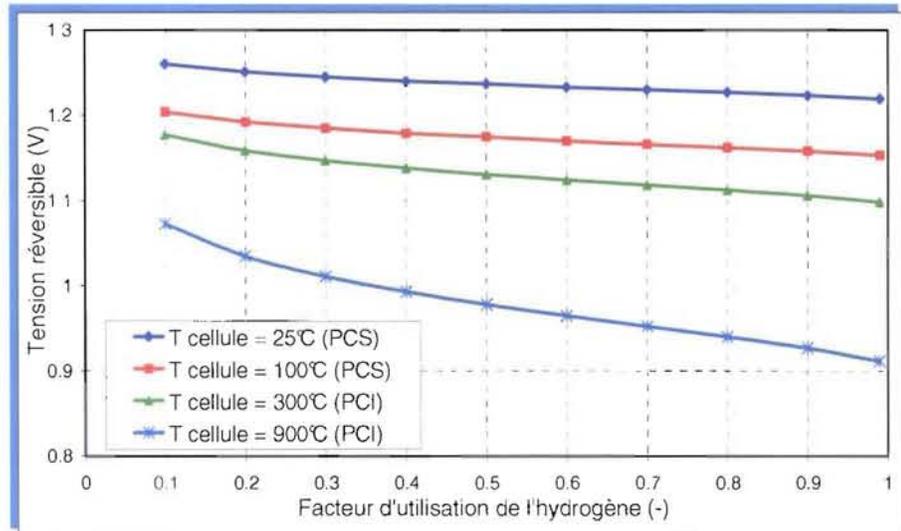


Figure 9. L'influence du facteur d'utilisation de l'hydrogène sur la tension réversible d'une cellule à hydrogène ( $U_{O_2}=0$ ).

### Cellule alimentée en méthane

La fonction  $\Delta\bar{g}_{CH_4}(U_{CH_4})$  nous permet de calculer la tension réversible d'une cellule alimentée en méthane pour les quatre températures indiquées sur la *figure 10*. On observe que la tension diminue faiblement avec le facteur d'utilisation du méthane. De plus, la tension réversible de la cellule à méthane est moins sensible à la température que celle de la cellule à hydrogène. La comparaison d'une cellule à hydrogène et d'une cellule à méthane (*figures 8, 9 et 10*) montre que, dans les deux cas, la température et le facteur d'utilisation du combustible réduisent la tension réversible. Cependant, les influences négatives sont plus importantes pour la cellule à hydrogène.

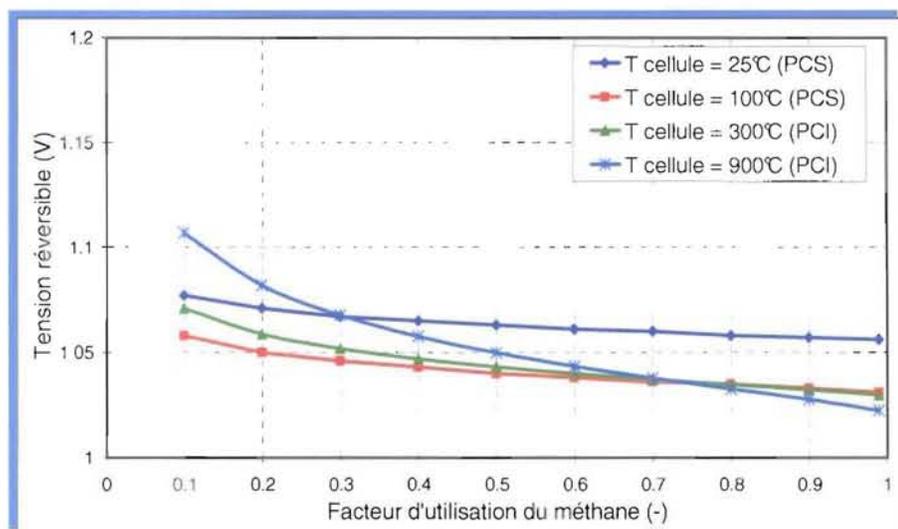


Figure 10. L'influence du facteur d'utilisation du méthane sur la tension réversible d'une cellule à méthane ( $U_{O_2}=0$ ).

### 3. Rendement électrique réversible

Le rendement électrique réversible d'une pile à combustible est l'équivalent du rendement de Carnot d'un moteur à combustion : il n'est jamais atteint du fait des nombreuses irréversibilités dans le cœur de pile.

On définit le rendement électrique réversible (19) par le rapport entre :

✘ La variation molaire de l'énergie de Gibbs de la réaction d'oxydation du combustible :  $\Delta\bar{g}_{comb}$  ;

✘ La variation molaire de l'enthalpie du combustible de la réaction :  $\Delta\bar{h}_{comb}$ .

$$\eta^{rev} = \frac{\Delta\bar{g}_{comb}(T, P_r, P_p)}{\Delta\bar{h}_{comb}(T)} \quad (19)$$

$P_r$  et  $P_p$  représentent les pressions partielles des réactifs et des produits. Cette formule peut avoir différents résultats si l'on fait référence au pouvoir calorifique supérieur (PCS) ou au pouvoir calorifique inférieur (PCI) du combustible. Dans ce document, on fait référence par défaut au PCS du combustible si la pile fonctionne à moins de 100°C et au PCI sinon.

#### 3.1 Piles à combustible

On applique la relation (19) aux piles à combustible constituées de plusieurs cellules en considérant que toutes les cellules fournissent la même tension.

##### *Pile alimentée en hydrogène*

Pour une pile à hydrogène, la relation (19) devient (20)<sup>1</sup> :

$$\eta_{pile}^{rev} = \frac{\Delta\bar{g}_{H_2}(T_{pile}, P_{H_2}, P_{O_2}, P_{H_2O})}{\Delta\bar{h}_{H_2}(T_{pile})} \quad (20)$$

---

<sup>1</sup> Comme au § 2, nous faisons l'hypothèse que la pile est alimentée en hydrogène pur à 1 bar et que celui-ci est consommé complètement. L'air est alimenté à 1 bar et le taux de consommation de l'oxygène est négligeable : la pression partielle de l'oxygène est constante et égale à 0,21 bar. Les produits et les réactifs ne se mélangent pas (processus irréversible).



### Pile alimentée en méthane

Le rendement réversible d'une pile alimentée en méthane est calculé en utilisant la relation (21) :

$$\eta_{pile}^{rev} = \frac{\Delta \bar{g}_{CH_4}(T_{pile}, P_{CH_4}, P_{O_2}, P_{H_2O}, P_{CO_2})}{\Delta \bar{h}_{CH_4}(T_{pile})} \quad (21)$$

On représente sur la *figure 11* l'évolution du rendement électrique réversible donnée par (20) et (21) en fonction de la température d'une pile alimentée par de l'hydrogène pur ou du méthane. Elle est alimentée côté cathode en air à pression de 1 bar. On observe que les rendements réversibles baissent linéairement avec la température dans les deux cas.

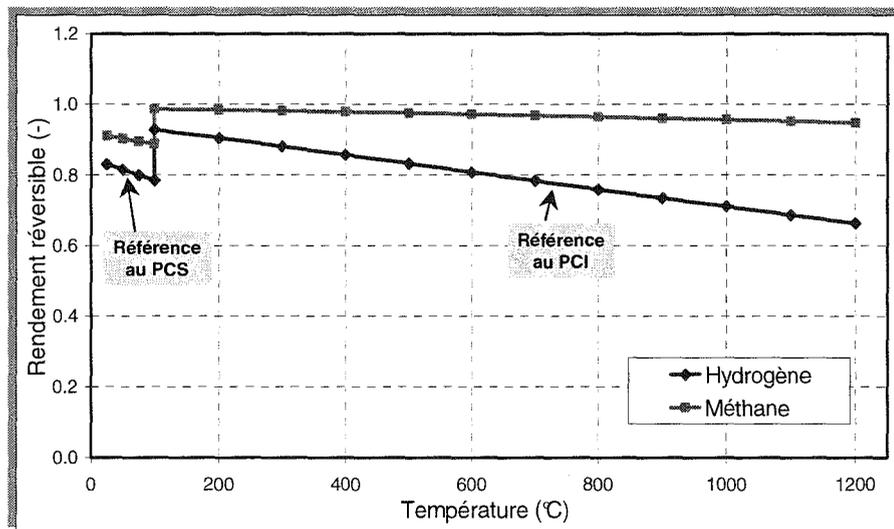
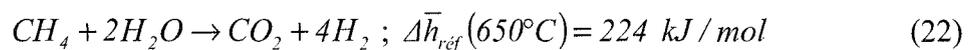


Figure 11. Variation du rendement électrique réversible avec la température d'une pile à hydrogène et à méthane.

Quel que soit la température, la pile à méthane a un rendement réversible supérieur à celui de la pile à hydrogène alors que la tension réversible peut être inférieure (*figure 8*).

### 3.2 Systèmes alimentés en méthane et utilisant une pile à hydrogène

Lorsque les systèmes sont alimentés en méthane et que les piles ne consomment que de l'hydrogène, un reformeur est utilisé pour produire cet hydrogène. Le cas le plus répandu est celui du vaporeformage. La réaction globale de vaporeformage (22) est fortement endothermique : une source de chaleur est donc indispensable.



La réaction se déroule à haute température ( $>600^{\circ}\text{C}$ ) pour que la formation de l'hydrogène soit favorisée (voir chapitre IV, § 3.1). Dans l'hypothèse où tout l'hydrogène produit par le reformeur est consommé dans la pile ( $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) et où la réaction (22) est complète, le bilan matière global (23) correspond à l'oxydation du méthane.



Dans la suite, on suppose ces réactions (22, 23) complètes pour déterminer le rendement électrique réversible des systèmes à pile à combustible utilisant un vaporeformeur externe.

### Système alimenté en méthane associé à une pile basse température

Si le système contient une pile basse température alimentée en hydrogène, l'énergie thermique nécessaire au reformage est généralement produite par la combustion d'un gaz. On fait l'hypothèse que toute l'énergie chimique du combustible brûlé est reçue par le reformeur et qu'il n'y a aucune perte thermique. Un schéma simplifié est présenté sur la *figure 12*.

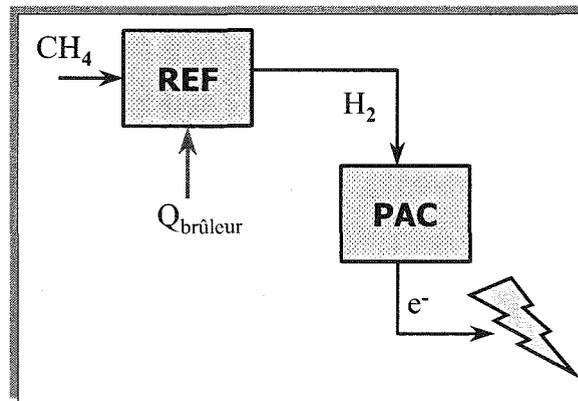


Figure 12. Schéma simplifié d'un système alimenté en méthane et utilisant un vaporeformeur et une pile basse température à hydrogène.

A partir de l'équation (19) on détermine le rendement électrique réversible d'un système à pile basse température (24) :

$$\eta^{rév} = \frac{4\Delta\bar{g}_{\text{H}_2}}{\Delta\bar{h}_{\text{CH}_4,\text{ref}} - \Delta\bar{h}_{\text{CH}_4,\text{br}}} \quad (24)$$

Le facteur 4 représente le nombre de moles d'hydrogène produites à partir d'une mole de méthane reformé (réaction 22). L'énergie dépensée correspond à la somme algébrique de l'énergie du méthane fourni au reformeur pour produire l'hydrogène

$\Delta h_{CH_4,ref}$  (négative) et de l'énergie du méthane brûlé pour produire la chaleur de reformage  $\Delta h_{CH_4,br}$  (positive).

On peut facilement démontrer que l'équation (24) est équivalente à l'équation (20) : on en conclue que le rendement électrique réversible est le même pour une pile à hydrogène seule et pour un système associant une pile à hydrogène et un vaporeformeur (25):

$$\eta^{rév} = \frac{4\Delta\bar{g}_{H_2}}{\Delta\bar{h}_{CH_4,ref} - \Delta\bar{h}_{CH_4,br}} = \frac{\Delta\bar{g}_{H_2}}{\Delta\bar{h}_{H_2}} \quad (25)$$

Cette conclusion est valable pour tous les alcanes.

### Système alimenté en méthane associé à une pile haute température

Les piles haute température sont capables de générer suffisamment de chaleur pour alimenter le vaporeformeur. Celui-ci va produire un reformat riche en hydrogène qui est ensuite fourni à la pile, comme représenté sur la *figure 13*. Cette configuration a l'avantage de permettre l'utilisation de la chaleur haute température produite par la pile, donc le rendement électrique réversible est meilleur que dans le cas où la pile fonctionne à basse température. L'équation (24) se simplifie en (26) :

$$\eta^{rév} = \frac{4\Delta\bar{g}_{H_2}}{\Delta\bar{h}_{CH_4}} \quad (26)$$

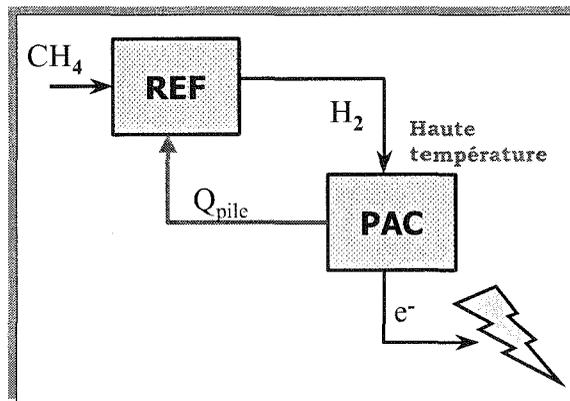


Figure 13. Schéma simplifié d'un système alimenté en méthane utilisant un vaporeformeur et une pile haute température à hydrogène.

### 3.3 Fonctionnement allo/auto thermique

L'influence de la température sur le rendement réversible montre que la pile a une température limite à partir de laquelle elle est capable d'alimenter en chaleur le reformeur. On parle alors d'un fonctionnement **autothermique**. En-dessous de cette température, le système a besoin d'une autre source de chaleur (par exemple un brûleur) pour fournir de la chaleur au vaporeformeur : on parle d'un fonctionnement **allothermique**. La *figure 14* montre que cette limite de température est de 500°C, moyennant les hypothèses suivantes :

- ✘ La chaleur dégagée par la pile est équivalente au produit  $T\Delta S$  de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (fonctionnement réversible).
- ✘ Toute cette chaleur est transmise au reformeur, sans résistance au transfert de chaleur.
- ✘ Le reformeur et la pile fonctionnent à la même température.

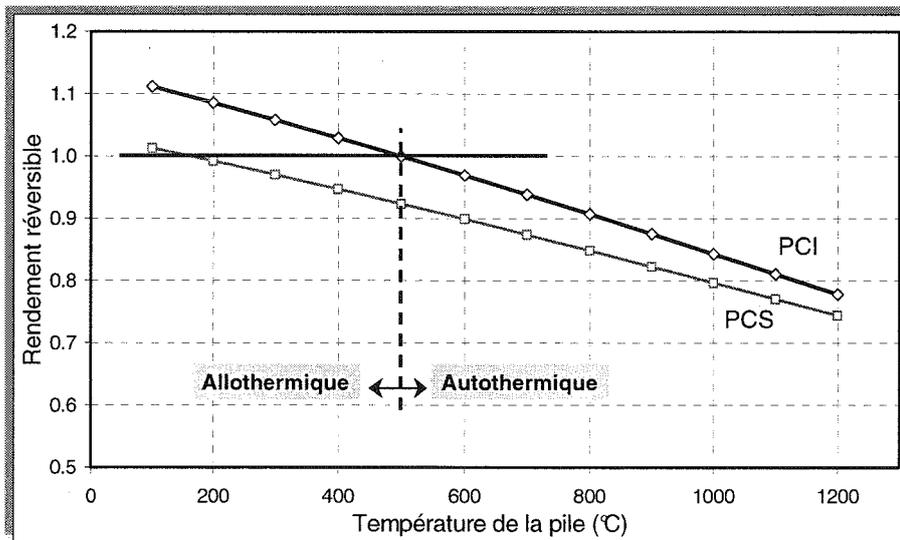


Figure 14. Variation du rendement réversible avec la température de la pile et limite entre un système autothermique et allothermique.

Ces résultats sont purement théoriques. En pratique, la chaleur produite par la pile à combustible est toujours supérieure au produit  $T\Delta S$  de la réaction d'oxydation de l'hydrogène et il est nécessaire que la pile fonctionne à une température supérieure à celle du reformeur pour que le transfert de chaleur soit possible.

#### 4. Rendements thermique et total théoriques

Le calcul du rendement thermique théorique implique une connaissance précise de l'architecture du système de récupération de chaleur. De plus, il dépend également de la température à laquelle la chaleur est récupérée par l'utilisateur.

Le rendement total théorique est la somme des rendements électrique et thermique.

Nous définissons les rendements thermique et total effectifs de systèmes à pile à combustible au paragraphe suivant (§ 5).

#### 5. Rendements effectifs

Les piles à combustible ne consomment généralement pas la totalité de l'hydrogène, en particulier lorsqu'elles sont alimentées par un reformat.

On distingue deux modules principaux dans un système à pile à combustible consommant du gaz naturel :

- ✘ Le module de production de l'hydrogène,
- ✘ Le module pile à combustible (la pile et ses accessoires).

Le module de production de l'hydrogène produit un reformat avec un débit tel que la quantité d'hydrogène  $\dot{m}_{H_2}^R$  soit supérieure aux besoins de la pile. L'excès d'hydrogène  $\dot{m}_{H_2}^{ex}$  n'est pas consommé.

En rassemblant ces deux modules, deux cas sont possibles selon l'usage de l'excès d'hydrogène :

- ✘ Avec rejet de l'excès d'hydrogène en aval de la pile (*figure 15a*),
- ✘ Avec récupération de l'excès d'hydrogène par le reformeur (*figure 15b*).

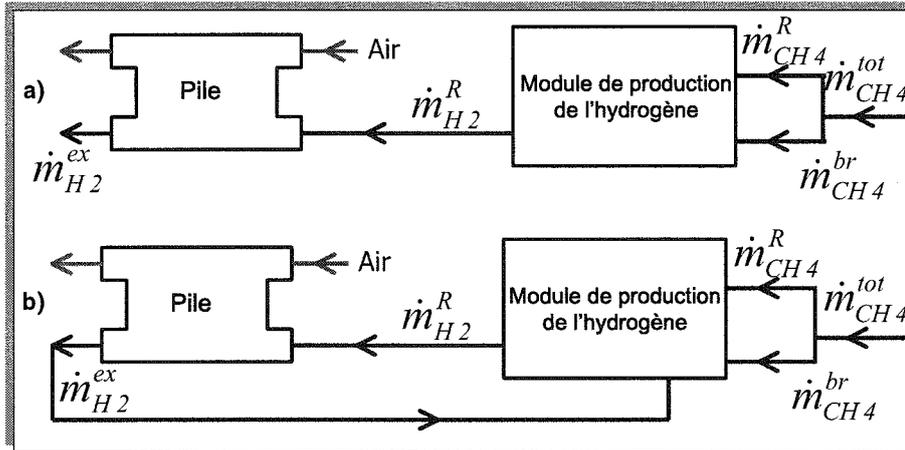


Figure 15. Configurations génériques :  
 a) avec évacuation de l'excès d'hydrogène,  
 b) avec récupération de l'excès d'hydrogène.

### 5.1 Rendement matière

Pour les deux configurations décrites ci-dessus, on définit un rendement matière  $\eta_{mat}$  égale au rapport entre la quantité d'hydrogène consommée par la pile et la quantité produite par le reformeur (27) :

$$\eta_{mat} = \dot{m}_{H_2}^{pile} / \dot{m}_{H_2}^R = (\dot{m}_{H_2}^R - \dot{m}_{H_2}^{ex}) / \dot{m}_{H_2}^R \quad (27)$$

Dans la première configuration (figure 15a) l'excès d'hydrogène  $\dot{m}_{H_2}^{ex}$  est perdu et le rendement matière est inférieur à l'unité (28) :

$$\eta_{mat} = \dot{m}_{H_2}^{pile} / \dot{m}_{H_2}^R < 1 \quad (28)$$

Il est possible de recycler l'excès d'hydrogène dans le reformeur. De cette façon, on améliore le rendement matière du système. Dans le cas de la figure 15b, l'utilisation totale de l'hydrogène se traduit par un rendement matière égal à l'unité (29) :

$$\eta_{mat} = \dot{m}_{H_2}^{pile} / (\dot{m}_{H_2}^R - \dot{m}_{H_2}^{ex}) = 1 \quad (29)$$

### 5.2 Rendement électrique de la pile

Le rendement électrique de la pile  $\eta_{pile}$  est défini par le rapport entre la puissance électrique brute  $\dot{W}_e$  et le flux d'énergie chimique consommé par la pile  $\dot{m}_{H_2}^{pile}$ . On peut développer ce rendement en fonction de la tension de la pile  $V$ , et du nombre de cellules  $N$  (30) :

$$\eta_{pile} = \frac{\dot{W}_e}{\dot{m}_{H_2}^{pile} PC_{H_2}} = \frac{V \cdot I}{\frac{N \cdot I}{2F} PC_{H_2}} = \frac{V \cdot 2F}{N \cdot PC_{H_2}} \quad (30)$$

Dans le relation (30),  $F$  représente la constante de Faraday et  $PC$  le pouvoir calorifique du combustible. Ce rendement électrique ne dépend pas de la configuration du système, n'étant fonction que de paramètres propres à la pile.

### 5.3 Rendement du module de production de l'hydrogène

Les définitions de ce paragraphe s'appliquent à tous les types de reformage : vaporeformage, reformage autotherme et oxydation partielle. Le module de production de l'hydrogène contient le reformeur proprement dit (un des trois précédemment évoqués), le brûleur, tous les dispositifs de conditionnement et d'alimentation des fluides, et éventuellement des réacteurs supplémentaires de type shift ou prox (voir chapitre IV, § 3.1).

Le méthane ( $\dot{m}_{CH_4}^R$ ) peut être utilisé pour être transformé en hydrogène ou pour fournir la chaleur nécessaire au reformeur ( $\dot{m}_{CH_4}^{br}$ ). Dans tout les cas, on ne considère que les flux d'énergie chimiques, sans se préoccuper d'un éventuel apport ou d'une éventuelle récupération d'énergie thermique. Le rendement  $\eta_{prod}$  du module de production de l'hydrogène pour la configuration à hydrogène perdu (figure 15a) est donné par la relation (31) :

$$\eta_{prod} = \frac{\dot{m}_{H_2}^R \cdot PC_{H_2}}{(\dot{m}_{CH_4}^R + \dot{m}_{CH_4}^{br}) PC_{CH_4}} \quad (31)$$

Pour la configuration avec recyclage de l'excès d'hydrogène (figure 15b), le rendement du module de production de l'hydrogène  $\eta_{prod}$  devient (32) :

$$\eta_{prod} = \frac{(\dot{m}_{H_2}^R - \dot{m}_{H_2}^{ex}) \cdot PC_{H_2}}{(\dot{m}_{CH_4}^R + \dot{m}_{CH_4}^{br}) PC_{CH_4}} = \frac{\dot{m}_{H_2}^{pile} \cdot PC_{H_2}}{(\dot{m}_{CH_4}^R + \dot{m}_{CH_4}^{br}) PC_{CH_4}} \quad (32)$$

Si le module de production de l'hydrogène est étudié indépendamment de la pile, donc sans retour d'hydrogène, c'est la formule (31) qui s'applique.

#### 5.4 Rendements électriques du système

##### Rendement électrique brut

Dans le cas général (figure 15a et 15b) le rendement électrique du système correspond au produit entre les rendements des différents modules et le rendement matière (33) :

$$\eta_e = \eta_{pile} \cdot \eta_{prod} \cdot \eta_{mat} \quad (33)$$

En remplaçant dans l'équation (33) les relations (28, 30, 31) ou (29, 30, 32) on obtient l'expression du rendement électrique du système (34) :

$$\eta_e = \frac{\dot{W}_e}{(\dot{m}_{CH_4}^R + \dot{m}_{CH_4}^{br}) PC_{CH_4}} \quad (34)$$

Cette expression est valable dans les deux cas mais le débit de méthane brûlé ( $\dot{m}_{CH_4}^{br}$ ) peut varier. Si l'excès d'hydrogène est suffisant, le brûleur peut fonctionner sans méthane. La formule (34) se simplifie alors en (35) :

$$\eta_e = \frac{\dot{W}_e}{\dot{m}_{CH_4}^R \cdot PC_{CH_4}} \quad (35)$$

Une analyse complète des valeurs de  $\dot{m}_{CH_4}^{br}$  en fonction de l'excès d'hydrogène est présentée dans le paragraphe suivant (§ 6). On constate que le cas correspondant à l'équation (35) est celui où le rendement électrique du système est le moins bon.

##### Rendement électrique net

La puissance électrique nette produite par un système en fonctionnement normal est égale à la puissance brute moins la consommation des auxiliaires et les pertes électriques :  $\dot{W}_e^{nette} = \dot{W}_e - \dot{W}_e^{aux}$ . A l'aide de cette relation, on trouve (36) :

$$\eta_e^{net} = \frac{\dot{W}_e^{nette}}{(\dot{m}_{CH_4}^R + \dot{m}_{CH_4}^{br}) PC_{CH_4}} \quad (36)$$

## 5.5 Rendements thermique et total

### Rendement thermique

Le rendement thermique est le rapport entre le flux d'énergie thermique fourni à l'utilisateur  $\dot{Q}$  et le flux total d'énergie consommé par le système. Si on considère que le système ne consomme que du méthane, la relation donnant le rendement thermique est (37) :

$$\eta_{th} = \frac{\dot{Q}}{(\dot{m}_{CH_4}^R + \dot{m}_{CH_4}^{br})PC_{CH_4}} = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{CH_4}^{tot} \cdot PC_{CH_4}} \quad (37)$$

### Rendement total

Le rendement total d'un système de cogénération est défini par la somme des rendements thermique et électrique. Pour les systèmes décrits ici et en utilisant les relations (37, 38), on trouve :

$$\eta_{tot} = \frac{\dot{W}_e^{nette} + \dot{Q}}{(\dot{m}_{CH_4}^R + \dot{m}_{CH_4}^{br})PC_{CH_4}} = \frac{\dot{W}_e^{nette} + \dot{Q}}{\dot{m}_{CH_4}^{tot} \cdot PC_{CH_4}} \quad (38)$$

## 5.6 Rendement exergetique

Le rendement exergetique est défini par le rapport entre l'exergie utile totale et l'exergie consommée. Le rendement exergetique ne présente pas un grand intérêt dans le cas des générateurs électriques car l'énergie électrique peut être considérée comme de l'exergie pure. De plus, l'exergie des combustibles usuels (*tableau 2*) est proche du pouvoir calorifique inférieur (PCI). La situation est complètement différente pour les systèmes de cogénération où l'exergie révèle la qualité thermodynamique de la chaleur produite. La quantité d'exergie transportée par un fluide caloporteur est toujours inférieure à son exergie thermique.

Tableau 2. Exergies, énergies de Gibbs et pouvoirs calorifiques inférieurs et supérieurs du méthane, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone [Moran 98].

Gaz	Ex(kJ/mol)	$\Delta G^0$ (kJ/mol)*	PCI (kJ/mol)	PCS (kJ/mol)
H <sub>2</sub>	235	-237	242	286
CH <sub>4</sub>	830	-818	801	891
CO	275	-255	283	283

\* Variation de l'énergie de Gibbs dans les conditions standards de la réaction d'oxydation du combustible en présence d'oxygène.

Pour calculer le rendement exergetique d'un système, il faut déterminer les flux d'exergie totale entrants et sortants. L'exergie totale est la somme de l'exergie chimique et de l'exergie thermomécanique d'un flux de matière (*Annexe 2* et chapitre V).

Dans les systèmes de cogénération utilisant une pile à combustible on a, dans le cas général, deux flux d'exergie entrants qui correspondent aux débits de méthane. L'exergie de l'air dans les conditions standards est nulle. Les flux d'exergie utiles sont associées aux puissances électrique et thermique transmises à l'utilisateur. La définition du rendement exergetique (39) est la suivante :

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}_e + \dot{E}x_Q}{(\dot{m}_{CH_4}^R + \dot{m}_{CH_4}^{br}) \cdot ex_{CH_4}} \quad (39)$$

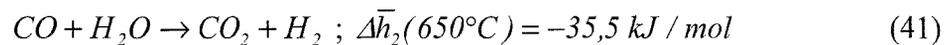
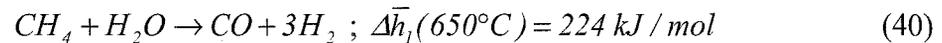
Où  $\dot{E}x_Q$  est le flux d'exergie thermomécanique correspondant à la chaleur produite et  $ex_{CH_4}$  est l'exergie massique du méthane (*Annexe 2*).

## 6. Energie thermique de vaporeformage

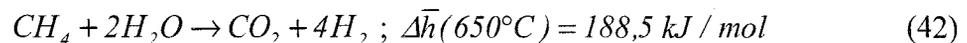
### 6.1 Chaleur spécifique de vaporeformage

Le module de production de l'hydrogène contient, pour tous les systèmes étudiés ici : un vaporeformeur, un shift (éventuellement) et un brûleur. Le méthane est mélangé à la vapeur d'eau dans le reformeur. Le reformat est un mélange de gaz riche en hydrogène mais qui contient également du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, des traces de méthane et de l'eau.

Deux réactions chimiques se déroulent dans le vaporeformeur. La première est la réaction de vaporeformage (40) qui est fortement endothermique et très rapide à haute température (au dessus de 600°C). La deuxième est la réaction de shift (41) qui est faiblement exothermique et beaucoup plus lente [Lombard 04].



Par conséquent, la réaction globale de vaporeformage (42) nécessite un apport de chaleur important.



Chaque réaction (40) et (41) a un avancement qui dépend de la température, de la pression, du catalyseur et de l'architecture du reformeur. On note  $\alpha$  l'avancement de la réaction de reformage (40) et  $\beta$  l'avancement de la réaction de shift (41).

L'énergie thermique dépensée pour le vaporeformage d'un kilogramme de méthane  $q_{ref}$  (en kJ/kg) est donnée, en fonction de l'avancement des réactions, par (43) :

$$q_{ref} = (\alpha \cdot \Delta\bar{h}_1 + \alpha \cdot \beta \cdot \Delta\bar{h}_2) \frac{10^3}{M_{CH_4}} \quad (43)$$

Où  $M_{CH_4}$  représente la masse molaire du méthane, égale à 16 kg/kmol.

### 6.2 Définition des efficacités

#### Efficacité du vaporeformeur

L'efficacité du vaporeformeur (différente du rendement du module de production de l'hydrogène) est définie par le rapport entre l'énergie calorifique de l'hydrogène produit et celle du méthane reformé (44).

$$\varepsilon_R = \frac{\dot{m}_{H_2}^R \cdot PC_{H_2}}{\dot{m}_{CH_4}^R \cdot PC_{CH_4}} \quad (44)$$

Cette efficacité dépend des conditions de température et de pression dans le reformeur. On peut exprimer le débit d'hydrogène produit  $\dot{m}_{H_2}^R$  en fonction des avancements des réactions de reformage et du débit de méthane reformé  $\dot{m}_{CH_4}^R$ . On trouve alors l'expression suivante pour l'efficacité du reformeur (45) :

$$\varepsilon_R = (3\alpha + \alpha \cdot \beta) \frac{M_{H_2}}{M_{CH_4}} \frac{PC_{H_2}}{PC_{CH_4}} \quad (45)$$

*Remarque :*

L'efficacité du vaporeformeur étant définie par le rapport des énergies chimiques de l'hydrogène produit et du méthane reformé, elle ne tient pas compte de la quantité de chaleur apportée et peut donc être supérieure à l'unité.

### *Efficacité du brûleur*

Le brûleur alimente le vaporeformeur en chaleur haute température produite par combustion de méthane et/ou de l'excès d'hydrogène. Si une source de chaleur haute température est disponible (cas des piles haute température), le brûleur ne sera pas nécessaire.

L'efficacité du brûleur est définie par le rapport entre la chaleur reçue par le reformeur  $\dot{Q}_{reçue}$  et l'énergie thermique du combustible brûlé (46).

$$\varepsilon_{br} = \frac{\dot{Q}_{reçue}}{\dot{m}_{CH_4}^{br} \cdot PC_{CH_4}} = \frac{q_{ref} \cdot \dot{m}_{CH_4}^R}{\dot{m}_{CH_4}^{br} \cdot PC_{CH_4}} \quad (46)$$

Le flux de chaleur  $\dot{Q}_{reçue}$  étant entièrement utilisé pour le vaporeformage, il est égal au produit  $q_{ref} \cdot \dot{m}_{CH_4}^R$ . Ce calcul suppose que la chaleur nécessaire au conditionnement des fluides à l'entrée du vaporeformeur (vapeur et méthane) ait déjà été apportée. On ne considère donc ici que les besoins thermiques du vaporeformeur.

### *Efficacité de récupération de la chaleur*

Dans les systèmes utilisant une pile haute température, la chaleur fournie au reformeur peut provenir directement de la pile. L'efficacité de récupération de la chaleur est définie par le rapport entre la quantité de chaleur reçue par le reformeur et la quantité de chaleur générée par la pile (47).

$$\varepsilon_{rec} = \frac{\dot{Q}_{recue}}{\dot{Q}_{pile}} = \frac{q_{ref} \cdot \dot{m}_{CH_4}^R}{\dot{Q}_{pile}} \quad (47)$$

### 6.3 Architecture sans récupération de l'hydrogène ni de la chaleur de la pile

Le premier système étudié contient un brûleur qui alimente en chaleur haute température le reformeur. L'excès d'hydrogène  $\dot{m}_{H_2}^{ex}$  est évacué en aval de la pile (figure 16).

En utilisant l'équation (46), on trouve le débit de méthane nécessaire au brûleur (48), en fonction du débit de méthane reformé :

$$\dot{m}_{CH_4}^{br} = \frac{q_{ref}}{\varepsilon_{br} \cdot PC_{CH_4}} \dot{m}_{CH_4}^R \quad (48)$$

On observe que ce débit diminue avec l'augmentation de l'efficacité du brûleur  $\varepsilon_{br}$ .

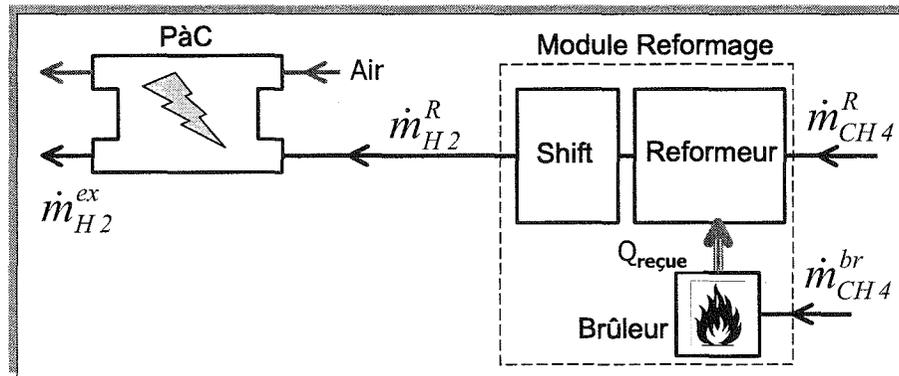


Figure 16. Système avec évacuation de l'excès d'hydrogène.

### 6.4 Architecture avec réutilisation de l'hydrogène

Si le brûleur est alimenté avec l'excès d'hydrogène provenant de la pile (figure 17), son débit de méthane est réduit. La quantité de méthane requise pour la combustion est donnée par la relation (49) en fonction de l'efficacité du brûleur  $\varepsilon_{br}$ , de l'efficacité du reformeur  $\varepsilon_R$ , et du coefficient d'excès d'hydrogène  $\lambda_{H_2}$ . Celui-ci est défini par le rapport entre le débit d'hydrogène reformé  $\dot{m}_{H_2}^R$ , et le débit consommé  $\dot{m}_{H_2}^{pile}$  par la pile (50).

$$\dot{m}_{CH_4}^{br} = \dot{m}_{CH_4}^R \left( \frac{q_{ref}}{\varepsilon_{br} \cdot PC_{CH_4}} - \frac{\lambda_{H_2} - 1}{\lambda_{H_2}} \varepsilon_R \right) \quad (49)$$

$$\lambda_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2}^R}{\dot{m}_{H_2}^{pile}} = \frac{\dot{m}_{H_2}^R}{\dot{m}_{H_2}^R - \dot{m}_{H_2}^{ex}} \quad (50)$$

Dans le cas où le brûleur n'est alimenté qu'en hydrogène ( $\dot{m}_{CH_4}^{br} = 0$ ), on détermine le coefficient d'excès d'hydrogène  $\lambda_{H_2}$  avec (51) :

$$\lambda_{H_2} = \frac{\varepsilon_R \cdot \varepsilon_{br}}{\varepsilon_R \cdot \varepsilon_{br} - \frac{q_{ref}}{PC_{CH_4}}} \quad (51)$$

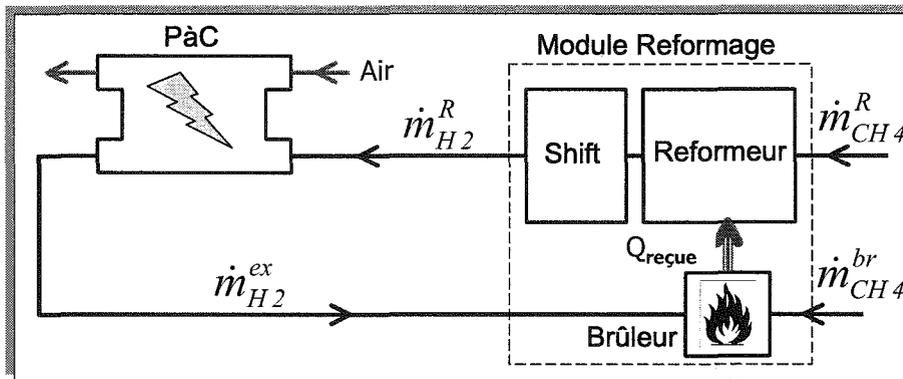


Figure 17. Système avec récupération de l'excès d'hydrogène.

*Application :* Pour obtenir une estimation simple des paramètres utilisés dans l'équation (51), on fait l'hypothèse que les réactions de vaporeformage atteignent l'équilibre thermodynamique ( $\alpha = 0,92$  ;  $\beta = 0,51$  à  $T_{ref} = 650^\circ C$ ). De cette façon, on trouve  $q_{ref} = 190,5 \text{ kJ/mol}$  et  $\varepsilon_R = 0,964$ . L'efficacité du brûleur est fortement liée à l'échange thermique entre les fumées et le reformat à  $650^\circ C$ . On choisit une valeur souvent utilisée pour les échangeurs thermiques :  $\varepsilon_{br} = 0,7$ . Finalement, on calcule à l'aide de (51) le coefficient d'excès d'hydrogène nécessaire:  $\lambda_{H_2} = 1,545$ .

### 6.5 Architecture avec récupération de chaleur

Les systèmes utilisant une pile à combustible haute température offrent la possibilité d'utiliser la chaleur générée par la pile dans le reformeur (figure 18), donnée en fonction du rendement électrique de la pile  $\eta_{pile}$  par (52) :

$$\dot{Q}_{pile} = (1 - \eta_{pile}) \dot{m}_{H_2}^{pile} \cdot PC_{H_2} \quad (52)$$

L'efficacité minimum de récupération de la chaleur (53) est déterminée par le besoin de chaleur du reformeur ; on trouve :

$$\varepsilon_{rec} = \frac{q_{ref} \cdot \lambda_{H_2}}{(1 - \eta_{pile}) \varepsilon_R \cdot PC_{CH_4}} \quad (53)$$

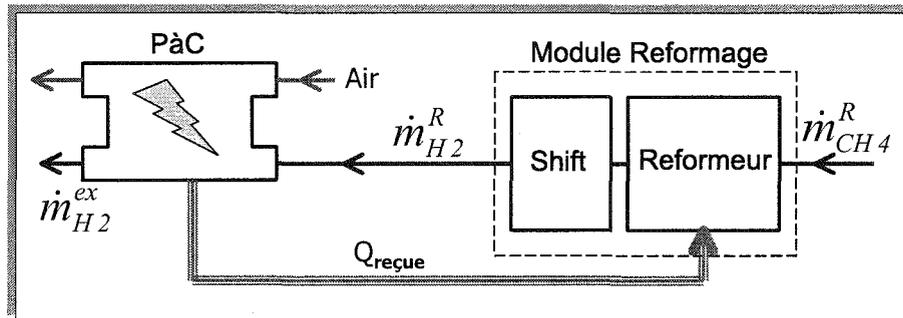


Figure 18. Système avec récupération de la chaleur de la pile.

Remarque :

Dans les cas de récupération de la chaleur de la pile pour le vaporeformage, on suppose que la pile fonctionne à haute température. Dans les équations (52) et (53) on fait donc référence au pouvoir calorifique inférieur (PCI).

## 6.6 Architecture avec réutilisation de l'hydrogène et de la chaleur

Souvent, dans les systèmes avec piles haute température, le reformeur est alimenté en chaleur conjointement par la pile et par le brûleur. Celui-ci est alimenté avec l'excès d'hydrogène sortant de la pile (figure 19), qui n'est jamais nul. Il existe une relation entre les efficacités du brûleur, du reformeur, de la récupération de chaleur et le coefficient d'excès d'hydrogène dans la pile (54) :

$$\lambda_{H_2} = \frac{\varepsilon_{br} \cdot \varepsilon_R - \varepsilon_{rec} \cdot \varepsilon_R (1 - \eta_{pile})}{\varepsilon_{br} \cdot \varepsilon_R - \frac{q_{ref}}{PC_{CH_4}}} \quad (54)$$

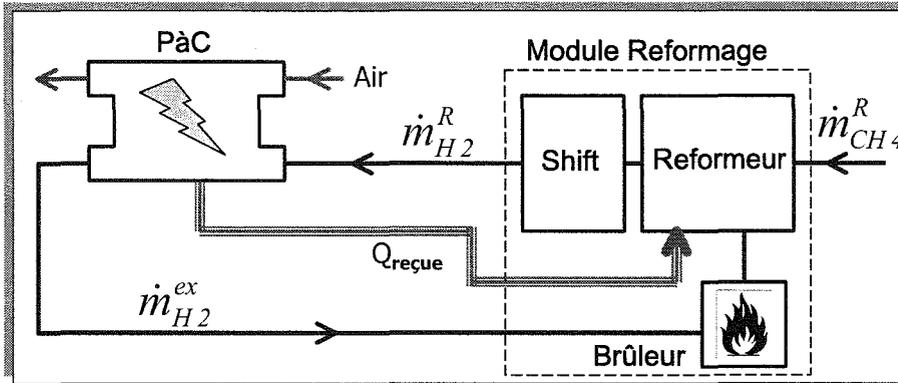


Figure 19. Système avec récupération de la chaleur de la pile et de l'excès d'hydrogène.

*Application :* Pour déterminer le coefficient d'excès d'hydrogène à partir de l'équation (54) on estime l'efficacité de la récupération et le rendement électrique de la pile :  $\varepsilon_{rec} = 0,4$  et  $\eta_{pile} = 0,5$ . En gardant  $q_{ref} = 190,5 \text{ kJ/mol}$  et  $\varepsilon_R = 0,964$ , on trouve :  $\lambda_{H_2} = 1,103$ . Cette valeur, nettement inférieure à celle déterminée dans l'application précédente, traduit le fait que la récupération de chaleur réduit le besoin en combustible du brûleur.

### 6.7 Energie thermique globale pour un module de production d'hydrogène avec vaporeformeur

A cause de la température élevée de fonctionnement du vaporeformeur, les fluides doivent être conditionnés avant le reformage. Cette tâche est réalisée par un échangeur thermique dans le cas du méthane et par un générateur de vapeur dans le cas de l'eau. La quantité de chaleur globale  $q_{prod}$  nécessaire au module de production de l'hydrogène pour le traitement d'un kilogramme de méthane devient :

$$q_{prod} = q_{ref} + q_{cond} \quad (55)$$

Où  $q_{cond}$  représente l'énergie thermique consommée pour le conditionnement des fluides : chauffage du méthane et production de vapeur d'eau et  $q_{ref}$  est donnée par l'équation (43).

En généralisant l'équation (54) au module complet de production de l'hydrogène par vaporeformage, on obtient :

$$\lambda_{H_2} = \frac{\varepsilon_{br} \cdot \varepsilon_R - \varepsilon_{rec} \cdot \varepsilon_R (1 - \eta_{pile})}{\varepsilon_{br} \cdot \varepsilon_R - \frac{q_{prod}}{PC_{CH_4}}} \quad (56)$$

## 7. Conclusions

Les définitions de la tension et du rendement réversibles délimitent les performances électriques maximales des piles à combustible et des systèmes à pile à combustible. Utilisées dans les chapitres suivants, ces critères nous aident à évaluer le rendement électrique effectif et nous donnent la possibilité de comparer les performances de différentes piles et de différents systèmes.

La définition des rendements effectifs est un préalable pour l'analyse des systèmes à pile à combustible : ces définitions sont valables pour les piles basses et hautes températures. Les rendements effectifs prennent également en compte les différentes architectures possibles des systèmes à pile à combustible alimentés en hydrogène via un vaporeformeur.

Finalement, on établit les conditions pour l'alimentation en chaleur haute température du vaporeformeur. Celle-ci peut provenir d'un brûleur qui consomme de méthane, d'hydrogène en excès, et/ou de la chaleur d'une pile qui fonctionne à haute température. Utiles pour la suite, les équations donnant les valeurs des différents paramètres permettent de déterminer les conditions de l'alimentation du reformeur en chaleur.

# Systèmes de cogénération utilisant une pile à combustible PEMFC : projet EPACOP

*Murphy's technology law: "Logic is a systematic method of coming to the wrong conclusion with confidence."*

## Sommaire

---

<b>1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>71</b>
<b>2.</b>	<b>Présentation du projet EPACOP.....</b>	<b>72</b>
<b>3.</b>	<b>Fonctionnement du "RCU 4500 V2".....</b>	<b>74</b>
3.1	Module de production de l'hydrogène.....	76
3.2	Module pile à combustible.....	78
3.3	Circuit de récupération de la chaleur.....	79
3.4	Compartiment électrique.....	80
<b>4.</b>	<b>Analyse des données expérimentales.....</b>	<b>82</b>
4.1	Comparaison des performance de quatre unités.....	82
4.2	Fonctionnement des installations.....	83
4.3	Rendements électriques en régime établi.....	85
4.4	Performances en régime variable.....	89
4.5	Bilan énergétique global pour 2004.....	90
<b>5.</b>	<b>Modélisation des unités "RCU 4500 V2".....</b>	<b>93</b>
5.1	Coefficient d'excès de gaz naturel.....	93
5.2	Vaporeformeur.....	94
5.3	Shift.....	97
5.4	Prox.....	98
5.5	Module pile à combustible.....	98
<b>6.</b>	<b>Validation du modèle.....</b>	<b>102</b>
<b>7.</b>	<b>Résultats du modèle - étude de sensibilité.....</b>	<b>103</b>
7.1	Influence de l'intensité.....	103
7.2	Influence du coefficient d'excès de gaz naturel.....	105
7.3	Influence conjointe de l'intensité et du coefficient d'excès de gaz naturel.....	107
7.4	Influence du coefficient « Steam/Carbon ».....	109
7.5	Performances électrique et thermique de l'unité.....	110
<b>8.</b>	<b>Pistes pour l'amélioration des performances.....</b>	<b>112</b>
8.1	Amélioration des paramètres de fonctionnement.....	112
8.2	Elargir le domaine de fonctionnement.....	114
<b>9.</b>	<b>Conclusions du chapitre.....</b>	<b>117</b>
<b>10.</b>	<b>Perspectives.....</b>	<b>118</b>

## **1. Introduction**

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés dans le cadre du projet EPACOP, piloté par Gaz de France (GDF). Ce projet concerne des unités de cogénération de puissance électrique 4,5 kW et de puissance thermique 6 kW. Les installations sont alimentées en gaz naturel et intègrent une pile à combustible basse température (60°C) de type PEMFC : elles sont donc équipées d'un module de production d'hydrogène par vaporeformage, capable de produire un reformat dont la concentration en monoxyde de carbone est inférieure à 10 ppm.

Le chapitre commence par une brève présentation du projet EPACOP, suivie par la description détaillée des cinq unités de cogénération (identiques) et de leur fonctionnement.

L'exploitation des données expérimentales fournies par GDF permet de comparer les performances des prototypes dans des conditions variées. Le rendement électrochimique des piles est bon, mais le rendement électrique des unités complètes n'est pas satisfaisant, notamment à charge partielle, régime où elles sont utilisées la plupart du temps.

La modélisation de ces installations et la simulation numérique de leur fonctionnement permettent d'évaluer les pertes d'énergies chimiques et électriques et de proposer des pistes pour l'amélioration des rendements électriques brut et net. Le modèle permet également d'analyser la nature des pertes thermiques, responsables d'un rendement thermique lui aussi décevant, à cause des difficultés de récupération de la chaleur à basse température.

## 2. Présentation du projet EPACOP

Le projet EPACOP ("Expérimentation de Piles À Combustible de petite taille sur sites Opérationnels") a démarré en septembre 2002. Dans le cadre de ce projet, Gaz de France (GDF) a installé cinq unités de cogénération utilisant des piles à combustible de type PEMFC, dans quatre villes différentes (*figure 20*) :

- ✗ A Dunkerque, dans la mairie du quartier de Petite Synthe et au poste de commandement du trafic routier (PCT),
- ✗ A Nancy, à l'INPL<sup>1</sup>,
- ✗ A Sophia-Antipolis, dans les locaux du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB),
- ✗ Dans la mairie de Feytiat, une commune limitrophe de Limoges,

Cette diversité géographique et le fait que deux unités sont à l'intérieur et trois à l'extérieur des locaux permettent de disposer de données sur le fonctionnement dans des conditions variées, en termes de sollicitations électriques, thermiques, et de conditions climatiques. Les participants à ce projet, outre GDF, sont le CEP<sup>2</sup> et trois laboratoires de recherche de Nancy : le LEMTA<sup>3</sup>, le LSGC<sup>4</sup> et le GREEN<sup>5</sup>. Le projet a été cofinancé par l'ADEME. Il a été l'objet de deux thèses de doctorat (Charles-Emile Hubert à Ecole des Mines de Paris, et en partie celle-ci), et d'un post-doctorat (Christophe Lombard sous la direction de François Lapique au LSGC).

Pour GDF, ce projet doit permettre de tester la technologie pile à combustible pour les marchés résidentiel et tertiaire en étudiant le comportement des prototypes en situations réelles sur toute la durée de vie du matériel. Il aide à cerner les évolutions nécessaires du produit tout en créant des compétences dans les domaines de l'installation, de l'exploitation et de la maintenance des piles à combustible.

---

<sup>1</sup> INPL – Institut National Polytechnique Lorraine.

<sup>2</sup> CEP (ex. CENERG) – Centre énergétique et des procédés de l'Ecole des Mines de Paris (à Sophia Antipolis).

<sup>3</sup> LEMTA – Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliqué, UMR 7563.

<sup>4</sup> LSGC – Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, UPR 6811.

<sup>5</sup> GREEN – Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy, UMR 7037.



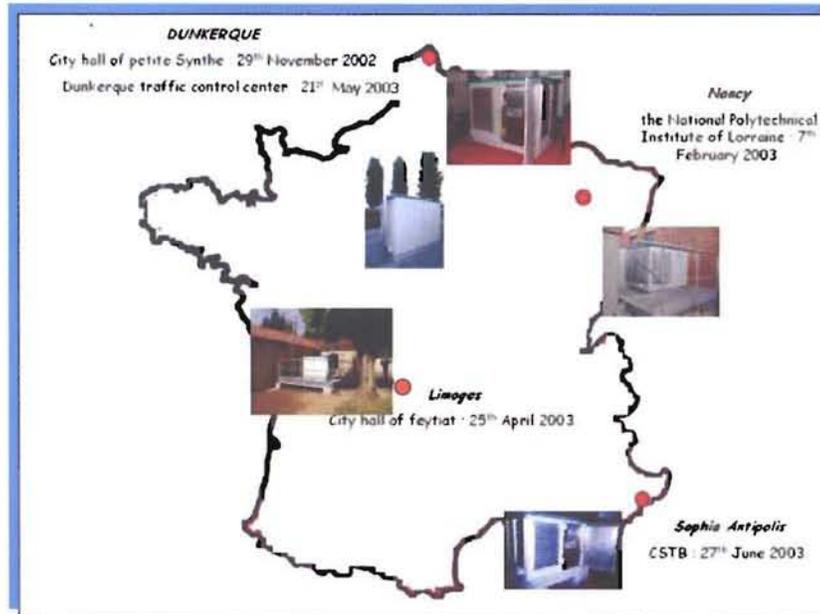


Figure 20. Emplacement des 5 installations à pile à combustible du projet EPACOP.

### 3. Fonctionnement du "RCU 4500 V2"

Les unités testées sont produites par H-Power au Canada (aujourd'hui absorbé par Plug Power, USA). Il s'agit du modèle RCU-4500 V2 (photo 10). Les piles à combustibles ont une puissance électrique brute maximale de 6 kW. L'unité complète produit une puissance nette d'environ 4,5 kW électrique et de 6 kW thermique.



Photo 10.

L'unité RCU 4500 V2.

La photo du bas permet d'observer le compartiment électrique à droite, côté porte ouverte.

Dimensions :

- hauteur 1,42 m
- longueur 1,6 m
- largeur 1,14 m

Poids : 1 500 kg

Les unités sont alimentées avec du gaz naturel et sont conçues pour un fonctionnement autonome. Cependant, elles sont connectées au réseau électrique (EDF) qui les relaie en cas de défaillance.

Les unités comprennent trois modules principaux :

- ✘ Le module de production de l'hydrogène,
- ✘ Le module pile à combustible,
- ✘ Le compartiment électrique.

Dans ce paragraphe on s'intéresse en détails au module de production de l'hydrogène et au module pile.

La figure 21 représente le circuit de gaz et ses interactions avec les circuits de vapeur et d'eau de refroidissement. Le module de reformage contient tous les éléments nécessaires à la production et à la purification de l'hydrogène avant alimentation de la pile :

- ✗ Le reformeur et son générateur de vapeur avec un brûleur pour l'alimentation en chaleur, regroupés dans le même appareil ;
- ✗ Le shift<sup>1</sup>, comprenant deux étages ;
- ✗ Un ventilateur et un séparateur de liquide ;
- ✗ Le prox<sup>2</sup> : réacteur d'oxydation préférentielle pour l'élimination du monoxyde de carbone.

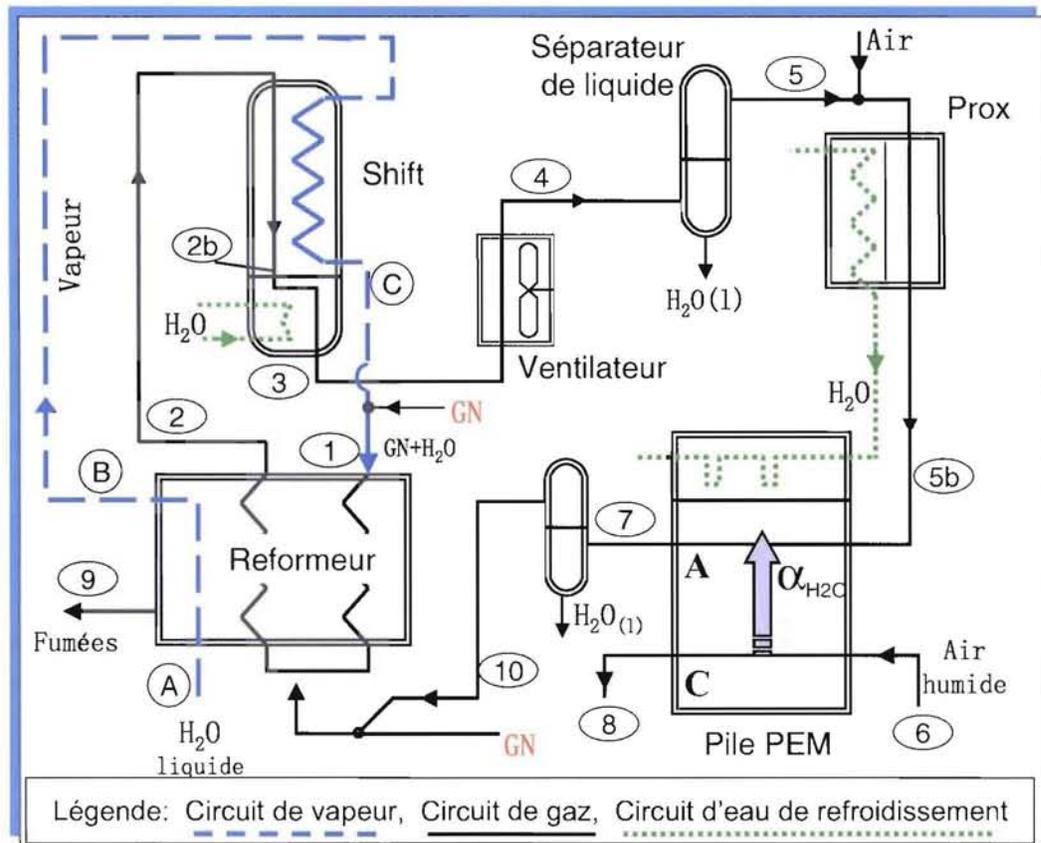


Figure 21. Composants principaux de l'unité et circuits de fluide.

Les circuits étudiés et représentés sur la figure 21 sont :

- ✗ Le circuit de reformat,
- ✗ Le circuit de vapeur,
- ✗ Le circuit d'eau de refroidissement.

L'eau de refroidissement transfère la chaleur produite pour le circuit de chauffage résidentiel via un échangeur non représenté sur le schéma. Les numéros de ① à ⑩ sur le circuit de reformat et les lettres de (A) à (C) sur le circuit de vapeur

<sup>1</sup> Le réacteur shift (appelé simplement shift dans ce manuscrit) est celui où se produit la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone avec l'eau (*water gas shift* en anglais). Il n'existe pas de terme français pour le désigner.

<sup>2</sup> Le réacteur d'oxydation préférentielle est appelé prox (*preferential oxydation* en anglais) dans ce manuscrit.

correspondent aux points de calcul des débits et des propriétés thermodynamiques : concentrations, température, pression et enthalpies.

Les cinq piles sont toutes équipées du même dispositif de suivi et d'acquisition de données. Les données expérimentales (températures, pressions, débits, tensions et intensités électriques) sont enregistrées toutes les 20 secondes, sauf pour les paramètres généraux des installations (débit total de gaz naturel, chaleur récupérée, puissance nette débitée) qui sont enregistrés à intervalles de 5 minutes.

### 3.1 Module de production de l'hydrogène

Comme les piles à combustible PEMFC ne consomment pas de gaz naturel, celui-ci doit être transformé en plusieurs étapes en un gaz riche en hydrogène (le reformat) jusqu'à ce que sa composition et sa température conviennent pour l'alimentation de la pile. En premier lieu, le gaz naturel est admis dans une cartouche de désulfuration (non représentée sur la *figure 21*) pour l'élimination des composants odorants à base de soufre. Le **reformeur** transforme ensuite les hydrocarbures du gaz naturel<sup>1</sup> (détails en *Annexe 1*) en un mélange riche en hydrogène. Les réactions (57, 58) y ont lieu à 650°C. La réaction de vaporeformage du méthane (57) est fortement endothermique. Elle doit avoir lieu à température élevée et en présence d'un catalyseur (nickel ou métaux nobles) pour que l'avancement soit acceptable. La réaction de shift<sup>2</sup> (58) est légèrement exothermique. Elle se déroule essentiellement dans le reformeur mais également dans le shift à une température plus basse (≈220°C). La réaction globale de reformage (59) n'est pas complète et le mélange des gaz contient non seulement du dioxyde de carbone et de l'hydrogène mais également du monoxyde de carbone, de l'eau et des traces de méthane.



$$\Delta h_{(1)}(650^\circ C) = 224 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{(2)}(650^\circ C) = -35,5 \text{ kJ/mol} ; \quad \Delta h_{(2)}(220^\circ C) = -31,4 \text{ kJ/mol}$$

---

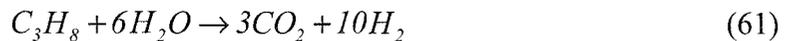
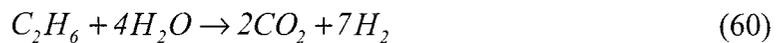
<sup>1</sup> En France, le gaz naturel contient en général plus de 92 % de méthane, autour de 6 % d'éthane, 1 % de propane et 1 % d'azote en fraction molaire (*Annexe 1*).

<sup>2</sup> La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en présence d'eau (58) se déroule essentiellement dans le reformeur mais également dans le shift. Dans ce manuscrit nous appelons cette réaction « la réaction de shift ». Une autre expression quelquefois utilisée en français est « de gaz à l'eau ».



La vapeur nécessaire au reformage est fournie en excès (3 à 4 fois la quantité requise), ce qui correspond à un rapport molaire  $S/C$  de 6 à 8. De cette manière, on déplace l'équilibre des réactions côté produits et on évite la formation de carbone solide. Par conséquent, la fraction molaire d'eau est élevée à la sortie du reformeur (entre 0,35 et 0,55 mol<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/mol<sub>gaz</sub>).

Le gaz naturel contient également des hydrocarbures plus lourds que le méthane (éthane et propane) mais leur concentration est faible et ces molécules sont entièrement décomposées à la température de reformage (60, 61).



Le **brûleur** fournit la chaleur de reformage et de vaporisation de l'eau (P=1,6 bar, T=113°C). Il est adapté à la fois au gaz naturel et à l'hydrogène (fourni en excès à la pile à combustible et récupéré à la sortie côté anode). Le débit de vapeur n'est contrôlé que par le flux de chaleur du brûleur.

Le **shift** élimine par oxydation la plupart du monoxyde de carbone résiduel à la sortie du reformeur (point ②). Bien que dépendant du débit de gaz, l'avancement de la réaction de shift (58) est assez élevé (99,4 % à  $I = 40$  A et 98,6 % à  $I = 80$  A [Lombard 04]). Le mélange de gaz y est également refroidi, en deux étapes : d'abord, la chaleur produite à haute température (190 - 220°C) est récupérée par la vapeur qui est ensuite injectée dans le reformeur ; ensuite, l'eau de cogénération refroidit le mélange de gaz (point ②b), via un échangeur de chaleur situé dans la partie inférieure du shift. La température du reformat à la sortie du shift (point ③) est suffisamment faible ( $\approx 60^\circ\text{C}$ ) pour que de l'eau se condense<sup>1</sup> dans l'échangeur.

Un **ventilateur** refroidit ensuite le reformat à travers un échangeur où la plupart de la vapeur est condensée. Comme la température ambiante varie (entre  $-3^\circ\text{C}$  et  $35^\circ\text{C}$ ), la vitesse du ventilateur est contrôlée de manière à ce que la température des gaz en sortie d'échangeur soit d'environ  $45^\circ\text{C}$ . Puis, le **séparateur de liquide** évacue simplement les condensats.

Le **prox** est un réacteur qui élimine le monoxyde de carbone résiduel par oxydation préférentielle en présence d'une quantité réduite d'air (62). La concentration maximale admissible en CO dans les gaz doit être de 10 ppm pour ne pas polluer le catalyseur (Pt) à l'anode de la pile. Afin d'obtenir une concentration si faible, l'avancement de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone est élevé, environ

---

<sup>1</sup> Puisque le circuit de cogénération récupère une partie de la chaleur latente de condensation de l'eau, toutes les références à l'énergie chimique du carburant sont faites par rapport au PCS dans ce chapitre, sauf mention contraire pour faciliter la comparaison de certains résultats avec ceux de la littérature.

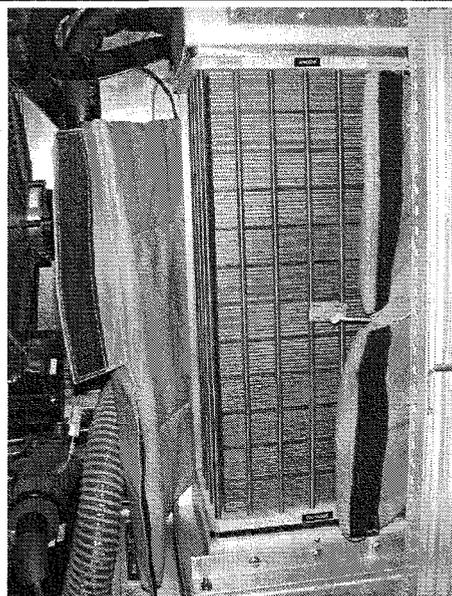
95 %. Le débit d'air introduit dans le prox est constant (470 l/h). Une partie de l'oxygène réagit avec le monoxyde de carbone et une autre partie réagit avec l'hydrogène. Selon le débit de gaz, la quantité d'hydrogène consommée dans le prox varie entre 4,8 % à  $I = 40$  A et 3,1 % à  $I = 80$  A (*tableau 1*). Enfin, un échangeur de chaleur (avec le circuit d'eau) garantit que la température des gaz est d'environ 60°C à l'entrée de la pile.



### 3.2 Module pile à combustible

La pile, positionnée verticalement, est composée de 120 cellules (*photo 11*). L'électrolyte est une membrane Gore Primea® de 217 cm<sup>2</sup> de surface active.

La pile à combustible fonctionne à 60°C et les gaz y pénètrent à une température proche (56°C – 59°C). La pile est alimentée avec de l'air humide à la cathode et avec le reformat riche en hydrogène à l'anode. L'eau produite par la pile est principalement évacuée par l'air à la cathode, à l'état vapeur ou liquide, mais également par le combustible. Le module pile contient également une roue d'enthalpie (non représentée) qui récupère l'eau et la chaleur de l'air qui quitte la pile pour humidifier et chauffer l'air entrant. L'excès d'hydrogène contenu dans le reformat évacué à l'anode est injecté dans le reformeur pour y être brûlé après un passage par un séparateur de liquide.



*Photo 11.*

*Le stack vertical et son isolation thermique. Au centre, un capteur de température.*

*Dimensions :*

- hauteur 59 cm*
- largeur 26 cm*
- profondeur 17 cm*

### 3.3 Circuit de récupération de la chaleur

La chaleur de cogénération de l'unité provient de trois sources présentées dans la figure 22 ; dans l'ordre de circulation de l'eau de refroidissement, elles sont : le deuxième étage du shift, le prox, puis la pile à combustible. Sur le circuit, on trouve une pompe de circulation et un déminéraliseur (non représenté). L'énergie thermique de l'eau de refroidissement est transférée vers le circuit de cogénération à travers un échangeur. La température de l'eau en sortie du cœur de pile est d'environ 60°C. Par conséquent, le réseau d'eau de chauffage connecté à l'unité devra avoir une température de retour largement inférieure à 60°C pour que l'échange soit possible dans de bonnes conditions.

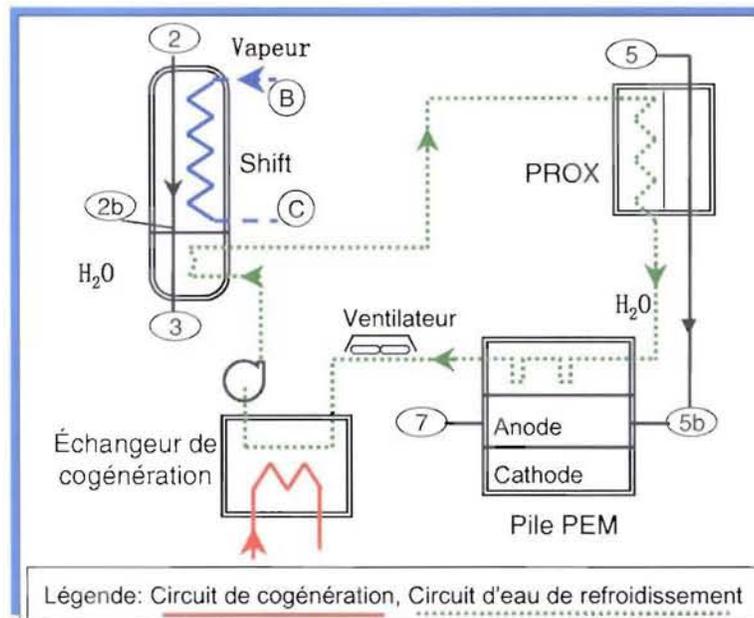


Figure 22. Schéma du circuit de refroidissement et de l'échangeur de cogénération.

La chaleur produite par l'installation est utilisée pour le chauffage résidentiel (par plancher chauffant à la Mairie de Petit Synthe, ou par radiateurs muraux) et pour le chauffage des serres de ENSAIA<sup>1</sup> sur le campus de l'INPL à Nancy. Pendant la saison chaude, lorsqu'il n'y a pas de charge thermique, la chaleur du circuit de refroidissement est évacuée vers l'ambiance par un échangeur ventilé situé en amont de l'échangeur de cogénération. Pendant la saison froide, le ventilateur (*photo 12*) est inactif. La période d'utilisation de la chaleur produite dépend de l'emplacement géographique de l'installation. Par exemple, l'installation située à Nancy a une période de charge thermique importante dès le début de septembre jusqu'en mai.

<sup>1</sup> ENSAIA – Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires, composante de l'INPL.



Photo 12.

*A gauche de la pile, le ventilateur et l'échangeur de refroidissement utilisés en cas de charge thermique insuffisante.*

### 3.4 Compartiment électrique

Le compartiment électrique de l'unité héberge les convertisseurs électriques et l'unité centrale qui pilote l'installation et enregistre les paramètres de fonctionnement. Le convertisseur électrique principal (CC/CC rehausseur de tension des 70 V de la pile jusqu'aux 200 V des batteries) fournit à l'onduleur extérieur CC/CA un courant continu à environ 200 V. Il y a également un onduleur pour les auxiliaires électriques fonctionnant à 110 V et 60 Hz<sup>1</sup> (dont le compresseur de gaz naturel), un convertisseur CA/CC pour les auxiliaires à 24 V (ventilateurs, soufflantes et électrovannes) et le banc de 15 batteries au Plomb (*figure 23*). Chacune de ces batteries a une capacité de 29 Ah sous 12 V. Cela correspond à une énergie totale d'environ 3 kWh. Les batteries permettent de répondre instantanément à la demande électrique et assurent l'autonomie pendant la phase de démarrage de l'installation (plusieurs minutes) le temps que le reformeur et la pile atteignent leurs températures de fonctionnement [Hubert 04].

Cette complexité du compartiment électrique est à l'origine de pertes de puissance importantes.

<sup>1</sup> L'installation, conçue et produite au Canada, intègre plusieurs auxiliaires alimentés en 110 V - 60 Hz.

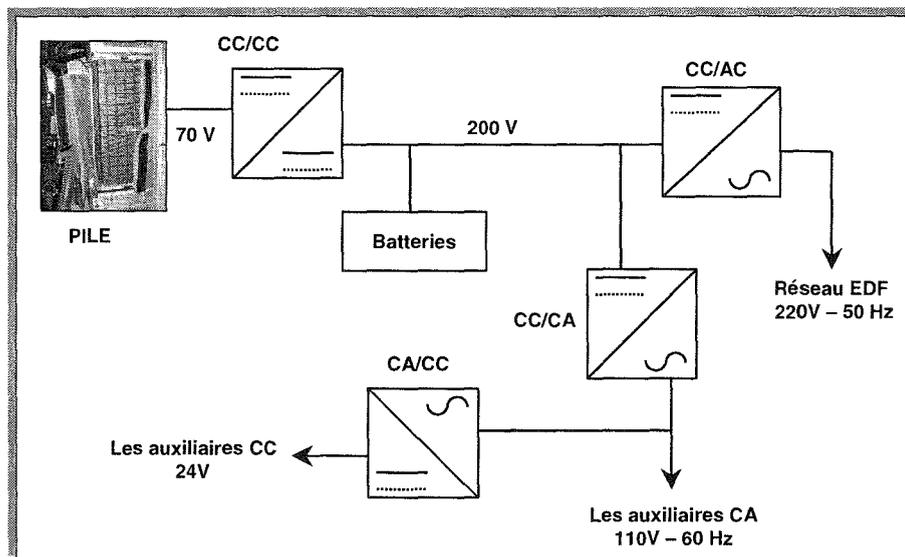


Figure 23. Schéma du compartiment électrique.

## 4. Analyse des données expérimentales

Les données de fonctionnement sont enregistrées sur les cinq unités. L'acquisition est faite toutes les 20 secondes pour les paramètres locaux (températures, pressions, débits, tensions et intensités électriques) et toutes les 5 minutes pour les paramètres globaux (débit total de gaz naturel, chaleur récupérée, puissance électrique).

Nous avons réalisé une analyse énergétique des données expérimentales en faisant une différence entre les régimes de fonctionnement variable et établi. Nous avons déterminé l'influence des variations de charge sur les rendements énergétiques. Finalement, nous présentons un bilan global des performances électrique et thermique pour l'année 2004.

### 4.1 Comparaison des performance de quatre unités

Au début de ce travail (octobre 2003), les données enregistrées correspondaient à quatre installations sur cinq. La pile de Sophia Antipolis avait été endommagée par du soufre suite à une défaillance de la cartouche de désulfuration du gaz naturel. Les unités et les périodes d'analyse retenues pour la comparaison des performances sont présentées dans le *tableau 3* :

Tableau 3. Périodes de fonctionnement retenues pour la comparaison des performances.

Unité	Période
Petite Synthe	21 – 25 novembre 2003
PCT Dunkerque	21 – 25 novembre 2003
Limoges	20 – 26 novembre 2003
Nancy	27 novembre – 5 décembre 2003

Les caractéristiques courant – puissance représentées sur la *figure 24* montrent que les différences de performances entre les quatre unités sont négligeables. La pile de Limoges est capable de produire une puissance électrique brute maximale de 7 kW à cause d'un réglage particulier de l'intensité maximale admissible (100 A, soit 0,46 A/cm<sup>2</sup>). Les autres unités produisent 6 kW électrique à 80 A (0,37 A/cm<sup>2</sup>).

Le regroupement des points sur la *figure 24* montre que les domaines privilégiés de fonctionnement ne sont pas les mêmes pour toutes les unités (pour les périodes considérées) :

- ✗ Les piles de Nancy et de Dunkerque fonctionnent le plus souvent entre 15 A et 30 A,
- ✗ Les piles de Petit Synthe et de Limoges fonctionnent le plus souvent entre 60 A et 80 A et entre 60 A et 100 A.

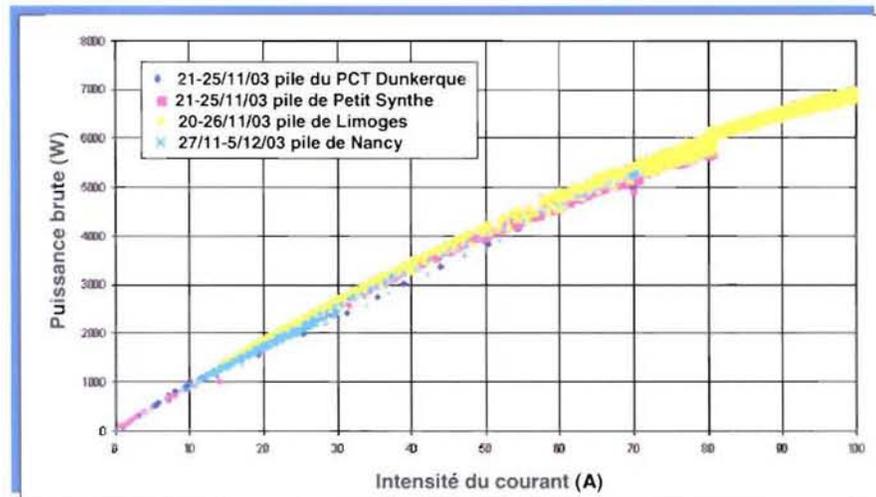


Figure 24. Caractéristiques courant – puissance.

#### 4.2 Fonctionnement des installations

La demande électrique varie fortement en fonction de l'heure et d'un jour à l'autre. Sur la *figure 25*, on présente les variations de la demande électrique et les puissances de la pile et des batteries pour l'unité de Limoges entre le 21 et le 23 novembre 2003. On observe que la pile est régulée pour fonctionner à des paliers de puissance. Pendant la nuit, la demande est réduite à 250 W environ et la pile produit 1800 W. Dans la journée, la charge peut être supérieure à 4000 W et la pile produit 6000 W ou plus (le 23 novembre la pile produit jusqu'à 7000 W). La différence (importante) entre la puissance produite par la pile et la demande électrique est due à l'autoconsommation de l'installation et aux pertes électriques (§ 3.4). Le trait rouge représente la puissance fournie par les batteries : lorsqu'elle est positive, les batteries débitent ; lorsqu'elle est négative, les batteries sont rechargées.

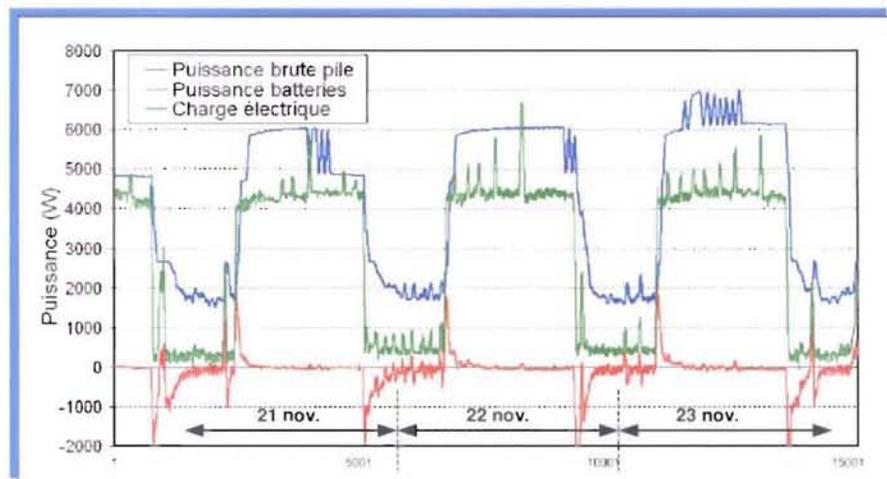


Figure 25. Variations de la puissance de la pile, des batteries et de la demande électrique de l'unité de Limoges du 21 au 23 novembre 2003.

On observe sur la *figure 25* qu'en début de journée la demande électrique augmente plus vite que le temps de réponse de la pile<sup>1</sup>. Pendant ce temps, les batteries fournissent jusqu'à 2000 W. La charge des batteries a lieu le soir, après la diminution de la demande électrique : elles peuvent donc rester partiellement déchargées toute la journée.

Un exemple détaillé de gestion de la puissance électrique pour l'unité de Sophia Antipolis est présenté sur la *figure 26*. Les données sont enregistrées pendant 24 heures (le 15 décembre 2003). La puissance nette instantanée de l'installation  $P_{nette}$  (trait rouge) est calculée avec la formule (63). Elle est proche de la demande électrique (trait noir) : l'écart que l'on observe correspond au fait que l'équation (24, § 5.3) donne une valeur moyenne.

$$\dot{W}_e^{nette} = \dot{W}_{pile}^{brute} + \dot{W}_{batteries} - \dot{W}_{pertes+auxiliaires} \quad (63)$$

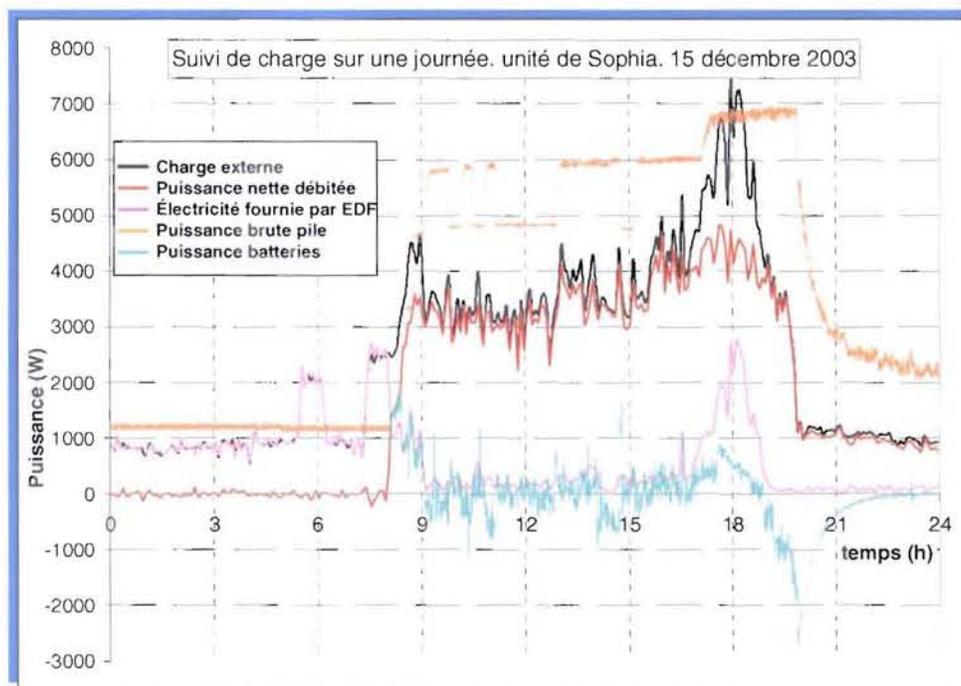


Figure 26. Gestion de puissance et suivi de la charge sur l'unité de Sophia le 15 décembre 2003.

On observe sur la *figure 26* qu'à partir de 17 h et jusqu'à 19 h, la demande électrique atteint un maximum de 7,5 kW. Même si la pile fonctionne sur son plus haut palier d'intensité en produisant une puissance de 7 kW, et si les batteries fournissent toutes la puissance disponible, la demande dépasse la capacité de production de l'unité d'environ 2,5 kW. La différence est comblée par le réseau EDF (trait rose).

<sup>1</sup> Le temps de réponse des unités est important car le reformeur ne peut augmenter que lentement le débit de reformat produit.

### 4.3 Rendements électriques en régime établi

#### Pile à combustible

Des données expérimentales provenant des cinq unités de cogénération ont été utilisées pour déterminer leurs rendements électriques réels. Les résultats présentés dans ce paragraphe se réfèrent à des valeurs stables enregistrées sur la pile de Limoges mais peuvent être généralisées aux autres piles. Un point de fonctionnement est considéré comme stable lorsqu'il est maintenu sans variation significative des paramètres de fonctionnement pendant au moins 30 minutes.

Les *figure 27* et *28* présentent l'évolution du rendement électrique de la pile (64, chapitre III, § 3). On représente sur l'échelle de droite le rapport entre le rendement électrique constaté et le rendement réversible. Les références utilisées sont le PCS de l'hydrogène sur la *figure 27* et le PCI sur la *figure 28*.

$$\eta_{pile} = \frac{VI}{\dot{n}_{H_2}^{pile} \cdot PC_{H_2}} = \frac{2F \cdot V}{N \cdot PC_{H_2}} \quad (64)$$

On constate que le rendement électrique de la pile à combustible seule est très bon : entre 0,47 et 0,64 en référence au PCI et entre 0,4 et 0,57 en référence au PCS.

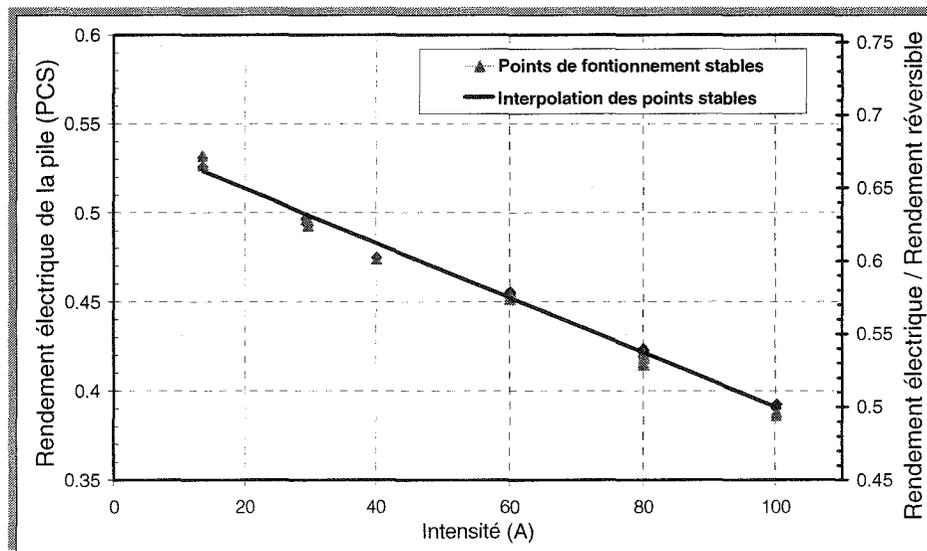


Figure 27. Rendement électrique de la pile seule en référence au PCS de l'hydrogène – points stables.

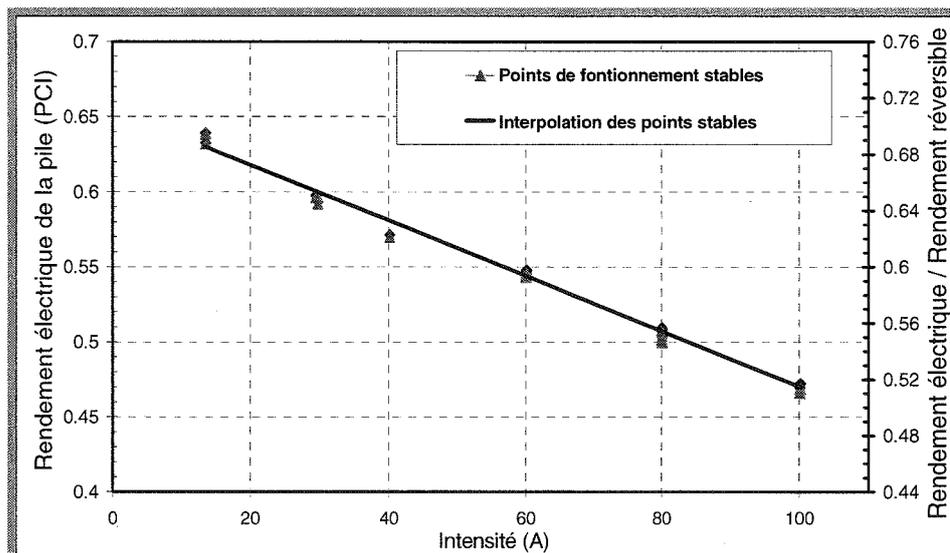


Figure 28. Rendement électrique de la pile seule en référence au PCI de l'hydrogène – points stables.

### Unité complète

La figure 29 montre l'évolution du rendement électrique brut de l'installation complète en fonction de l'intensité produite par la pile. Il est exprimé par l'équation (65) définie au chapitre III (§ 3.2).

$$\eta_e^{brut/net} = \frac{\dot{W}_e^{brut/net}}{\dot{n}_{GN} \cdot PCS_{GN}} \quad (65)$$

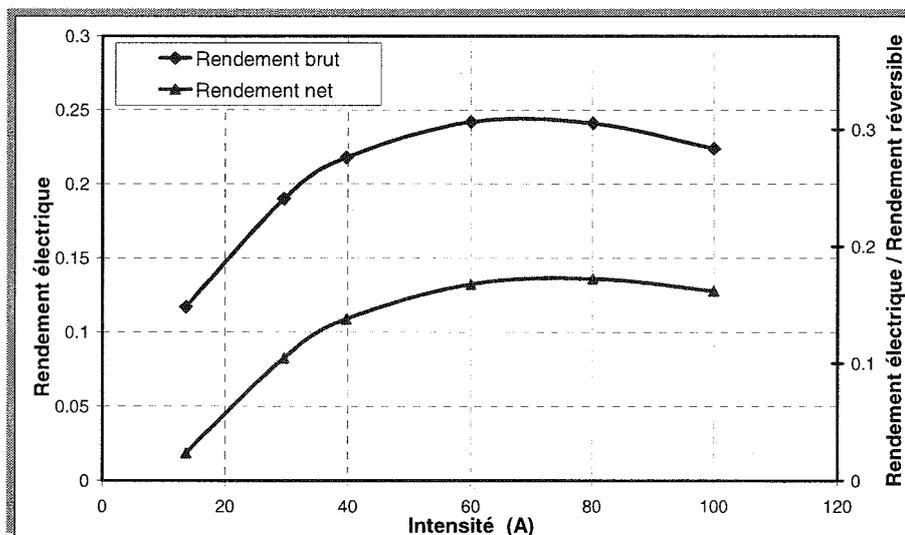


Figure 29. Rendements électriques brut et net de l'installation complète en référence au PCS – points stables.

Les valeurs du rendement électrique de l'installation complète sont beaucoup plus faibles que pour la pile à combustible seule. De plus, le rendement électrique de la pile est une fonction décroissante de l'intensité (*figure 27*) alors que le rendement électrique brut atteint un optimum (0,24) entre  $I = 60 A$  et  $I = 80 A$ .

Le rapport entre le rendement réel et le rendement réversible (échelle de droite des *figures 27* et *29*) est nettement meilleur pour la pile seule que pour l'installation complète. On rappelle que les rendements réversibles sont identiques dans les deux cas (chapitre III, § 2.3).

On constate également sur la *figure 29* une différence importante entre les rendements brut et net. Le rendement électrique net subit une dégradation importante aux faibles intensités. Ceci est dû à des pertes très importantes au niveau du module électrique qui intègre trois convertisseurs (§ IV.3.4) assez gourmands en électricité. La consommation des auxiliaires, en particulier les compresseurs, est également importante. On trouve dans la littérature des résultats similaires concernant la consommation des accessoires dans d'autres installations à pile à combustible [Tekin 04, Candusso 02].

### Reformeur

La forte dégradation du rendement électrique de l'installation observée sur la *figure 29* aux faibles intensités (entre 15 et 40 A) est provoquée par l'évolution du rendement du module de production de l'hydrogène (de reformage) défini au Chapitre III (§ 3.2). Nous représentons sur la *figure 30* le rendement de reformage en fonction de l'intensité du courant de la pile, en référence aux PCS de l'hydrogène et du gaz naturel (66).

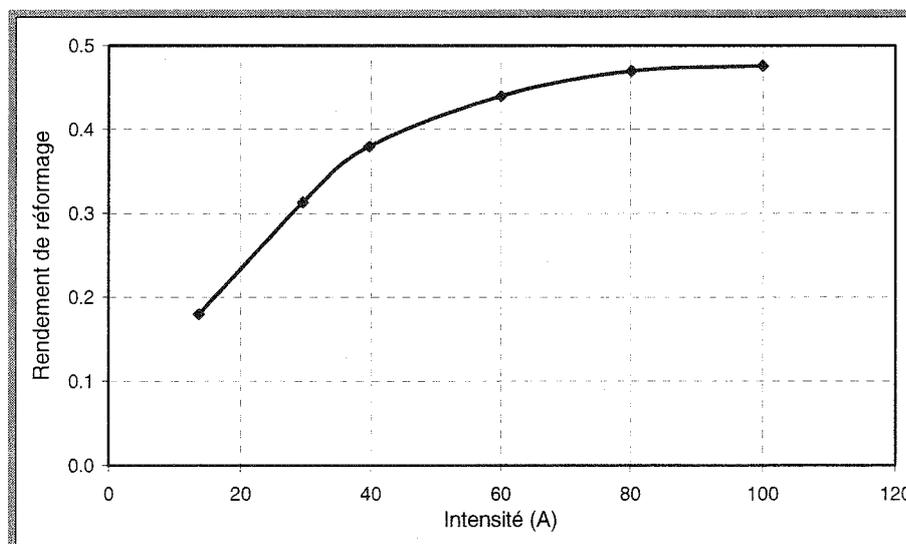


Figure 30. Rendement de reformage de l'installation – points stables.

$$\eta_{prod} = \frac{\dot{n}_{H_2}^{pile} \cdot PCS_{H_2}}{\dot{n}_{GN}^{tot} \cdot PCS_{GN}} \quad (66)$$

On rappelle que le rendement électrique brut de l'installation peut s'écrire sous la forme :  $\eta_e = \eta_{prod} \cdot \eta_{pile}$ .

Cette dégradation est liée à la régulation du fonctionnement du reformeur en fonction des besoins de la pile. L'excès d'hydrogène sortant de la pile et renvoyé au brûleur est égal à  $\lambda_{H_2} - 1$ . On montre plus loin (Chapitre IV, § 5.1) que le coefficient d'excès d'hydrogène est égal (à quelques pourcents près) au coefficient d'excès de gaz naturel reformé  $\lambda_{GN}$ . Celui-ci est représenté sur la *figure 31* en fonction de l'intensité : il n'est jamais inférieur à 1,7 pour des intensités élevées et augmente fortement pour les faibles intensités (15 – 40 A) jusqu'à des valeurs très élevées ( $\lambda_{GN} > 3$  pour  $I = 20$  A).

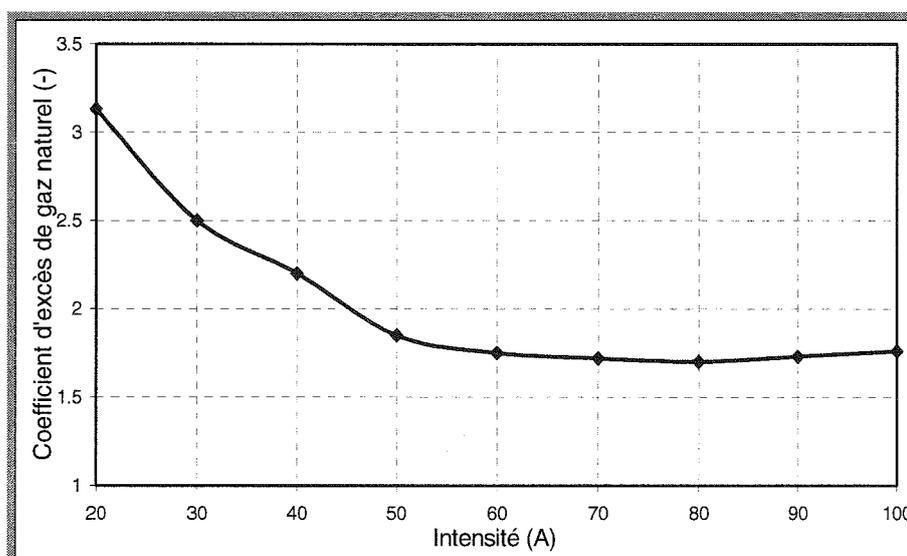


Figure 31. Coefficient d'excès de gaz naturel reformé,  $\lambda_{GN}$  – points stables.

Le reformage d'un tel excès de gaz diminue considérablement le rendement électrique du système. Trois raisons peuvent être mises en avant pour justifier les valeurs élevées de  $\lambda_{GN}$  à faible intensité :

- La première est liée au fonctionnement du reformeur et du shift qui atteignent la limite inférieure de leur domaine de fonctionnement : il n'est peut-être pas possible de réduire plus le débit de gaz naturel reformé.
- La deuxième concerne le fonctionnement du brûleur qui est régulé en « tout ou rien ». Si la demande en énergie thermique du reformeur est faible, le brûleur va fonctionner avec des cycles très courts ce qui peut pénaliser le rendement de l'installation et la rendre moins fiable.

➤ La dernière raison est liée aux contraintes imposées par la pile : l'intensité peut augmenter fortement et brusquement et la pile doit être constamment alimentée en hydrogène malgré le temps de réponse important du reformeur. L'excès d'hydrogène est plus élevé à faible charge car les variations relatives d'intensité peuvent être plus importantes.

#### 4.4 Performances en régime variable

##### Pile à combustible

La *figure 32* montre la totalité des points de fonctionnement de la pile de Limoges recueillis entre le 20 novembre et le 4 décembre 2003. Les valeurs ont été enregistrées toutes les 5 minutes. On observe clairement le fonctionnement par paliers d'intensité à 30 A, 40 A, 60 A, 80 A et 100 A mais entre 15 A et 30 A il y a un regroupement aléatoire de points indiquant que l'intensité n'est pas régulée. Le nombre élevé de points aux faibles intensités, montre que la demande électrique est souvent faible devant la capacité de l'installation.

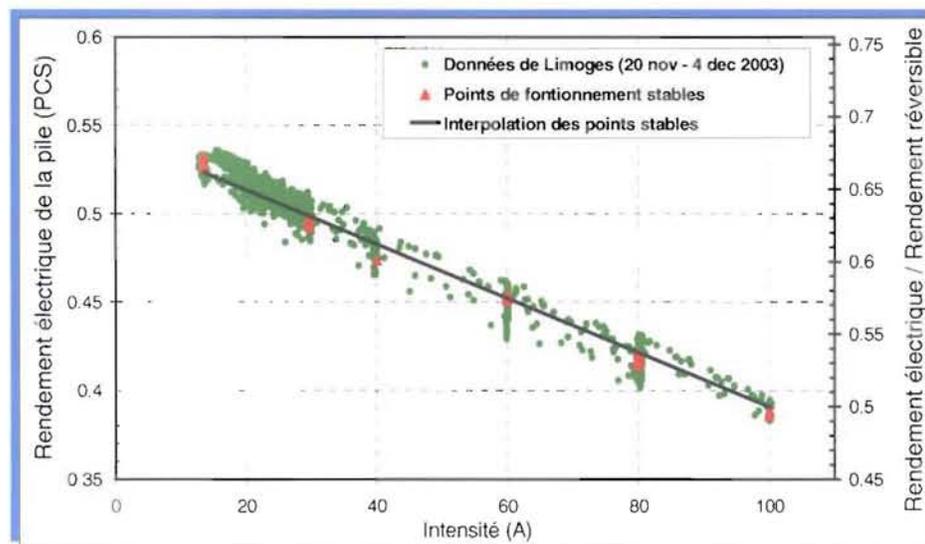


Figure 32. Rendement électrique de la pile seule en référence au PCS de l'hydrogène – totalité des points.

Une analyse statistique des points de fonctionnement de la *figure 32* indique que 56,2 % d'entre eux sont au-dessus de la droite de régression correspondant au fonctionnement en régime stable. 93,1 % des points présentent un écart relatif à cette droite de moins de 2 %. Par conséquent, on peut conclure que (dans cette installation) le rendement électrique de la pile ne dépend pas de la stabilité du régime de fonctionnement.

### Unité complète

Nous avons représenté sur la *figure 33* les valeurs du rendement électrique brut de l'installation enregistrées toutes les 5 minutes, pendant deux semaines entre le 20 novembre et le 4 décembre 2003. Le graphique contient également une interpolation des données correspondant à des points stables (trait rouge) et une régression de la totalité des données (trait vert). Contrairement à ce qui est observé pour la pile seule (*figure 32*), la majeure partie des points (84,5 %) est en-dessous de la courbe stable et seulement 15,1 % d'entre eux présentent un écart relatif avec celle-ci inférieur à 2 %. La différence maximale entre la courbe d'interpolation des points stables et la courbe de régression de la totalité des données est de 1,5 points pour  $I \approx 50 \text{ A}$ . Ceci correspond à une perte de puissance électrique d'environ 6 %. On peut donc en conclure que **le rendement électrique de l'unité est sensible aux régimes de fonctionnement variables**, vraisemblablement à cause de la différence entre les temps de réponse du reformeur, du système de commande, et de la pile.

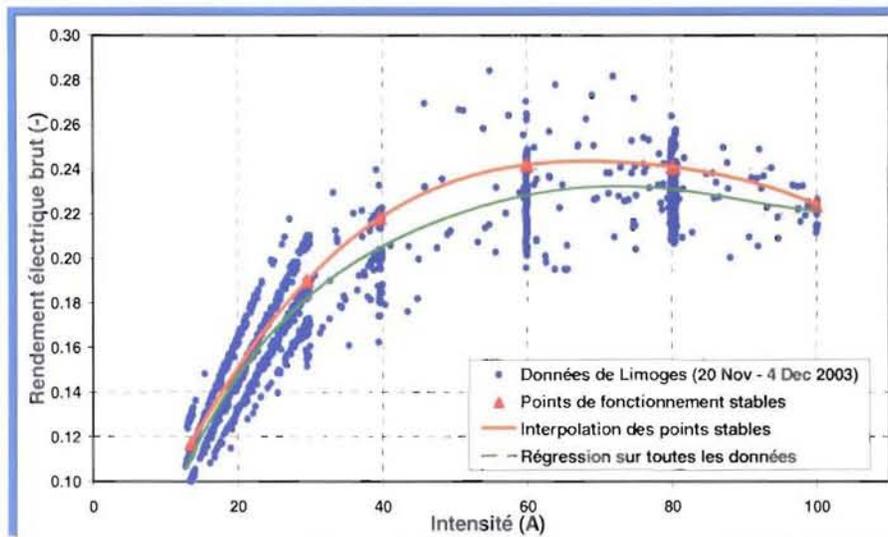


Figure 33. Rendement électrique brut instantané de l'installation complète en référence au PCS du gaz naturel – totalité des points.

### 4.5 Bilan énergétique global pour 2004

Les données expérimentales n'ont pas permis de déterminer les variations des rendements thermique et total en fonction de l'intensité. Toutefois, des compteurs électriques et thermiques permettent d'évaluer les valeurs moyennes des rendements électriques net, thermique et total pour des périodes de fonctionnement continues de quelques jours à un mois. Ces valeurs tiennent compte de toutes les pertes électrique et thermique et également des délais de mise en marche de l'installation (pendant lesquels elle consomme du gaz naturel sans produire d'électricité). Comme prévu, les rendements électrique net, thermique et total, de *tableau 4* sont assez faibles en 2004.

Tableau 4. Rendements thermique, électrique et total moyens de quatre unités.

Unité	Période	Rendement thermique moyen (%)	Rendement électrique moyen net (%)	Rendement total moyen (%)	Intensité moyenne (A)
Dunkerque PCT	21 – 25/04/2004	27,6	7,9	35,5	30
	5 – 07/05/2004	26,6	12,1	38,6	48
	20 – 21/09/2004	24,3	11,6	35,9	46
	19 – 21/01/2005	32,5	12,4	44,9	51
	22 – 23/01/2005	30,1	12,6	42,7	52
	24 – 27/01/2005	28,3	12,6	40,9	52
Sophia Antipolis	13-14/12/2003	30,3	0,8	31,1	13
	10 – 19/12/2003	30,4	7,3	37,7	28
	22 – 30/04/2004	28,9	12,0	40,8	48
	1 – 14/05/2004	29,3	6,8	36,1	27
	1/02 – 14/02/05	31,3	9,3	40,6	35
Limoges	17 – 24/12/2003	22,8	6	28,8	24
	20 – 28/01/2004	25,4	7,4	32,8	28
	21 – 22/10/2004	29,9	11,2	41,1	43
	12 – 18/11/2004	30,4	8,5	38,9	32
Nancy	02 – 05/03/2004	26,1	11,8	37,9	47
	22 – 23/03/2004	26,8	11,2	38,0	44
	14/04 – 14/05/04	32,1	10,4	42,5	39

La courbe de la *figure 34* montre que le rendement électrique net est une fonction croissante de l'intensité moyenne des piles. Les points de la *figure 34* sont situés sur une courbe qui confirme les résultats obtenus pour l'unités de Limoges (*figure 33*).

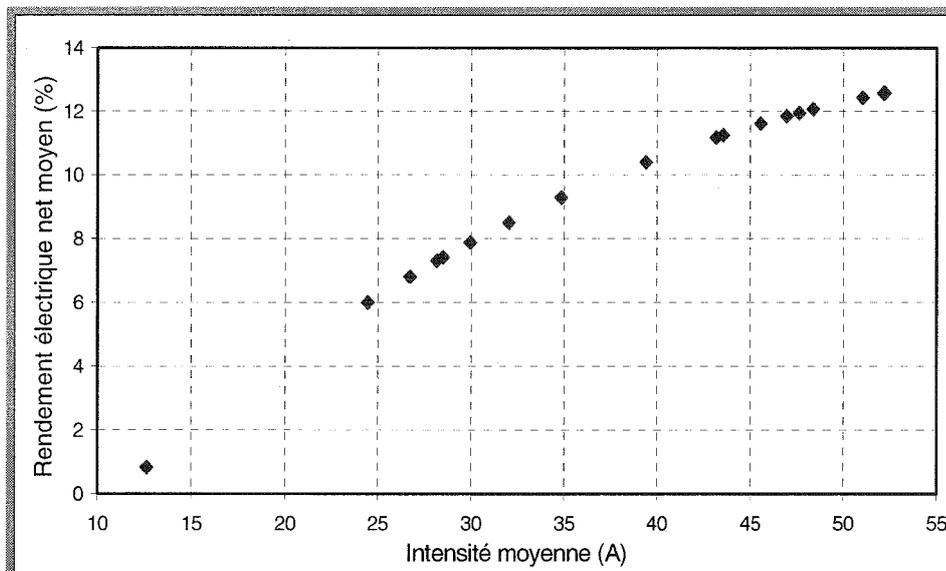
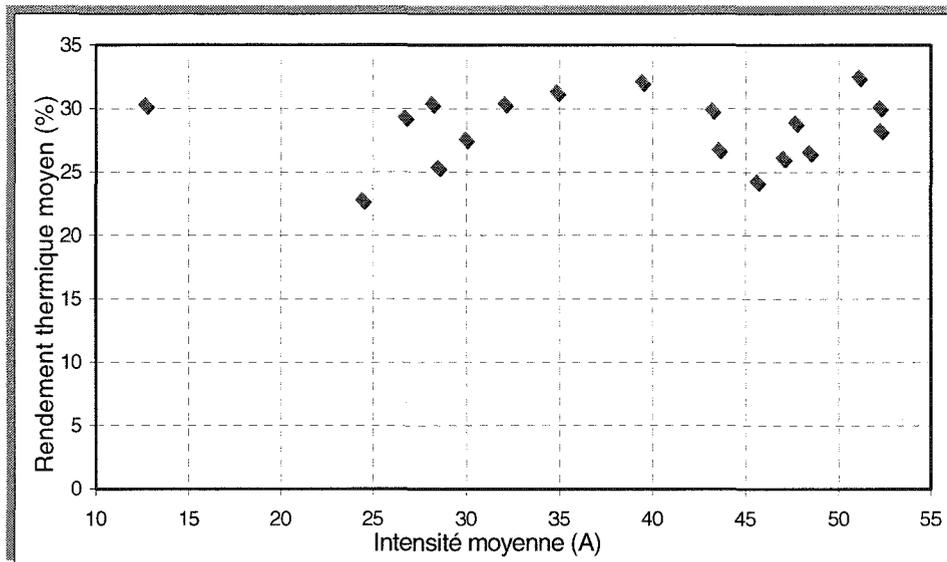


Figure 34. Rendement électrique net moyen en fonction de l'intensité moyenne (pour des périodes de fonctionnement ininterrompu). Données listées dans le tableau 4 pour quatre unités entre décembre 2003 et février 2005.

On représente sur la *figure 35* le rendement thermique en fonction de l'intensité moyenne (*tableau 4*). On observe que, contrairement au rendement électrique net, le rendement thermique ne dépend pas de l'intensité et reste compris entre 23 % et 33 %. Ce résultat est en bon accord avec ceux donnés dans la littérature pour des installations similaires [Gigliucci 04].



*Figure 35. Rendement thermique moyen en fonction de l'intensité moyenne (pour des périodes de fonctionnement ininterrompu). Données listées dans le tableau 4 pour quatre unités entre décembre 2003 et février 2005.*

La moyenne globale de l'intensité pour l'année 2004 (pondérée en fonction de la durée des périodes de fonctionnement) est de 36 A. Cette valeur est assez éloignée de la gamme d'intensité optimale (60 A à 80 A). Par conséquent, le rendement électrique net moyen sur l'année 2004 n'est que de 9,2 %, donc inférieur de moitié au rendement maximal des installations de ce type [Boettner 04]. Le rendement thermique, qui ne dépend pas de l'intensité, a en 2004 une valeur moyenne globale de 29 %. Ces deux résultats sont décevants et doivent être fortement améliorés.

## 5. Modélisation des unités “RCU 4500 V2”

On utilise l'intensité du courant de la pile  $I$  comme critère de charge pour tous les éléments de l'installation pour les raisons suivantes :

- ✘ La pile à combustible est l'élément principal de l'installation et la puissance qu'elle produit est une fonction croissante de l'intensité ;
- ✘ Tous les débits de fluide (eau, air, gaz naturel et reformat) sont régulés en fonction de l'intensité : par conséquent l'intensité est un bon indicateur du facteur de charge de l'ensemble des éléments.

### 5.1 Coefficient d'excès de gaz naturel

Connaissant l'intensité  $I$ , et en supposant que l'efficacité faradique<sup>1</sup> est égale à l'unité, on peut déterminer le débit molaire minimal d'hydrogène (67) nécessaire à la pile ( $\dot{n}$  en mol/s).

$$\dot{n}_{H_2}^{min} = \frac{I \cdot N}{2F} \quad (67)$$

$N$  représente le nombre de cellules de la pile ( $N=120$  cellules) et  $F$  est la constante de Faraday ( $F=96485$  C/mol). La connaissance des fractions molaires de méthane, d'éthane et de propane dans le gaz naturel ( $c_{CH_4}$ ,  $c_{C_2H_6}$  et  $c_{C_3H_8}$ ) nous permet de déterminer le débit molaire minimal de gaz naturel (68) :

$$\dot{n}_{GN}^{min} = \frac{I \cdot N}{2F \cdot (4 \cdot c_{CH_4} + 7 \cdot c_{C_2H_6} + 10 \cdot c_{C_3H_8})} = \frac{I \cdot N}{2F \cdot x} \quad (68)$$

$x$  représente le nombre maximal de moles d'hydrogène pouvant être produites à partir d'une mole de gaz naturel dans les conditions de réactions complètes (59, 60, 61) et sans aucune consommation d'hydrogène dans le prox. Le débit minimal de gaz naturel  $\dot{n}_{GN}^{min}$  (68) est utilisé comme référence dans le modèle pour calculer le coefficient d'excès de gaz naturel reformé  $\lambda_{GN}$  qui représente le rapport entre la quantité de gaz naturel reformé  $\dot{n}_{GN}^{ref}$  et la quantité minimale requise, dans l'hypothèse d'un fonctionnement idéal du vaporeformeur (69) :

$$\lambda_{GN} = \dot{n}_{GN}^{ref} / \dot{n}_{GN}^{min} \quad (69)$$

<sup>1</sup> L'efficacité faradique représente la fraction du débit d'hydrogène introduit dans la pile qui est oxydée en produisant des électrons qui transitent par le circuit électrique.

On note qu'à cause de la conversion incomplète du gaz naturel dans le reformeur et de la consommation d'hydrogène dans le prox,  $\dot{n}_{GN}^{min}$  et  $\lambda_{GN}$  sont respectivement sous-estimé et sur-estimé d'environ 5 % par les équations (68) et (69) en comparaison à  $\lambda_{H_2}$ . Ces différences sont réduites à 1 % environ s'il n'y a pas de consommation d'hydrogène dans le prox.

## 5.2 Vaporeformeur

### Calcul de la composition du reformat

On peut déterminer l'avancement des réactions de vaporeformage et de shift (57, 58) d'après les équilibres thermodynamiques. Les constantes d'équilibre  $K$  sont données pour chaque réaction par l'équation (70), où  $p$  représente la pression partielle et  $\nu_p$  et  $\nu_r$  sont les coefficients stœchiométriques molaires des produits et des réactifs.

$$K = \frac{\prod_{\text{produits}} p^{\nu_p}}{\prod_{\text{réactants}} p^{\nu_r}} \quad (70)$$

La réaction de vaporeformage (57) étant beaucoup plus rapide, on considère qu'elle se déroule avant la réaction de shift (58). Les résultats sont présentés sur la *figure 36* qui montre l'évolution de la composition du reformat sec en fonction de la température de reformage (point ② sur la *figure 21*). Le gaz naturel utilisé est de type H (*Annexe 1*) et le rapport S/C est égal à 8. On peut observer sur la *figure 36* que la concentration en hydrogène atteint une valeur maximale à partir de 650°C, ce qui correspond à la température réelle de fonctionnement du reformeur. Ce modèle ne tient pas compte de la cinétique des réactions, cependant il donne des résultats proches des valeurs expérimentales du *tableau 5* [Lombard 04] : en pratique, la réaction de vaporeformage (1) atteint l'équilibre thermodynamique mais l'avancement de la réaction de shift (2) est de 20 % inférieur à la valeur d'équilibre.

Tableau 5. Composition du reformat sec dans le module de reformage (fraction molaire en %) mesurée par C. Lombard [Lombard 04].

I (A)	Sortie reformeur, ②			Sortie shift, ③			Sortie prox, ⑤b		
	40	60	80	40	60	80	40	60	80
H <sub>2</sub>	78	77,6	77	80,5	80,3	79,7	74,1	73,9	75,25
CO <sub>2</sub>	16	15,2	15,1	19	18	17,5	18,1	17,1	17
CO	5,25	6,13	5,95	0,055	0,08	0,095	0	0	0
N <sub>2</sub>	0,41	0,77	0,69	0,58	0,59	0,6	7,65	6,48	5,28
CH <sub>4</sub>	0,19	0,45	1,21	0,17	0,43	1,14	0,17	0,42	1,16

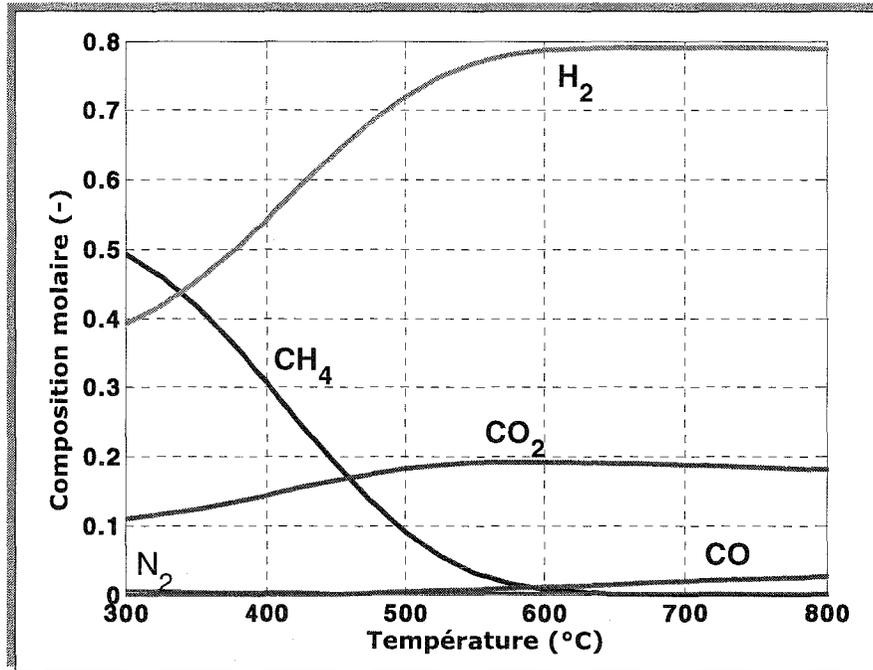


Figure 36. Composition du reformat sortant du reformeur (point ② sur la figure 21) en fonction de la température et en supposant l'équilibre thermodynamique des réactions (1) et (2).  $S/C=8$ .

### Températures du modèle

Les températures de la vapeur (point B) et du reformat (point ②) sont mesurées expérimentalement. Dans notre modèle,  $T_B$  et  $T_2$  sont corrélées en fonction de l'intensité de la pile  $I$  (71, 72). On donne également les déviations moyenne  $\Delta_{moy}$  et maximale  $\Delta_{max}$  entre la corrélation et les valeurs expérimentales. Les valeurs retenues correspondent aux points stables de fonctionnement relevés sur les quatre installations étudiées en 2004 (§ 4.3).

$$T_B = 0,1531 \cdot I + 175,73 \text{ °C};$$

$$\Delta_{max} T_B = 20 \text{ °C}; \Delta_{moy} T_B = 6 \text{ °C} \quad (71)$$

$$T_2 = 0,0023 \cdot I^2 - 0,0852 \cdot I + 196,06;$$

$$\Delta_{max} T_2 = 7,5 \text{ °C}; \Delta_{moy} T_2 = 2,4 \text{ °C} \quad (72)$$

La température des fumées du brûleur ( $T_9$ ) varie peu avec l'intensité ; nous avons retenu la valeur moyenne (73) :

$$T_9 = 200 \text{ °C};$$

$$\Delta_{max} T_9 = 7,7 \text{ °C}; \Delta_{moy} T_9 = 4,5 \text{ °C} \quad (73)$$

La température des fumées est assez élevée ce qui laisse attendre des pertes thermiques importantes.

### Bilan énergétique du reformeur

Le débit de gaz naturel brûlé  $\dot{n}_{GN}^{br}$  est calculé à partir du bilan d'enthalpie sur le reformeur (74). Les flux entrants sont :

- le débit de gaz naturel reformé  $\dot{n}_{GN}^{ref}$  à la température ambiante  $T_{amb}$  ;
- l'eau de reformage  $\dot{n}_{H_2O}$  à l'état liquide et vapeur aux points (A) et (C) et aux températures  $T_{amb}$  et  $T_C$  ;
- l'air de combustion  $\dot{n}_{air}$  à la température ambiante.

Les flux sortants sont :

- ⊖ le débit de reformat  $\dot{n}_{2,gaz}$  à la température  $T_2$  ;
- ⊖ l'eau de reformage à l'état vapeur en (B), à la température  $T_B$  ;
- ⊖ les fumées du brûleur  $\dot{n}_{9,gaz}$  à la température  $T_9$ .

On obtient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \dot{n}_{GN}^{br} h_{GN}(T_{amb}) = & \dot{n}_{9,gaz} h_9(T_9) + \dot{n}_{2,gaz} h_2(T_2) - \dot{n}_{GN}^{ref} h_{GN}(T_{amb}) - \dot{n}_{10,gaz} h_{10}(T_p) \\ & - \dot{n}_{H_2O} [h_{C,H_2O}(T_C) + h_{A,H_2O}(T_{amb}) - h_{B,H_2O}(T_B)] - \dot{n}_{air} h_{air}(T_{amb}) \end{aligned} \quad (74)$$

où  $h$  représente l'enthalpie du fluide (en fonction de sa composition et de sa température).  $\dot{n}_{air}$  est donné par l'équation (75).

### Excès d'air du brûleur

En supposant les réactions (57-61) complètes, on obtient la relation donnant le débit d'air stœchiométrique  $\dot{n}_{air}^{min}$  nécessaire au brûleur (75).

$$\dot{n}_{air}^{min} = \frac{x}{2 \cdot 0,21} (\dot{n}_{GN}^{br} + \dot{n}_{GN}^{min} (\lambda_{H_2} - 1)) \quad (75)$$

Où  $x$  est défini dans l'équation (68).  $\dot{n}_{air}^{min}$  dépend, via  $\lambda_{H_2}$ , de la quantité d'hydrogène recyclée en sortie de pile et envoyée au brûleur (point ⑩).  $\dot{n}_{NG}^{br}$  représente le débit molaire de gaz naturel fourni au brûleur. Nous n'avons pas de donnée expérimentale concernant l'excès d'air du brûleur qui est supposé égal à 20 % ( $\dot{n}_{air} = 1,2 \dot{n}_{air}^{min}$ ) ce qui est une valeur classique pour la combustion du gaz naturel. Néanmoins, à cause du reformage incomplet et de la consommation d'hydrogène dans le prox (tableau 5) le débit minimal réel peut être jusqu'à 6 %

inférieur à la valeur  $\dot{n}_{air}^{min}$  donnée par la relation (75). Dans ce cas, l'excès d'air peut atteindre 26 % puisque la référence reste pour nous la valeur théorique  $\dot{n}_{air}^{min}$ .

### 5.3 Shift

A partir des données présentées dans le *tableau 5*, l'avancement de la réaction (58) dans le shift est interpolé en fonction de l'intensité. Lorsque l'intensité augmente, le débit de reformat augmente et le temps de séjour dans le shift est réduit. Par conséquent, l'avancement de la réaction diminue avec l'intensité (76) :

$$\varepsilon_{CO}^{shift} (\%) = 99,2 + 0,015 \cdot I - 0,3 \cdot 10^{-3} \cdot I^2 \quad (76)$$

De la même manière, la température du mélange de gaz après le premier étage du shift  $T_{2b}$  est exprimée en fonction de l'intensité (77) :

$$T_{2b} = 0,0033 \cdot I^2 + 0,1232 \cdot I + 195,18$$

$$\Delta_{max} T = 9^\circ C; \Delta_{moy} T = 3,4^\circ C \quad (77)$$

On utilise la conservation de l'enthalpie pour le calcul de la température de vapeur à la sortie du shift  $T_C$  (78) :

$$\dot{n}_{2,gaz} [h_2(T_2) - h_2(T_{2b})] = \dot{n}_{H_2O} [h_{H_2O}(T_C) - h_{H_2O}(T_B)] \quad (78)$$

Où  $\dot{n}_{2,gaz}$  est le débit de reformat dans le shift.  $T_2$  et  $T_{2b}$  sont les températures aux points ② et ②b, données par l'équation (77). Les températures de la vapeur  $T_C$  et  $T_B$  sont données par les relations (71) et (72).

Le deuxième étage du shift est un échangeur supposé sans perte thermique et à contre-courant (d'après le schéma fourni par H-Power). Dans le modèle, la température  $T_3$  est supposée égale à 60°C (en pratique entre 58°C et 62°C) et le flux de chaleur transféré vers le circuit d'eau de refroidissement est calculé par un bilan d'enthalpie (79) :

$$\dot{Q}_{shift} = \dot{n}_{2,gaz} [h_2(T_{2b}) - h_2(T_3)] \quad (79)$$

## 5.4 Prox

L'avancement de la réaction (62) dans le prox est interpolé (80) en fonction de l'intensité  $I$ .

$$\begin{aligned} \varepsilon_{CO}^{prox} (\%) &= 98,62 - 0,0525 \cdot I \\ \Delta_{max} \varepsilon_{CO}^{prox} &= 0,03 \% ; \Delta_{mcom} \varepsilon_{CO}^{prox} = 0,023 \% \end{aligned} \quad (80)$$

L'équation (81) donne le flux de chaleur  $\dot{Q}_{prox}$  transféré vers le circuit d'eau.

$$\dot{Q}_{prox} = \dot{n}_5 h_5(T_5) + \dot{n}_{air}^{prox} h_{air}(T_{amb}) - \dot{n}_{5b} h_{5b}(T_p) \quad (81)$$

## 5.5 Module pile à combustible

### Caractéristique courant – tension

Le modèle utilise une caractéristique courant – tension de la pile à combustible déterminée expérimentalement. On représente sur la *figure 37* une régression des points stables (losanges bleus) et la totalité de points de fonctionnement (points rouges) de la pile de Limoges entre le 20 novembre et 4 décembre 2003.

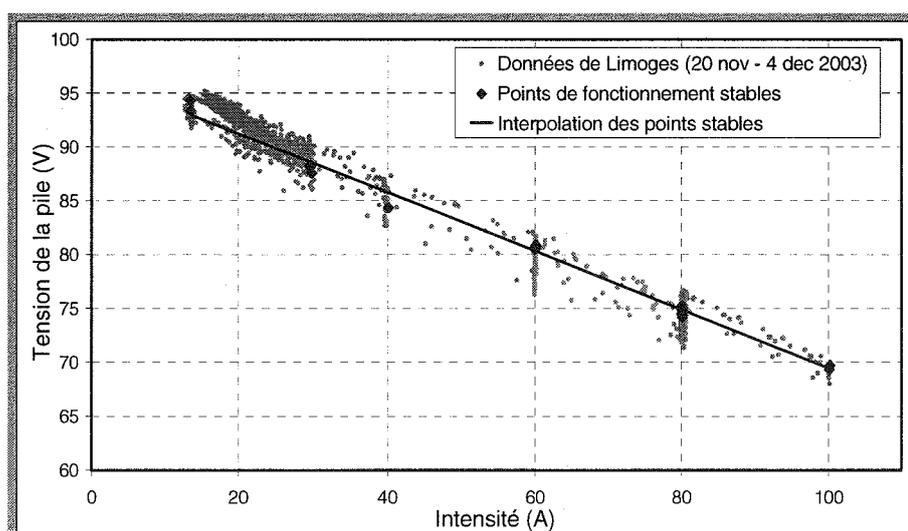


Figure 37. Caractéristique courant – tension de la pile de Limoges entre le 20 novembre et 4 décembre 2003.

On constate sur la *figure 37* que la pile est utilisée sur une plage d'intensité où la caractéristique courant – tension est linéaire. On utilise donc une équation résultant d'une régression (82) sur tous les points stables :

$$V(V) = 96,7 - 0,27I$$

$$\Delta_{max} E = 4,5 \text{ V}; \Delta_{moy} E = 0,74 \text{ V}; R^2 = 0,993 \quad (82)$$

Les écarts maximaux et moyens sont peu importants, ce qui indique que la courbe de polarisation de la pile est correctement représentée par une équation linéaire (82) sur l'intervalle étudié (de 15 A à 100 A c'est à dire de 0,07 A/cm<sup>2</sup> à 0,46 A/cm<sup>2</sup>).

### *Influence des excès d'air et d'hydrogène sur la tension de la pile*

L'excès d'air  $\lambda_{air}$  est défini (83) comme le rapport entre le débit fourni à la pile et le débit stœchiométrique correspondant à l'intensité produite  $\dot{n}_{air}^{min} = \frac{I \cdot N}{4F \cdot 0,21}$ .

$$\lambda_{air} = \frac{\dot{n}_{air}}{\dot{n}_{air}^{min}} \quad (83)$$

Si on suppose une réaction électrochimique complète dans la pile à combustible (rendement faradique égal à l'unité), l'intensité est proportionnelle à la consommation d'hydrogène, quel que soit l'excès d'hydrogène. En revanche, la tension réversible de cellule dépend de l'excès d'hydrogène par l'intermédiaire de sa pression partielle dans le compartiment anodique (relation de Nernst, chapitre III, § 2.1) :

$$E = E_0 + \frac{RT_p}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O} P_0^{1/2}} \right); \quad E_0 = \frac{-\Delta g_f^0(T_p)}{2F} \quad (84)$$

Où  $E_0$  est la tension standard d'une cellule à hydrogène [Atkins 94] et  $p_i$  représente les pressions partielles des gaz en entrée et en sortie de pile.  $T_p$  est la température de la pile,  $P_0$  est la pression standard (10<sup>5</sup> Pa). En utilisant l'équation (84) pour évaluer les variations de la tension électrique de la pile ( $V$ ) en fonction de l'excès d'hydrogène  $\lambda_{H_2}$  ou d'air  $\lambda_{air}$ , il apparaît clairement que ces influences sont négligeables pour les gammes de valeurs considérées ( $\lambda_{H_2}$  de 1,7 à 3,2 et  $\lambda_{air}$  de 1,5 à 4,5).

### *Puissances électrique et thermique*

La puissance électrique brute de la pile est simplement le produit de l'intensité (identique pour toutes les cellules) par la tension totale de la pile (85). La puissance thermique est donnée par la différence entre l'énergie chimique du combustible consommé dans la pile et l'électricité produite (86). On considère que toute la chaleur produite par la pile est évacuée par le circuit d'eau de refroidissement. Le

modèle affecte la température de la pile  $T_p$  à tous les écoulements de gaz entrant ou sortant.

$$\dot{W}_e^{brute} = I \cdot V \quad (85)$$

$$\dot{Q}_{pile} = I \left\{ \left[ -\Delta h_{l,H_2}(T_p) + x_l (-\Delta h_{l,H_2}(T_p) + \Delta h_{v,H_2}(T_p)) \right] \frac{N}{2F} - V \right\} \quad (86)$$

Où  $V$  est donnée par l'équation (82).  $\Delta h_{l,H_2}(T_p)$  et  $\Delta h_{v,H_2}(T_p)$  sont les enthalpies molaires d'oxydation de l'hydrogène à la température de la pile lorsque l'eau est produite à l'état liquide ou vapeur.  $x_l$  représente la fraction molaire de l'eau produite qui est condensée dans la pile. Pour évaluer cette fraction, il faut déterminer le coefficient de partage de l'eau entre l'anode et la cathode. Le coefficient de partage de l'eau  $\omega$  représente la fraction de l'eau produite qui sort de la pile côté anode.

L'eau est produite côté cathode et évacuée par les écoulements de gaz côté cathode et anode. Le transport de l'eau dans la membrane est un phénomène complexe gouverné par les phénomènes d'électro-osmose et de diffusion [Costamagna 01a, Djilali 02, Dutta 01]. Pour conserver la simplicité du modèle, on suppose que l'eau passe par diffusion (mais sans résistance au transfert de matière) de la cathode à l'anode de telle sorte que les pressions partielles soient équilibrées des deux côtés. Lorsque la pression de vapeur saturante est atteinte, on suppose que l'eau liquide reste dans le compartiment cathodique. Ces hypothèses nous permettent de déterminer le coefficient de partage de l'eau  $\omega$  (tableau 6). Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature [Picot 98].

Tableau 6. Coefficient de partage de l'eau  $\omega$  en fonction de l'intensité et de l'excès de gaz naturel,  $\lambda_{air} = 2,4$ .

$I$	$\lambda_{GN}$		
	40 A	60 A	80 A
1,7	-0,011	0,015	0,028
2	0,042	0,068	0,081
2,5	0,131	0,157	0,171

### Puissance électrique nette

La puissance nette des unités H-Power (87) est déterminée à partir de la puissance brute de la pile (85) en retirant la consommation des auxiliaires (compresseurs, pompes, système de contrôle et ventilateurs) et les pertes dans le compartiment électrique. La relation (87) est déterminée expérimentalement [Le Doze 04] :

IV. Système de cogénération avec PEMFC : projet EPACOP

$$\dot{W}_e^{nette} (kW) = \frac{\dot{W}_e^{brute} - 1,076}{1,407} kW \quad (87)$$

*Bilan des paramètres*

Les paramètres du modèle sont réunis dans le *tableau 7*. Les valeurs indiquées en gras sont des données provenant de mesures expérimentales. Les autres sont des estimations permettant de compléter le modèle.

*Tableau 7. Les paramètres du modèle de l'unité "RCU 4500 V2".*

I (A)	20	30	40	50	60	70	80	100
$\lambda_{NG} = \dot{n}_{NG}^{ref} / \dot{n}_{NG}^{min}$	<b>3.13</b>	2.5	2.2	1.85	1.75	1.72	1.7	1.7
S/C (-)	8	8	8	7.7	<b>7.4</b>	7	<b>6.5</b>	6.5
Excès d'air du brûleur (%) (en référence à $\dot{n}_{air}^{min}$ )					20			
Température d'air à la cathode $T_{air}$ (°C)					<b>60</b>			
Humidité d'air à la cathode $RH_{air}$ (%)					60			
Excès d'air à la cathode (%)								<b>141</b>



## 6. Validation du modèle

La validation du modèle est réalisée par comparaison des résultats numériques aux données expérimentales. La comparaison est faite en termes de rendements électriques brut et net de l'installation sur une gamme d'intensité de 20 A à 100 A. On représente sur la *figure 38* les rendements électriques brut (triangles bleus) et net (losanges rouges) obtenus expérimentalement pour les points stables de fonctionnement. On trace également les rendements calculés par le modèle en utilisant les paramètres donnés dans le *tableau 7* (chapitre IV, § 5.5).

Les résultats du modèle sont très proches des données expérimentales mesurées à forte intensité (entre 60 A et 100 A). On note que les valeurs optimales des rendements électriques sont, dans un cas comme en l'autre, atteintes entre 60 A et 80 A. Dans cet intervalle la différence entre les valeurs numériques et expérimentales ne dépasse pas 1 point. On observe une divergence des valeurs à faible intensité (entre 20 A et 40 A), sans doute à cause de l'augmentation des pertes thermiques au brûleur.

En conclusion, le modèle est capable de représenter correctement le comportement du système aux intensités élevées (à partir de 40 A) mais il sous-estime la chute de rendement à faible charge (moins de 40 A).

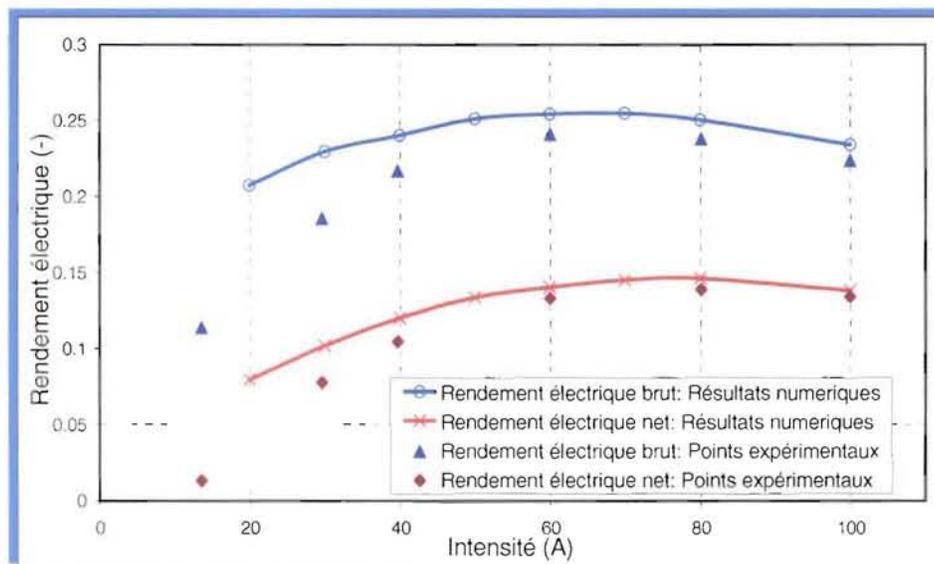


Figure 38. Comparaison en termes de rendements électriques brut et net entre les données expérimentales (points stables) et les résultats numériques.

## 7. Résultats du modèle - étude de sensibilité

Les paramètres pour lesquels on réalise une étude de sensibilité sont :

- ✗ l'intensité  $I$ ,
- ✗ le coefficient d'excès de gaz naturel  $\lambda_{GN}$ ,
- ✗ la quantité d'eau introduite dans le reformeur via le rapport molaire de l'eau et du gaz naturel  $S/C$ .

On étudie l'influence de chaque paramètre sur le fonctionnement du système en gardant les autres constants. Finalement, on détermine le rendement thermique de l'installation et on analyse les différentes pertes dans les conditions de fonctionnement réalistes à partir des valeurs des paramètres du *tableau 3* (§ 4.4).

### 7.1 Influence de l'intensité

#### Pile à combustible

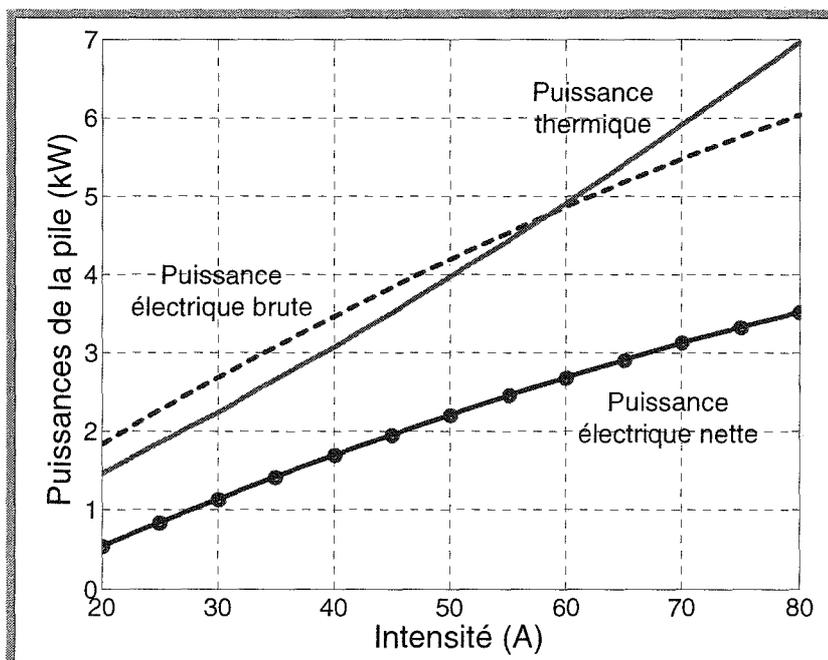


Figure 39. Puissances thermique et électriques nette et brute produite par la pile en fonction de l'intensité ;  $\lambda_{GN} = 1,7$  et  $S/C=8$ .

Les puissances électriques et thermique produites par la pile à combustible sont tracées pour des valeurs constantes de l'excès de gaz naturel  $\lambda_{GN}$  et du rapport  $S/C$  ( $\lambda_{GN} = 1,7$  et  $S/C=8$ ) en fonction de l'intensité  $I$  (figure 39). La puissance électrique croît jusqu'aux intensités les plus élevées atteintes par la pile, ce qui montre qu'elle n'est utilisée que dans la partie inférieure de son domaine de fonctionnement (avant l'optimum de puissance).

### Unité complète

La puissance thermique de l'unité complète est produite par la pile à combustible, le shift et le prox. La pile et le shift produisent les flux de chaleur les plus importants qui augmentent avec l'intensité, comme le montre la *figure 40* ( $\lambda_{GN} = 1,7$  et  $S/C=8$ ).

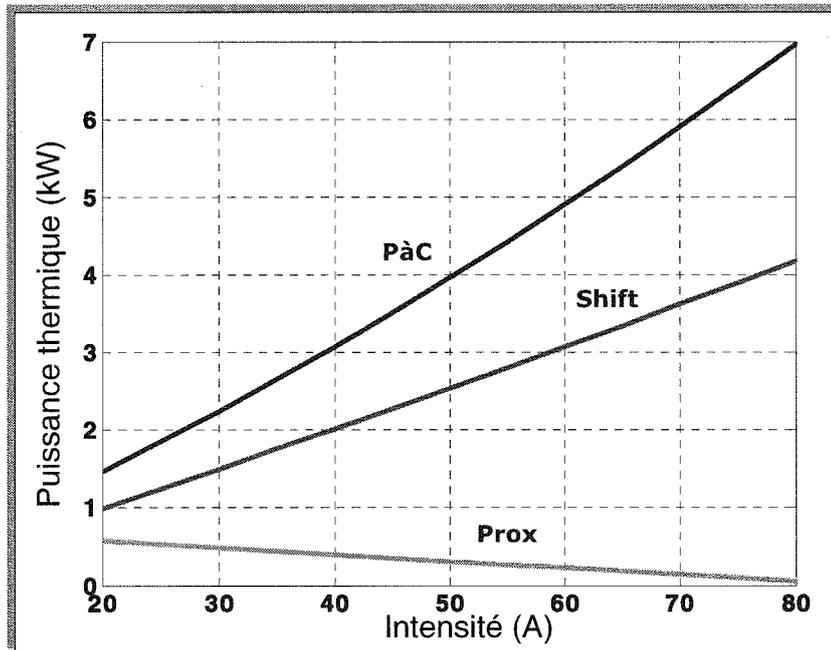


Figure 40. Puissances thermiques produites par la pile à combustible, le shift et le prox en fonction de l'intensité ;  $\lambda_{GN} = 1,7$  et  $S/C=8$ .

Le flux de chaleur récupéré au prox diffère des deux autres : il est beaucoup plus faible et diminue avec l'intensité. Cette décroissance vient du fait que le débit d'air injecté dans le prox est constant :

- ✘ A basse intensité, l'oxygène réagit en priorité avec le monoxyde de carbone puis avec de l'hydrogène ;
- ✘ A forte intensité, l'oxygène réagit surtout avec le monoxyde de carbone.

A  $60^{\circ}\text{C}$ , l'enthalpie de combustion de monoxyde de carbone est de  $283,2 \text{ kJ/mol}$  et celle de l'hydrogène est de  $286,1 \text{ kJ/mol}$ . En conséquence, puisque ces valeurs sont proches, l'énergie thermique générée dans le prox ne dépend que du débit d'air introduit, qui est constant. Une partie de la chaleur produite est utilisée par le reformat dont la température grimpe de  $T_4 = 45^{\circ}\text{C}$  à  $T_p = 60^{\circ}\text{C}$ . L'autre partie est transférée vers l'eau de refroidissement. L'augmentation du débit de reformat avec l'intensité explique la diminution de la puissance thermique transmise au circuit de refroidissement (*figure 40*).

Les évolutions des rendements électriques, thermique et totaux de l'installation sont présentées sur la *figure 41* (toujours avec  $\lambda_{GN} = 1,7$  et  $S/C=8$ ). Le rendement

électrique brut diminue faiblement avec l'intensité à cause de la diminution du rendement électrochimique de la pile. Les pertes électriques, moins importantes à forte charge (relativement à la puissance produite), se traduisent par une augmentation du rendement électrique net. Le maximum (14 %) est obtenu pour une intensité d'environ 70 A (0,322 A/cm<sup>2</sup>).

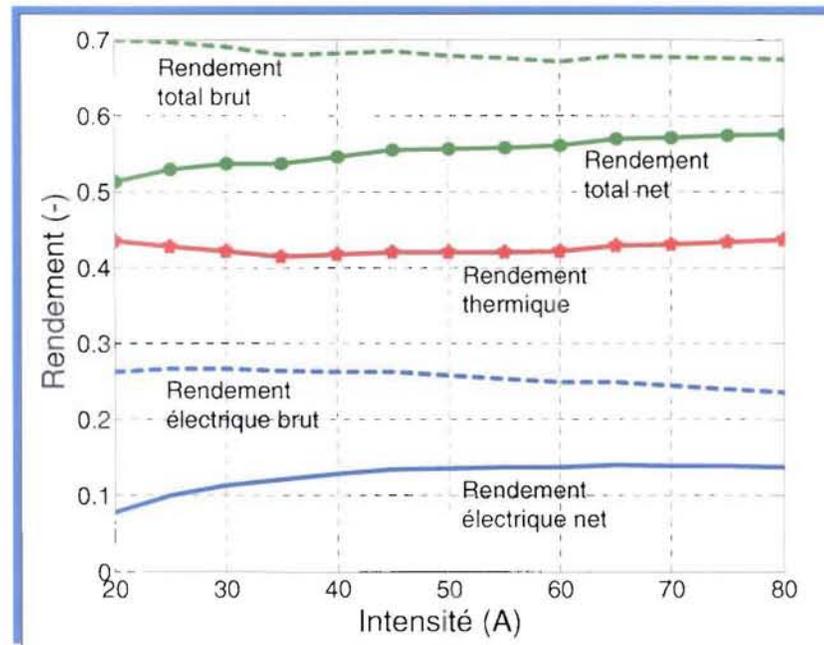


Figure 41. Rendements électriques, thermique et totaux de l'installation en fonction de l'intensité ;  $\lambda_{GN} = 1,7$  et  $S/C=8$ .

## 7.2 Influence du coefficient d'excès de gaz naturel

L'influence du coefficient  $\lambda_{GN}$  sur les débits de gaz naturel réformé et brûlé ( $\dot{m}_{GN}^{ref}$  et  $\dot{m}_{GN}^{br}$ ) révèle l'importance de ce paramètre. On observe sur le graphique de la figure 42 que, malgré le recyclage de l'excès d'hydrogène au brûleur, le débit total de gaz naturel  $\dot{m}_{GN}^{tot} = \dot{m}_{GN}^{ref} + \dot{m}_{GN}^{br}$  augmente avec  $\lambda_{GN}$  ( $I=60$  A et  $S/C=8$ ).

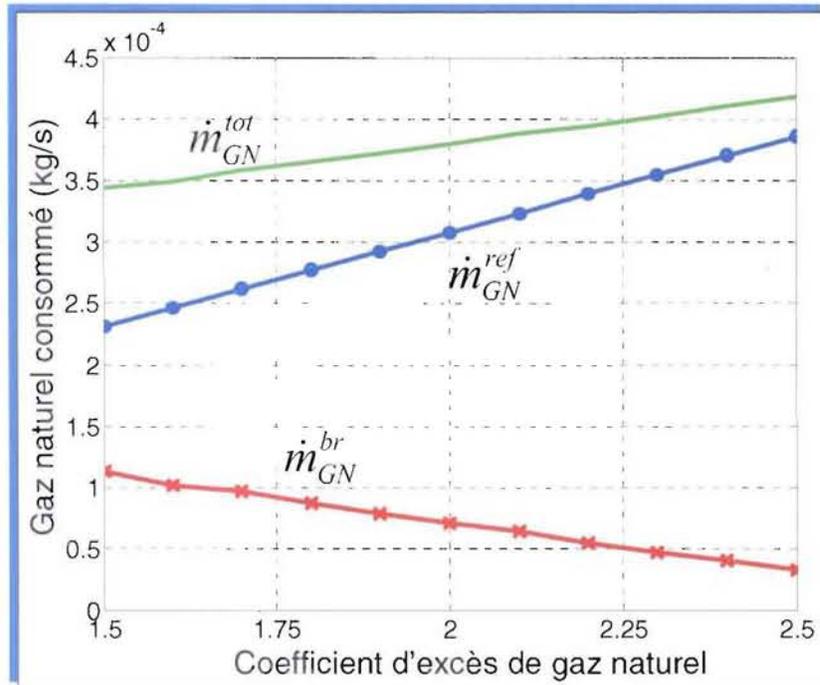


Figure 42. Débits massiques de gaz naturel au reformeur  $\dot{m}_{GN}^{ref}$ , au brûleur  $\dot{m}_{GN}^{br}$  et le total  $\dot{m}_{GN}^{tot}$  en fonction de  $\lambda_{GN}$  ( $I=60 A$  et  $S/C=8$ ).

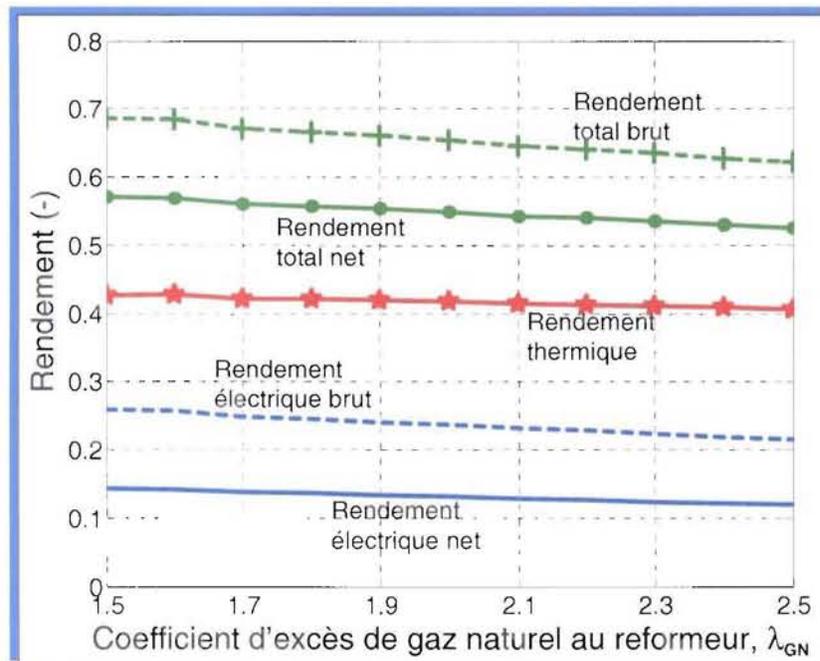


Figure 43. Rendements électriques, thermique et totaux de l'installation en fonction du  $\lambda_{GN}$  :  $I = 60 A$ ,  $S/C = 8$ .

Augmenter l'excès de gaz naturel au reformeur se traduit évidemment par une baisse des rendements électriques brut et net, observée sur la figure 43. En revanche, on n'observe pas de tendance claire pour le rendement thermique : seules de faibles fluctuations sont observées, comme sur la figure 41. La faible sensibilité du

rendement thermique à  $\lambda_{GN}$  est liée à la récupération de l'excès d'hydrogène sortant de la pile, pour alimenter le brûleur : l'énergie thermique produite par la combustion de l'excès d'hydrogène est utilisée pour les besoins internes du système sans être transmise au circuit de refroidissement.

On note qu'à cause des difficultés de récupération de la chaleur basse température produite par la pile et le shift, le rendement total brut de l'unité ne dépasse pas 0,7 et le rendement total net est toujours en-dessous de 0,6.

### 7.3 Influence conjointe de l'intensité et du coefficient d'excès de gaz naturel

La sensibilité du rendement électrique brut à  $\lambda_{GN}$  est illustrée sur la figure 44. Les courbes en pointillés correspondent à des valeurs constantes de  $\lambda_{GN}$  comprises entre 1,7 et 3,13, conformément au tableau 7 (chapitre IV, § 5.5).

Le trait plein correspond au rendement électrique de l'installation calculé en fonction des valeurs réelles de  $\lambda_{GN}$  (celles du tableau 7), mais en gardant le rapport  $S/C = 8$ . Le reformage d'un fort excès de gaz naturel aux faibles intensités entraîne une perte importante de rendement et déplace l'optimum vers la limite supérieure du domaine de fonctionnement. Cette remarque est d'autant plus importante qu'on montre au § 8.2 que les unités de cogénération exploitées dans le cadre du projet EPACOP sont utilisées essentiellement à faible charge.

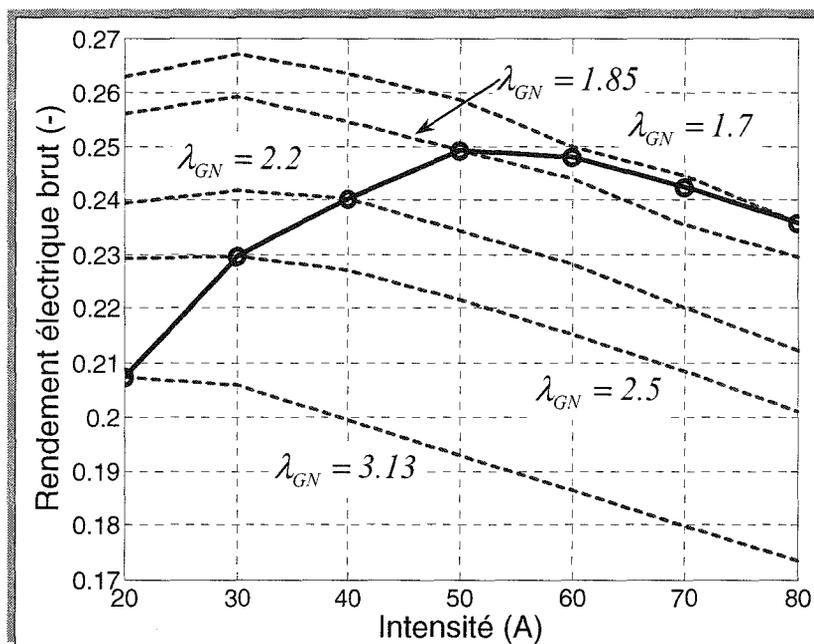


Figure 44. Rendement électrique brut de l'installation en fonction de l'intensité pour différentes valeurs de  $\lambda_{GN}$  ;  $S/C = 8$ .

Un calcul similaire est réalisé pour le rendement électrique net (*figure 45*). Les courbes en pointillés correspondent à des valeurs constantes de  $\lambda_{GN}$  comprises entre 1,7 et 3,13, et le trait plein correspond au rendement électrique net de l'installation, conformément au *tableau 7*, mais en gardant le rapport  $S/C = 8$ . On peut déduire des *figures 44 et 45* que la chute du rendement électrique net aux faibles intensités est liée à la fois aux pertes électriques importantes et à l'augmentation de  $\lambda_{GN}$ .

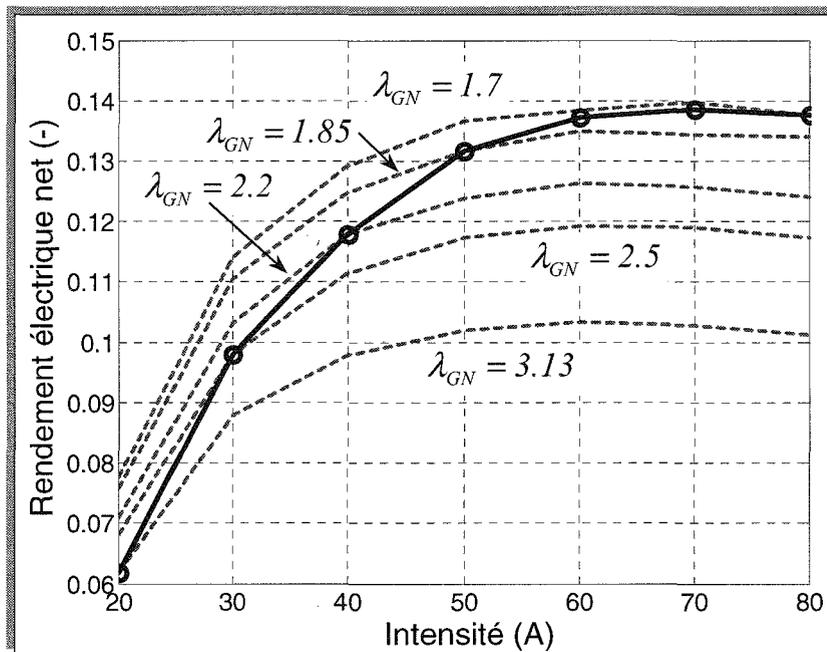


Figure 45. Rendement électrique net de l'installation en fonction de l'intensité pour différentes valeurs de  $\lambda_{GN}$  ;  $S/C = 8$ .

Le rendement thermique de l'unité est peu sensible à l'excès de gaz naturel réformé et à l'intensité. On observe sur la *figure 46* qu'il augmente d'environ 3 points lorsque l'intensité évolue de sa valeur minimale à sa valeur maximale. Le minimum de rendement thermique observé sur les courbes en pointillés ( $\lambda_{GN}$  constant) est difficilement explicable autrement que par des effets croisés et peu significatifs.

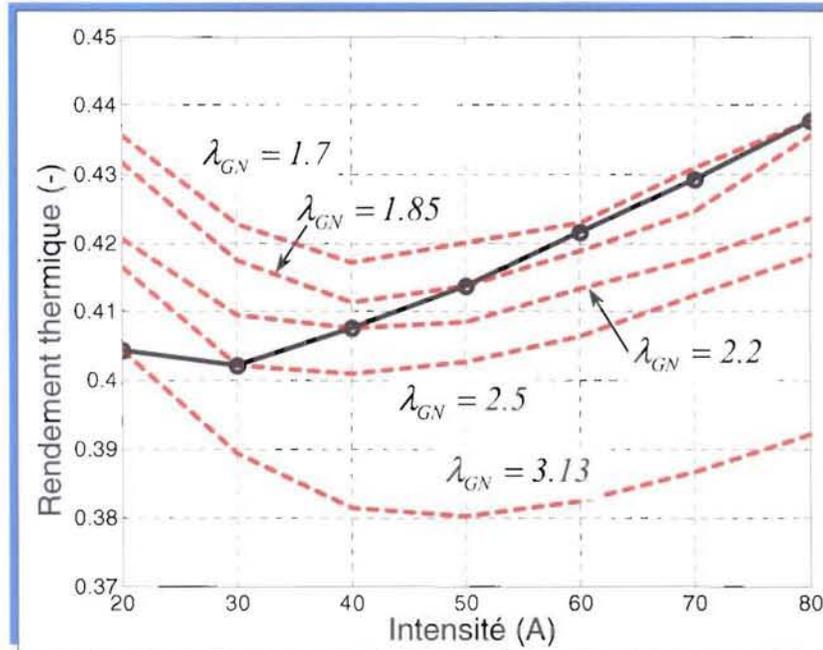


Figure 46. Rendement thermique de l'installation en fonction de l'intensité pour différentes valeurs de  $\lambda_{GN}$  ; S/C = 8.

#### 7.4 Influence du coefficient « Steam/Carbon »

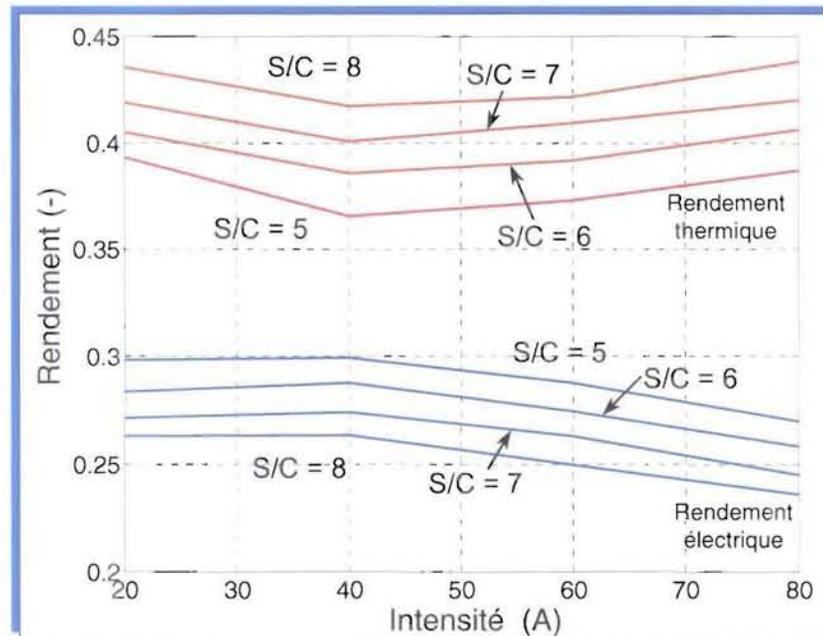


Figure 47. Rendements électrique et thermique en fonction de l'intensité pour différentes valeur du rapport S/C ;  $\lambda_{GN} = 1,7$ .

On représente sur la figure 47 le rendement électrique brut et le rendement thermique en fonction de l'intensité pour différentes valeurs du rapport S/C. On garde constant



le coefficient d'excès de gaz naturel  $\lambda_{GN}$ . La diminution de  $S/C$  de 8 à 5 permet une amélioration du rendement électrique de 4 points tandis que le rendement thermique chute d'autant. Le coût énergétique de la production de vapeur est pénalisant pour les performances électriques mais la présence d'une quantité élevée de vapeur dans le reformat améliore la récupération de chaleur. La sensibilité du rendement total au rapport  $S/C$  est faible compte tenu des variations opposées des rendements électrique et thermique.

### 7.5 Performances électrique et thermique de l'unité

La figure 48 donne une vue générale de l'importance relative des pertes. Les résultats du graphique sont représentés pour un seul point de fonctionnement ( $I = 60 A$ ,  $\lambda_{GN} = 1,7$ ,  $S/C = 8$ ).

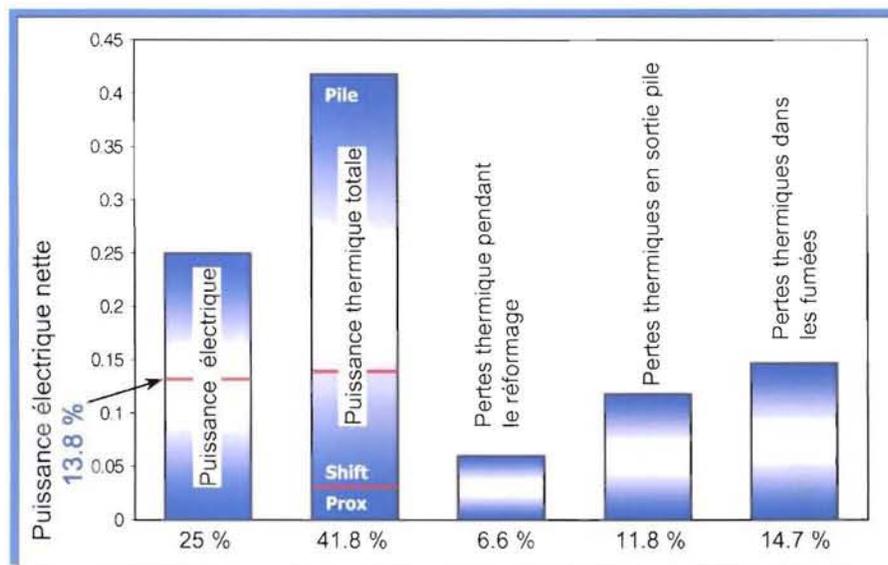


Figure 48. Puissances électriques et thermiques de l'installation et pertes énergétiques identifiées ;  $I = 60 A$ ,  $\lambda_{GN} = 1,7$  et  $S/C = 8$ .

Les pertes thermiques identifiées proviennent :

- ✘ Du reformage du gaz naturel : chaleur de l'eau évacuée au séparateur de liquide et à l'échangeur situé entre le shift et le prox – 6,6 % ;
- ✘ De l'air à la sortie de la pile : air humide sortant à la cathode à 60°C, saturé en humidité et contenant de l'eau liquide – 11,8 % ;
- ✘ Des fumées : à la sortie du brûleur les fumées sont évacuées alors qu'elles sont encore à 200°C – 14,7 %.

La somme des pertes thermiques représente, en fonction des points de fonctionnement, de 32,8 % à 38,3 % du PCS du combustible (tableau 8). Elle atteint

une valeur minimale à  $I = 60 A$ , conséquence des évolutions des différentes pertes. Ce minimum correspond à des valeurs élevées du rendement thermique, entre  $I = 60 A$  et  $I = 70 A$ , mais le maximum est toutefois atteint à pleine charge pour  $I = 100 A$  (quand la pile à combustible et le shift produisent le plus de chaleur).

Tableau 8. Rendements thermique, rendement total net, pertes thermiques, et pertes électriques en fonction de l'intensité (en %). Les paramètres de fonctionnement sont ceux donnés dans le tableau 7 (§ 5.5).

$I (A)$	20	30	40	50	60	70	80	100
Rendement thermique	40,9	40,7	40,9	41,3	41,5	41,5	41,35	42,9
Rendement total net	47,0	50,5	52,7	54,7	55,7	56,1	56,2	57,2
Pertes thermique pendant le reformage	8,5	7,9	7,4	6,8	6,6	6,6	6,6	6,6
Pertes thermique dans les fumées	20,9	18,5	17,1	15,1	14,4	14,2	14,1	14,2
Pertes thermique en sortie pile	8,9	9,9	10,6	11,4	11,8	12,2	12,5	12,6
Pertes thermique totales	38,3	36,3	35,1	33,3	32,8	33,0	33,2	33,4
Pertes électrique	14,7	13,2	12,2	12,0	11,5	11,0	10,6	9,4

La valeur relative des pertes électriques diminue avec l'intensité (de 14,7 % à 9,4 %), en restant toujours très inférieures aux pertes thermique (entre 38,3 % et 33,4 %).

Le rendement total net présenté dans le *tableau 8* croît de 47 % à 57,2 % avec l'intensité. On en déduit, par comparaison avec les résultats de la *figure 45* (obtenus avec des valeurs différents de  $\lambda_{GN}$ ) que les valeurs réelles de  $\lambda_{GN}$  sont préjudiciable au rendement total net aux faibles charges.

## **8. Pistes pour l'amélioration des performances**

Les propositions d'amélioration suivantes ne sont basées que sur des considérations techniques et concernent le rendement électrique uniquement. Elles ne résultent pas d'une analyse exergétique ou entropique, ce qui impliquerait de choisir un critère d'optimisation.

### **8.1 Amélioration des paramètres de fonctionnement**

Une première amélioration proposée consiste en l'utilisation d'un excès de gaz naturel moins élevé et constant quelque soit l'intensité :  $\lambda_{GN} = 1,5$ . Avec cette valeur de  $\lambda_{GN}$ , on limite l'augmentation de l'intensité à 50 % de la valeur initiale. Un palier d'intensité de quelques minutes sera nécessaire avant l'augmentation suivante pour que le reformeur puisse s'adapter à la nouvelle demande en l'hydrogène. Pendant ce temps, les batteries devront fournir l'électricité si la demande continue à augmenter.

Une deuxième proposition consiste à réduire la quantité d'eau fournie au reformeur ( $S/C = 6$ ) et de maintenir cette valeur constante pour toutes les intensités. Le reformeur devrait fonctionner parfaitement dans ces conditions mais il conviendrait de vérifier que le débit de vapeur reste suffisant pendant les phases de fonctionnement transitoires.

Une dernière amélioration consiste à diminuer la température des fumées à la sortie de l'installation jusqu'à 150°C, en employant un échangeur gaz – liquide plus efficace.

D'après le modèle, ces trois adaptations des paramètres de fonctionnement auraient comme résultat une augmentation significative du rendement électrique brut (*figure 49*). Pour les faibles intensités (entre 20 A et 30 A), on obtient une augmentation du rendement électrique de 8 à 10 points, tandis que pour les fortes intensités (de 60 A à 100 A) l'amélioration n'est que de 3 à 4 points. On note que l'optimum de rendement s'est déplacé et se situe maintenant autour de 30 A. L'allure de la courbe du rendement électrique est plus proche de celle de la pile à combustible (*figure 27*, chapitre IV, § 4.3).

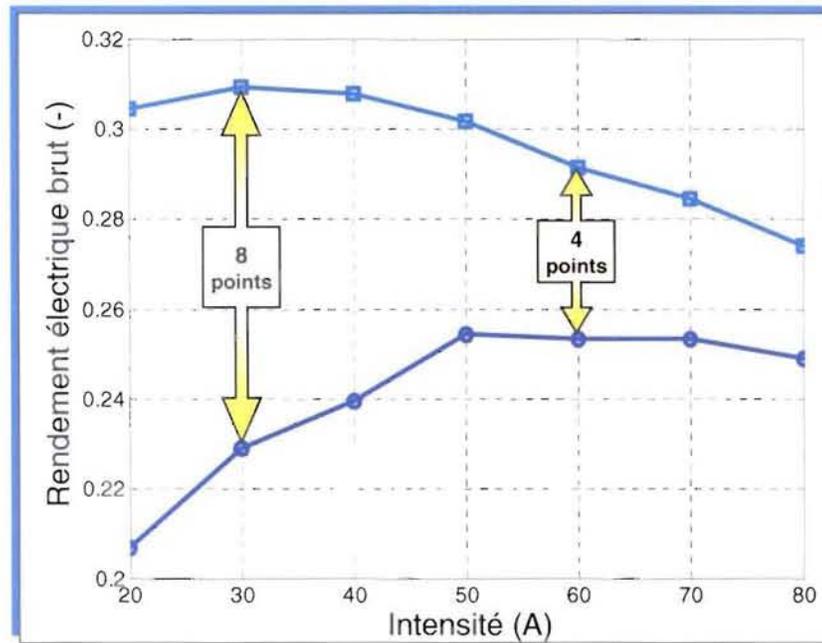


Figure 49. Rendements électriques bruts, initial et amélioré (en référence au PCS) ;  $\lambda_{GN} = 1,5$ ,  $S/C = 6$ ,  $T_9 = 150^\circ\text{C}$ .

Les trois modifications proposées ne concernent que le module de production de l'hydrogène. Elles impliquent une diminution du débit de gaz naturel consommé et, en conséquence, une augmentation du rendement de reformage de l'installation.

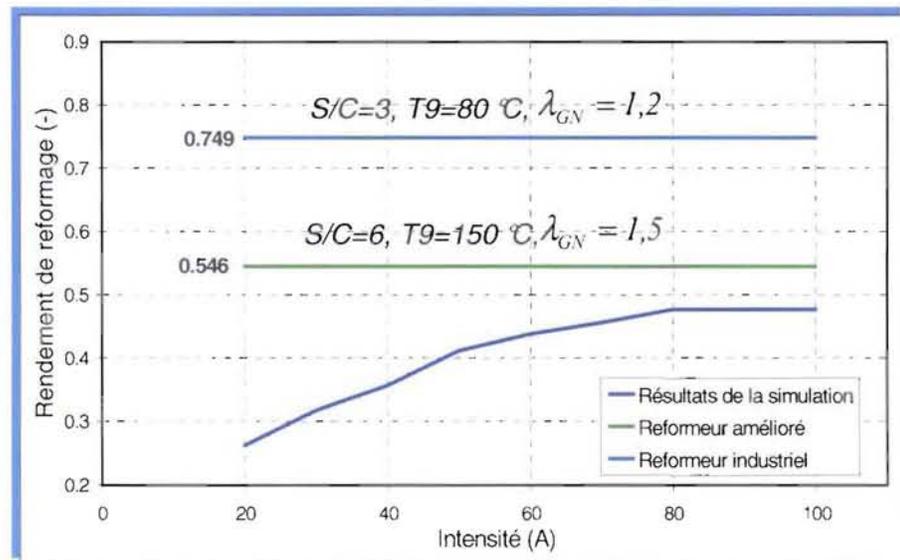


Figure 50. Rendements du module de reformage : actuel, amélioré et optimal (en référence au PCS).

On représente (figure 50) l'évolution du rendement de reformage actuel en fonction de l'intensité. Les trois modifications proposées se traduisent par un rendement de reformage amélioré, indépendant de l'intensité, et égal à 0,546 (en référence au PCS). Un reformeur industriel fonctionnant en régime permanent pourrait

fonctionner avec un excès de gaz naturel  $\lambda_{GV} = 1,2$ , un rapport  $S/C = 3$  et une température des fumées de  $80^{\circ}\text{C}$ . Avec ces paramètres, le rendement de reformage serait porté à 0,749 (en référence au PCS).

## 8.2 Elargir le domaine de fonctionnement

Parallèlement à ce travail de thèse, un modèle bidimensionnel (2D) du cœur de pile a été développé [Lottin 04] et adapté à l'unité RCU 4500 V2 [Ayel 05]. La caractéristique courant – tension calculée pour la pile est comparée sur la *figure 51* à la caractéristique courant – tension expérimentale [LeDoze 04]. On observe que le modèle 2D est très proche des valeurs expérimentales pour des intensités comprises entre 0 A et 100 A. Pour les intensités plus élevées, les conditions de fonctionnement restent similaires et les débits de gaz (air et reformat) sont adaptés à l'intensité (la stœchiométrie reste identique). On impose un coefficient d'excès de gaz naturel  $\lambda_{GV}$  égal à 1,7 pour les intensités supérieures à 100 A.

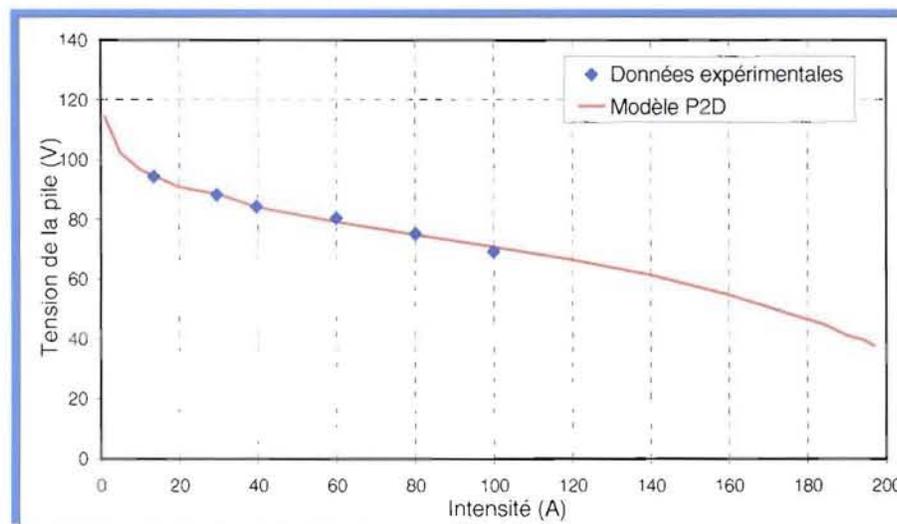


Figure 51. Caractéristique courant – tension de la pile : comparaison du modèle 2D avec les données expérimentales.

La caractéristique courant – tension de la pile peut être représentée par une fonction de la forme suivante [Kim 95] :

$$E = E_0 - b \cdot \ln(I) - RI - m \cdot \exp(nI) \quad (88)$$

Dans le cas de la *figure 51* les valeurs des coefficients sont :  $E_0 = 1,172 \text{ V}$ ;  $b = 0,057 \text{ V}^{-1}$ ;  $R = 2,037 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}^{-2}$ ;  $m = 4,578 \times 10^{-4} \text{ V}$  and  $n = 6,401 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ A}^{-1}$ . Par rapport aux valeurs expérimentales les erreurs relatives maximale et moyenne sont de 1,3 % et 0,65 %.

En utilisant la caractéristique de la pile obtenue par le modèle 2D on peut calculer les rendements électriques brut et net de l'installation sur un domaine d'intensité supérieur aux données expérimentales (*figure 52*). Comme pour le modèle précédent (§ 6), les valeurs maximales des rendements électriques brut et net sont 0,26 et 0,15, obtenues entre  $I = 60 A$  et  $I = 80 A$  et correspondant à des puissances électriques nette et brute de 3,5 kW et 5 kW. Les résultats expérimentaux sont très proches de ces résultats numériques : la différence absolue est de 1 point pour des intensités allant de 60 A à 100 A. Cependant les résultats divergent pour les faibles intensités (entre 20 A et 30 A).

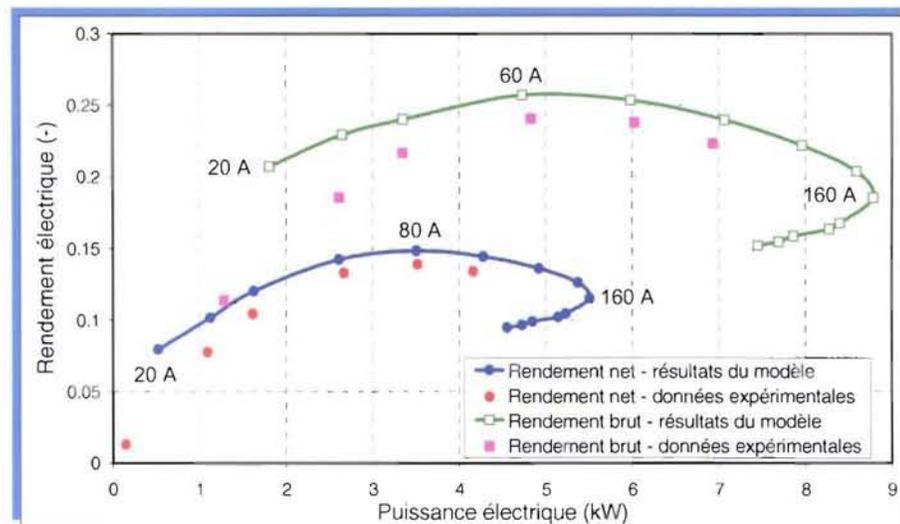


Figure 52. Rendements électriques brut et net en fonction de la puissance électrique : comparaison des résultats numériques du modèle 2D avec les données expérimentales. Les étiquettes représentent l'intensité du courant.

Le modèle permettant une extrapolation du domaine de fonctionnement de l'unité RCU 4500 V2, on peut observer sur la *figure 52* les maxima de puissance, obtenus pour  $I = 160 A$ . Les puissances maximales brute et nette sont d'environ 8,8 kW et 5,5 kW.

On considère généralement que le domaine de fonctionnement idéal d'un système de conversion énergétique se situe entre l'optimum de rendement et l'optimum de puissance pour privilégier l'efficacité et la compacité. La *figure 53* montre l'ensemble des points de fonctionnement de la pile de Limoges du 20 novembre au 4 décembre 2003. On observe que la majorité des points (61,1 %) se situent dans le domaine des faibles puissances (moins de 3 kW) où le rendement électrique brut est inférieur à 0,2.

On peut donc en déduire que les unités de cogénération du projet EPACOP ne sont pas très bien adaptées aux demandes électrique et thermique auxquelles elles sont soumises.

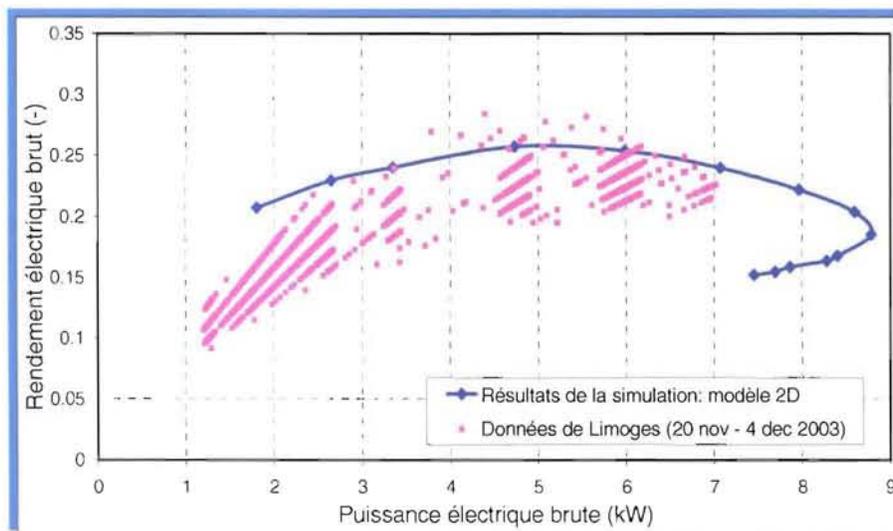


Figure 53. Rendement électrique brut de l'installation : comparaison des résultats numériques avec les données expérimentales de l'unité de Limoges du 20 novembre au 4 décembre 2003.

## 9. Conclusions du chapitre

L'étude des prototypes du projet EPACOP permet de constater que la production d'électricité à partir de gaz naturel avec une pile à combustible de type PEMFC est limitée en rendement. C'est une limitation en partie intrinsèque, qui provient du fait que les piles à combustible PEMFC ne tolèrent pas le monoxyde de carbone à l'anode et qu'elles produisent de la chaleur à un niveau de température très insuffisant pour le réformage.

L'estimation des performances électriques de l'installation par le modèle numérique est satisfaisante. En utilisant le modèle en régime permanent, on peut déterminer le comportement de l'unité dans de nouvelles conditions de fonctionnement et proposer des améliorations de ses performances. On montre qu'elles sont limitées par le module de production de l'hydrogène dont il est possible d'améliorer considérablement le rendement. Dans le meilleur cas, le rendement électrique brut de l'installation pourrait être compris entre 27 % et 32 % (dans le cas des améliorations simple proposées) voire entre 30 % et 40 % (si le reformeur avait un rendement proche de celui d'un reformeur industriel).

Une conclusion importante de ce travail est que ces installations ne sont pas conçues pour fonctionner efficacement aux basses intensités, ce qu'il peut être simple de corriger en modifiant les algorithmes de commande. En revanche, l'amélioration des performances du système à intensité élevée impliquerait une optimisation minutieuse des algorithmes de commande et des composants. Une adaptation de la demande électrique et thermique à la capacité de l'unité doit également être envisagée.

Enfin, le marché visé par Gaz de France est celui des chaudières électrogènes. Une chaudière électrogène est destinée à fournir prioritairement de la chaleur (récupérée à la pile, sur le réformat et sur les fumées du brûleur) tout en produisant de l'électricité indépendamment de la demande de l'utilisateur. La part de cette électricité qui n'est pas consommée sur place est cédée au réseau de distribution. Une chaudière électrogène doit être pilotée de façon complètement différente des unités qui ont été testées pendant le projet EPACOP, avec en conséquence des performances qui pourraient être assez éloignées de ce que nous avons observé et que l'on espère nettement meilleures.

## **10. Perspectives**

Le modèle numérique réalisé dans le cadre de cette thèse permet de proposer certaines améliorations de l'unité « RCU 4500 V2 ». Une fois les modifications des lois de commande effectuées, il reste à diminuer la consommation des auxiliaires et les pertes électriques. De plus, une adaptation de la demandé électrique et thermique aux capacités de l'installation est nécessaire pour que l'unité débite des puissances électrique et thermique importantes. De cette manière, la période de rentabilisation de l'unité deviendra plus courte.

Une analyse thermo-économique de l'installation doit prendre en compte les paramètres du marché énergétique : demandes électrique et thermique, prix de vente et d'achat d'électricité, prix de l'énergie thermique, etc. Au terme de cette étude, on pourra décider si l'unité doit être connectée au réseau électrique ou si elle peut être autonome. De plus, on pourra déterminer les conditions de rentabilité de ce type d'installation encore à l'état de prototype.

# Systèmes de cogénération utilisant une pile à combustible SOFC

*“Everything should be made as simple as possible,  
but not one bit simpler.”  
Albert Einstein, 1879 – 1955*

## Sommaire

---

<b>1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>121</b>
<b>2.</b>	<b>Modélisation des systèmes de cogénération .....</b>	<b>122</b>
2.1	Caractéristiques principales .....	122
2.2	Production d'hydrogène.....	123
2.3	SOFC .....	124
2.4	Rendements électrique et thermique .....	125
2.5	Rendement exergétique .....	126
<b>3.</b>	<b>Particularités des différentes architectures .....</b>	<b>127</b>
3.1	Architecture de référence : SOFC seule .....	127
3.2	Système hybride SOFC – TG .....	127
3.3	Système hybride SOFC – TGH .....	129
3.4	Système hybride SOFC – PEMFC en série.....	130
3.5	Système hybride SOFC – PEMFC en parallèle .....	131
3.6	Système hybride SOFC – TV .....	133
<b>4.</b>	<b>Analyse énergétique et exergétique.....</b>	<b>135</b>
4.1	Production électrique du système de référence (SOFC seule).....	135
4.2	Production électrique du système SOFC – TG .....	138
4.3	Production électrique du système SOFC – TGH .....	140
4.4	Production électrique du système SOFC – PEMFC en série .....	141
4.5	Production électrique du système SOFC – PEMFC en parallèle.....	142
4.6	Production électrique du système SOFC – TV .....	143
4.7	Comparaison des performances .....	144
<b>5.</b>	<b>Conclusions du chapitre.....</b>	<b>148</b>
<b>6.</b>	<b>Perspectives .....</b>	<b>148</b>



## 1. Introduction

Les piles à combustible à oxyde solide (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) cumulent les avantages d'un bon rendement de conversion électrochimique et d'une production de chaleur haute température de bonne qualité exergétique. En revanche, les piles à combustible à oxyde solide ne sont réellement adaptées qu'à la production centralisée ou décentralisée d'électricité dans des systèmes dépassant 10 kW, et éventuellement de chaleur, si celle-ci peut être récupérée.

On étudie différentes architectures d'installation de cogénération alimentés en méthane et utilisant comme générateur électrique principal une pile SOFC. Les performances énergétiques sont comparées en termes de production d'électricité et de chaleur. On propose d'abord une architecture simple où seule la SOFC produit l'électricité, la chaleur générée étant utilisée pour le reformage du méthane et pour conditionner les gaz avant leur introduction dans la pile. La chaleur générée par la pile suffit largement aux besoins internes du système : le reste est récupéré à une température plus basse pour du chauffage résidentiel.

Par la suite, on propose d'améliorer la conversion électrochimique du combustible en ajoutant un deuxième générateur électrique qui peut être:

- Une turbine à gaz (TG) où les gaz chauds et à pression élevée qui sortent de la pile sont détendus après postcombustion ;
- Une pile à combustible à basse température de type PEMFC qui utilise la même source de reformat que la SOFC après un conditionnement spécifique;
- Une turbine à vapeur (TV) où on détend la vapeur produite par un générateur utilisant la chaleur de la pile SOFC.

De cette façon, on propose six architectures différentes : un système classique SOFC et cinq systèmes hybrides ayant deux générateurs d'électricité. Une comparaison du point de vue du rendement exergétique vient compléter l'analyse énergétique classique basée sur les calculs des rendements électriques, thermiques et totaux.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les différentes architectures SOFC (simples et hybrides) concurrentes des systèmes PEMFC et d'analyser leur potentiel. Certains choix dans les valeurs des paramètres sont un peu arbitraires (le plus souvent en référence à d'autres travaux du même type dans la littérature), sans réelle étude de sensibilité. Ces études de sensibilité et les travaux d'optimisation des systèmes pourraient être, à eux seuls, l'objet d'une prochaine thèse de doctorat...

## 2. Modélisation des systèmes de cogénération

### 2.1 Caractéristiques principales

Les équations de conservation de la masse et de l'énergie ainsi que les paramètres des modèles permettent de déterminer en tous points des systèmes : les débits (massique et molaire) de fluide, la composition des gaz, la température et la pression. Les caractéristiques principales des différents composants des installations sont données dans le *tableau 9* [Chan 02b, Yaofan 04, Inui 05].

Tableau 9. Caractéristiques principales des composants.

Eléments	Paramètre	Valeur
Pile à combustible SOFC	Température moyenne de fonctionnement	900°C
	Facteur d'utilisation du combustible	80 %
	Surface active	100 m <sup>2</sup>
	Rendement électrique de l'onduleur (CC/CA)	96 %
	Tension de cellule	0,8 - 0,22 V
	Densité de courant	De 790 à 13600 A/m <sup>2</sup>
Pile à combustible PEMFC	Température moyenne de fonctionnement	80°C
	Facteur d'utilisation du combustible	75 %
	Surface active (systèmes 3 et 4)	20 et 23,3 m <sup>2</sup>
	Rendement électrique de l'onduleur (CC/CA)	96 %
	Tension de cellule	0,7 - 0,46 V
	Densité de courant	De 1840 à 7400 A/m <sup>2</sup>
Vaporeformeur	Température de reformage	800°C
	Rapport molaire vapeur / carbone (S/C)	3
Turbine à gaz	Rendement isentropique	84 - 92 %
	Rendement d'alternateur	98 %
Echangeurs	Efficacité du générateur de vapeur (GV)	70 %
	Efficacité du récupérateur air / air (EC-2)	55 %
	Efficacité du refroidisseur (EC-4)	70 %
Compresseurs et pompe	Rendement isentropique du compresseur d'air	92 %
	Rendement isentropique du compresseur de méthane	90 %
	Rendement isentropique de la pompe à eau	95 %
Pertes de pression	Dans les échangeurs, le reformeur, le brûleur	0,04 bar
	Dans la SOFC et la PEMFC	0,08 bar
Chauffage résidentiel	Température d'entrée de l'eau (retour)	40°C
	Température de sortie de l'eau (alimentation)	90°C

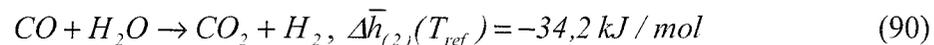
Le courant continu produit par la pile est converti en courant alternatif (CA) par un onduleur ( $\eta_{ond} = 0,96$ ). Les turbines sont connectées à un alternateur A ( $\eta_A = 0,98$ ) et la consommation des auxiliaires (compresseurs et pompes) est prise en compte dans le bilan. La chaleur résiduelle (moyenne ou basse température) est récupérée à travers un ou plusieurs échangeurs par un circuit de chauffage résidentiel collectif ; on a imposé que la température de l'eau s'élève de 40°C à 90°C et on ajuste le débit pour conserver la température constante à la sortie [Fontell 04].

L'étude des installations est réalisée pour des points de fonctionnement nominaux. En conséquence, les efficacités des compresseurs et des échangeurs sont constantes : on suppose que la surface des échangeurs est rapportée aux débits et aux puissances échangées. Les turbines de forte puissance ayant généralement un meilleur rendement isentropique  $\eta_T$  que les turbines de faible puissance, on a supposé que celui-ci variait de la façon suivante [Li 85] :

- $\eta_T = 0,837 + 0,3 \cdot 10^{-3} \cdot P_T - 3 \cdot 10^{-7} \cdot P_T^2$  ( $P_T$  en kW) pour des puissances de la turbine  $P_T \leq 450$  kW ;
- $\eta_T = 0,92$  pour  $P_T > 450$  kW .

## 2.2 Production d'hydrogène

Le méthane est transformé en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone dans un reformeur externe où se produisent les réactions de vaporeformage (89) et de shift (90). La vapeur d'eau est introduite en excès dans le vaporeformeur, ce qui permet d'éviter la formation de carbone solide : le rapport « Steam/Carbon » S/C est fixé à 3 au lieu de 2 dans les conditions stœchiométriques (tableau 9). La composition du reformat et des fumées du brûleur est calculée en supposant que l'équilibre thermodynamique entre les différentes espèces chimiques est respecté<sup>1</sup>. Dans ces conditions, la température de fonctionnement idéale du vaporeformeur est d'environ  $T_{ref} = 800^\circ\text{C}$  : les fractions molaires des gaz combustibles à la sortie sont  $c_{H_2} = 0,556$ ,  $c_{CO} = 0,108$ .



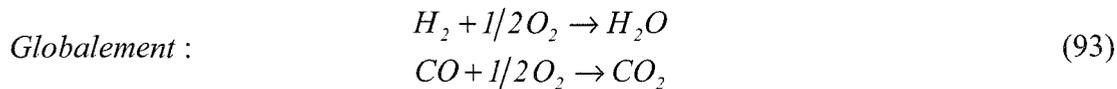
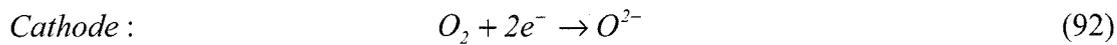
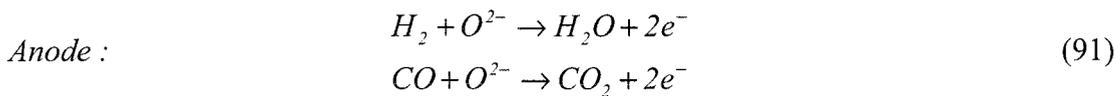
Les réactions de vaporeformage (89) et de shift (90) sont respectivement fortement endothermique et faiblement exothermique : il est donc nécessaire d'alimenter le reformeur en chaleur. Il y a alors deux possibilités : utiliser les fumées du brûleur en

<sup>1</sup> On a vu au chapitre IV (§ 6.1) que la concentration des espèces dans le reformat est convenablement estimée en utilisant l'hypothèse d'équilibre thermodynamique.

aval de la SOFC (systèmes 1-4 et 6) ou l'énergie thermique transportée par l'air chaud qui sort de la SOFC (système 5).

### 2.3 SOFC

La pile consomme (en quantités égales par hypothèse) de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à l'anode (91). L'oxygène est réduit à la cathode (93). Le bilan des demi-réactions (91) et (92) est équivalent aux réactions d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone (93).



La pile est supposée adiabatique, de telle sorte que seuls les gaz peuvent évacuer la chaleur produite<sup>1</sup> : le débit d'air introduit à la cathode est donc contrôlé de façon à maintenir constante la température moyenne de la pile, calculée à partir de la température moyenne des gaz (pondérée par leur débits respectifs). La stoechiométrie de l'air évolue entre 1,88 (à faible densité de courant) et 4,5 (à forte densité de courant). La température d'entrée de l'air est fixée dans tous les cas à 650°C de manière à limiter les contraintes thermiques dans la pile.

La caractéristique courant – tension de la SOFC est calculée d'après un modèle de Pacheco [Pacheco 04] pour une pile à anode support. D'autres travaux sur le même type de pile présentent des résultats similaires [Chan 01]. On note que la caractéristique courant – tension de la SOFC s'arrête lorsque la densité de courant atteint 13 800 A/m<sup>2</sup>. Pour des densités de courant plus élevées, la tension subirait une chute rapide, difficile à observer sur une installation réelle et délicate à modéliser [Calise 05]. La caractéristique courant – tension de la SOFC est identique pour tous les systèmes proposés. La tension de cellule diminue (de 0,8 V à 0,2 V) avec la densité de courant (*figure 54*). On présente également sur la *figure 54* la densité de puissance de la pile en fonction de la densité de courant. On observe que la puissance atteint une valeur maximale d'environ 3,5 kW/m<sup>2</sup> pour une densité de courant de 10 000 A/m<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Il est possible de réaliser le reformage du combustible à l'intérieur de la pile. Ce type de reformage s'appelle reformage interne indirect et il utilise directement une partie de la chaleur générée par la SOFC.

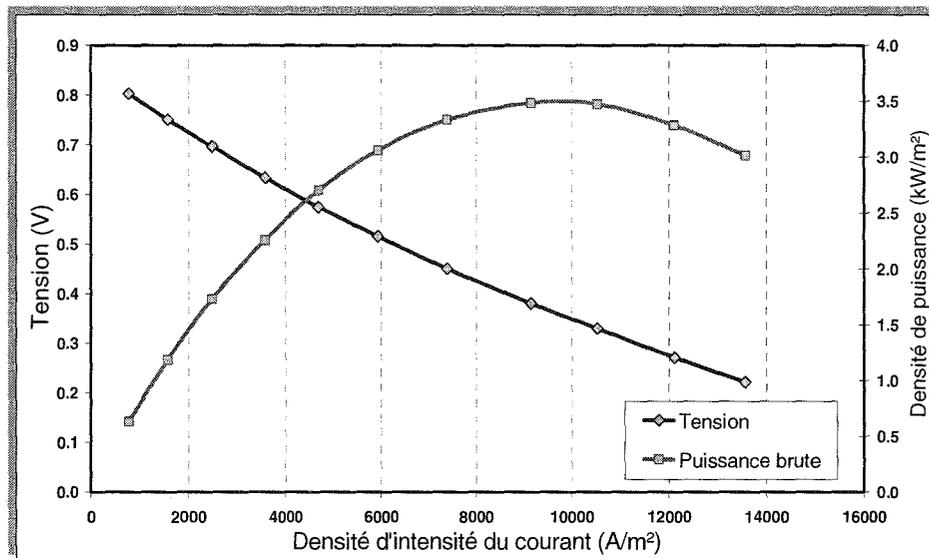


Figure 54. La caractéristique courant – tension et la densité de puissance brute de la pile SOFC (d’après [Pacheco 04]).

*Remarque :* On trouve dans la littérature des caractéristiques courant – tension de piles à combustibles SOFC [Chan 05, Yaofan 04] qui sont encore meilleures que celle utilisée ici. Les essais ou les modèles se réfèrent souvent à des cellules seules ou à des petites piles. Peu de résultats sont présentés pour les piles SOFC de forte puissance. Il est très probable que la caractéristique courant – tension d’une pile de forte puissance soit moins bonne que celle utilisée ici. Malgré tout, cela ne modifie pas les résultats que nous présentons en terme de rendement énergétique puisque nous travaillons à tension de cellule fixée.

## 2.4 Rendements électrique et thermique

Compte-tenu des hautes températures atteintes dans les SOFC, les rendements électrique (94) et thermique (95) du système complet sont définis en référence au Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) du méthane :

$$\eta_e = \frac{\dot{W}_{SOFC} \cdot \eta_{ond} + \dot{W}_{2nd} \cdot \eta_{2nd} - \dot{W}_{aux}}{\dot{m}_{CH_4} \cdot PCI} \quad (94)$$

$$\eta_{th} = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{CH_4} \cdot PCI} \quad (95)$$

$\dot{W}_{SOFC}$  représente la puissance électrique brute produite par la SOFC,  $\dot{W}_{2nd}$  représente la puissance du deuxième générateur électrique : la turbine à gaz, la turbine à vapeur ou la PEMFC.  $\dot{W}_{aux}$  est la puissance consommée par les auxiliaires.  $\eta_{ond}$  représente le rendement de l’onduleur associé à la SOFC et  $\eta_{2nd}$  représente le

rendement de l'alternateur associé à la turbine ou de l'onduleur de la PEMFC. On note  $\eta_{tot} = \eta_e + \eta_{th}$  le rendement énergétique total de l'installation au sens du premier principe de la thermodynamique.

## 2.5 Rendement exergetique

L'exergie totale d'un fluide est la somme des exergies chimique et thermomécanique. L'exergie chimique d'un kilogramme de méthane  $ex_{CH_4}$  représente la somme :

- ✘ De la variation d'énergie libre de Gibbs de la réaction d'oxydation complète du méthane dans les conditions standards. Puisque l'oxydation du combustible se produit à température ambiante, la chaleur associée au terme  $T_0 \Delta s$  a une exergie nulle
- ✘ De l'exergie mécanique correspondant à la somme algébrique des travaux mécaniques associés aux réactifs et aux produits. Les réactifs consomment éventuellement du travail pour atteindre la pression standard et les produits donnent ou consomment du travail pour atteindre les pressions partielles d'équilibre (*Annexe 2, page 165*).

L'exergie thermomécanique d'un fluide caloporteur est donnée par l'équation :  $ex = (h - h_0) - T_0(s - s_0)$ , où  $h_0$  et  $s_0$  sont l'enthalpie et l'entropie massiques dans les conditions standards ( $T_0 = 25^\circ C$ ,  $p_0 = 1 \text{ bar}$ ). Le flux d'exergie thermomécanique vaut :  $\dot{Ex}_Q = \dot{m}_{H_2O} \cdot ex$ .

Le rendement exergetique (96) est le rapport entre la valeur de l'exergie totale récupérée dans les produits nets du système et l'exergie du méthane consommé. On considère que la puissance électrique correspond à un flux d'exergie pure.

$$\eta_{ex} = \frac{(\dot{W}_{SOFC} \cdot \eta_{ond} + \dot{W}_{2nd} \cdot \eta_{2nd} - \dot{W}_{aux}) + \dot{Ex}_Q}{\dot{m}_{CH_4} \cdot ex_{CH_4}} \quad (96)$$

Les pertes exergetiques sont calculées par un bilan sur les différents éléments du système d'après la relation :  $\dot{Ex}_{perdue} = \sum \dot{Ex}_e - \sum \dot{Ex}_s$ , où  $\dot{Ex}_e$  représente le flux d'exergie totale d'un fluide entrant et  $\dot{Ex}_s$  désigne le flux d'exergie totale d'un fluide sortant [Chan 05].

### 3. Particularités des différentes architectures

#### 3.1 Architecture de référence : SOFC seule

Cette architecture rassemble une pile SOFC fonctionnant à pression atmosphérique, un vaporeformeur externe, un brûleur, un générateur de vapeur (GV) et deux échangeurs thermiques pour le conditionnement des gaz (*figure 55*). Les gaz sortants de la pile sont d'abord mélangés et ensuite introduits dans le brûleur pour la post-combustion. L'énergie thermique dégagée est utilisée dans le reformeur où les gaz sont refroidis. Ensuite, les gaz passent dans le générateur de vapeur puis dans un troisième échangeur pour la valorisation de la chaleur de cogénération (EC-C). Leur température évolue entre 112°C et 172°C lorsqu'ils quittent le système.

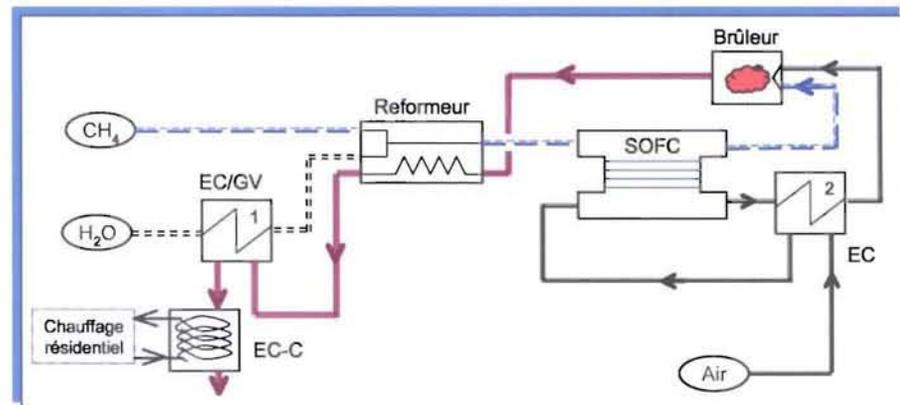


Figure 55. Schéma de principe de l'architecture de référence SOFC seule et reformeur.

L'échangeur air/air EC-2 est utilisé pour préchauffer l'air entrant dans la pile jusqu'à 650°C (§ 2.3). Par conséquent, l'air appauvri en oxygène qui sort de la pile est moins chaud (entre 520°C et 570°C) lorsqu'il pénètre dans le brûleur, de telle sorte que la température de combustion peut être maintenue entre 840°C et 1000°C. Le générateur de vapeur produit de la vapeur surchauffée à 370°C – 440°C pour la production d'hydrogène.

#### 3.2 Système hybride SOFC – TG

Il est possible de faire fonctionner les SOFC à moyenne pression (de 3 bar à 6 bar, ici 4 bar) : cela ouvre la voie à la conception de systèmes hybrides où la pile est associée à une turbine à gaz (TG). La SOFC remplace alors la chambre de combustion du cycle classique de Joule, un brûleur secondaire étant toutefois nécessaire pour valoriser le combustible résiduel en sortie de pile [Chan 02, Chan 03, Moller 04]. Dans le cas présenté sur la *figure 56*, les gaz sont comprimés à 4,2 bar pour compenser les pertes de pression, si bien qu'à l'entrée de la turbine, la pression est de



### 3.3 Système hybride SOFC – TGH

Pour le système précédent, la chaleur disponible en sortie de la turbine à gaz (TG) est plus importante que les besoins du générateur de vapeur. Pour augmenter la puissance de la turbine, il est possible de produire plus de vapeur et d'injecter l'excès (non utilisé pour le reformage) dans les gaz chauds en amont de la turbine. Comme le générateur de vapeur fonctionne à pression élevée (4,2 bar), la vapeur est produite à une pression suffisante pour que l'injection soit possible : la turbine devient une turbine à gaz humide (TGH).

L'addition de vapeur aux fumées augmente le débit massique dans la turbine et réduit la température à son entrée [Kuchonthara 03]. Par conséquent, la turbine à gaz humide produit un travail mécanique supérieur au cas précédent, mais la température des gaz détendus est un peu plus faible : 440°C – 480°C en comparaison aux 470°C – 490°C du système précédent. Le débit de vapeur injecté dans la turbine est déterminé par l'efficacité du générateur de vapeur (0,7 par hypothèse), qui conditionne également la température de la vapeur : de 345°C à faible intensité à 380°C à forte intensité. Une vérification du débit de vapeur injecté est faite pour qu'il ne dépasse pas le contenu maximal admissible en vapeur d'eau pour une turbine à gaz, donné par Nishida [Nishida 05].

A la sortie du générateur de vapeur, une vanne trois voies alimente le reformeur avec la quantité nécessaire de vapeur et envoie l'excès vers la turbine à gaz humide, (figure 57). Du fait de l'utilisation d'une grande partie de la chaleur disponible à haute et moyenne température, la puissance thermique envoyée vers le circuit de chauffage résidentiel subit une chute considérable (en référence au cas sans injection) et le rendement total de ce système est le moins bon de tous (§ 4.7).

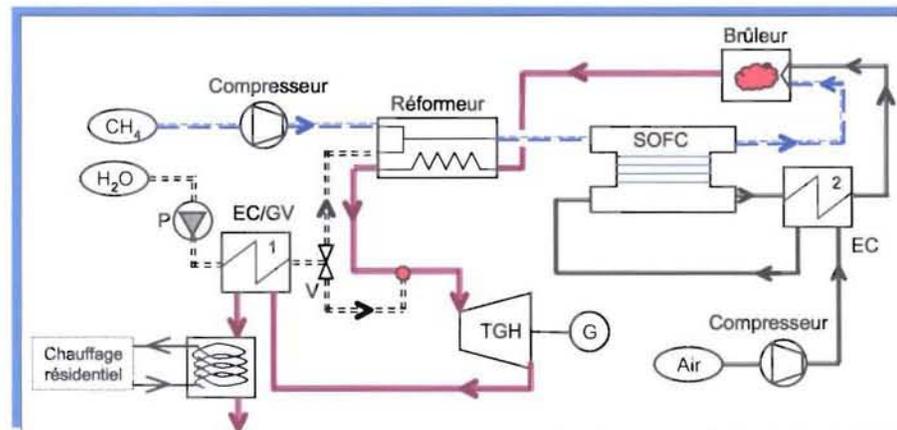


Figure 57. Schéma de principe du système hybride SOFC – TGH.

*Remarque :* Différentes possibilités d'injection de vapeur ou d'eau sont employées dans les systèmes des turbines à gaz. Celles-ci augmentent le débit massique de fluide détendu et induisent une amélioration du travail mécanique de la turbine et du rendement électrique du système [Nishida 05] :



- ✗ L'injection d'eau dans le flux d'air à l'entrée du compresseur diminue la température du fluide qui sera comprimé et augmente le débit massique. De cette façon on diminue le travail mécanique spécifique du compresseur et on améliore la récupération de chaleur en aval à cause de la diminution de la température des gaz à la sortie du compresseur.
- ✗ L'injection d'eau dans le flux d'air déjà comprimé (en aval du compresseur) refroidit l'air pour une récupération élevée de la chaleur des fumées avant la chambre de combustion.
- ✗ L'injection de vapeur dans (ou en aval de) la chambre de combustion refroidit les fumées à une température adéquate pour la turbine à gaz (souvent 1200°C ; elle peut varier avec le type de turbine). Cette technique (utilisée également ici) est la plus simple et n'apporte que des modifications mineures au cycle simple.
- ✗ L'injection de vapeur dans le flux d'air comprimé permet une augmentation de la température à l'entrée de la chambre de combustion et une diminution de combustible brûlé pour obtenir la même température d'entrée dans la turbine à gaz.

### 3.4 Système hybride SOFC – PEMFC en série

Associer en série une SOFC et une PEMFC nécessite un conditionnement supplémentaire du reformat en aval de la SOFC pour adapter sa température et sa composition aux besoins de la PEMFC. Le reformat a une concentration en monoxyde de carbone trop élevée pour qu'il soit introduit directement dans la PEMFC, ce qui rend nécessaire l'utilisation d'un réacteur shift<sup>1</sup> pour réduire sa concentration en monoxyde de carbone.

Le refroidissement du combustible est réalisé en deux étapes (*figure 58*) :

- ✗ Dans l'échangeur EC-3 où l'air d'alimentation de la SOFC est préchauffé ;
- ✗ Dans l'échangeur EC-4 par l'eau du circuit de chauffage résidentiel.

À la sortie de l'échangeur EC-4, le reformat a une température d'environ 200°C. Il passe ensuite dans le shift où le monoxyde de carbone est oxydé (90) en présence de l'excès de vapeur introduit dans le reformeur et de la vapeur d'eau produite par la SOFC<sup>2</sup>. La chaleur dégagée provoque une augmentation modérée de la température du combustible (+ 28°C). Ensuite, il est refroidi jusqu'à la température de la PEMFC (80°C) dans un échangeur séparateur de liquide (SL) où une partie de la vapeur d'eau

---

<sup>1</sup> En pratique, un réacteur prox peut également être utilisé pour diminuer encore la concentration en monoxyde de carbone. Nous ne considérons pas la présence d'un tel réacteur dans le modèle à cause de sa faible importance dans le bilan énergétique.

<sup>2</sup> Le catalyseur présent dans la pile SOFC peut favoriser la réaction de shift si bien qu'à la sortie on pourrait avoir une concentration très basse en monoxyde de carbone. Nous ne considérons pas cette hypothèse dans le modèle.



est condensée et éliminée. La fraction molaire en hydrogène dans le reformat à l'entrée de la PEMFC est  $c_{H_2}=0,355$ .

La température de l'air après le passage dans le générateur de vapeur peut baisser jusqu'à  $104^\circ\text{C}$  pour une tension de cellule élevée, et la récupération de chaleur n'est plus efficace. Pour les tensions plus basses, la température de l'air augmente et l'utilisation d'un autre échangeur de cogénération peut être envisager.

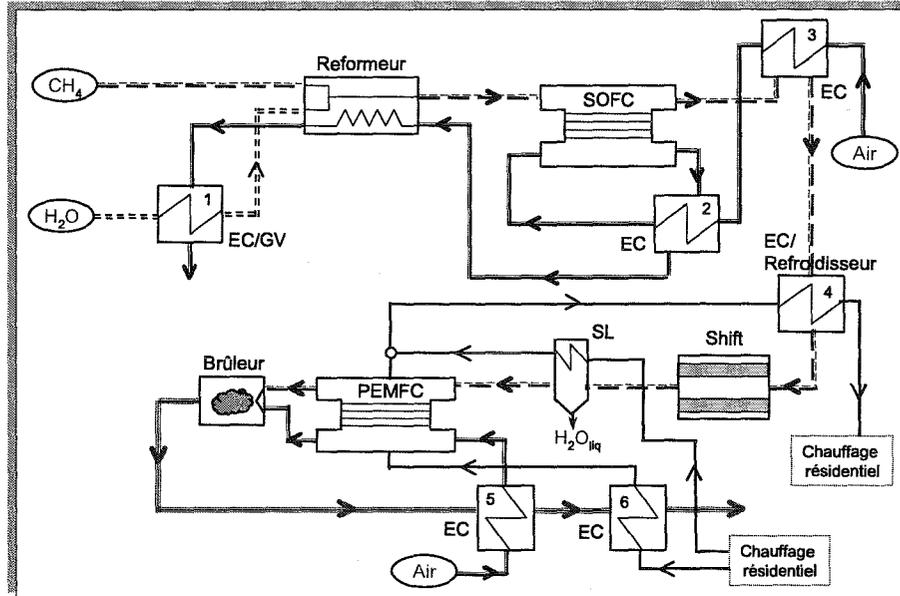


Figure 58. Schéma de principe du système hybride SOFC – PEMF en série.

Le taux d'utilisation du combustible dans la PEMFC est fixé à 75 % [Chapitre IV § 5.1, Scholta 03] et le reformat résiduel qui sort de la pile est brûlé. La PEMFC est refroidie par une fraction ( $\approx 0,5$ ) de l'eau du circuit de refroidissement qui est auparavant réchauffée par les gaz de combustion (figure 58). Un deuxième flux d'eau refroidit le reformat dans le séparateur de liquide. L'énergie thermique récupérée est envoyée vers le réseau de chauffage résidentiel.

La surface active de la PEMFC est dimensionnée de telle sorte que les deux piles atteignent leur puissance maximale simultanément ( $V_{SOFC}(P_{max})=0,38\text{ V}$  et  $V_{PEMFC}(P_{max})=0,45\text{ V}$ ). On obtient une surface active de PEMFC égale à  $23,3\text{ m}^2$  pour  $100\text{ m}^2$  de SOFC.

### 3.5 Système hybride SOFC – PEMFC en parallèle

Du fait de la production importante de chaleur par la SOFC, il est possible de produire une quantité d'hydrogène plus élevée que ce qu'elle consomme. Le couplage de deux piles aussi différentes qu'une PEMFC et une SOFC est donc possible mais une condition pour cela est que la fraction du reformat utilisée par la

PEMFC subisse les traitements adéquats dans un shift, comme dans le cas précédent (§ 3.4), afin de limiter la concentration en monoxyde de carbone.

Le vaporeformeur est alimenté en chaleur générée par la pile SOFC et par le brûleur qui consomme les combustibles résiduels en aval des deux piles (figure 59). De cette façon, une quantité importante de chaleur haute température est directement valorisée dans le reformeur puis dans le générateur de vapeur.

La chaleur pour le chauffage résidentiel est récupérée d'abord à basse température dans la PEMFC puis à moyenne température dans l'échangeur EC-3 (figure 59).

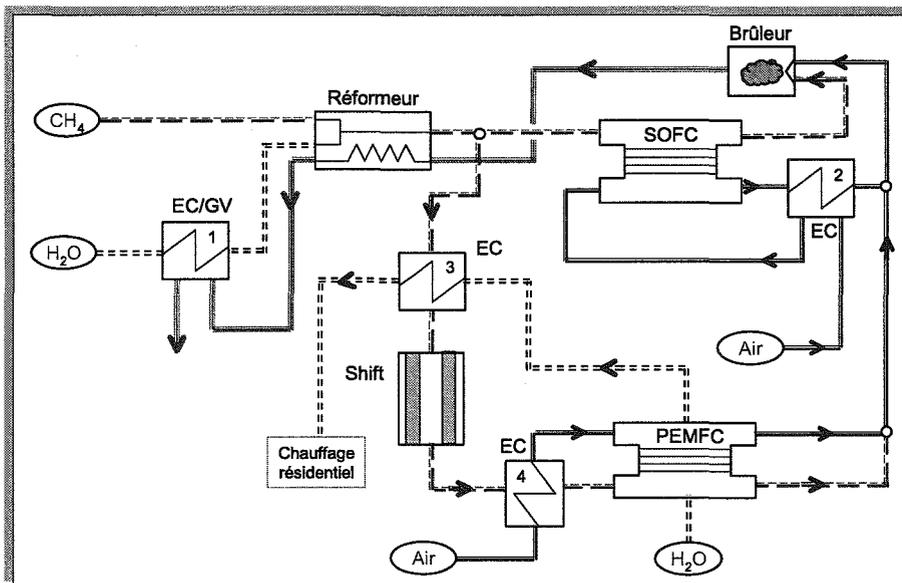


Figure 59. Schéma de principe du système hybride SOFC – PEMFC en parallèle.

Le flux de reformat est partagé par une vanne trois voies en aval du reformeur :

- ✘ Une partie correspondant à la consommation de la SOFC (avec toujours un facteur d'utilisation de l'hydrogène de 80 %) ;
- ✘ Le reste (entre 10 % de la quantité produite à faible intensité et 25 % à forte intensité) est conditionné pour alimenter la PEMFC.

Le reformat est, en premier lieu, refroidi à 200°C par le circuit de chauffage résidentiel via l'échangeur EC-3. Ensuite, il passe dans le shift. Nous faisons l'hypothèse que le monoxyde de carbone est oxydé en présence d'eau jusqu'à la concentration tolérée par la PEMFC<sup>1</sup>. Ensuite, le reformat subi un deuxième refroidissement dans l'échangeur EC-4 qui le ramène à la température de la PEMFC (80°C). Cet échange thermique chauffe également l'air nécessaire à la cathode de la PEMFC à une température de 77°C à 90°C (figure 59).

<sup>1</sup> En pratique, un réacteur prox peut également être utilisé pour diminuer encore la concentration en monoxyde de carbone. Nous ne considérons pas la présence d'un tel réacteur dans le modèle à cause de sa faible importance dans le bilan énergétique.

Dans la PEMFC, le facteur d'utilisation de l'hydrogène est fixé à 75 % [Chapitre IV § 5.1, Scholta 03]. On utilise la caractéristique courant – tension de la pile PEMFC étudiée en Chapitre IV (§ 3.2).

La surface active de la PEMFC n'est déterminée que par la capacité de production de l'hydrogène du vaporeformeur. A cause de la production élevée de chaleur haute température par la SOFC et le brûleur, la chaleur disponible au reformeur dépasse la demande. On n'a donc pas de contraintes suffisantes pour déterminer la surface active de la PEMFC. En rapprochant ce cas du cas précédent, on choisit une surface active de la PEMFC de 20 m<sup>2</sup> pour une surface active de la SOFC de 100 m<sup>2</sup>. Pour obtenir une augmentation notable de la puissance du système, on impose que la PEMFC fonctionne à puissance maximale. Si la PEMFC fonctionne avec des tensions de cellule élevées, elle a un rendement électrique supérieur mais produit une puissance faible. Dans ce cas, le bilan énergétique global et le rendement électrique sont très peu modifiés par rapport à ceux de l'installation de référence (SOFC seule).

*Remarque* : Un débit identique d'hydrogène peut être consommé dans une PEMFC ayant une surface active plus élevée. Ceci conduit à des tensions de cellule plus élevées et, à intensité constante, le rendement électrique est meilleur.

### 3.6 Système hybride SOFC – TV

Il est possible de convertir la chaleur haute température générée par la SOFC en travail mécanique en utilisant une turbine à vapeur. Le cycle de Rankine comprend un générateur de vapeur (GV-2) fonctionnant à 3 bar, une turbine à vapeur à basse pression (TVBP) entraînant un alternateur (A), un condenseur et une pompe (*figure 60*).

Les deux générateurs de vapeur du système fonctionnent en parallèle à des pressions différentes (3 bar et 1,3 bar). Ils utilisent la chaleur des fumées du brûleur dont le flux est partagé en aval du reformeur. Le débit de gaz chaud envoyé dans le générateur de vapeur GV-2 varie entre 40 % du débit total (à basse intensité) et 65 % du débit total (à haute intensité).

La puissance du courant alternatif (CA) générée par la turbine à vapeur constitue une fraction comprise entre 5,4 % et 33 % de la puissance électrique nette totale. La température de vapeur à l'entrée de la turbine est au minimum de 500°C. A la sortie, la vapeur est à 200°C ( $\pm 6^\circ\text{C}$ ) et 0,24 bar. La production de vapeur est limitée par la chaleur disponible dans les fumées à la sortie du reformeur et par l'efficacité de l'échangeur EC/GV-2 [Li 85].

L'eau de retour du circuit de chauffage constitue la source froide du cycle de Rankine. Elle passe d'abord dans le condenseur et ensuite récupère la chaleur encore disponible dans les fumées à la sortie des générateurs.

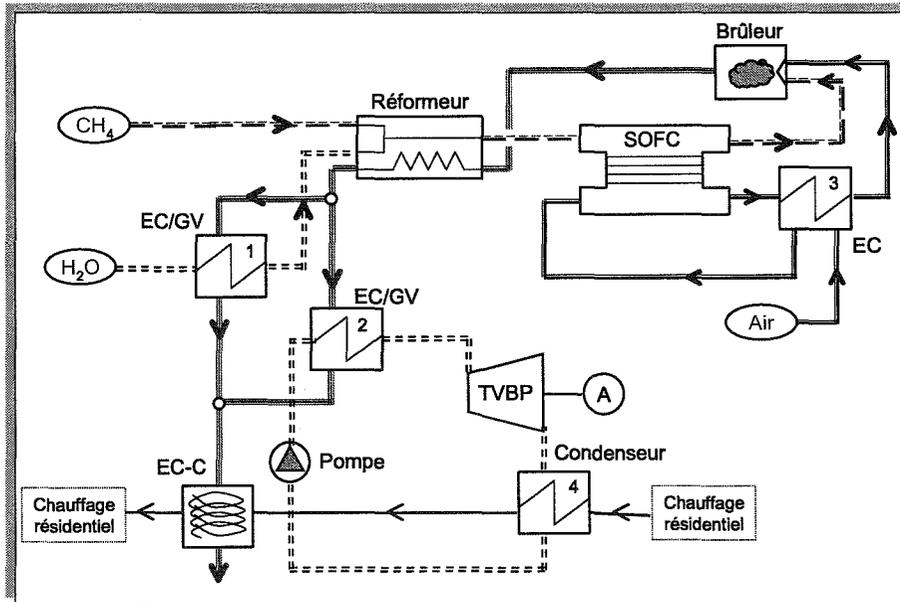


Figure 60. Schéma de principe du système hybride SOFC – TV.

#### 4. Analyse énergétique et exergétique

Nous déterminons les puissance électrique et thermique des installations décrites ci-dessus et les pertes énergétiques et exergétiques. Puis, nous calculons les rendements électrique, total et exergétique pour toutes les architectures proposées. Finalement, une comparaison de ces rendements est réalisée pour conclure sur les performances énergétiques.

##### 4.1 Production électrique du système de référence (SOFC seule)

La différence entre les deux courbes de puissance électrique de la *figure 61* représente la consommation des auxiliaires (non prise en compte dans le bilan thermique). L'onduleur consomme 4 % de la puissance convertie et la consommation des compresseurs augmente en fonction du débit des gaz comprimés. En conséquence, la consommation interne augmente avec l'intensité même lorsque la puissance électrique maximale est dépassée. La puissance thermique disponible pour l'utilisateur augmente de façon continue avec la densité de courant.

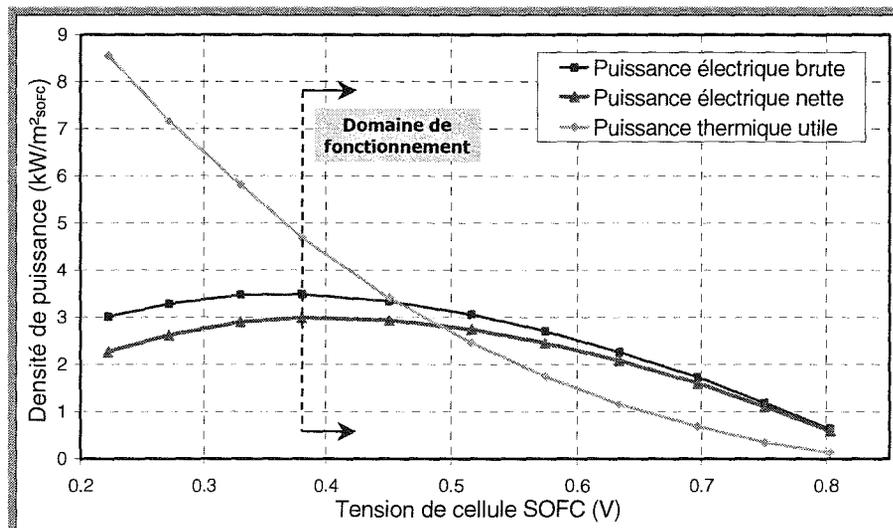


Figure 61. Densités de puissances électriques brute et nette et densité de puissance thermique pour l'architecture de référence.

Le rendement électrique est présenté (*figure 62*) en fonction de la tension de cellule de la SOFC. On observe que celui-ci augmente linéairement avec la tension de cellule.

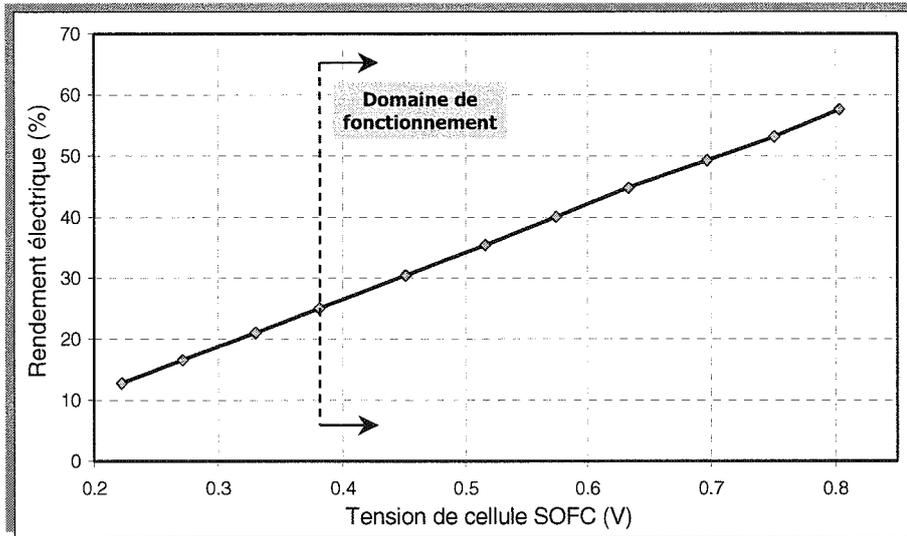


Figure 62. Rendement électrique du système de référence SOFC seule.

Nous faisons l'hypothèse d'absence de pertes thermiques dans les canalisations et dans les éléments du système. Le bilan au sens du premier principe correspond à l'égalité entre le flux d'énergie chimique du combustible introduit et les flux d'énergie sortants. La figure 63 donne la distribution des flux d'énergie à la sortie du système lorsque la SOFC fonctionne à 0,7 V (2500 A/m<sup>2</sup>), en référence au PCI du méthane :

- ✘ Les produits du système sont la puissance électrique nette (49,6 %) et la puissance thermique (21,1 %) ;
- ✘ Les pertes thermiques dans les fumées (25,3 %) ;
- ✘ Les pertes électriques dans l'onduleur et dans les compresseurs (3,9 %).

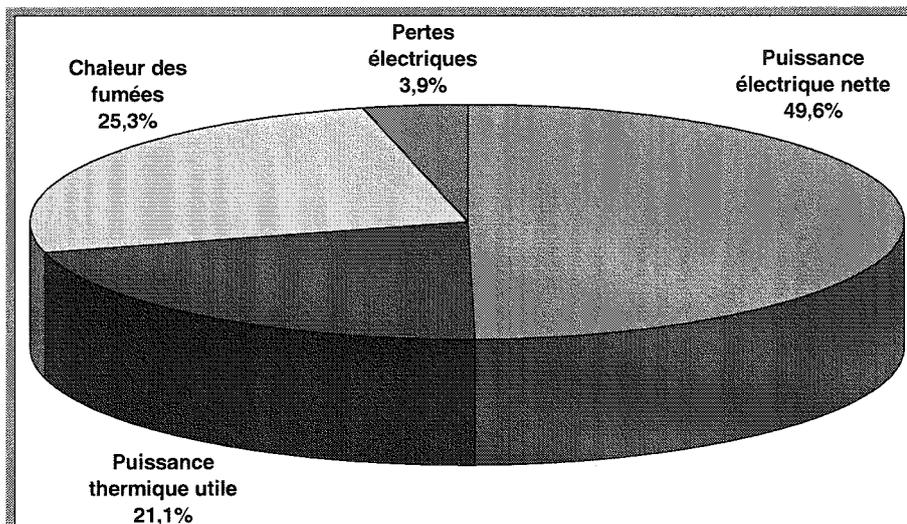


Figure 63. Répartition des flux énergétiques (rapportés au PCI) dans le système de référence,  $E_{cellule} = 0,7 V$ .

L'exergie utile est disponible sous forme d'électricité (47,9 % de l'exergie du combustible) et de chaleur récupérée pour le chauffage résidentiel (2,4 %).

Le bilan exergetique fait apparaître des termes de destruction (ou de perte) d'exergie dans les divers éléments. La différence entre l'exergie totale (chimique et thermomécanique) introduite dans le système et l'exergie récupérée est toujours positive. Cette perte exergetique, au sens du deuxième principe de la thermodynamique, peut être partagée entre les éléments du système (*figure 64*).

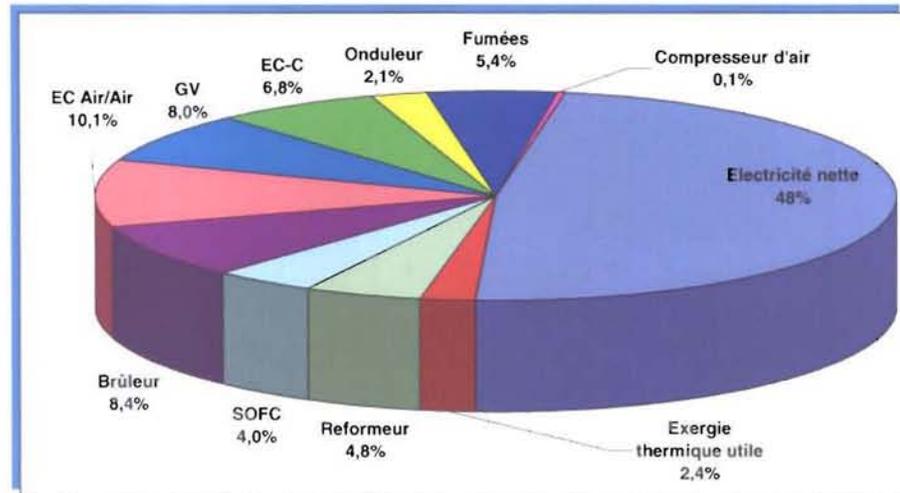


Figure 64. Répartitions exergetiques dans le système de référence, SOFC seule,  $E = 0,7 V$ .

On observe que dans la SOFC, la perte exergetique n'est que de 4 % alors qu'elle convertit près de 80 % du combustible. En revanche, le brûleur détruit 8,4 % de l'exergie du combustible alors qu'il en consomme un peu plus de 20 %.

La destruction exergetique est la plus importante (10,4 %) dans l'échangeur air/air EC-2. Celle-ci est causée par le transfert thermique avec une forte différence de température entre les deux fluides. A la sortie, les fumées ont une température assez élevée (142°C) et une composition différente de l'ambiante, ce qui induit une perte d'exergie de 5,4 %. On note que les pertes exergetiques dans les trois échangeurs thermiques diminuent avec leur niveau moyen de température.

Dans les échangeurs et le générateur de vapeur, on pourrait réduire les pertes exergetiques en diminuant la différence moyenne de température, donc en améliorant l'efficacité de transfert thermique. Côté brûleur, il est plus difficile de réduire la perte exergetique : la combustion est par définition un processus très destructeur d'exergie. Pour réduire cette perte, on doit limiter la quantité de combustible brûlé, ce qui implique principalement d'augmenter le taux de consommation de l'hydrogène dans la SOFC.

Les flux d'exergie dans chaque composant sont représentés dans le diagramme de la *figure 65*. On tient compte des pertes exergetiques des divers éléments. Les flux les plus importants (au centre) sont les flux d'exergie chimique (méthane à l'entrée du reformeur et reformat à l'entrée de la pile). Les flux d'exergie utile sont représentés en rouge (chaleur pour le chauffage résidentiel et électricité nette).



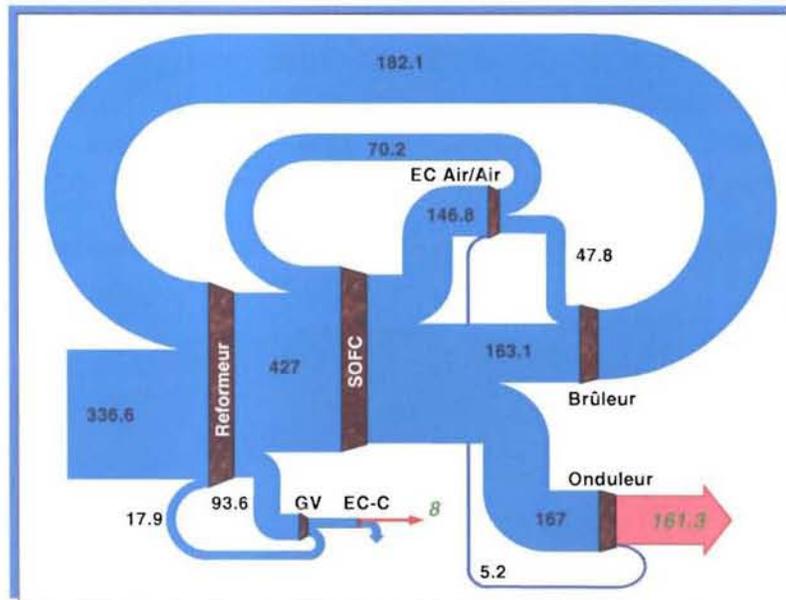


Figure 65. Répartition des flux d'exergie (en kW) et dégradation dans le système de cogénération SOFC de référence.

Des résultats similaires en terme de rendements, d'énergie produite et d'exergie détruite sont présentés dans la littérature pour des installations de même type :

- ✘ Le rendement électrique présenté par Au *et al* est de 52 % et le rendement total du système est de 88 % [Au 03].
- ✘ Les rendements électriques et exergétiques déterminés par Douvartzides *et al* sont un peu plus optimistes (sans doute un peu trop !), de 65 % et 66 % respectivement [Douvartzides 04].

#### 4.2 Production électrique du système SOFC – TG

Le travail mécanique produit par la turbine à gaz est partiellement utilisé par les compresseurs d'air et de méthane. La puissance électrique brute produite par le groupe turbo-compresseur (différence entre la puissance produite par la turbine et celle consommée par les compresseurs) augmente parallèlement à la production de chaleur de la pile lorsque la tension de cellule diminue (*figure 66*). Elle devient supérieure à la puissance de la pile en dessous de 0,27 V. La puissance brute totale (somme des puissances brutes de la SOFC et du turbo-compresseur) diminue sur la gamme de tension allant de 0,2 V à 0,8 V.

Siemens – Westinghouse a testé un prototype SOFC – TG similaire, qui produisait une puissance électrique nette de 220 kW. Cette puissance était partagée entre la SOFC (200 kW) et la turbine à gaz (20 kW)<sup>1</sup> [SW 06]. Même si les autres paramètres

<sup>1</sup> On note qu'au départ, le prototype devait fournir 200 kW via la SOFC et 50 kW via la turbine à gaz. Ces performances n'ont semble-t-il jamais été atteintes.

de l'installation restent inconnus, d'après le rapport des puissances entre la pile et la turbine, on peut estimer que le point de fonctionnement du prototype de Siemens – Westinghouse correspond à une tension de cellule d'environ 0,7 V. Le rendement électrique annoncé pour cette installation est de 55 % (par rapport au PCI). On constate sur la *figure 67* que pour les mêmes tensions de cellule notre système présente un rendement électrique de 60 % (par rapport au PCI).

Par ailleurs, on compare sur la *figure 67* le rendement électrique du système hybride SOFC – TG à celui du système de référence, en fonction de la tension de cellule de la SOFC. On observe une différence importante entre les courbes (entre 7 et 23 points) sur la gamme de tension allant de 0,2 V à 0,8 V.

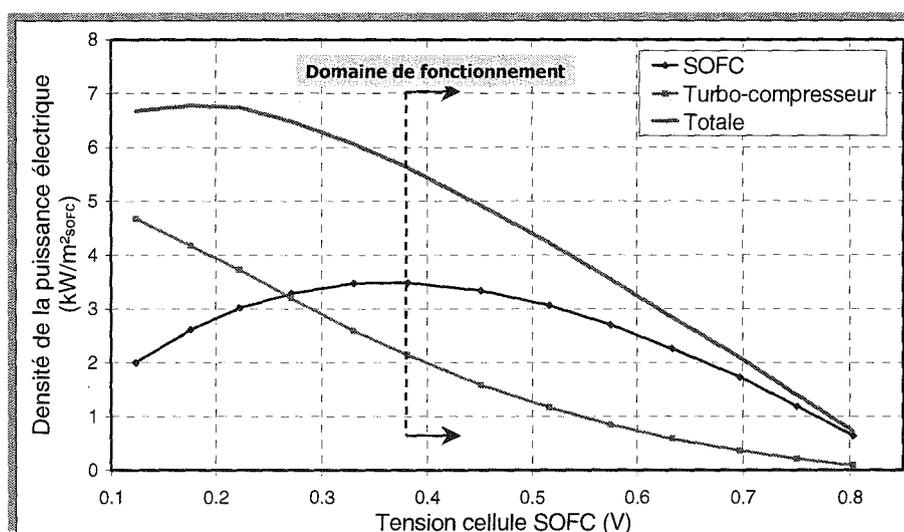


Figure 66. Densités de puissance électriques brutes de la SOFC, du turbo-compresseur et totale du système SOFC – TG complet.

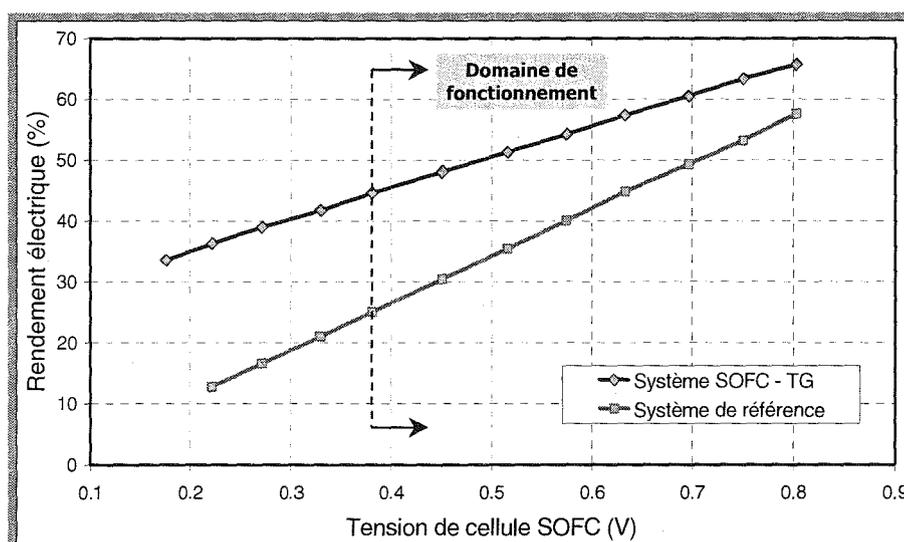


Figure 67. Rendements électriques du système hybride SOFC – TG et du système de référence (SOFC seule).

### 4.3 Production électrique du système SOFC – TGH

L'injection de vapeur en amont de la turbine à gaz améliore le travail produit par celle-ci sans augmenter la puissance des compresseurs. La consommation supplémentaire de la pompe à eau reste négligeable. En conséquence, l'amélioration de la puissance électrique par rapport à l'architecture SOFC – TG n'est sensible qu'à forte intensité lorsque la chaleur disponible pour la production de vapeur devient importante (à basse tension de cellule). La puissance fournie par le turbo-compresseur dépasse celle de la SOFC en dessous de 0,29 V (figure 68).

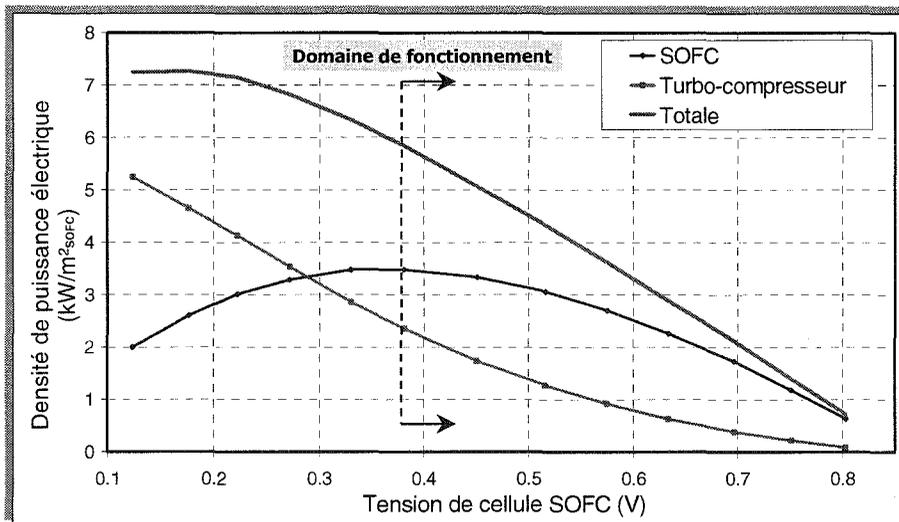


Figure 68. Densités de puissance électriques brutes de la SOFC, du turbo-compresseur et totale du système SOFC – TGH complet.

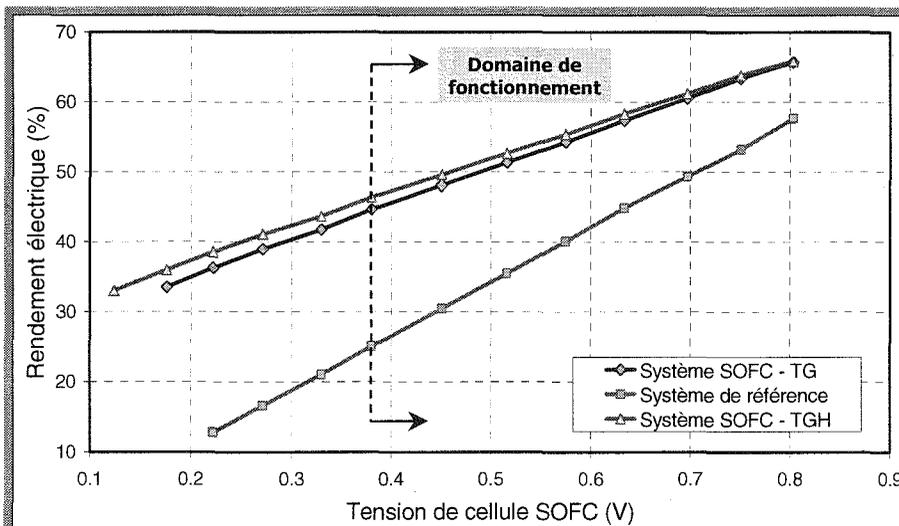


Figure 69. Rendements électriques des systèmes SOFC – TGH, SOFC – TG et de référence SOFC seule.

La figure 69 montre que la turbine à gaz humide n'apporte qu'une faible augmentation du rendement électrique du système. Cette différence dépend de la

tension de cellule. Elle reste assez faible (au mieux de 2 points) dans le domaine de fonctionnement de la SOFC (entre 0,38 V et 0,8 V) mais elle est obtenue avec une modification mineure de l'architecture du système, donc avec un coût très faible.

#### 4.4 Production électrique du système SOFC – PEMFC en série

La PEMFC consomme une fraction constante de l'hydrogène disponible en aval de la SOFC. Le débit d'hydrogène disponible pour la PEMFC et la puissance électrique croissent avec la puissance de la SOFC (figure 70). Les piles atteignent leur maximum de puissance simultanément.

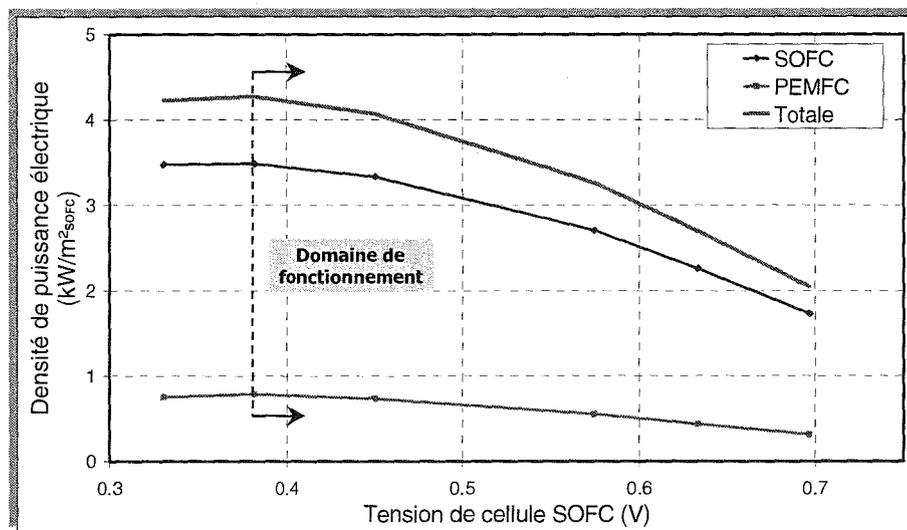


Figure 70. Densités de puissance électriques brutes de la SOFC, de la PEMFC et totale du système SOFC – PEMFC en série.

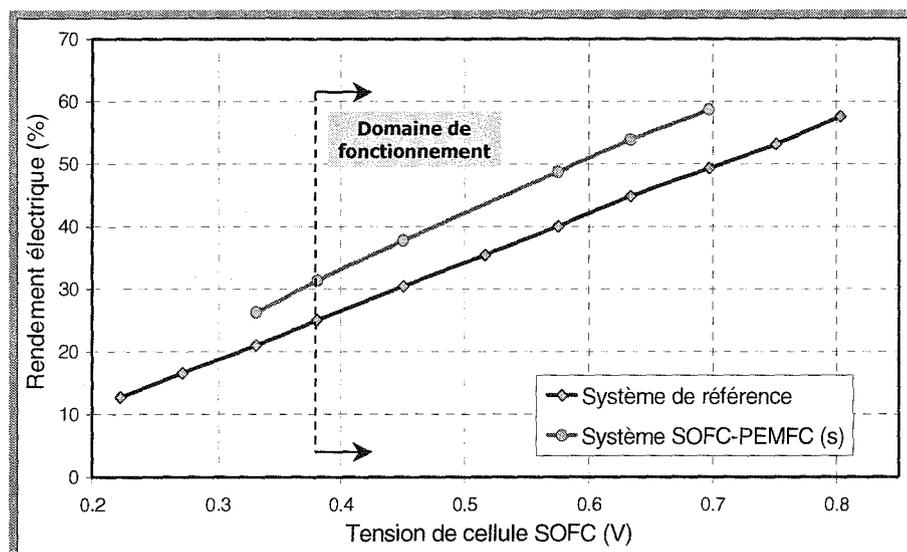


Figure 71. Rendements électriques des systèmes SOFC – PEMFC en série et de référence SOFC seule.

L'utilisation d'une PEMFC et d'une SOFC en série permet d'améliorer la puissance électrique produite (+0,75 kW/m<sup>2</sup> au maximum de puissance) en référence à la SOFC seule. Le rendement électrique est amélioré de 6 points à 10 points (figure 71).

#### 4.5 Production électrique du système SOFC – PEMFC en parallèle

La PEMFC fonctionne à intensité constante (§3.4) et produit une densité de puissance de 0,68 kW/m<sup>2</sup><sub>SOFC</sub> (figure 72). L'utilisation de la PEMFC en parallèle avec la SOFC augmente faiblement la densité de puissance (+0,5 kW/m<sup>2</sup>) sans améliorer de manière significative le rendement électrique du système (figure 73).

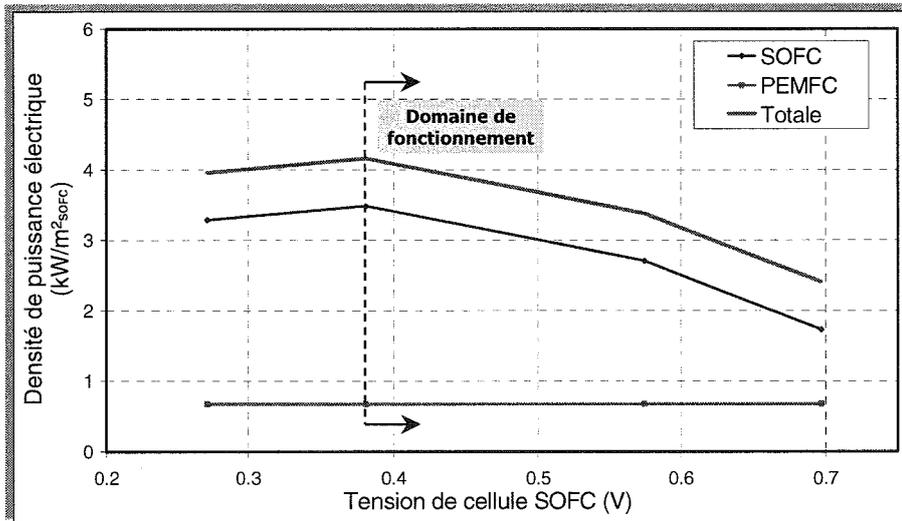


Figure 72. Densités de puissance électriques brutes de la SOFC, de la PEMFC et totale du système SOFC – PEMFC en parallèle.

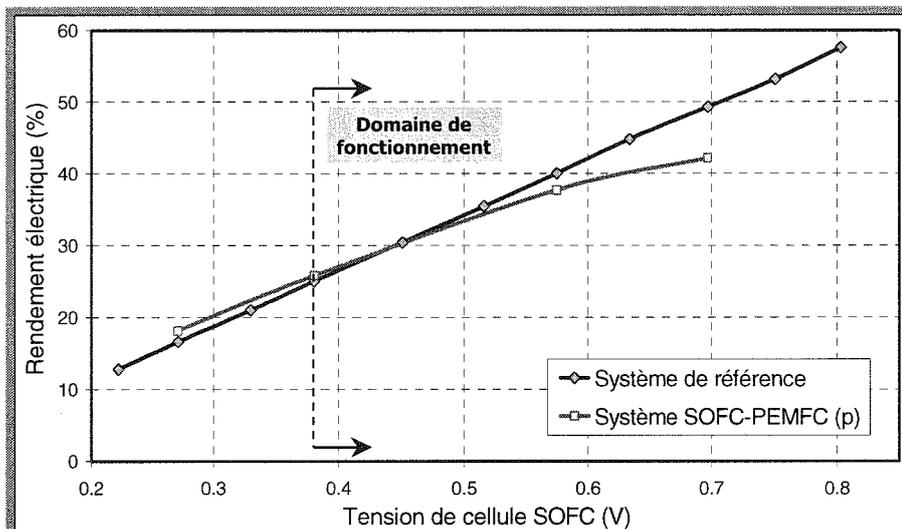


Figure 73. Rendements électriques des systèmes SOFC – PEMFC en parallèle et de référence SOFC seule.

#### 4.6 Production électrique du système SOFC – TV

Le cycle de Rankine présente l'avantage d'une consommation très faible de la pompe à eau relativement à la consommation d'un compresseur (d'un cycle de turbine à gaz) pour les mêmes débit massique et rapport de compression. De plus, la pression de la vapeur à la sortie de la turbine (ici 0,24 bar) n'est limitée que par la température de la source froide (ici 40°C), ce qui se traduit par un taux de compression de 12,5 contre 4 dans le cas de la turbine à gaz. En revanche, le condenseur doit évacuer la chaleur latente de la vapeur, ce qui représente une fraction importante du flux total récupéré par le générateur de vapeur. Du coup, le cycle de Rankine ne permet pas de produire une puissance mécanique équivalente à celle du cycle de la turbine à gaz (§ 4.2).

On observe sur la *figure 74* que la puissance électrique de la turbine à vapeur augmente lorsque la tension de cellule de la SOFC diminue, ce qui est une conséquence de l'augmentation du flux de chaleur dégagé. En revanche, sur la gamme de tension allant de 0,2 V à 0,8 V, la puissance de la turbine ne dépasse pas celle de la SOFC, contrairement aux systèmes à turbine à gaz (*figures 66 et 68*).

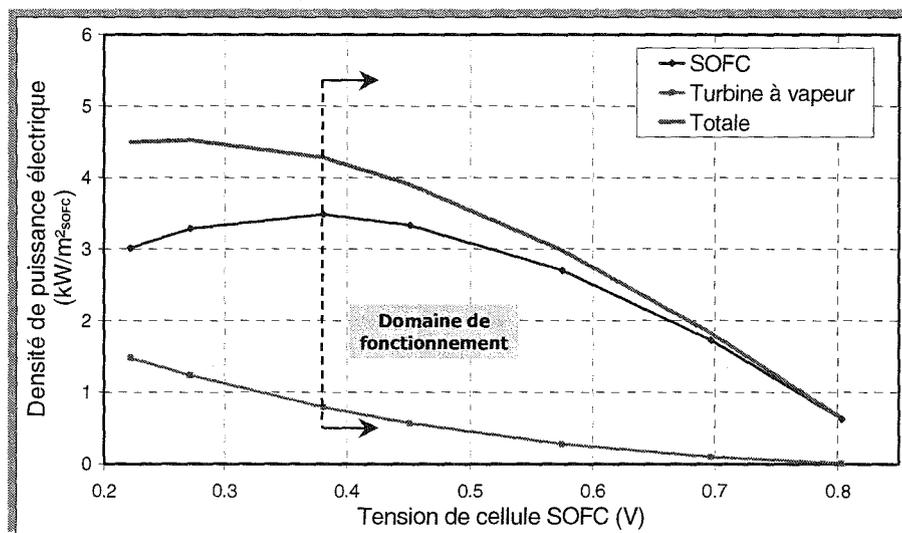


Figure 74. Densités de puissance électriques brutes de la SOFC, de la turbine à vapeur et totale du système SOFC – TV complet.

L'association SOFC – TV permet d'obtenir une densité de puissance supérieure à celle du système de référence. Ce système produit 0,85 kW/m² de plus que la SOFC seule, au maximum de puissance de la pile (0,38 V). Le rendement électrique est également amélioré de 1 point à 9 points (*figure 75*).

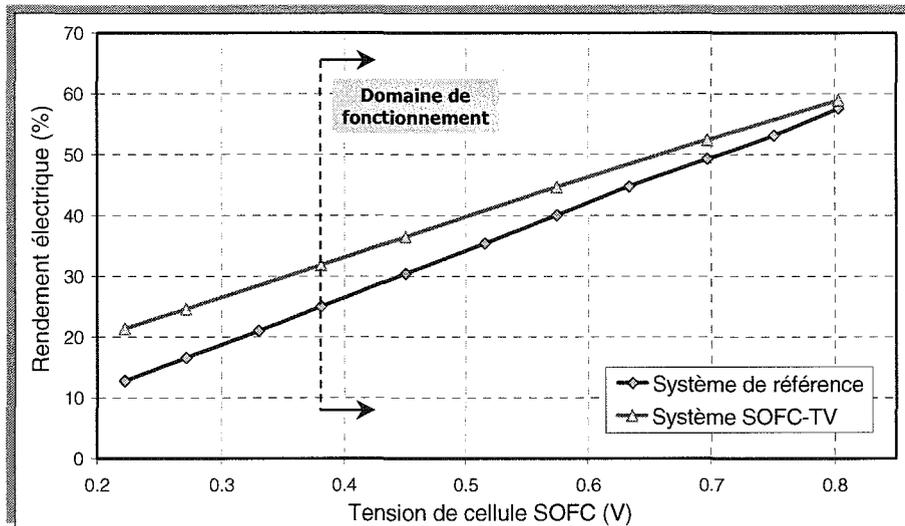


Figure 75. Rendements électriques des systèmes SOFC – TV et de référence SOFC seule.

#### 4.7 Comparaison des performances

##### Rendement électrique

Le rendement électrique des différents systèmes dépend à la fois de l'efficacité de conversion électrochimique de la SOFC et du rendement du deuxième générateur électrique : la turbine à gaz, la turbine à vapeur ou la PEMFC. On représente sur la figure 76 l'évolution des rendements électriques (6) en fonction de la densité de puissance électrique<sup>(1)</sup> pour les six systèmes étudiés. On peut observer que les meilleures performances électriques (en rendement et en densité de puissance) sont obtenues avec les systèmes hybrides SOFC – TG et SOFC – TGH. La gamme de puissance possible pour l'installation est la plus importante pour l'architecture SOFC – TGH (de 1 kW/m<sup>2</sup> à 7,2 kW/m<sup>2</sup>), mais le maximum de puissance est obtenu pour un potentiel de cellule de la SOFC trop bas : 0,18 V. En fonctionnement normal, la tension de cellule SOFC ne peut pas être inférieure à la valeur correspondant à la puissance maximale, ici 0,38 V.

Pour avoir un rendement électrique net supérieur à 40 % sans dépasser la puissance maximale de la SOFC, la tension de cellule de la SOFC doit évoluer entre :

- ✗ 0,8 et 0,38 V pour les systèmes SOFC – TG et SOFC – TGH,
- ✗ 0,7 et 0,45 V pour le système SOFC – PEMFC en série et l'architecture SOFC – TV,
- ✗ 0,8 et 0,57 V pour les systèmes SOFC – PEMFC en parallèle et SOFC seule.

<sup>(1)</sup> La surface de référence est toujours la surface active de la SOFC (100 m<sup>2</sup>).

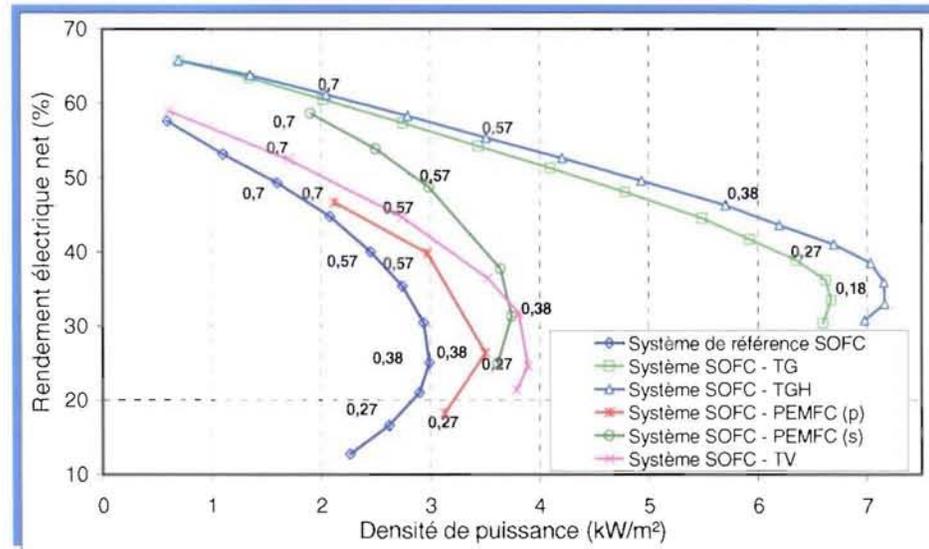


Figure 76. Rendement électrique net en fonction de la densité de puissance à la SOFC (les étiquettes représentent le potentiel de cellule de la SOFC, en V)

### Rendement total

La chaleur haute température générée par la SOFC est utilisée dans le réformeur et éventuellement dans le ou les générateurs de vapeur. Elle devient ensuite disponible à moyenne température pour le chauffage résidentiel. La quantité transférée vers le circuit de chauffage est limitée par l'efficacité de l'échangeur de cogénération EC-C (0,7) ou par la température minimale des fumées à la sortie (100°C car on suppose qu'il n'y a pas de condensation). Le rendement énergétique total  $\eta_{tot} = \eta_e + \eta_{th}$  (ou rendement de cogénération) est représenté sur la figure 77 pour les six installations.

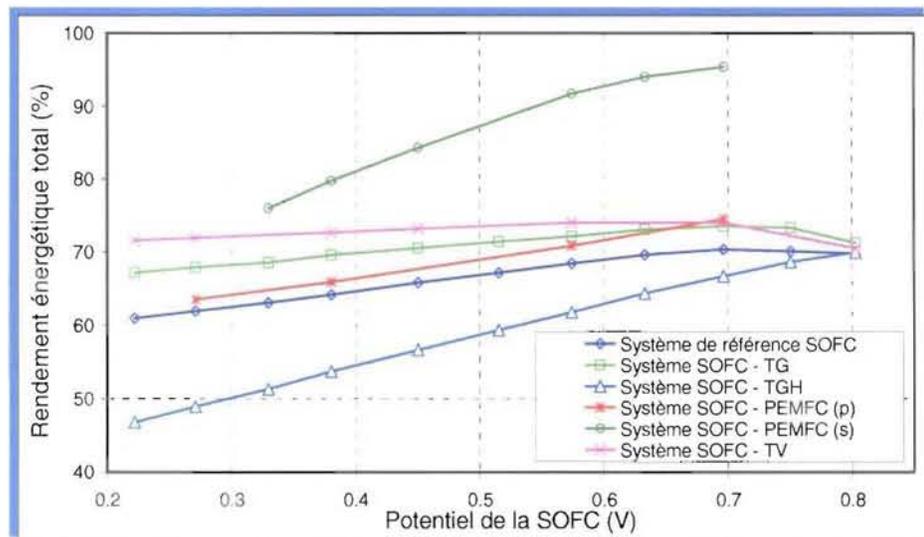


Figure 77. Rendement énergétique total en fonction de la densité de puissance à la SOFC.



*Remarque :*

La production énergétique de chaque système n'a pas une valeur maximale donc nous représentons le rendement énergétique total en fonction de la tension de cellule de la SOFC, contrairement au graphique de la *figure 76*.

Les systèmes SOFC seule, SOFC – PEMFC en parallèle, SOFC – TG et SOFC – TV présentent des valeurs de rendement total proches, qui varient entre 65 % et 75 % en fonction du potentiel de cellule de la SOFC (*figure 77*). Cela peut s'expliquer par le traitement subi par les gaz sortants de la SOFC qui sont brûlés dans tous les cas. La différence réside dans le traitement des gaz en aval du brûleur puisqu'une partie de l'énergie thermique est transformée en travail dans le cas du système SOFC – TG dont le rendement thermique est de ce fait réduit. Dans le système SOFC – TGH la chaleur encore disponible à la sortie du reformeur est d'abord utilisée pour produire de la vapeur. En conséquence, la récupération dans l'échangeur EC-C a lieu à un niveau de température beaucoup plus bas. Pour ce système le rendement total ne varie qu'entre 50 % et 70 %.

Dans le cas du système SOFC – PEMFC en série, seuls les résidus gazeux sortants de la PEMFC sont brûlés, ce qui représente un débit très faible (5 % du méthane consommé). La récupération de chaleur pour le chauffage résidentiel a lieu à travers trois échangeurs qui fonctionnent à des niveaux de température différents et on condense une partie de la vapeur d'eau dont on récupère la chaleur latente : cela explique les meilleures performances de cette architecture en terme de rendements thermiques et totaux (entre 85 % et 95 %).

L'énergie thermique récupérée dans chacun des systèmes dépend également de la surface d'échange. On observe clairement que dans le système SOFC – PEMFC en série il y a plusieurs échangeurs thermiques qui conduisent finalement à un rendement énergétique élevé.

*Rendement exergetique*

Les rendements exergetiques (8) des six systèmes sont tracés sur la *figure 78*. Des rendements exergetiques supérieurs à 60 % sont obtenus par trois installations et pour des potentiels différents : le système SOFC – PEMFC en série pour un potentiel de cellule compris entre 0,64 V et 0,7 V, le système SOFC – TG et le système SOFC – TGH pour un potentiel de cellule compris entre 0,7 V et 0,8 V. Les moins efficaces de point de vue de l'exergie sont les systèmes de référence SOFC seule et SOFC – PEMFC en parallèle.



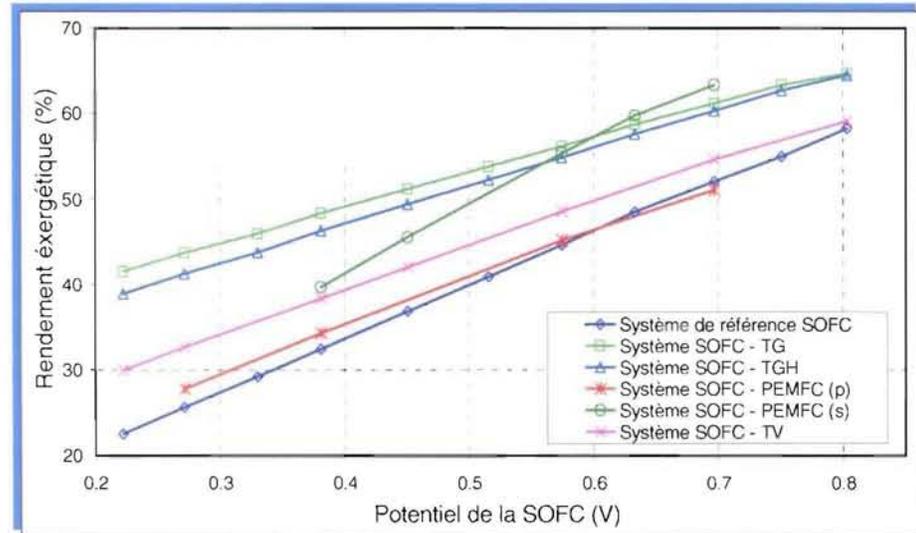


Figure 78. Rendement exergetique en fonction de la densité de puissance à la SOFC.

La hiérarchie entre les différents systèmes n'est pas la même sur tout le domaine que pour le rendement de cogénération (*figure 77*) à cause de la différence de qualité exergetique de la chaleur et de l'électricité. En particulière, on ne retrouve pas la supériorité de l'architecture SOFC – PEMFC série car la récupération d'une quantité importante de chaleur compense difficilement les performances inférieures à celles des systèmes SOFC – TG ou SOFC – TGH (*figure 78*).

## 5. Conclusions du chapitre

Cette étude confirme que les générateurs électriques alimentés en méthane et utilisant des piles à combustible à haute température peuvent avoir d'excellents rendements électriques nets ( $\eta_e > 50\%$ ), en particulier dans le cas des architectures hybrides. Les meilleures performances électriques sont obtenues avec des systèmes associant une SOFC et une turbine à gaz ou une turbine à gaz humide. Ces installations constitueraient d'excellents générateurs électriques stationnaires centralisés ou décentralisés pour des consommateurs dont la demande est importante. L'étude exergetique permet également d'affiner ces premiers résultats et la comparaison des systèmes.

Une architecture inédite associant une SOFC et une PEMFC en série présente les meilleurs rendements thermiques et totaux tout en étant très proche du système SOFC – TG en terme de production électrique. Ce système de cogénération serait particulièrement bien adapté pour des applications tertiaires de moyenne puissance (>100 kWe) où la demande de chaleur est importante. Elle aurait en outre l'avantage supplémentaire d'être très silencieuse.

Tous les systèmes de cogénération étudiés pourraient être utilisés pour produire et distribuer de la chaleur à une température plus élevée que 90°C (au détriment du rendement total) ou éventuellement de la vapeur saturée ou surchauffée pour différentes applications industrielles ou de production de froid.

## 6. Perspectives

Une amélioration du circuit de récupération de la chaleur peut être envisagée pour les systèmes SOFC seule, SOFC – TG et SOFC – TV. Il faudrait alors utiliser des échangeurs supplémentaires, si bien qu'une comparaison précise des différentes architectures pourrait être réalisée à surface d'échange totale constante. D'une manière générale, il serait intéressant de rapporter la puissance thermique récupérée à la surface totale des échangeurs et de optimiser la distribution de la surface.

Une étude de sensibilité permettrait une optimisation rigoureuse des performances électrique et thermique.

D'autre part, il serait intéressant d'obtenir une caractéristique de la SOFC plus précise et validée par comparaison avec des données expérimentales. En deuxième lieu, l'influence de la pression sur cette courbe devrait être déterminée.



Par ailleurs, une perspective intéressante de ce travail concerne la récupération de la chaleur de la pile pour le reformage : le reformage interne indirect et le reformage interne direct constituent des alternatives au reformage externe (seul envisagé ici). Le reformage interne indirect est réalisé à proximité immédiate de la pile avant la réaction d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Le reformage interne direct se déroule dans la SOFC dans le même temps que la réaction électrochimique.

---

# **C**onclusions générales et perspectives

*“If I have seen further it is by standing on the shoulders of giants.”*  
*Isaac Newton, 1642 - 1727*

## Sommaire



- 1. Conclusions générales.....153**
- 2. Perspectives .....155**



## 1. Conclusions générales

Les piles à combustibles sont des convertisseurs d'énergie chimique en énergies électrique et thermique. Généralement, le combustible utilisé est l'hydrogène ce qui offre des avantages mais a également des inconvénients. Les piles sont efficaces, non-polluantes, silencieuses et compactes. En revanche, la production, la distribution et le stockage de l'hydrogène sont très coûteux et représentent encore des défis considérables.

Les piles étudiées dans ce manuscrit sont les piles basse température de type PEMFC et les piles haute température de type SOFC. Elles diffèrent par leur construction et leur conditions de fonctionnement. Cependant, elles peuvent toutes deux être employées dans des systèmes de cogénération, mais avec des architectures bien distinctes. Nous avons comparé les rendements électriques et thermiques de ces systèmes.

L'étude énergétique des installations du projet EPACOP révèle que le rendement électrique de la pile est satisfaisant. En revanche, le rendement électrique brut de l'unité complète est décevant à cause des mauvaises performances du module de production de l'hydrogène. Le modèle que l'on a développé est capable de prédire le comportement de l'unité dans de meilleures conditions. Une extrapolation de la caractéristique courant - tension de la pile permet également d'obtenir les optima de puissances brute et nette. Nous proposons d'améliorer les performances des unités en modifiant les paramètres de contrôle et en adaptant la demande électrique. En premier lieu, pour diminuer les pertes thermiques, on propose une diminution de l'excès de gaz naturel reformé, de l'excès d'eau dans le reformeur et de la température des fumées à la sortie de l'installation. De cette façon, on obtient une amélioration du rendement électrique de l'unité à tous les régimes de fonctionnement. En deuxième lieu, on propose une meilleure adaptation de la demande électrique pour que l'installation fonctionne entre les optima de rendement et de puissance.

L'étude des systèmes de cogénération utilisant une pile à combustible SOFC montre qu'il est possible d'obtenir des rendements électriques très élevés ( $\eta_e > 50\%$ ). Le rendement thermique dépend de la consommation interne de la chaleur générée par la SOFC. Celle-ci est utilisée d'abord pour le conditionnement des gaz puis pour le vaporeformage du méthane. On montre que la chaleur produite par la pile haute température suffit largement aux besoins internes du système et pour une utilisation externe (ici du chauffage résidentiel).

Nous proposons six architectures de systèmes de cogénération à SOFC, alimentés en méthane et utilisant un vaporeformeur externe :

- ✗ Un système de référence avec une SOFC (seule) ;

✘ Cinq systèmes hybrides associant deux générateurs électriques : SOFC – GT (turbine à gaz), SOFC – TGH (turbine à gaz humide) , SOFC – PEMFC en parallèle, SOFC – PEMFC en série et SOFC – TV (turbine à vapeur).

Les meilleures performances électriques sont obtenues avec les deux systèmes hybrides fonctionnant à pression élevée : SOFC – GT et SOFC – GTH. Une architecture inédite associant une SOFC et une PEMFC en série présente les meilleurs rendements thermiques et totaux tout en ayant de bonnes performances électriques. Pour les systèmes SOFC, SOFC – GT et SOFC – TV une amélioration de la récupération de chaleur est envisagée pour mieux bénéficier de la chaleur produite.

L'étude exergetique permet de mettre en avant les destructions et les pertes d'exergie dans les divers éléments du système. L'amélioration de certains d'entre eux pourrait influencer considérablement les performances globales. Une comparaison des rendements exergetiques permet de hiérarchiser les performances des systèmes de cogénération proposés.

## **2. Perspectives**

En comparaison avec les sources d'énergie renouvelables comme l'éolien et le photovoltaïque, la quantité d'électricité produite par une pile à combustible ne dépend pas des conditions climatiques extérieures et n'est pas intermittente. Cela constitue d'importants avantages. Un combustible issu de la biomasse et disponible en grande quantité permettrait de produire une électricité à la fois écologique et économique. La future augmentation des prix de l'énergie, laisse présager de belles années aux piles à combustible.

Une perspective intéressante ouverte par l'étude des unités du projet EPACOP est l'analyse d'une installation similaire utilisant un reformeur autotherme. Celui-ci a l'avantage d'un temps de réponse mieux adapté à la demande de la pile mais il produit un reformat moins riche en hydrogène. Les dépenses énergétiques seront différentes à cause de la disparition du brûleur de gaz naturel et de la diminution de certaines pertes thermiques liées au transfert de chaleur.

Pour les piles haute température, on peut envisager des autres architectures que celle étudiées ici, par exemple un système hybride rassemblant une SOFC, une turbine à gaz et une turbine à vapeur. Ce système de cogénération peut être obtenu en modifiant les cycles combinés TG – TV. Un système de trigénération<sup>1</sup> pourrait réunir une SOFC, une turbine à gaz ou à vapeur et une installation frigorifique à absorption. Celle-ci utiliserait la chaleur à moyenne température en aval de la turbine pour produire du froid.

---

<sup>1</sup> La production simultanée d'électricité, de chaleur et de froid à partir du même combustible.

*“I am among those who think that science has great beauty. A scientist in his laboratory is not only a technician: he is also a child placed before natural phenomena which impress him like a fairy tale.”*

*Marie Curie, 1867 - 1934*

# A nnexes

*"Truth is what stands the test of experience."  
Albert Einstein, 1879 - 1955*



## Sommaire

<b>Annexe 1 : Gaz naturel (GN) .....</b>	<b>161</b>
1. Introduction .....	161
2. Types de gaz naturels .....	161
3. Composition et pouvoir calorifique .....	161
<b>Annexe 2 : Calcul de l'exergie .....</b>	<b>164</b>
1. Définition .....	164
2. Calcul de l'exergie thermomécanique .....	165
3. Calcul de l'exergie chimique d'un gaz neutre .....	165
4. Calcul de l'exergie chimique d'un combustible .....	166
5. Exergie totale d'un combustible .....	167
<b>Annexe 3 : Logiciels .....</b>	<b>168</b>
1. Matlab – « The language of technical computing » .....	168
2. Cycle-Tempo .....	168
3. EES .....	169



## **Annexe 1 : Gaz naturel (GN)**

### **1. Introduction**

L'utilisation du gaz naturel (et plus généralement des combustibles gazeux) connaît aujourd'hui un développement rapide qui tient à ses qualités techniques répondant à l'attente des utilisateurs. Les éléments essentiels qui ont permis cette évolution sont : l'exploitation des immenses réserves de gaz naturel, le transport sur de grandes distances par des gazoducs et par navires méthaniers, l'implantation de réseaux étendus et denses de transport et de distribution, la mise en service de réservoirs souterrains de stockage aux vastes capacités.

### **2. Types de gaz naturels**

Les gaz naturels (GN) sont essentiellement constitués de méthane (*tableau A1.1*). Ils proviennent de gisements naturels souterrains ou sous-marins et ils sont souvent transportés sur de grandes distances jusqu'aux régions de distribution et aux points d'utilisation. Les parcours terrestres se font par des canalisations de grand diamètre sous pression élevée (les gazoducs). Les traversées maritimes sont assurées par des navires méthaniers qui transportent le gaz naturel liquéfié sous pression atmosphérique à une température très basse :  $-160^{\circ}\text{C}$ . Après traitements (éventuels), les gaz naturels ne contiennent plus de monoxyde de carbone et ne sont pas toxiques. Deux types de gaz naturel sont distribués actuellement en France, *tableau A1.2* :

- ✘ Le type H dont le pouvoir calorifique supérieur est compris entre  $10,7 \text{ kWh/m}^3(\text{n})^1$  et  $12,8 \text{ kWh/m}^3(\text{n})$ ,
- ✘ Le type L dont le pouvoir calorifique supérieur est compris entre  $9,5 \text{ kWh/m}^3(\text{n})$  et  $10,5 \text{ kWh/m}^3(\text{n})$ .

En fait, le seul gaz de type L est le gaz de Groningue des Pays-Bas qui est distribué dans la région Nord/Pas-de-Calais. Tous les autres gisements fournissent des gaz de type H : les gaz algériens, le gaz norvégien de la mer du Nord, le gaz de Russie et le gaz de Lacq.

### **3. Composition et pouvoir calorifique**

Le *tableau A.1* donne les compositions moyennes des gaz naturels en fonction de leur provenance, permettant de calculer diverses caractéristiques.

Le *tableau A.2* donne les pouvoirs calorifiques supérieur et inférieur, la masse volumique et la densité des gaz naturels [GDF 93].

---

<sup>1</sup> (n) : représente les conditions normales de pression et de température et spécifie une pression de 1 atm (1,01325 bar) et une température de  $0^{\circ}\text{C}$  (273,15 K).

Tableau A.1. Composition des gaz naturels.

	Provenance	H <sub>2</sub>	CO	Hydrocarbures					O <sub>2</sub>	Inertes	
				CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
<b>Gaz Naturels</b>	Lacq	-	-	97,3	2,1	0,2	0,1	-	-	0,3	-
	Algérie (Fos)	-	-	91,2	6,5	1,1	0,2	-	-	1	-
	Algérie (Montoir)	-	-	88,6	8,2	2,0	0,6	-	-	0,6	-
	Mer du Nord	-	-	88,2	5,4	1,2	0,4	0,2	-	3,2	1,4
	Russie	-	-	96,2	1,2	0,3	0,1	0,1	-	1,8	0,3
	Groningue	-	-	83,5	3,6	0,7	0,2	0,1	-	10,8	1,1

Tableau A.2. Caractéristiques des gaz naturels.

Provenance (type)	Pouvoir calorifique				Mass volumique	$\varphi^*$	Pouvoir calorifique massique				Rapport PCI/PCS
	PCS		PCI				PCS		PCI		
	kWh/m <sup>3</sup> n	MJ/m <sup>3</sup> n	kWh/m <sup>3</sup> n	MJ/m <sup>3</sup> n	kg/m <sup>3</sup> n	-	kWh/kg	MJ/kg	kWh/kg	MJ/kg	-
Lacq (H)	11.3	40.6	10.2	36.6	0.74	0.57	15.3	55.1	13.8	49.6	0.9
Algérie - Fos (H)	11.8	42.3	10.6	38.1	0.78	0.6	15.0	54.2	13.6	48.8	0.9
Algérie - Montoir (H)	12.2	44.0	11.0	39.7	0.81	0.63	15.0	54.1	13.6	48.9	0.9
Mer du Nord (H)	11.4	41.1	10.3	37.1	0.82	0.63	14.0	50.3	12.6	45.4	0.9
Russie (H)	11.1	39.9	10.0	35.8	0.75	0.58	14.8	53.2	13.3	47.8	0.9
Groningue (L)	10.3	37	9.3	33.3	0.83	0.64	12.4	44.6	11.2	40.2	0.9

\* par rapport à l'air.

## Annexe 2 : Calcul de l'exergie

### 1. Définition

L'exergie est le travail mécanique obtenu à partir d'un flux de matière subissant un processus :

- ✗ réversible,
- ✗ stationnaire,
- ✗ pour lequel les échanges de chaleur ont lieu uniquement avec l'environnement,
- ✗ tel que ce flux de matière soit finalement en équilibre avec l'environnement.

L'équilibre du flux de matière avec l'environnement signifie que tous deux ont la même exergie thermomécanique et chimique.

L'environnement, dont l'exergie est nulle, est défini par une composition chimique (tableau A.3), une température et une pression constantes, correspondantes aux conditions standards :  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  et  $p_0 = 1\text{ bar}$ .

Tableau A.3 Composition chimique de l'environnement (principales espèces).

Gaz	Ar	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Fraction molaire, %	0,9	0,03	3,12	75,65	20,3

L'exergie **totale** d'un fluide est la somme des exergies thermomécanique et chimique [Moran 89].

L'exergie **thermomécanique** est le travail produit par l'expansion ou la compression d'un flux de matière à la pression standard et par le refroidissement ou le chauffage du flux à  $25^\circ\text{C}$  (§ 2).

L'exergie **chimique** (§ 3 et 4) représente la somme :

- ✗ De la variation d'énergie libre de Gibbs de la réaction d'oxydation complète du méthane dans les conditions standards. Puisque l'oxydation du combustible se produit à température ambiante, la chaleur associée au terme  $T_0\Delta s$  a une exergie nulle.

- ✗ De l'exergie mécanique des espèces gazeuses (§ 4) correspond à la somme algébrique des travaux associés aux réactifs (comptés négativement) et aux produits (comptés positivement). Les réactifs consomment du travail pour atteindre la pression standard et les produits fournissent ou consomment du travail pour atteindre les pressions partielles d'équilibre. On attribue une exergie mécanique aux gaz inertes, y compris en absence de réaction chimique (§ 3).

## 2. Calcul de l'exergie thermomécanique

L'exergie molaire thermomécanique se calcule avec la formule  $\bar{e}x^{tm} = (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0)$  où  $\bar{h}$  et  $\bar{s}$  sont l'enthalpie et l'entropie molaires du fluide en fonction de sa température et de sa pression.  $\bar{h}_0$  et  $\bar{s}_0$  sont l'enthalpie et l'entropie molaires à  $T_0$  et à  $p_0$ .

On présente un exemple de calcul de l'exergie pour deux moles de gaz ( $n_{gaz} = 2$ ) composées de 30 % (molaire) de dioxyde de carbone et de 70 % d'azote ( $c_{CO_2} = 0,3$ ,  $c_{N_2} = 0,7$ ) à la température de 150 °C et à la pression de 2 bar. L'exergie thermomécanique est obtenue par la détente adiabatique du mélange de gaz jusqu'à 1 bar et par le refroidissement jusqu'à 25 °C :

$$\begin{aligned}\bar{e}x^{tm} &= [\bar{h}(150^\circ) - \bar{h}_0] - T_0[\bar{s}(150^\circ, 2bar) - \bar{s}_0] \\ &= 2,36 \text{ kJ/mol} \\ Ex^{tm} &= n_{gaz} \cdot \bar{e}x^{tm} \\ &= 4,72 \text{ kJ}\end{aligned}$$

## 3. Calcul de l'exergie chimique d'un gaz neutre

Pour calculer l'exergie chimique du même flux déjà à la température et à la pression de l'environnement il faut d'abord changer la composition chimique du flux pour arriver à la composition de l'environnement et ensuite d'équilibrer les pressions partielles des composants. Dans l'exemple présenté ici, aucune réaction chimique n'est nécessaire pour changer la composition : le dioxyde de carbone et l'azote sont des gaz présents dans l'ambiance. En revanche, les pressions partielles à la fin des transformations thermomécaniques sont différentes des concentrations de ces gaz dans l'environnement.

L'exergie chimique molaire se calcule séparément pour chaque composant du gaz :

$$\begin{aligned}\bar{e}x_{CO_2}^{ch} &= n_{CO_2} RT_0 \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{0,CO_2}}\right) \\ &= 1 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln\left(\frac{0,3}{0,0003}\right) = 17,11 \text{ kJ/mol} \\ \bar{e}x_{N_2}^{ch} &= n_{N_2} RT_0 \ln\left(\frac{P_{N_2}}{P_{0,N_2}}\right) \\ &= 1 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln\left(\frac{0,7}{0,756}\right) = -0,2 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

La somme des exergies chimiques des composants correspondant à l'exergie chimique du gaz :

$$\begin{aligned} Ex^{ch} &= (c_{CO_2} \cdot \bar{e}x_{CO_2}^{ch} + c_{N_2} \cdot \bar{e}x_{N_2}^{ch}) n_{gaz} \\ &= (0,3 \cdot 17,11 + 0,7 \cdot (-0,2)) \cdot 2 = 9,98 \text{ kJ} \end{aligned}$$

*Remarque :*

Cette méthode de calcul implique que l'exergie chimique d'un gaz rare pris par exemple à la pression standard est très élevée.

#### 4. Calcul de l'exergie chimique d'un combustible

La réaction d'oxydation transforme le combustible en des composants qui sont ceux de l'environnement. Pour le calcul de l'exergie, on considère toujours la réaction complète dans les conditions standards ( $T_0$  et  $p_0$ ) et en présence d'oxygène pur [Moran 89]. L'exergie molaire d'un combustible est égale à la variation d'énergie de Gibbs de sa réaction d'oxydation dans les conditions standards  $\Delta \bar{g}^0$ , corrigée en fonction des exergies des produits et de l'oxygène :

$$\bar{e}x_{comb} = -\Delta \bar{g}^0 + \sum_P c_P \cdot \nu_P \cdot \bar{e}x_P^{ch} - c_{O_2} \cdot \nu_{O_2} \cdot \bar{e}x_{O_2}^{ch}$$

Où  $c_P$  et  $c_{O_2}$  sont les concentrations molaires des produits et de l'oxygène et  $\nu$  représente les coefficients molaires de la réaction stœchiométrique.

On donne l'exemple de l'exergie chimique d'une mole de méthane pur ( $n_{CH_4} = 1$ ) dans les conditions standards. On considère la réaction d'oxydation complète du méthane à température et à pression standards dont on calcule la variation d'énergie de Gibbs :

$$\begin{aligned} CH_4 + 2O_2 &\rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(l)} \\ \Delta \bar{g}_{CH_4}^0 &= \bar{g}_{CO_2} + 2 \cdot \bar{g}_{H_2O(l)} - 2 \cdot \bar{g}_{O_2} - \bar{g}_{CH_4} \\ &= -817,9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Les exergies chimiques molaires des produits et de l'oxygène sont déterminées en fonction de leurs pressions partielles :

$$\begin{aligned}\bar{e}x_{O_2}^{ch} &= n_{O_2}RT_0 \ln\left(\frac{p_{0,O_2}}{p_{O_2}}\right) \\ &= 1 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln\left(\frac{1}{0,203}\right) = 3,9 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{e}x_{CO_2}^{ch} &= n_{CO_2}RT_0 \ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{0,CO_2}}\right) \\ &= 1 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln\left(\frac{1}{0,0003}\right) = 20,1 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\bar{e}x_{H_2O}^{ch} = 0$$

Finalement, l'exergie du méthane vaut :

$$\begin{aligned}Ex_{CH_4} &= \left(-\Delta\bar{g}_{CH_4}^0 - 2 \cdot \bar{e}x_{O_2}^{ch} + \bar{e}x_{CO_2}^{ch}\right)n_{CH_4} \\ &= 830,2 \text{ kJ}\end{aligned}$$

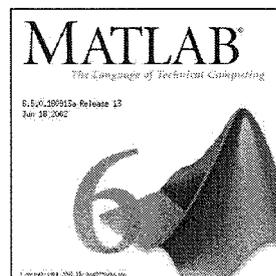
## 5. Exergie totale d'un combustible

Dans le cas où le combustible ne se trouve pas initialement dans les conditions standards, son exergie totale est égale à la somme de l'exergie chimique calculée suivant la procédure décrite au § 4 et de l'exergie thermomécanique définie au § 2.

## Annexe 3 : Logiciels

### 1. *Matlab* – « *The language of technical computing* »

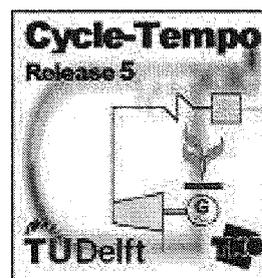
Le logiciel Matlab® développé par MathWorks, est un langage de calcul scientifique. Il permet le calcul, la programmation et la représentation graphique des résultats dans un environnement convivial. Matlab est un langage interactif dont l'élément de base est un vecteur ou une matrice dont il est inutile de déclarer la taille. Matlab est bien adapté à la résolution d'équations vectorielles et matricielles, avec des temps de calcul qui peuvent être assez courts par comparaison avec des langages non-interactifs [MW 06].



Le nom Matlab provient de « *matrix laboratory* ». Après plusieurs années de développement, Matlab est devenu un outil de référence pour le calcul scientifique, utilisée de façon standard dans l'enseignement et dans l'industrie.

### 2. *Cycle-Tempo*

Le logiciel Cycle-Tempo® est développé par l'université technique de Delft aux Pays Bas (TU Delft) en collaboration avec TNO. C'est un outil moderne pour l'analyse et l'optimisation des systèmes énergétiques [CT 06].



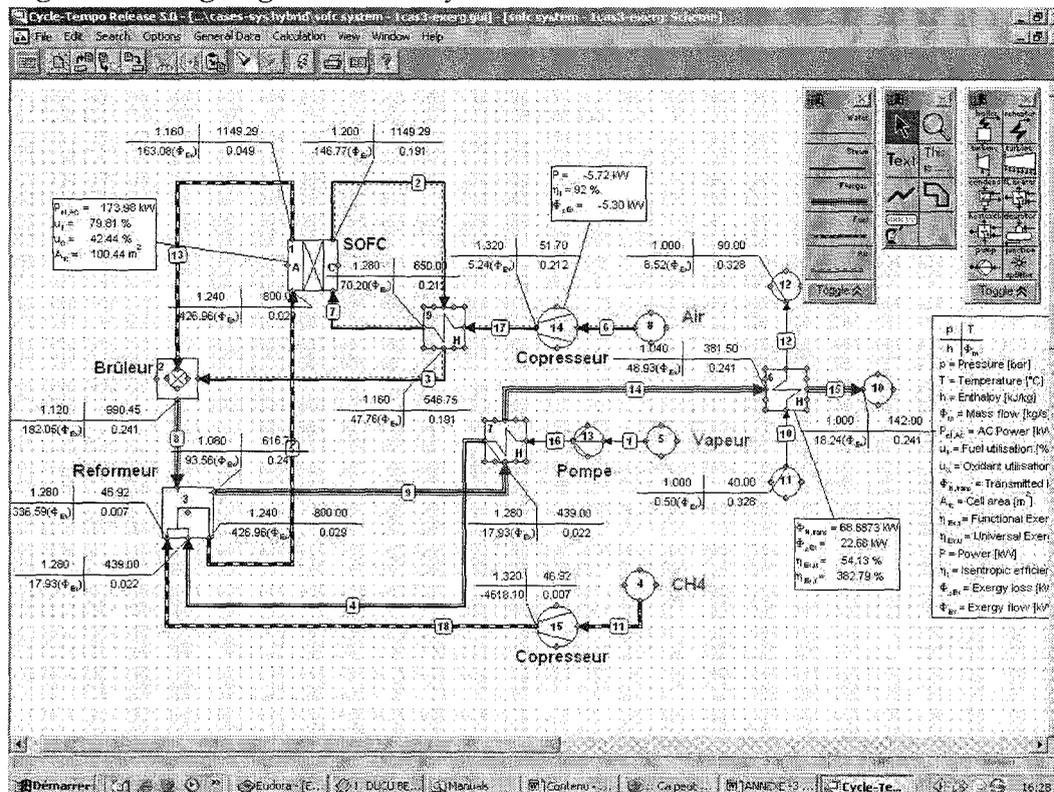
Les systèmes énergétiques associent souvent plusieurs cycles avec de nombreux composants, simples (échangeurs, pompes, compresseurs, valves, etc.) et/ou complexes (turbines, générateurs de gaz, piles à combustible, etc.). Ces éléments sont liés par des échanges de flux d'énergie et de matière à travers un réseau parfois complexe de conduites. Cycle-Tempo permet de déterminer ces flux dans un système donné en laissant la liberté à l'utilisateur de choisir le nombre de composants et de sous-systèmes aussi que la façon de les connecter. On peut construire quasiment toutes les architectures de systèmes souhaitées. La très grande flexibilité de Cycle-Tempo constitue un avantage essentiel face aux logiciels concurrents.

Cycle-Tempo s'utilise grâce à une interface graphique : la construction du système est réalisée sous la forme d'un organigramme (*figure A.4*), les données initiales étant introduites dans des boîtes de dialogue. Les résultats sont donnés dans des tableaux et des graphiques. Une spécificité importante de ce logiciel réside dans le calcul des flux et des pertes d'exergie dans les différents composants, ce qui constitue un atout fondamental pour l'analyse et l'optimisation énergétique.

La liberté laissée à l'utilisateur lors de la définition du système implique que celui-ci doit avoir de bonnes connaissances générales en énergétique et connaître les caractéristiques des éléments pré-définis dans le logiciel.

Cycle-Tempo ne permet pas de définir facilement de nouveaux composants et la bibliothèque de propriétés thermodynamiques est relativement réduite (mais suffisante pour l'utilisation que nous en avons faite). Cycle-Tempo calcule les propriétés thermodynamiques des mélanges.

Figure A.4. Organigramme d'un système et des résultats du calcul.



### 3. EES

La fonction principale du logiciel EES® (*Engineering Equation Solver*) développé par F-Chart Software est de résoudre des équations symboliques et numériques, de calculer des régressions linéaires ou non-linéaires, de convertir automatiquement les unités de mesure et de générer des graphiques. L'avantage de ce logiciel réside dans la possibilité de rédiger les équations dans un ordre quelconque et de pouvoir décider facilement quelles variables sont inconnues [EES 05].



EES fournit les propriétés thermodynamiques des fluides les plus courants. Par exemple, les tables de la vapeur d'eau surchauffée sont construites de telle manière que chacune des variables thermodynamiques peut-être obtenue à partir des deux

autres. La même facilité existe pour la majorité des réfrigérants, des combustibles, l'ammoniac, l'air, etc.

EES est compatible avec les langages Pascal, C et Fortran.

---

## Références bibliographiques

- [Atkins 94] – P. W. Atkins – Physical Chemistry, Fifth edition, Oxford University Press, USA, 1994.
- [Au 03] – S.F. Au, S.J. McPhail, N. Woudstra, K. Hemmes – The influence of the operating temperature on the efficiency of a combined heat and power fuel cell plant, *Journal of Power Sources* 122 (2003) 37-46.
- [Ayel 05] – V. Ayel, M. Radulescu, O. Lottin, M. Feidt, B. Antoine, C. Moyne, D. Le Noc, S. Le Doze – Numerical model of a Natural Gas Cogeneration System using a Polymer Exchange Membrane Fuel Cell, Ninth Grove Fuel Cell Symposium, London, UK, 4-6 october 2005.
- [Bejan 99] – A. Bejan, E. Mamut – Thermodynamic Optimization of Complex Energy Systems, NATO Science Series, 1999.
- [Boettner 04] – D. Boettner, C. Massie, D. Massie – Lessons learned from residential experience with proton exchange membrane fuel cell systems for combined and heat power, Second International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, ASME, 2004.
- [Busquet 03] – S. Busquet – Etude d'un système autonome de production d'énergie couplant un champ photovoltaïque, un électrolyseur et une pile à combustible : réalisation d'un banc d'essai et modélisation, EMP, Paris 2003.
- [Calise 05] – F. Calise, A. Palombo, L. Vanoli – Design and partial exergy analysis of hybrid SOFC-GT power plant, accepté le 31 juillet 2005, *Journal of Power Sources* (2005).
- [Calise 06] – F. Calise, M. Dentice d'Accadia, L. Vanoli, M.R. von Spakovsky - Single-level optimization of a hybrid SOFC-GT power plant, *Journal of Power Sources* (2006) accepté en novembre 2005.
- [Candusso 02] – D. Candusso – Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique, Thèse de doctorat, LEG – INPG, Grenoble 2002.
- [Chan 01] – S.C. Chan, K.A. Khor, Z.T. Xia – A complete polarisation model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness, *Journal of Power Sources* 93 (2001) 130-140.
- [Chan 02a] – S.H. Chan, H.K. Ho, Y. Tian – Modelling of a simple hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine power plant, *Journal of Power Sources* 109, (2002) 111-120.
- [Chan 02b] – S.H. Chan, C.F. Low, O.L. Ding – Energy and exergy analysis of a simple solid-oxide fuel-cell power system, *Journal of Power Sources* 103 (2002) 188-200.

- 
- [Chan 03] – S. H. Chan, H. K. Ho and Y. Tian - Multi-level modeling of SOFC–gas turbine hybrid system, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 889-900.
- [Chan 05] – S.H. Chan, O.L. Ding – Simulation of a solid fuel cell power system fed by methane, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 167-179.
- [Colella 03] – W. G. Colella – Modeling results for a thermal management subsystem of a combined heat power (CHP) fuel cell system (FCS), *Science Direct, Journal of Power Sources* 118 (2003) 118-128.
- [Corbeau 05] – Anne-Sophie Corbeau, Ecole Centrale Paris, ([www.annso.freesurf.fr/auto.html](http://www.annso.freesurf.fr/auto.html)).
- [Corbeau 05] – Anne-Sophie Corbeau, Ecole Centrale Paris, ([www.annso.freesurf.fr](http://www.annso.freesurf.fr)).
- [Costamagna 01a] – Paola Costamagna - Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 323-332.
- [Costamagna 01b] – P. Costamagna, L. Magistri, A.F. Massardo – Design and part-load performance of a hybrid system on a solid fuel cell reactor and micro gas turbine, *Journal of Power Sources* 96 (2001) 352-368.
- [CT 06] – TU Delft Cycle Tempo, 2006, ([www.cycle-tempo.nl](http://www.cycle-tempo.nl)).
- [Dicks 00] – Andrew Dicks – Fuel Cell Systems Explained, Wiley, 2000.
- [Djilali 02] – N. Djilali, D. Lu - Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells, *International Journal of Thermal Sciences* 41 (2002) 29-40.
- [Douvartzides 04] – S. Douvartzides, F. Coutelieris, P Tsiakaras – Exergy analysis of a solid fuel cell power plant fed by either ethanol or methane, *Journal of Power Sources*, 131 (2004) 224-230.
- [Dufour 98] – A. U. Dufour – Fuel cells - a new contributor to stationary power, *Journal of Power Sources* 71 (1998) 19-25.
- [Dumecy 05] – L. Dumecy – Contribution à la caractérisation thermique et fluide d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), Thèse de doctorat, L2ES – UTBM et UFC, Belfort 2004.
- [Dutta 01] – S. Dutta, S. Shimpalee, J. W. Van Zee - Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44 (2001) 2029-2042.
- [EES 05] - F-Chart Software, EES Engineering Equation Solver, 2005, ([www.fchart.com/ees/ees.shtml](http://www.fchart.com/ees/ees.shtml)).
- [EIA 05] – Energy Information Administration, Official Energy Statistics from the U. S. Government, *International Energy Outlook 2005* ([www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html)).

- 
- [Feidt 87] – Thermodynamique et optimisation énergétique des systèmes et procédés, Partie 3 - Optimisation énergétique de systèmes et procédés, Chapitre 1 – Echangeurs de chaleur, Technique et Documentation Lavoisier, 1987.
- [Feitelberg 05] – A.S. Feitelberg, J. Stathopoulos, Z. Qi, C. Smith, J.F. Elner – Reliability of Plug Power GenSys fuel cell system, Journal of Power Sources 147 (2005) 203-207.
- [Fontell 04] – E. Fontell, T. Kivisaari, N. Christiansen, J. B. Hansen, J. Palsson – Conceptual study of a 250 kW planar SOFC system for CHP application, Journal of Power Sources 131 (2004) 49-56.
- [Friede 05] – W. Friede – Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type PEM, Thèse de doctorat, INPL, Nancy 2003.
- [GDF 93] - Gaz de France – Combustibles gazeux et principes de la combustion, BT 104, 1993.
- [Genies 99] – C. Genies – Synthèse et caractérisation de polyimides sulfones nouveaux matériaux utilisables comme membrane de pile a combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, Sciences et Techniques Lyon 1, 1999.
- [Giddey 04] – S. Giddey, F.T. Ciacchi, S. Badwal – Design, assembly and operation of polymer electrolyte membrane fuel cell to 1 kWe capacity, Science Direct, Journal of Power Sources 125 (2004) 155-165.
- [Gigliucci 04] – G. Gigliucci, L. Petrucci, E. Cerelli – Demonstration of a residential CHP system based on PEM fuel cells, Journal of power sources 131 (2004) 62-68.
- [Gorte 04] – R.J. Gorte, J.M. Vohs, S. McIntoch – Recent development on anodes for direct fuel utilization in SOFC, Solid State Ionics 175 (2004) 1-6.
- [Grasset 05] – F. Grasset – Augmentation de la température de fonctionnement d'une pile à combustible par synthèse de nouveaux matériaux conducteurs protoniques, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier 2005.
- [Hoogers 02] - Gregor Hoogers - Fuel cell technology handbook, CRC Press, 2002.
- [Hubert 04] – C.-E. Hubert, P. Achard, R. Metkemeijer – Study of a small heat and power PEM fuel cell system cogenerator, FDFC 2004 2nd France-Deutschland Fuel Cell Conference, Fuel Cells; Materials, Engineering, Systems and Applications, Belfort, 29 novembre - 2 décembre 2004.
- [Inui 05] – Y. Inui, T. Matsumae, H. Koga, K. Nishiura – High performance SOFC/GT combined power generation system with CO<sub>2</sub> recovery by oxygen combustion method, Energy Conversion & Management 46 (2005) 1837-1847.
- [Kardesch 96] – Karl Kardesch, Gunter Simader – Fuel Cell and Thier Applications, VCH Publishers, USA, 1996.
- [Kim 95] – J. Kim, S.M. Lee, S. Srinivasan, Journal of Electrochemistry 142 (1995) 2670-2674.

- 
- [L'Air Liquide 76] - L'Air Liquide – Encyclopédie des gaz, Gas Encyclopedia, Editeur Elsevier et L'Air Liquide, 1976.
- [Larrodo 05] – S. Larrodo, M.A. Vidal, B. Irigoyen, A.F. Craievich, D.G. Lamas, I.O. Fabregas, G.E. Lascalea, N.E. Walsoe de Reca, N. Amadeo – Preparation and characterization of Ce/Zn mixed oxides and their use as catalyst for the direct oxidation of dry CH<sub>4</sub>, *Catalyst Today* 107-108 (2005) 53-59.
- [Le Doze 04] – S. Le Doze, C. Donnetti, D. Le Noc, E. Marencak – Gaz de rance, Direction de la Recherche - Rapport annuel d'avancement du projet EPACOP - Bilan des installations, 2004, Ref. M.DU.COGV.2004-00123. SL-LP.
- [Li 85] – Kam W. Li, A.P. Priddly – Power plant system design, Thirteen – Gas turbines, combined cycles, and cogeneration, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-88847-8, 1985.
- [Lombard 04] – C. Lombard, P.M. Marquaire, F. Baronnet, F. Lopicque – Operation of stationary 5 kW H-Power PEMFCs : investigation of the hydrogen production unit, FDFC 2004: 2nd France-Deutschland Fuel Cell Conference, Fuel Cells; Materials, Engineering, Systems an Applications, BELFORT November 29th – December 2nd 2004.
- [Lottin 04] – O. Lottin, L. Bresson, M. Feidt, D. Maillet, C. Moyne, J. Ramousse - Modèle pseudo-2D des polarisations dans une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) : influence de l'appauvrissement des gaz dans les canaux, Congrès Français de Thermique, SFT 2004, Presqu'île de Giens, 25-28 mai 2004.
- [Mathiak 04] – J. Mathiak, A. Heinzl, J. Roes, Th. Kalk, H. Kraus, H. Brandt – Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kWe PEM fuel cell, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 112-119.
- [McLean 02] – G.F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali – An assessment of alkaline fuel cell technology, *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 507-526.
- [Moller 04] – B.F. Moller, J. Arriagada, M. Assadi – Optimisation of an SOFC/GT system with CO<sub>2</sub> capture, *Journal of Power Sources* 131 (2003) 320-326.
- [Moran 89] – M.J. Moran – Availability Analysis, a guide to efficient energy use, ASME Press, 1989.
- [Moran 98] – M.J. Moran, H. N. Shapiro – Fundamentals of engineering thermodynamics, Third edition, Chapter 7 – Availability (Exergy) Analysis, 265-316, Wiley 1998.
- [Muradov 05] – N.Z. Muradov, T.N. Veziroglu – From hydrocarbon to hydrogen – carbon to hydrogen economy, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 225-237.
- [MW 06] – The MathWorks Company 2006, ([www.mathworks.com/company](http://www.mathworks.com/company)).

- 
- [Newson 03] – E. Newson, T. B. Truong - Low-temperature catalytic partial oxidation of hydrocarbons (C1–C10) for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 1379-1386.
- [Nishida 05] – Kousuke Nishida, Toshimi Takagi and Shinichi Kinoshita - Regenerative steam-injection gas-turbine systems, *Applied Energy* 81 (2005) 231-246.
- [Onovwiona 06] – H.I. Onovwiona, V.I. Ugursal – Residential cogeneration systems: review of the current technology, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 10 (2006) 398-431.
- [Pacheco 04] – E. Hernandez-Pacheco, D. Singh, P.N. Hutton, N. Patel, M.D. Mann – A macro-level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 138 (2004) 174-186.
- [Picot 98] – D. Picot, R. Metkemeijer, J.J. Beziau – Impact of the water symmetry factor on the humidification and cooling strategies for PEM fuel cell stacks, *Science Direct, Journal of Power Sources* 75 (1998) 251-260.
- [Radulescu 06] – M. Radulescu, O. Lottin, M. Feidt, C. Lombard, D. Le Noc, S. Le Doze – Experimental and theoretical analysis of the operation of a natural gas cogeneration system using a polymer exchange membrane fuel cell, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 743-752.
- [Ramousse 05] – J. Ramousse - Transferts couples masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère, Thèse de doctorat, LEMTA – INLP, Nancy 2005.
- [Raznjevic 70] – K. Raznjevic – Tables et diagrammes thermodynamiques, Editeurs Eyrolles, 1970.
- [Rowe 01] – A. Rowe and X. Li - Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 102 (2001) 82-96.
- [Sammes 00] – N.M. Sammes, R. Boersma – Small scale fuel cells for residential applications, *Journal of Power Sources* 86 (1999) 98-110.
- [Scholta 03] – J. Scholta, N. Berg, P. Wilde, L. Jorissen, J. Garche – Development and performance of a 10 kW<sub>e</sub> PEMFC stack, *Science Direct, Journal of Power Sources* 127 (2003) 206-212.
- [Sin 05] – A. Sin, E. Kopnin, Y. Dubitsky, A. Zaopo, A.S. Arico, L.R. Gullo, D. La Rosa, V. Antonucci – Stabilisation of composite LSF<sub>2</sub>CO-<sub>2</sub>CGO based anodes for methane oxidation in solid oxide fuel cells, *Journal*
- [Smithsonian 05] – Smithsonian National Museum of American History, Behring Center, 2005, ([www.americanhistory.si.edu/fuelcells/index.htm](http://www.americanhistory.si.edu/fuelcells/index.htm)).
- [SW 06] – Siemens Westinghouse site Internet 2006, ([www.powergeneration.siemens.com/en/fuelcells/hybrid/index.cfm](http://www.powergeneration.siemens.com/en/fuelcells/hybrid/index.cfm)).
- [Tekin 04] – M. Tekin – Contribution à l'optimisation énergétique d'un système pile à combustible embarqué, Thèse de doctorat, L2ES – UFC, Belfort 2004.

---

[Wohr 98] – M. Wöhr, K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand and G. Eigenberger - Dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation, International Journal of Hydrogen Energy 23 (1998) 213-218.

[Yaofan 04] – Yaofan Yi, A.D. Rao, J. Brouwer, G.S. Samuelsen – Analysis and optimisation of a solid oxide fuel cell and intercooled gas turbine (SOFC-ICGT) hybrid cycle, Journal of Power Sources 132 (2004) 77-85.

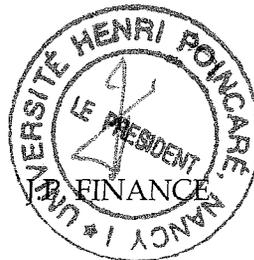
Monsieur RADULESCU Mihai Nicolae

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1  
en ENERGETIQUE & THERMIQUE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER *11°/269*

Nancy, le *9 octobre 2006*

Le Président de l'Université



## Résumé :

Les objectifs de cette thèse concernent la gestion de l'énergie dans les systèmes de production d'électricité et de chaleur (cogénération) utilisant des piles à combustible et alimentés par du gaz naturel. On donne dans un premier temps les définitions des rendements maximaux et effectifs de ces systèmes. Dans un deuxième temps, on analyse de façon détaillée le fonctionnement d'une installation H-Power à pile à combustible basse température à membrane échangeuse de protons (PEMFC) avec vaporeformeur. Le modèle réalisé est capable de prévoir le fonctionnement de l'installation dans différentes conditions. Nous fournissons des pistes pour l'amélioration des performances permettant d'élever le rendement électrique de 3 à 10 points. Finalement, on s'intéresse à titre de comparaison aux systèmes de cogénération utilisant des piles à combustible à oxyde solide SOFC, toujours alimentés en gaz naturel. La pile haute température produit suffisamment chaleur pour assurer d'une part le conditionnement thermique des gaz et d'autre part le reformage du gaz naturel. On propose et on étudie cinq architectures hybrides permettant de valoriser au mieux les énergies thermique et chimique résiduelles en les convertissant majoritairement en un supplément d'énergie électrique.

*Mots clé : cogénération, pile à combustible, PEMFC, SOFC, reformage, hydrogène.*

---

## Abstract:

The objectives of this PhD work concern the energy management in combined heat and power (CHP or cogeneration) systems using fuel cells and fed by natural gas. Firstly, we define the theoretical and effective efficiencies of such systems. Secondly, we study in a detailed way the operation of H-Power CHP units with a low temperature proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) and steam reformer. We develop a model able to simulate the operation of the units in different conditions. We propose improvements that could lead to an electric efficiency increase by 3 to 10 percentage points. Finally, we compare these units with CHP systems using solid oxide fuel cell (SOFC) fed by natural gas. The high temperature fuel cell generates enough heat to ensure both the thermal conditioning of gases and the reforming of natural gas. We propose and study five hybrid system designs in order to value the thermal and chemical residual energies and to convert them mostly in supplementary electric energy.

*Key words: CHP, cogeneration, fuel cell, PEMFC, SOFC, reforming, hydrogen.*