Étude du fonctionnement et optimisation de la conception d'un système pile à combustible PEM exploité en cogénération dans le bâtiment

Charles-Émile Hubert

▶ **To cite this version:**

Charles-Émile Hubert. Étude du fonctionnement et optimisation de la conception d'un système pile à combustible PEM exploité en cogénération dans le bâtiment. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005. Français. NNT : 2005ENMP1349 . pastel-00002331

HAL Id: pastel-00002331
https://pastel.hal.science/pastel-00002331

Submitted on 7 Jun 2007

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.

MINES PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Energétique"

présentée et soutenue publiquement par
Charles-Emile HUBERT

le 6 décembre 2005

ETUDE DU FONCTIONNEMENT ET OPTIMISATION DE LA CONCEPTION D'UN SYSTEME PILE A COMBUSTIBLE PEM EXPLOITE EN COGENERATION DANS LE BATIMENT

Directeurs de thèse : Patrick ACHARD & Rudolf METKEMEIJER

Jury :

M. François LAPICQUE..... Président et Rapporteur
M. Patrick OZIL..... Rapporteur
M. David LE-NOC.....Examinateur
M. Valéry CHAUDRON.....Examinateur
M. Patrick ACHARD .....Examinateur
M. Rudolf METKEMEIJER .....Examinateur

TABLE DES MATIÈRES

ABREVIATIONS SCIENTIFIQUES, NOTATIONS GRECQUES 1

INTRODUCTION 5

PREMIER CHAPITRE
ENJEUX, CONTEXTE SCIENTIFIQUE ET TECHNOLOGIQUE 9

Introduction du chapitre 10

Index détaillé 11

I DEMONSTRATION ET EXPERIMENTATION DE SYSTEMES PILE A COMBUSTIBLE STATIONNAIRES ALIMENTES EN GAZ NATUREL 12

I.1 SYSTEMES DE MOYENNE TAILLE 12
I.2 PETITS SYSTEMES 13
I.2.1 Aux Etats-Unis 13
I.2.2 Au Japon 17
I.2.3 En Europe 18
I.2.4 Conclusion du I.2 19

II ETAT DE L'ART SCIENTIFIQUE ET TECHNOLOGIQUE 20

II.1 LA TRANSFORMATION ET TRAITEMENT DU COMBUSTIBLE 20
II.1.1 Le réacteur de reformage 20
II.1.2 La réaction du gaz à l'eau 22
II.1.3 L'élimination du monoxyde de carbone 23
II.2 LA CELLULE ET LE STACK 24
II.2.1 Cellule d'une PEM : principe et différents rendements 24
II.2.2 Les technologies liées à la cellule 25
II.2.3 Le stack 27
II.2.4 Paramètres de fonctionnement 28

III ETAT DE L'ART DE LA MODELISATION 30

III.1 LA CELLULE ET LE STACK 30
III.1.1 Modèles déterministes 30
III.1.2 Modèles semi-empiriques et empiriques 32
III.2 MODELISATION DU VAPO-REFORMAGE 33
III.3 MODELISATION DU SYSTEME COMPLET 37

IV CONCLUSION DU CHAPITRE 39

DEUXIEME CHAPITRE
DESCRIPTION DU PROTOTYPE, ANALYSE DE SON FONCTION-
-NEMENT, MODELISATION EN REGIME PERMANENT **41**

Introduction du chapitre 42

Index détaillé 42

I DESCRIPTION FONCTIONNELLE DU PROTOTYPE 44

I.1 PRESENTATION GENERALE 44
I.2 PARTIE FLUIDIQUE : TRANSFORMATION DU COMBUSTIBLE ET PILE A COMBUSTIBLE. 46
I.2.1 Transformation et traitement du combustible 47
I.2.2 Partie pile à combustible 49
I.3 COMPARTIMENT ELECTRIQUE 52
I.3.1 Description du compartiment électrique 52
I.3.2 Définition des puissances électriques mises en jeux 53
I.4 AUXILIAIRES EXTERNES 53
I.4.1 Déioniseur d'eau 54
I.4.2 Convertisseur SMD 54
I.4.3 Chargeur de batteries 54
I.5 CONTROLE-COMMANDE, INSTRUMENTATION ET INTERFACE 55
I.5.1 Instrumentation du RCU-4500 55
I.5.2 Régulation électrique : comment le stack "suit la charge" 56
I.5.3 Régulation des principaux auxiliaires électriques 57

II INSTRUMENTATIONS DU PROJET ET ANALYSES DE GAZ 58

II.1 INSTRUMENTATION "UTILISATEUR" 58
II.2 INSTRUMENTATION SUPPLEMENTAIRE DE L'UNITE DU POSTE CENTRAL DE TRAFIC 59
II.3 ANALYSES DE GAZ 60

III DONNEES DE FONCTIONNEMENT EN REGIME PERMANENT 61

III.1 DEFINITIONS DES RENDEMENTS UTILISES 61
III.1.1 Rendements du système complet 61
III.1.2 Rendements des sous-systèmes 61
III.1.3 Rendements matière 62
III.2 INCERTITUDES ET PRECAUTIONS DE METHODE 62
III.3 MESURES DES RENDEMENTS UTILISATEUR 64
III.4 MESURE DU DEFICIT EN EAU DU SYSTEME 66

IV MODELISATION DESCRIPTIVE DU SCHEMA DE PROCEDE 68

IV.1 METHODE ET CHOIX DE L'OUTIL 68
IV.2 SPECIFICATIONS DES DIFFERENTS MODULES 69
IV.2.1 Vapo-reformeur 69
IV.2.2 Réacteur shift 70
IV.2.3 Réacteur Prox 70
IV.2.4 Stack 70
IV.2.5 Système d'humidification 70
IV.2.6 Générateur de vapeur à deux fluides chauds 70
IV.2.7 Condenseurs 70
IV.3 CALCUL DES ECHANGEURS SANS CHANGEMENT DE PHASE 71

IV.4 UTILISATION ET VALIDATION DU MODELE 73
IV.4.1 Entrées du modèle et hypothèses *74*
IV.4.2 Bilans matières, comparaisons avec les analyses de gaz *75*
IV.4.3 Bilans de puissances *78*

V ANALYSE TEMPORELLE DU FONCTIONNEMENT 83

V.1 TRANSITOIRE ENTRE DEUX REGIMES DE FONCTIONNEMENT 83
V.2 OSCILLATIONS DE TEMPERATURE 84
V.2.1 Températures du bloc reformeur *84*
V.2.2 Température dans le séparateur du reformat secondaire *85*
V.2.3 Températures du circuit de refroidissement et du stack *85*

VI CONCLUSION DU CHAPITRE 87

TROISIEME CHAPITRE
EXPLOITATION DES CONNAISSANCES POUR
L'AMELIORATION DU FONCTIONNEMENT DU PROTOTYPE 89

Introduction du chapitre 90

Index détaillé 91

I REMARQUES DE METHODE 92

II DESCRIPTION DES ESSAIS 93

III RESULTATS 95

III.1 FONCTIONNEMENT A PLEINE CHARGE 95
III.1.1 Résultats expérimentaux *95*
III.1.2 Modélisation descriptive *98*
III.2 FONCTIONNEMENT A CHARGE PARTIELLE 105
III.2.1 Résultats expérimentaux *105*
III.2.2 Modélisation descriptive *106*
III.3 LIMITES 107
III.3.1 Limite des paramètres *107*
III.3.2 Limite du prototype *108*

IV CONCLUSION DU CHAPITRE 109

QUATRIEME CHAPITRE
UTILISATION DE LA MODELISATION POUR LA RECONCEPTION DU SYSTEME FLUIDIQUE 111

Introduction du chapitre 112

Index détaillé 113

I VARIANTE N°1 : RECONCEPTION DU SCHEMA DE PROCEDE 114

I.1 SCHEMA DE PROCEDE ET HYPOTHESES 114
I.2 ETUDE PARAMETRIQUE 117
I.2.1 Etude à pleine charge 118
I.2.2 Etude à charge partielle 124
I.3 VALORISATION THERMIQUE ET BILAN D'EAU PROCEDE 125
I.3.1 Utilisation basse température 128
I.3.2 Utilisation moyenne température 132
I.3.3 Bilan d'eau procédé 133
I.4 DISCUSSION 136

II VARIANTE N°2 : AJOUT D'UN STACK DE L'ETAT DE L'ART 137

II.1 HYPOTHESES POUR LE STACK 137
II.2 SYSTEME COMPLET 138
II.3 VALORISATION THERMIQUE ET BILAN D'EAU 139
II.3.1 Valorisation basse température 140
II.3.2 Valorisation moyenne température 140
II.3.3 Bilan d'eau procédé et niveaux de température 142
II.3.4 Utilisation pour de l'eau chaude sanitaire 143

III VARIANTE N°3 : STACK HAUTE TEMPERATURE REFROIDI PAR EVAPORATION D'EAU 145

III.1 HYPOTHESES POUR LE STACK 145
III.2 SYSTEME COMPLET 147
III.2.1 Schéma de procédé 147
III.2.2 Recherche de la configuration optimale 148
III.3 VALORISATION THERMIQUE ET BILAN D'EAU 154

IV CONCLUSION DU CHAPITRE 156

IV.1 COMPARAISON DES RENDEMENTS 156
IV.2 ET SI IL N'Y A PAS DE DEMANDE ELECTRIQUE ? 157
IV.3 QUELLE EST LA MEILLEURE VARIANTE ? 157

CONCLUSION 159

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES 163

SOMMAIRE DES ANNEXES 169

ABRÉVIATIONS SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES, NOTATIONS GRECQUES

A	surface active d'une cellule, c'est à dire la surface de la membrane recouverte par une couche catalytique
AME	Assemblage Membrane Electrodes (en anglais : MEA)
atm	"atmosphère". 1 atm = 1,01325 bar
bara	bar absolu
bar rel.	bar relatif
c_p	capacité calorifique massique ("chaleur massique") ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
Cp	capacité calorifique molaire ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
Cp_x	capacité calorifique molaire du composé x ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
$Cp^{an\ in}$ ($Cp^{cat\ out}$)	capacité calorifique molaire du gaz en entrée d'anode (resp. sortie de cathode)
EC	[notation du RCU-4500] "Electric compartment". Sous-système comprenant les convertisseurs, le banc de batteries et l'automate.
ECS	Eau Chaude Sanitaire
$\mathcal{F}$	Constante de Faraday. $\mathcal{F}$ = 96485 $C.mol^{-1}$
F_x	débit molaire du composant x ($mol.s^{-1}$), voire débit volumique ($NL.min^{-1}$, ou $mL.s^{-1}$ pour l'eau).
F_{cool} ; F_{sec}	débit du circuit d'eau de refroidissement interne ; débit du circuit secondaire ($mL.s^{-1}$)
$F_x^{an\ in}$	débit molaire du composant x en entrée d'anode ($mol.s^{-1}$)
FP	[notation du RCU-4500] "Fuel processing", sous-système de transformation et traitement du combustible initial pour donner un gaz riche en hydrogène et à très faible teneur en CO.
GN	gaz naturel
GN feed	[notation du RCU-4500] gaz naturel qui part vers la chambre de réaction du vapo-reformeur, c'est à dire destiné à produire de l'hydrogène.
GN fuel	[notation du RCU-4500] gaz naturel qui part vers la chambre de combustion (brûleur).
GN de type B	[notation de l'industrie gazière] gaz naturel à bas pouvoir calorique, typiquement : PCI = 9 kWh/Nm^3
GN de type H	[notation de l'industrie gazière] gaz naturel à haut pouvoir calorique, typiquement : PCI = 10 à 11 kWh/Nm^3
GSA	gaz en sortie d'anode
GSC	gaz en sortie de cathode

$H_x(p,T)$	enthalpie spécifique de l'espèce x à la pression p et à la température T ($kJ.mol^{-1}$)
$H_x(T)$	pour un gaz idéal : enthalpie spécifique de l'espèce x (ou du mélange de gaz) à la température T ($kJ.mol^{-1}$)
$\Delta_r H_i°$	enthalpie de la réaction i à la pression normale (1 atm) et à 25 °C.
j	densité de courant, exprimée en mA par centimètre carré de surface active ($mA.cm^{-2}$).
$K_i(T)$	constante d'équilibre de la réaction i à la température T
kWé	kilowatt électrique
kWth	kilowatt thermique
L°(T)	enthalpie de condensation de l'eau à la température T ($kJ.mol^{-1}$)
$L_{T,p}$	litre d'un gaz à la température T et la pression p.
m_x	débit massique du composant x ($g.s^{-1}$)
NL	"normaux litres". Nombre de litres de gaz dans les conditions normales de température et de pression (0°C, 1 atm). 1 mol de gaz parfait équivaut à 22,415 NL.
P_x	* puissance électrique (puissance active) délivrée algébriquement par le système x * puissance chimique (flux d'enthalpie) du composé x, par exemple, P_{GN}^{in} est la puissance chimique contenue dans le gaz naturel entrant dans le système (kW)
p	pression totale (bar)
$p^{an\ in}$; $p^{cat\ out}$	pression en entrée d'anode ; pression en sortie de cathode
$p_{sat}(T)$	pression de saturation de l'eau à la température T
p_x	pression partielle du composant x
PAFC	"Phosphoric Acid Fuel Cell", Pile à acide phosphorique
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur. La différence entre le PCI et le PCS est la chaleur de vaporisation de l'eau, soit 44 $kJ.mol^{-1}$ à 25 °C.
PEM, PEMFC	"Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell" ou "Proton Exchange Membrane Fuel Cell", Pile à combustible à membrane polymère ou Pile à Combustible échangeuse de protons. Remarque : les Japonais utilisent l'acronyme PEFC
ppm	partie par million, en volume
Prox	Réacteur d'oxydation préférentielle ("preferential oxidation reactor")
Q_{stack} (Q_{vapo})	puissance thermique à évacuer du stack (resp. à fournir au vapo-reformeur)
Q_{VAL}	puissance thermique valorisée au circuit secondaire
R	constante des gaz parfaits. R = 8,31451 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
S/C	rapport entre le débit molaire de vapeur d'eau et le débit molaire du carbone du GN feed ("steam to carbon ratio") $S/C = F_{H2O} / (F_{CH4} + 2.F_{C2H6} + 3.F_{C3H8} + 4.F_{C4H10} + 5.F_{C5H12} + 6.F_{C6H14})$

SD	[notation du RCU-4500] "Shutdown" : arrêt du RCU-4500 ayant pour cause l'une des 29 erreurs de fonctionnement répertoriées en Annexe 1.
SF	"stoichiometric factor". Le facteur stœchiométrique en H_2 (resp. O_2) est le rapport entre le débit de H_2 (resp. O_2) entrant à l'anode (resp. cathode) et le gaz qui réagit électrochimiquement. *L'inverse de ce facteur, le taux d'utilisation, noté τ, est utilisé dans ce document.*
T	température (K ou °C)
THT	TetraHydroThiophene (odorisant artificiel du gaz naturel contenant du soufre de formule C_4H_8S)
x_i^M	fraction volumique du composant i dans le mélange M (sans dimension). Pour les gaz, il s'agit aussi de fraction molaire. La notion de fraction massique n'est jamais utilisé dans ce document.

NOTATIONS GRECQUES

α	coefficient de partage en eau : rapport entre l'eau produite récupérée à l'anode et la quantité d'eau totale produite par la réaction électrochimique (cf. annexe 3)
$\Delta_r H_i°$	enthalpie de la réaction i à la pression normale (1 atm) et à 25 °C.
χ	Coefficient d'approche de l'équilibre thermochimique dans la chambre de réaction du vapo-reformeur. Il s'agit du rapport entre le taux d'avancement réel de la réaction de vaporeformage et ce même taux calculé à l'équilibre thermochimique.
λ	facteur d'air d'une combustion (rapport du débit molaire d'air au brûleur sur le débit molaire dans les conditions stœchiométriques)
τ	taux d'utilisation (voir SF), en hydrogène τ_{H2} ou en oxygène τ_{O2}

SIGLES, ACRONYMES, NOMS COMMERCIAUX DE PRODUITS, LABORATOIRES, ASSOCIATIONS ETC.

ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
ALPHEA	Association Lorraine de Promotion de l'Hydrogène Et de ses Applications
ARMINES	Association pour la Recherche et le Développement des Méthodes et Processus Industriels
CEP	Centre Énergétique et Procédés
CSTB	Centre Scientifique et Technique du Bâtiment
Gore Select	nom commercial du type de membrane développé de l'entreprise Gore
EPACOP	Expérimentation de Piles À Combustible de petite taille sur sites OPérationnels
ENSEM	École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique
ENSIC	École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
GREEN	Groupe de Recherche en Électrotechnique et Électronique de Nancy
INPL	Institut National Polytechnique de Lorraine
LEMTA	Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée
LSGC	Laboratoire des Sciences du Génie Chimique
PACo	Le réseau national "Piles à Combustibles" est un des réseaux de recherche et d'innovation technologique, (…) ayant pour but de favoriser, dans le domaine des piles à combustible, le couplage entre la recherche publique et la recherche industrielle. *remplacé en 2005 par le Plan d'Action National sur l'Hydrogène et les piles à combustible (PAN'H).*
PCT	Poste Central du Trafic routier de l'agglomération de Dunkerque
PSY	mairie du quartier de Petite Synthe à Dunkerque
Primea®	nom commercial de l'Assemblage Membrane Électrode de l'entreprise Gore
RCU-4500	nom commercial du système pile à combustible développé par H-Power et testé par Gaz de France dans le cadre du projet EPACOP
SMD	"Solar Mains Diesel". nom de l'onduleur (entreprise AES) qui gère l'interface entre le RCU-4500, la charge et le réseau de distribution d'électricité

INTRODUCTION

Contexte

La libéralisation du marché européen de l'électricité et une prise de conscience des effets de l'énergie sur l'environnement poussent les acteurs du secteur à s'intéresser à de nouveaux moyens de production et à se tourner vers la génération répartie. Cette dernière est caractérisée par des générateurs de petite puissance, proches du consommateur, par opposition aux centrales, situées sur des sites relativement isolés. Lorsqu'il ne s'agit pas d'énergie renouvelable, la production d'électricité génère toujours de la chaleur. Un intérêt de la production répartie réside donc dans la valorisation possible de la chaleur, on parle de cogénération. Pour les systèmes de très petite taille (puissance électrique inférieure à 10 kW), l'unité de production est située sur le lieu de consommation, il s'agit alors de micro-cogénération.

La technologie de la pile à combustible exploitée en cogénération est l'un des candidats possibles des moyens de production "propres" d'électricité et de chaleur de manière répartie. En particulier, la pile à combustible à membrane polymère (PEMFC), développée initialement pour des applications spatiales puis pour l'industrie automobile, peut être utilisée comme générateur stationnaire d'électricité et de chaleur basse température. Cette application pourrait s'avérer être l'un des premiers secteurs de développement économique de la pile à combustible. Il convient de s'assurer de l'aptitude de cette technologie à répondre correctement aux besoins du bâtiment.

On arrive aujourd'hui à l'évaluation d'installations effectives qui ne sont plus des appareils de laboratoire, mais qui restent néanmoins des prototypes, voire de petites pré-séries. L'effervescence des programmes de recherche et de démonstration depuis près de cinq ans aux Etats-Unis, au Japon et en Europe montre l'engouement des acteurs pour cette technologie.

En France, Gaz de France, en partenariat avec ARMINES via le Centre Energétique et Procédés (CEP), a initié un projet de recherche intitulé "Expérimentation de Piles À Combustible de petite taille sur sites Opérationnels" (EPACOP), qui a été labellisé par le réseau français PACo en septembre 2002 et qui est cofinancé par l'ADEME. Trois unités mixtes du CNRS à Nancy, le LSGC, le LEMTA et le GREEN, fournissent également une expertise dans leur domaine. Enfin, le CSTB participe à l'instrumentation des unités et au rapatriement des données de fonctionnement.

Cinq systèmes pile à combustible de type PEM ont été installés dans quatre régions : deux dans l'agglomération de Dunkerque (mairie de Petite-Synthe et poste central du trafic routier), un à Nancy (INPL), une à Sophia-Antipolis (CSTB) et une à Limoges (mairie d'une commune limitrophe, Feytiat). Cette diversité géographique et d'emplacements (deux unités sont en intérieur, trois en extérieur) permet de disposer de données sur le fonctionnement dans des conditions variées, en termes de sollicitations électriques ou thermiques, de qualité de gaz naturel et de conditions climatiques. L'expérience aura duré trois ans (décembre 2002 à fin 2005).

Les prototypes installés développent à régime nominal 4 kW de puissance électrique et près de 6 kW de puissance thermique. Il s'agit du modèle RCU-4500 du fabricant H Power. Pour Gaz de France, ce projet doit permettre de valider une technologie pile à combustible pour le marché résidentiel et tertiaire, d'étudier le comportement de systèmes pile à combustible en situation réelle sur toute la durée de vie du matériel (évolutions et dégradations), d'améliorer les connaissances sur la technologie, d'anticiper les évolutions possibles du produit et de créer des compétences dans les domaines de l'installation, de l'exploitation et de la maintenance des piles à combustible.

Objectifs

Le travail de thèse qui s'inscrit dans le cadre de ce projet, vise à dégager l'intérêt potentiel d'une micro-cogénération utilisant une pile à combustible PEM alimentée par un mélange riche en hydrogène obtenu par reformage de gaz naturel (GN). Pour cela, son comportement est étudié, en situation réelle dans un bâtiment. Le système est donc connecté à la fois au réseau de distribution de gaz naturel basse pression (20 ou 25 mbar), à l'installation électrique de l'utilisateur (230 V - 50 Hz) et à une installation de chauffage.

L'étude de ce système s'appuie sur les données fournies par l'utilisation du prototype RCU-4500 dans le projet EPACOP.

Présentation du système

Ce type de système est le plus souvent schématisé dans la littérature comme étant divisé en quatre parties ou sous-systèmes : le reformage (ou "transformateur de combustible"), la pile à combustible, la gestion thermique (ou "module de refroidissement") et le compartiment électrique. Ces quatre entités échangent de la matière (mélanges gazeux ou diphasiques, eau), de l'énergie thermique, électrique, chimique et mécanique, ainsi que des informations par le biais de l'automate de commande du système. Notons qu'il ne s'agit pas de sous-systèmes physiques mais fonctionnels, le module de gestion thermique est par exemple très imbriqué dans la partie reformage et la partie pile à combustible. Par exemple, l'évacuation et la valorisation de l'énergie thermique dégagée par le reformage et le stack est assurée par un circuit de refroidissement d'eau. Une partie de la chaleur est aussi évacuée dans les gaz d'échappement et par l'air (ventilateurs), ce qui correspond alors à des pertes thermiques puisque non valorisées. L'électricité générée alimente l'installation électrique de l'utilisateur ("charge électrique") après avoir été transformée dans le compartiment électrique. Un dispositif de stockage dans des batteries peut permettre d'assurer le fonctionnement du système sans apport du réseau de distribution électrique.

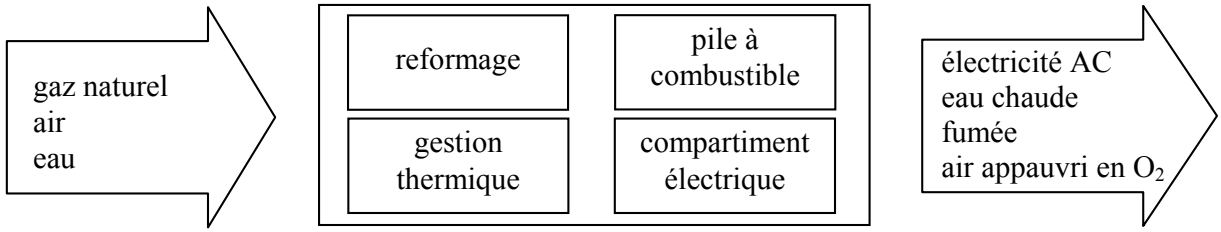


Schéma générique d'un petit cogénérateur basé sur une PEMFC et alimenté en gaz naturel

Le sous-système de "reformage" est composé principalement de deux parties disposées l'une après l'autre du point de vue fluidique :

- Un générateur d'hydrogène qui est une succession de réacteurs permettant d'obtenir un mélange riche en hydrogène à partir de gaz naturel et d'eau. D'abord, un réacteur de reformage ("reformeur") associé à un générateur de vapeur et un brûleur, forment le "bloc reformeur". Ce bloc est suivi d'un ou deux réacteurs dits "shift" ("water gas shift reactor") où se déroule la réaction du gaz à l'eau.

- Un purificateur de monoxyde de carbone. Il s'agit le plus souvent, et c'est le cas ici, d'un réacteur d'oxydation préférentielle, dit réacteur "Prox".

Pour la modélisation du système, nous distinguons par ailleurs une "partie fluidique" et une "partie électrique". La partie fluidique regroupe les sous-systèmes reformage, pile à combustible (comme réacteur électrochimique) et gestion thermique. La partie électrique comprend la pile à combustible (comme générateur électrique) et le compartiment électrique, avec les convertisseurs et les auxiliaires en tant que consommateurs d'électricité.

Démarche

Ce document suit une démarche en deux temps.

En premier lieu, l'analyse du fonctionnement du prototype RCU-4500 installé dans le cadre du projet permet d'appréhender qualitativement et quantitativement un exemple de micro-cogénérateur au gaz naturel basé sur une PEMPFC, en le situant dans son contexte technologique.

Cette mise en perspective est réalisée dans le premier chapitre grâce à une synthèse des projets d'expérimentation sur site de systèmes similaires et à un bref état de l'art. Les principaux paramètres qui caractérisent le cogénérateur sont ensuite détaillés, puis l'utilité de la modélisation est présentée.

Le deuxième chapitre est la caractérisation complète et détaillée du prototype, ainsi que de son instrumentation. Les informations fournies par son fonctionnement en régime stabilisé puis par une modélisation descriptive permettent de dresser des bilans massiques et énergétiques mais aussi de mettre le doigt sur les paramètres de dimensionnement et de fonctionnement essentiels pour avoir une efficacité optimale.

En second lieu, les connaissances et méthodes acquises dans les deux premiers chapitres permettent de proposer des améliorations et une reconception de la partie fluidique du système.

Ainsi, le troisième chapitre propose des modifications de paramètres de fonctionnement du prototype, pour en améliorer le rendement électrique brut. Ces modifications sont testées expérimentalement et les résultats obtenus sont comparés au cas de référence.

Enfin, le quatrième chapitre rassemble trois propositions de reconception de la partie fluidique du système ("variantes"), c’est à dire des choix de systèmes virtuels, ayant des rendements électrique et thermique élevés.

PREMIER CHAPITRE

ENJEUX, CONTEXTE SCIENTIFIQUE ET TECHNOLOGIQUE

Introduction du premier chapitre

Ce premier chapitre pose l'environnement contextuel, technologique et scientifique du système étudié à savoir une micro-cogénération utilisant une PEMFC et alimentée en gaz naturel. Il permet de rentrer dans le sujet en partant de l'utilisation (programmes de démonstration) puis propose un bref état de l'art de la technologie avec les grandeurs qui permettent de paramétrer le fonctionnement. Enfin, il présente l'état de l'art du type d'outil qui permet de dresser l'analyse plus fine du système, à savoir la modélisation.

Les performances énergétiques des générateurs électriques sont caractérisées par un **rendement électrique net**, c'est à dire la **puissance électrique effectivement disponible pour l'utilisateur** rapportée au débit de pouvoir calorifique inférieur (PCI) ou au pouvoir calorifique supérieur (PCS) du combustible total entrant. Le **rendement électrique brut** est la puissance électrique en sortie de stack rapportée au PCI (ou PCS) du combustible.
Les systèmes exploités en cogénération ont aussi un **rendement thermique** qui est le rapport de la puissance thermique récupérée dans un circuit secondaire, chauffage ou eau chaude sanitaire, sur le débit de PCI ou PCS du combustible entrant. La somme du rendement électrique net et du rendement thermique est appelée **rendement global** de la cogénération.

Les constructeurs donnent le rendement électrique, sur PCI ou PCS, au point de fonctionnement où il est maximal, c'est à dire entre 70 et 100 % de la puissance maximale.

Avec comme combustible le gaz naturel, le rapport entre rendement sur PCI et rendement sur PCS est de l'ordre de 1,1. Dans ce chapitre, **tous les rendements sont exprimés par rapport au PCI**, sauf mention du contraire.

Par souci de clarté, les notions de "kilowatt électrique" (kWé) et de "kilowatt thermique" (kWth) sont utilisées pour quantifier les cogénérations, bien qu'il ne s'agisse pas d'unités du Système International.

Index détaillé

I DEMONSTRATION ET EXPERIMENTATION DE SYSTEMES PILE A COMBUSTIBLE STATIONNAIRES ALIMENTES EN GAZ NATUREL 12

I.1 SYSTEMES DE MOYENNE TAILLE 12
I.2 PETITS SYSTEMES 13
I.2.1 Aux Etats-Unis 13
I.2.1.1 Installations de Plug Power : GenSys 14
I.2.1.2 Installations de H Power : RCU-4500 15
I.2.1.3 Installations de Nuvera : Avanti 16
I.2.1.4 Installations de IdaTech : EtaGen 17
I.2.1.5 Discussion 17
I.2.2 Au Japon 17
I.2.3 En Europe 18
I.2.4 Conclusion du I.2 19

II ETAT DE L'ART SCIENTIFIQUE ET TECHNOLOGIQUE 20

II.1 LA TRANSFORMATION ET TRAITEMENT DU COMBUSTIBLE 20
II.1.1 Le réacteur de reformage 20
II.1.1.1 Le reformage à la vapeur 20
II.1.1.2 Le reformage autotherme 22
II.1.1.3 Comparaison 22
II.1.2 La réaction du gaz à l'eau 22
II.1.3 L'élimination du monoxyde de carbone 23
II.1.3.1 Oxydation sélective du CO 23
II.1.3.2 Méthanation sélective du CO 23
II.2 LA CELLULE ET LE STACK 24
II.2.1 Cellule d'une PEM : principe et différents rendements 24
II.2.2 Les technologies liées à la cellule 25
II.2.2.1 L'électrolyte 25
II.2.2.2 Les catalyseurs 25
II.2.2.3 Distribution des gaz et couche de diffusion 26
II.2.3 Le stack 27
II.2.4 Paramètres de fonctionnement 28

III ETAT DE L'ART DE LA MODELISATION 30

III.1 LA CELLULE ET LE STACK 30
III.1.1 Modèles déterministes 30
III.1.2 Modèles semi-empiriques et empiriques 32
III.1.2.1 Modèle de Chamberlin et Kim 32
III.1.2.2 Modèle développé au CEP 33
III.1.2.3 Modèle simplifié utilisé par la suite 33
III.2 MODELISATION DU VAPO-REFORMAGE 33
III.3 MODELISATION DU SYSTEME COMPLET 37

IV CONCLUSION DU CHAPITRE 39

I Démonstration et expérimentation de systèmes pile à combustible stationnaires alimentés en gaz naturel

Depuis près de dix ans, les projets de démonstration de systèmes à pile à combustible pour la production répartie d'électricité et de chaleur se succèdent, laissant présager un état de maturité relativement avancé des technologies associées. Ces systèmes sont pour la plupart alimentés au gaz naturel et fonctionnent en cogénération. Deux gammes de puissance ont principalement été testées : les systèmes de moyenne taille, près de 200 kW de puissance électrique et autant de puissance thermique quand la chaleur est valorisée, et les systèmes de petite taille, moins de 10 kWé.

I.1 Systèmes de moyenne taille

Aux États-Unis, une grande campagne de démonstration de piles à combustible à acide phosphorique (PAFC) a été organisée, financée et hébergée par le ministère de la défense ("DoD Fuel Cell") entre 1994 et 2001 [BINDE01][DODFC]. Les objectifs étaient de démontrer la faisabilité de l'utilisation de ce type de pile, de stimuler le développement de la filière et de déterminer le rôle que pourrait jouer à long terme la pile à combustible dans la politique énergétique de l'armée américaine. Trente sites appartenant à l'armée ont ainsi été équipés de piles ONSI PC25, du fabricant UTC Fuel Cell, alimentées en gaz naturel, d'une puissance nominale de 200 kWé, la moitié d'entre elles exploitée en cogénération. Ces unités ont fonctionné de 10 000 à 42 000 heures. Le rendement électrique net moyen, pour les trente installations et pour toute la durée de l'expérience a été de 31,6 % sur PCS. Les piles fonctionnant en cogénération, certaines toute l'année, ont atteint des rendements globaux de 60 à 90 %. Les taux de disponibilité (durée de fonctionnement effectif sur la durée total d'un essai) faibles, près de 60 % en moyenne, traduisent plusieurs types d'arrêts. D'une part, la technologie PAFC requière des opérations de maintenance toutes les 2000 heures (soit quatre fois par an). D'autre part, des arrêts non prévus ont eu lieu. Notons que les modèles plus récents ont fonctionné plus longtemps, ce qui traduit la fiabilisation de la technologie mais aussi un apprentissage des exploitants.
Cette campagne de démonstration a permis de tester l'évolution des performances de la PAFC au cours du temps. La tension de stack a baissé de 7,6 % par 10 000 heures pour les premiers modèles et de 5 % pour les plus récents, soit des baisses de rendement respectivement de 2 et 0,8 points.

En France, la pile ONSI PC25 C, testée sur site à Chelles par EDF et Gaz de France, a été utilisée avec un taux de disponibilité de 77 % en 2001, avec un rendement électrique moyen de 40 %. Le système a fonctionné en cogénération toute l'année grâce à une utilisation d'eau chaude sanitaire hors de la période de chauffage, avec un rendement global de 85 %.

Au total, près de 350 PAFC ont été vendues et testées dans le monde, principalement au Japon et aux États-Unis. Les trois quarts ont une puissance de 200 kWé. Cette technologie, inégalée en terme de rendement électrique dans ce domaine de puissance est aujourd'hui mature. Cependant, son coût trop élevé et ses contraintes de maintenance sévères l'empêchent d'être largement commercialisée.

Concernant la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) pour la cogénération, la pile de 250 kWé - 250 kWth de la joint-venture Alstom Ballard a été testée en Europe dans plusieurs pays dont la Belgique (Sart Tilman, près de Liège) et l'Allemagne (Berlin [POKEJ04] et Mingolsheim [FREY04]). L'unité de Berlin a été installée en juin 2000 dans la centrale de chauffage urbain de Treptow. Sa chaleur a été utilisée pour préchauffer l'eau de la centrale. La pile a été exploitée par la société Bewag pendant 36 mois, période pendant laquelle elle a fourni 639 MWh d'électricité et 621 MWh de chaleur ce qui laisse présager un très faible taux de disponibilité. Des rendements de 35 % électrique et 40 % thermique ont été mesurés. L'unité de Mingolsheim exploitée par EnBW a fonctionné de septembre 2002 à octobre 2003 délivrant 786 MWh d'électricité et 852 MWh de chaleur. Un bon rendement électrique a pu être observé (jusqu'à 38 %) mais de graves problèmes avec le reformeur ont obligé l'exploitant à le changer deux fois. Le projet en Belgique semble s'être bien déroulé sur le plan technique mais le désengagement du constructeur et des coûts de

fonctionnement trop élevés ont conduit la société exploitante à l'arrêt prématuré de l'unité début 2003 après moins d'un an de fonctionnement. Le développement de systèmes PEMFC de 200 kW a en effet été abandonné en 2002 par la société nord-américaine qui a préféré se recentrer sur des unités plus petites (60 kWé) pour profiter de la synergie avec l'automobile.

De façon générale, le marché des piles à combustible de cette taille reste relativement stable depuis 1999, avec 40 à 60 unités vendues par an, principalement des PAFC et des piles à combustible à carbonate fondu (MCFC) [BAKER04].

I.2 Petits systèmes

Les petits systèmes pile à combustible stationnaires alimentés en gaz naturel et exploités en cogénération sont à un stade de développement technologique et commercial qui laisse présager une commercialisation proche. Pour cette raison, de nombreux utilisateurs potentiels, c'est à dire des entreprises électriques et gazières, testent ces produits sur des sites réels, souvent soutenus par des fonds publics, révélant au fur et à mesure leur état de maturité. Le marché actuel est donc exclusivement constitué de projets de démonstration et d'expérimentations sur site.

La plupart de ces systèmes fonctionnent en parallèle du réseau de distribution d'électricité, ils ne s'imposent pas comme contrainte de suivre la charge électrique. Ils sont soit sous-dimensionnés par rapport à la demande électrique si bien qu'ils la fournissent partiellement sans jamais la dépasser, soit la connexion permet au générateur électrique de reverser sur le réseau le surplus éventuel de puissance électrique. Certains fonctionnent avec une puissance constante, fixée par une consigne, d'autres régulent en suivant la demande de chaleur, c'est à dire de façon "lente" (temps caractéristique de l'ordre de la dizaine de minutes).

Concernant le reformage, certains constructeurs optent pour le vapo-reformage, d'autres pour le reformage autotherme. Presque tous les systèmes sont munis d'un ou deux réacteurs shift. L'élimination du monoxyde de carbone se fait principalement par un réacteur d'oxydation préférentielle (Prox) mais quelquefois aussi par méthanation sélective du CO. Certains systèmes utilisant un reformeur à membrane commencent à être révélés. Dans ce cas, de l'hydrogène pur est formé, ce qui permet de faire l'économie du shift et de l'étape de purification mais impose une différence de pression importante au niveau de la membrane.

Plus de 1500 petites unités, d'une puissance inférieure à 10 kWé, utilisant une pile à combustible alimentée en gaz naturel ont été installées dans le monde depuis 1997, principalement en Amérique du Nord, au Japon et en Europe [CROPP02][GEIGE03][ADAMS04]. La grande majorité de ces installations sont des PEMFC mais les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont en forte progression. Ces dernières ne sont pas évoquées par la suite.

I.2.1 Aux Etats-Unis

Une seconde campagne de démonstration du ministère de la défense US, a débuté en 2001, avec des systèmes PEMFC de petite taille [DODFC]. Ce programme se déroule par périodes d'un an, reconductibles. Ses objectifs sont de tester et valider des technologies fabriquées aux Etats Unis, avec un taux de disponibilité d'au moins 90 % sur une année. Sur les trois premières années, elle a permis de tester 21, 24 puis 31 unités des constructeurs suivants : H Power, Plug Power, Nuvera, ReliOn (ex. Avista Labs) et IdaTech. En pratique, pour plus de la moitié de toutes les installations, il s'agit du GenSys 5C de Plug Power.

Ces unités sont alimentées en gaz naturel, en propane ou en hydrogène. Elles fonctionnent en configuration de site isolé ou en parallèle avec le réseau électrique, certaines exploitées en cogénération. Nous présentons ci-après quelques exemples d'unités testées dans le cadre de cette campagne de démonstration [DODFC][GEIGE03][WHITE04].

I.2.1.1 Installations de Plug Power : GenSys

Le prototype

Le Gensys 5C est un système pile à combustible PEM avec reformage autotherme de gaz naturel. Il fonctionne en parallèle du réseau électrique, à puissance constante (2,5 kW, 4 kW ou 5 kW). Le GenSys 5CS est une variante qui peut assurer le suivi dynamique de la demande électrique en cas panne du réseau, grâce à des batteries. Le Gensys 5C peut être exploité en cogénération, grâce à un circuit d'eau glycolée, pour supporter le gel car il est toujours installé en extérieur.
Des produits proches existent également : le GenSys 5P, alimenté en propane, pour des sites isolés et le GenCore, alimenté en hydrogène, pour des générateurs de secours.

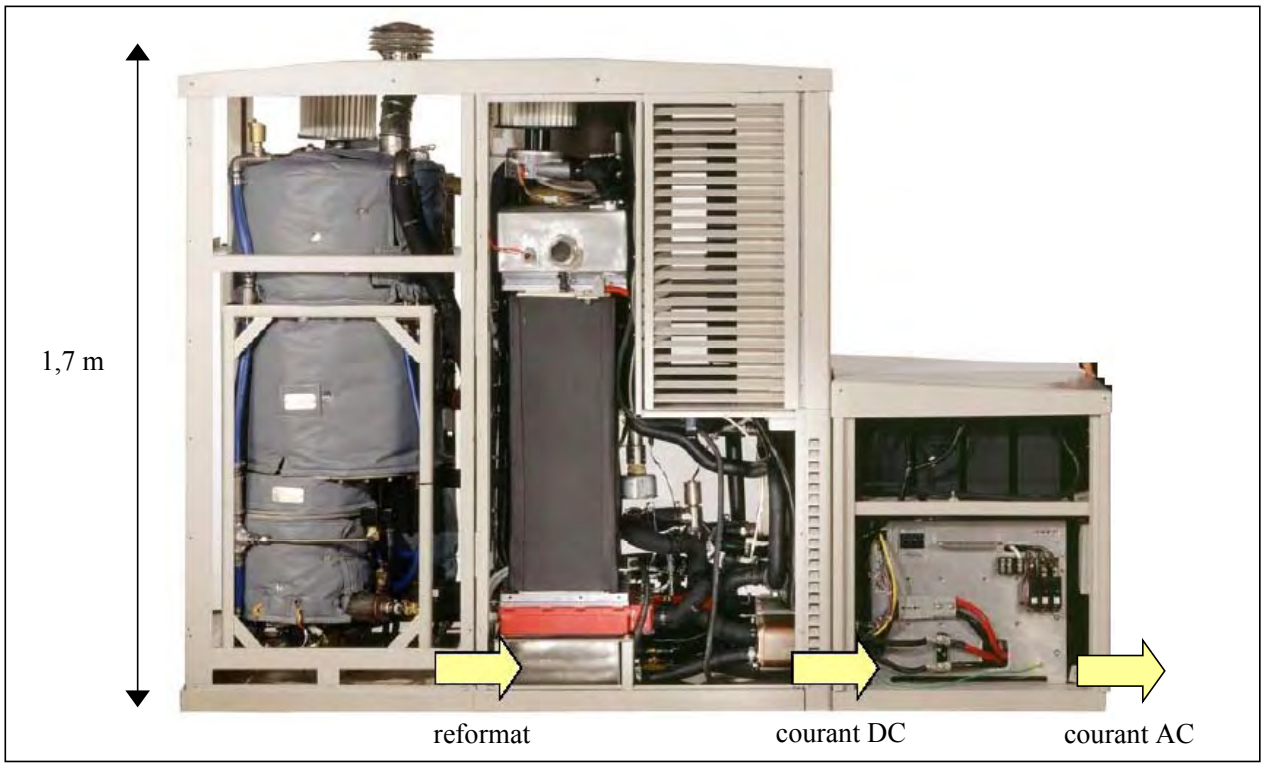


figure I. 1 : vue ouverte du GenSys[1], avec de gauche à droite, la partie reformage, la pile à combustible et ses auxiliaires, le compartiment électrique

Son expérimentation

A Watervliet (état de New York), dix GenSys 5C ont été installés en janvier 2002 [HOLC03]. Ces unités ont fonctionné pendant un an, de janvier 2002 à janvier 2003, avec un rendement électrique net moyen de 24,2 % et un taux de disponibilité de 94 %, totalisant 83 000 heures et une production de 215 MWh électriques. La chaleur n'a pas été valorisée. Cette démonstration a été réalisée à un taux de charge à peu près constant de 50 %, sans doute pour "ménager" le cœur de pile. L'élément déterminant pour la durée de vie de ces unités est le stack, dont la dégradation des performances est le problème majeur de ces installations. Chez Plug Power, la norme est de changer le stack quand le rendement électrique net a baissé de 20 %, en pratique au bout de 3000 à 5000 heures. Malgré les changements de stack, une baisse globale du rendement moyen des dix unités, de 26 % à 21 %, a été observée. Cela donne une indication sur la dégradation des autres parties du système, en particulier le reformage. Pour deux unités, les stacks ont été gardés volontairement plus longtemps,

[1] source : présentation Plug Power, 2004 Fuel Cell Seminar, San Antonio.

7056 et 6742 heures. Pendant ces périodes, leur rendement électrique net ont baissé de 27 % à 19,5 % (- 4 % par 1000 h).

Huit unités du GenSys 5CS ont été installées à Saratoga Spring (New York) et ont fonctionné en cogénération de mai 2003 à avril 2004 avec un taux de disponibilité de 95 % et un rendement électrique net de 28 % en début de vie des stacks. Le rapport de projet [PLUG04] révèle de nombreux arrêts non programmés, dus aux auxiliaires tels que le système d'humidification de l'air à la cathode (roue d'enthalpie), le brûleur catalytique des gaz en sortie d'anode ou des débitmètres. Les stacks de six des huit unités ont été changés au bout de 5 à 10 mois. Les deux dernières unités ont été laissées en fonctionnement malgré la fin du projet pour étudier la durée de vie de leur stack.
Le GenSys n'étant pas autosuffisant en eau, il nécessite un déioniseur. Ses besoins en eau déionisée sont de 290 litres par jour, pour un fonctionnement à 5 kWé, ce qui représente une consommation de 970 litres d'eau de ville. La qualité de l'eau de cette région a posé des problèmes au déioniseur qui a dû être changé pour toutes les unités.
Les unités ont pu fonctionner lors d'une panne de réseau en août 2003 qui a duré 16 heures, ce qui a validé ce mode de fonctionnement dans des conditions réelles.
Concernant la valorisation de la chaleur, elle a rencontré de nombreux problèmes dont une partie semble liée au fait que Plug Power avait sous-estimé la spécificité de la demande en eau chaude sanitaire. Le rendement thermique a été, dans le meilleur des cas (septembre 2003), de 37 %, soit un rendement global de 65,5 %.

[FEITE05] évoque une expérimentation plus récente, de janvier à octobre 2004, où l'unité a fonctionné 13 000 h sans changement de stack, avec une baisse de tension de cellule de seulement 3,5 µV/h. Cette diminution, très faible, est imputable à quelques cellules, dont la tension a commencé à baisser au bout de 9500 h. Cela montre la non-linéarité de l'évolution des performances d'un stack : elles sont relativement stables pendant une certaine période puis décrochent assez brutalement. Le rendement de l'unité concernée n'est pas mentionné dans cette communication.

Ces exemples montrent que, malgré plus de 300 unités vendues fin 2004, le GenSys n'est pas encore tout à fait un produit qui peut être commercialisé puisqu'il n'atteint un taux de disponibilité élevé qu'au prix de nombreuses interventions, même si la durée de vie moyenne d'un stack a été multiplié par quatre en 15 mois selon [FEITE05].

I.2.1.2 Installations de H Power : RCU-4500

Le prototype

Le prototype RCU-4500 est très proche du GenSys de Plug Power : d'une puissance électrique maximale de 4 à 4,5 kW, il peut être alimenté en propane ou en gaz naturel et peut être exploité en cogénération. Quinze batteries permettent de fonctionner en site isolé ou lorsque le réseau électrique tombe en panne. La principale différence réside dans le procédé de transformation du combustible, du vapo-reformage pour le RCU-4500 et du reformage autotherme pour le GenSys.

Son expérimentation

Deux sites ont été équipés du RCU-4500 : Herlong (Californie) et Patuxent River (Maryland).

L'unité de Herlong devait alimenter une pompe à chaleur géothermique (GeoExchange) pour une piscine. Alimentée en propane, la pile a démarré en octobre 2002 et n'avait fourni que 180 kWh le 16 janvier 2003, date de son arrêt définitif. Les problèmes rencontrés ont été dus à une surpression du circuit vapeur du reformeur. Ce projet ambitieux a été retiré de ce programme de démonstration suite à la finalisation de l'achat de H Power par Plug Power en mars 2003.

Le site de Patuxent River a été équipé en octobre 2002 de deux unités installées en extérieur, exploitées en cogénération et alimentées l'une en gaz naturel, l'autre en propane. Les deux unités ont fonctionné en suivi de charge électrique. Le RCU au gaz naturel alimentait les appareils électriques

d'une maison et assurait l'eau chaude sanitaire. La charge en régime de base ne représentant que 0,5 kW, la pile fonctionnait en sous régime, ce qui a conduit les acteurs du projet à ajouter deux convecteurs électriques. L'unité fonctionnant au propane alimentait une charge électrique de 3 à 5 kW.

figure I. 2 : unités du RCU-4500 installées à Patuxent River

Concernant les pannes, la pile au propane s'est arrêtée 21 fois entre le 26 octobre 2002 et le 12 février 2003, ceci à cause de fuites d'hydrogène et de propane, d'extinction de la flamme du brûleur du réacteur de reformage ou d'une pression de vapeur trop élevée. La pile au gaz naturel a subi huit arrêts entre le 20 novembre 2002 et le 8 janvier 2003, principalement dus à des fuites de gaz. Le dernier arrêt, dû à une tension de stack trop faible, a conduit H Power à changer le stack. Lorsque la demande thermique n'était pas suffisante, le refroidissement par ventilateur a provoqué un désagrément sonore chez les habitants.
Les deux unités de Patuxent River auront fonctionné trois et cinq mois avant d'être remplacées par des GenSys 5C en janvier 2004.

Les rendements du RCU n'ont pas été communiqués pour ces deux sites, mais la donnée du constructeur pour une alimentation au gaz naturel est de 18 % de rendement électrique net et de 32 % de rendement thermique. Ces chiffres seront vérifiés dans le deuxième chapitre pour les piles du projet EPACOP.

Une comparaison des conditions d'installation sur ces deux produits, le GenSys et le RCU-4500, très proches de par leur technologie et leur utilisation, permet déjà de dégager un net avantage du produit de Plug Power, tant par sa rapidité d'installation que par son rendement électrique. Le GenSys 5C affiche un rendement électrique net de 20 à 30 %, contre 18 % pour le RCU-4500. Le produit de Plug Power, sans doute plus avancé sur le plan technologique est aussi moins ambitieux que celui de H Power, conçu pour assurer le suivi dynamique d'une charge électrique alors que le GenSys fonctionne la plupart du temps (i.e. en dehors des pannes de réseau) à puissance constante.

I.2.1.3 Installations de Nuvera : Avanti

Le prototype

Le prototype Avanti fonctionne au gaz naturel et peut fournir 4,6 kW d'électricité à pleine puissance et près de 7 kW de chaleur. Le constructeur prévoit un rendement électrique net supérieur à 30 % sur PCS et un rendement thermique de 50 %.

Son expérimentation [DODFC]

Installées à Bristol (Rhode Island), deux unités Avanti ont fonctionné 5900 h et 5500 h, de février 2004 à février 2005, avec un taux de disponibilité moyen de 65 et 61 %. La chaleur n'est pas valorisée. Leur rendement électrique net mensuel moyen à puissance constante (2,5 à 3 kW) a été mesuré à près de 26 % en février 2004 puis tombe sous 20 % en 3 mois. Etant donnée la brusque remontée du

rendement qui suit, le stack de chaque unité a sûrement été remplacé. La baisse de rendement due à la détérioration du stack est beaucoup plus rapide que pour le GenSys. Ce cas illustre que le rendement électrique annoncé par le constructeur (33 %) est excessivement élevé par rapport au chiffre mesuré lors de l'expérimentation (22 % en moyenne).

I.2.1.4 Installations de IdaTech : EtaGen

Le prototype

Le système pile à combustible de IdaTech, EtaGen^{TM}5 peut être alimenté en propane ou en gaz naturel. Selon le fabricant, l'unité peut délivrer de 0,8 à 4,6 kWé ce qui en fait le prototype ayant la plus grande plage de puissance disponible. Exploité en cogénération, il peut délivrer jusqu'à 7 kWth (avec une température de retour de 40 °C). Sa spécificité est la génération d'hydrogène pur grâce à un reformeur munis d'une membrane de palladium, propriété de IdaTech, qui a aussi développé le stack.

Son expérimentation

Une unité alimentée en propane, dont la chaleur n'est pas valorisée, a été installée à Fort AP Hill (Virginie). Les premiers chiffres disponibles [IDAT05] donnent un rendement électrique net de 23 %.

I.2.1.5 Discussion

Le programme de démonstration "DoD Fuel Cell" est une référence par son ampleur et grâce à la transparence à laquelle il force les constructeurs de systèmes pile à combustible. Notons en particulier que les rendements électriques effectifs mesurés sont souvent moins importants que ceux annoncés par le constructeur. D'autre part, une fois le système fiabilisé, ce qui semble le cas pour les dernières versions du GenSys, la durée de vie reste le problème crucial de ce type d'installation. Pour tenter de l'allonger un peu, les acteurs de ces projets font fonctionner leur installation entre 50 et 60 % de leur puissance nominale. Ce programme révèle aussi le constructeur Plug Power comme le leader américain pour le petit stationnaire.

I.2.2 Au Japon

Depuis plusieurs années, les entreprises gazières ou les groupes industriels japonais sont très actifs en recherche et développement sur l'utilisation des PEMFC pour la micro-cogénération [INAKA02] [GEIGE03]. Dans ce pays la norme semble être un petit système pour l'habitat, 1 kWé et 1 kWth, en parallèle du réseau électrique, associé à un ballon d'eau chaude de 100 à 200 L.

Les acteurs japonais sont nombreux et les alliances régulièrement annoncées entre eux compliquent la vision qu'un observateur extérieur peut avoir du secteur des PEMFC stationnaires dans ce pays.

L'Association Japonaise du Gaz fédère une partie des actions de cette filière dans le cadre d'un programme de recherche et développement et de démonstration, le "Millennium residential PEFC Program", lancé en 2000 et qui devait durer 5 ans. [INAKA02] relate les travaux de R&D de la première année. Ils portent sur l'amélioration de la valorisation thermique, du rendement de l'onduleur, de la gestion des batteries et la définition d'un système d'auto-diagnostic permettant de gérer la maintenance. La démonstration des systèmes de cogénération domestique de plusieurs constructeurs se fait dans deux laboratoires, dans des conditions réelles simulées. Ce programme est soutenu par le METI (ministère des finances et de l'industrie), via un organisme semi public, le NEDO (Organisation pour le Développement des Technologies Industrielles et des Nouvelles Energies). A partir de 2005, le METI finance à nouveau le NEDO, en particulier pour que la durée de vie d'un stack, actuellement de près de 13 000 heures puisse atteindre 40 000 heures.
Un autre organisme, la NEF (Fondation pour les Nouvelles Energies), coordonne un programme de démonstration d'une trentaine d'unités sur l'archipel, alimentées en gaz naturel et propane.

figure I. 3 : cogénération domestique de Toyota, Toshiba, Matsushita Electric et Sanyo (www.pefc.net)

Contrairement aux projets de démonstrations nord-américains, les résultats des tests japonais restent confidentiels ; seuls les chiffres des constructeurs sont disponibles. Etant donné le très grand nombre de communications, seuls quelques fabricants sont mentionnés ci-après. Les deux principaux gaziers japonais, Osaka Gaz et Tokyo Gaz, très dynamiques dans ce domaine, ont scellé chacun de nombreux accords non exclusifs avec des fabricants de stacks et de systèmes.

Ainsi, Tokyo Gas annonçait début 2005 la commercialisation d'une cogénération résidentielle, "Lifuel", développée en collaboration avec le constructeur Ebara Ballard. Il s'agit d'une unité de 1 kWé, 1,5 kWth, comportant un stack Mark 1030 (Ballard) et un vapo-reformeur (Tokyo Gas), associé à un ballon de 200 litres pour fournir de l'eau chaude sanitaire. Le rendement électrique net annoncé est de 34 % et le rendement global peut atteindre 93 %. Son prix est d'un million de yens (soit 7200 € au 2 janvier 2005), hors travaux d'installation, pour une période de 10 ans, en incluant les frais de maintenance. Tokyo Gas, qui prévoyait de vendre 200 unités en 2005, continue ses développements avec Ebara Ballard mais aussi avec Matsushita Electric Industrial sur une cogénération très similaire, et vise un produit deux fois moins cher en 2010.

Osaka Gas, qui a développé son propre système de reformage [ECHIG04], devait choisir en mars 2004 parmi quatre fabricants de stacks (Sanyo Electric, Ebara Ballard, Matsushita Electric Industrial et Toshiba IFC) pour l'intégrer dans une cogénération domestique. Comme aucun des quatre produits ne lui a donné satisfaction en terme de durée de vie et de coût, Osaka Gas continue sa coopération avec chacun des quatre fabricants. En particulier, le gazier prévoit un mode de fonctionnement réel, c'est à dire avec un arrêt et un démarrage par jour, ce qui accélère la perte de performance du stack. L'entreprise mise sur un système de seulement 0,5 à 0,75 kWé, dont la consommation électrique des auxiliaires ne serait que de 80 W.

De son côté, Mitsubishi Electric a développé une micro-cogénération de 1 kWé avec un rendement électrique net de 34 % et un rendement thermique de 49 %. Fuji Electric présente un produit similaire. IHI développe un système plus important, 5kWé, avec un rendement électrique net de 27 à 33 % et un rendement global de 75 à 80 % [OHARA04].

I.2.3 En Europe

Outre le projet EPACOP, la micro-cogénération utilisant une pile à combustible PEM alimentée en gaz naturel suscite de l'intérêt en Europe de la part des fournisseurs d'électricité et de chaleur. Des projets de démonstration de PEMFC stationnaires se déroulent depuis 5 ans, mais les retours d'expérience sont moins disponibles que ceux du programme "DoD Fuel Cell".

Le principal projet en Europe, nommé "Virtual Fuel cell Power plant", a débuté en novembre 2001 et devait se terminer en mars 2005. Le coordinateur et principal acteur est l'entreprise allemande Vaillant qui, associée à Plug Power, propose un système de micro-cogénération basé sur une PEMFC alimentée en hydrogène via le reformage de gaz naturel, qui délivre de 1 à 4,6 kWé et de 1,5 à 7 kWth. Son produit, EURO 1 et EURO 2, est un GenSys dont la régulation a été revue par Vaillant pour en faire une "chaudière électrogène", qui régule à partir de la demande thermique et qui est associé à deux

ballons de stockage. En mars 2005, 56 unités, dont 31 dans le cadre du projet, avaient été installées dans 7 pays de l'UE (surtout en Allemagne et aux Pays-Bas). L'ensemble a généré 660 MWh pendant 210 000 heures avec un taux de disponibilité moyenne de 75 %. L'unité de Oldenburg (figure I. 4) a fonctionné 5500 h pendant deux ans, avec une disponibilité de 86 %, générant 10,1 MWh.

figure I. 4 : unité d'Oldenburg (Allemagne), au fond les deux ballons de stockage

La dernière version (EURO 2, version 1) a un rendement électrique net de 30 à 31 % sur une large plage de puissances (de 2,5 à 4,5 kW) et un rendement global de 84 à 88 % [BERG05]. Par rapport au prototype antérieur à l'EURO 1, le NRW, le rendement électrique net a été augmenté puisque mesuré à 25 % (avec un optimum à 3 kWé) lors de tests sur le NRW menés avec la Rhénanie du Nord Westphalie en 2001 [VAILL03]. Le rendement thermique du NRW à pleine charge, indiqué en fonction de la température de retour du circuit de chauffage, est de 64 % pour T^{retour} = 30 °C et de 56 % pour T^{retour} = 55 °C, soit un rendement global de 78 à 88 %.
Le produit de Vaillant est également testé par des énergéticiens dans de le cadre de projets internes (EdF, Gaz de France, E.ON ruhrgas et EWE en Allemagne, Wiengas en Autriche).

Un autre fabricant de chaudières allemand, Viessmann, développe actuellement un système pile à combustible pour la micro-cogénération [DIPPE04]. Son produit d'une puissance électrique de 2 kW et près du double de puissance thermique, est nettement plus petit que celui de Vaillant. Le rendement électrique net du prototype actuel est de 28 %. Viessmann prévoit un projet de démonstration à partir de 2006 avec ses partenaires que sont ZSW, Umicore, Sued Chemie et SGL Carbon.

La technologie de H Power a aussi été testés en Italie par l'électricien Enel, associé à des laboratoires universitaires [GIGLI04]. Les résultats rapportés sont proches de ceux du projet EPACOP.

Le constructeur IdaTech est également présent en Europe sur le même type de produit. Le prototype EtaGen^{TM}5 est en cours d'essai à Berlin, exploité en cogénération par RWE. Comme pour l'EURO de Vaillant, la configuration est un suivi de la demande thermique. L'énergéticien allemand annonce un rendement électrique net de 25 % à 2 kWé et de 29 % à 4 kWé.

I.2.4 Conclusion du I.2

Au regard des essais de PEMFC associées à un reformeur pour le petit stationnaire, il semble que les effets d'annonce aient été aussi ambitieux que dans le domaine automobile c'est à dire que, plus que de démonstration, il s'agit encore d'expérimentation de systèmes, même si elle se déroule souvent sur des sites réels et non plus en laboratoire.

II Etat de l'art scientifique et technologique

Cette partie concerne les principaux constituants des petits systèmes pile à combustible de type PEMFC, pour le stationnaire, utilisant le reformage de gaz naturel.

II.1 La transformation et traitement du combustible

Un système pile à combustible alimenté en gaz naturel comporte une partie de génération d'un mélange riche en hydrogène (reformat). On parle aussi de transformation et traitement du combustible, de générateur d'hydrogène ou plus simplement de reformage. Cette partie est importante par son encombrement, sa contribution à la complexité et au coût du système complet ainsi qu'au bilan d'énergie. Un générateur d'hydrogène se compose d'au moins trois parties : un réacteur de reformage, un ou deux réacteurs shift et un réacteur de purification de CO. Les reformeurs à membrane qui produisent directement de l'hydrogène pur ne sont pas mentionnés dans ce document.

II.1.1 Le réacteur de reformage

Trois procédés existent pour transformer un hydrocarbure en un mélange riche en hydrogène : le reformage à la vapeur, l'oxydation partielle et le reformage autotherme. L'oxydation partielle, qui permet un démarrage à froid relativement rapide est envisagée pour l'automobile mais est absente des applications stationnaires en raison de rendements moins élevés que les deux autres technologies, décrites ci-dessous.

II.1.1.1 Le reformage à la vapeur

Le reformage à la vapeur, ou vapo-reformage, est le procédé le plus ancien et le plus utilisé pour la production d'hydrogène dans l'industrie. Son principe consiste à faire réagir un mélange de vapeur d'eau et de gaz naturel, considéré ici comme du méthane. Sa principale réaction est :

$$CH_4 + H_2O^{vap} \rightarrow CO + 3.H_2 \qquad \Delta_rH° = 206{,}2 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

D'autres réactions ont également lieu, dans une moindre mesure :

$$CO + H_2O^{vap} \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta_rH° = -41{,}2 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

$$CH_4 + 2.H_2O^{vap} \rightarrow CO_2 + 4.H_2 \qquad \Delta_rH° = 165{,}0 \text{ kJ/mol} \qquad (3)$$

La réaction (1) est favorisée par des températures élevées, car endothermique, et par de faibles pressions parce qu'elle génère une expansion gazeuse importante. La réaction (2), exothermique, qui a lieu à un degré d'avancement moindre explique la formation de CO_2 en sortie du réacteur. La réaction (3), combinaison linéaire de (1) et (2), n'a pas d'intérêt au niveau thermodynamique et n'est pas considérée dans le modèle de l'annexe 2, mais elle prise en compte dans les études cinétiques [XU89].

Le vapo-reformage a lieu dans un lit catalytique, typiquement du métallique sur alumine, dans un réacteur tubulaire dimensionné pour que l'équilibre soit atteint en sortie et chauffé par un brûleur externe [ROSTR03].

Un paramètre essentiel pour caractériser quantitativement les réactifs entrant est le ratio vapeur sur carbone ou "steam to carbon" noté S/C.

$S/C = F_{H2O}/F_C$

où F_{H2O} est le flux molaire de vapeur entrant dans le réacteur et F_C celui du carbone sous forme d'hydrocarbure dans le gaz naturel : $F_C = F_{CH4} + 2.F_{C2H6} + 3.F_{C3H8} + 4.F_{C4H10}$ etc.

Le ratio S/C, toujours supérieur à l'unité pour du vapo-reformage, quantifie l'excès d'eau dans le mélange réactionnel par rapport à la stœchiométrie de la réaction (1). Cette sur-stœchiométrie est

nécessaire au bon avancement des réactions (1) et (2) et permet de limiter la formation de carbone solide. En pratique, S/C est toujours supérieur à 2 pour qu'il y ait suffisamment d'eau pour la réaction "shift" dans le ou les réacteurs suivants. La vaporisation de l'eau ayant un coût énergétique important, S/C ne doit pas être "trop élevé".

Le paramètre qui quantifie la performance du réacteur d'un point de vue de la matière est le taux de conversion de CH_4, défini comme le rapport de débit de méthane ayant réagit avec la vapeur (réaction (1)) sur le débit de méthane entrant.

Les conditions opératoires du vapo-reformeur de petits systèmes stationnaires communément rencontrés dans la littérature sont une pression absolue de l'ordre du bar, une température de 600 °C à 800 °C et un ratio S/C de 2,5 à 4 [DIPPE04][OHARA04][MATHI04].
Notons que le vapo-reformage "basse température" (550 °C) de méthane est une solution envisagée et quantifiée par [LIU02]. Avec S/C = 3, à pression atmosphérique et un catalyseur de Ni/Ce-ZrO_2 sur alumine, le taux de conversion de CH_4 mesuré vaut 60 %, soit sa valeur calculée par la thermodynamique, la fraction volumique sèche d'H_2 vaut 68 %. [MING02] mentionne un catalyseur bimétallique sur alumine, développé par l'entreprise Innovatek. Dans les même conditions (550 °C, 1 atm), le taux de conversion de CH_4 mesuré vaut 38 % et la fraction sèche d'H_2 est inférieure à 60 %. Une différence notable entre ces deux articles est, outre la nature différente des catalyseurs, leur quantité. [LIU02] mentionne en effet un débit de CH_4 ramené à la masse de catalyseur de 5010 mL/(g_{cat} h) contre 12 400 mL/(g_{cat} h) pour [MING02]. Notons qu'à 650 °C, ces deux articles donnent des résultats proches (conversion du CH_4 : 90% ; fraction d'H_2 : 73 à 75 %). L'intérêt d'une basse température est que la réaction de shift a déjà lieu dans ce réacteur avec un avancement significatif, contrairement à un reformage à 750 °C.

Outre le réacteur à proprement parler, c'est à dire la chambre de réaction, un vapo-reformeur contient aussi un générateur de vapeur, ou bouilleur, un brûleur et un échangeur de préchauffage. Cet ensemble, que nous nommons "bloc reformeur" est détaillé figure I. 5.

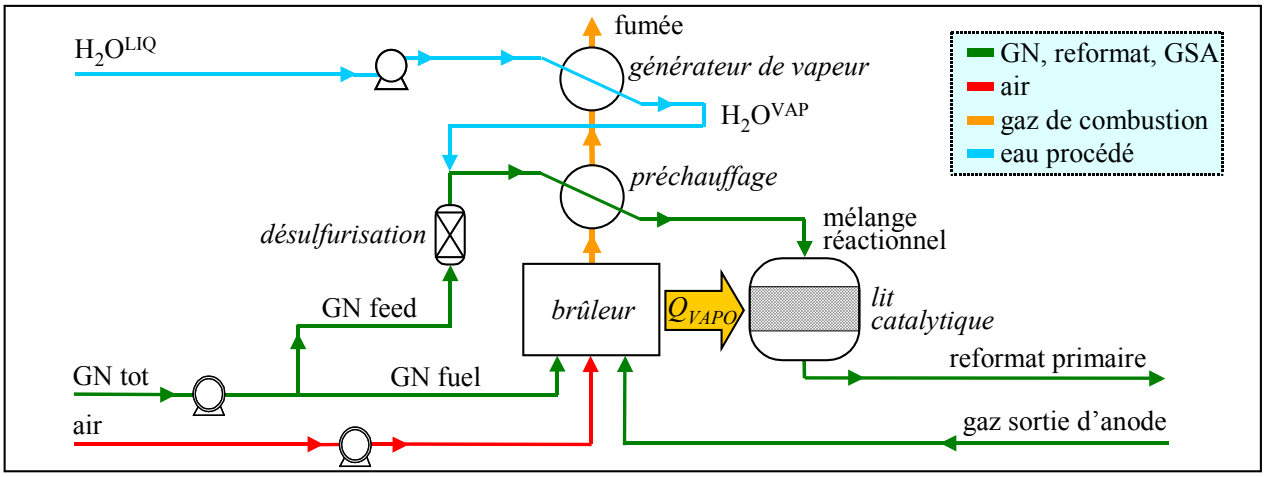


figure I. 5 : exemple de schéma du bloc reformeur

Pour un débit de gaz naturel entrant dans la chambre de réaction (dit "GN feed") donné, d'autres grandeurs sont à fixer. Outre les paramètres concertant le réacteur lui-même (température, pression, S/C), nous définissons ceux du brûleur et de l'ensemble du bloc reformeur :

- Le débit de GN destiné au brûleur (dit "GN fuel"). Par la suite, le ratio de ce débit sur le débit de GN total entrant (dit "GN tot") dans le système est utilisé (GN_{fuel}/GN_{tot}).
- Le débit et la composition du gaz en sortie d'anode (GSA), qui dépend des conditions du reformage mais aussi de la façon dont le reformat est utilisé dans le compartiment anodique du stack (cf. "taux d'utilisation" en II.2.4).
- Le facteur d'air de la combustion (λ) qui est le rapport du débit molaire d'air au brûleur sur le débit molaire dans les conditions stœchiométriques.

Les puissances thermiques échangées dans le bouilleur, ($Q_{bouilleur}$), l'échangeur de préchauffage ($Q_{préch}$) et l'échangeur brûleur/lit catalytique (Q_{VAPO}) dépendent des températures, des débits et du dimensionnent de ces échangeurs.

II.1.1.2 Le reformage autotherme

Une autre solution consiste mélanger non pas deux mais trois constituants : gaz naturel, eau et air. En plus de la réaction de vapo-reformage (1), une réaction d'oxydation partielle a lieu :

$$CH_4 + ½.O_2 \rightarrow CO + 2.H_2 \qquad \Delta_rH° = - 35,7 \text{ kJ/mol} \qquad (4)$$

Le mélange peut se faire en entrée d'un réacteur adiabatique ou en deux étapes, l'eau étant alors ajoutée en second (oxydation partielle puis vapo-reformage). Deux paramètres définissent les proportions des réactifs introduits : le ratio S/C, défini en II.1.1.1, et le facteur d'air (λ), défini comme pour la combustion par le demi rapport des débits molaires en dioxygène et méthane :

$\lambda = ½. F_{O2}/F_{CH4}$

λ vaut l'unité dans le cas d'une combustion dans les conditions stœchiométriques.

Des catalyseurs peuvent être utilisés, tels que le rhodium ou l'iridium, voire le palladium si le risque de formation de carbone solide est écarté [ROSTR03].

II.1.1.3 Comparaison

Le gaz obtenu après purification contient près de 75 % d'H_2 pour le vapo-reformage, et près de 40 % pour le reformage autotherme à cause d'une fraction d'azote importante dans le reformat. De ce fait, le stack devrait pouvoir fonctionner avec un taux d'utilisation en hydrogène (défini en 0) plus élevé avec le vapo-reformage que le reformage autotherme. Cette assertion n'a pas pu être vérifiée avec des données d'un système réel.

Le fait de "fusionner" consommateur et fournisseur de chaleur avec le reformage autotherme (réactions (1) et (4)) permet théoriquement de simplifier le système. Comme l'hydrogène n'est pas consommé intégralement dans le stack, un brûleur est nécessaire pour valoriser le gaz en sortie d'anode. Ce brûleur doit être catalytique à cause du très faible pouvoir calorifique de ce gaz, avec une fraction d'H_2 de l'ordre de 10 %. Il sert à la génération de vapeur et au préchauffage des réactifs. En pratique, le système est donc au moins aussi complexe que celui utilisant le vapo-reformage.

La comparaison thermodynamique [SEO02] des deux méthodes de reformage en intégrant les étapes suivant (shift et Prox) ne permet pas de déterminer laquelle est la plus performante en terme de rendement global du système, c'est à dire de rendement électrique brut. Si l'on veut comparer le rendement net, il faut considérer la consommation des auxiliaires électriques et donc les débits d'air des deux procédés mais aussi la pression des compresseurs d'air. A priori, celle-ci est plus élevée pour l'air du reformage autotherme que pour l'air de brûleur du vapo-reformeur. Selon [ROSTR03], le vapo-reformage est la solution qui permet le rendement électrique de système le plus élevé.

Les deux procédés de reformage coexistent actuellement pour les petits systèmes stationnaires, Plug Power et Nuvera ayant fait le choix du reformage autotherme, H Power, Osaka Gas, IHI et Viessmann, celui du vapo-reformage. Dans la suite, seul le vapo-reformage est considéré.

II.1.2 La réaction du gaz à l'eau

Cette réaction a déjà lieu dans le réacteur de reformage, à un faible degré d'avancement. Dans le réacteur dit "shift", elle se déroule avec un taux d'avancement élevé grâce à des conditions appropriées, c'est à dire une température proche de 200 à 250 °C, et des catalyseurs spécifiques, par exemple du cuivre métallique et de l'oxyde de zinc [LOMBA04].

$CO + H_2O^{vap} \rightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta_rH° = - 41,2$ kJ/mol

Au niveau thermodynamique, comme la réaction est exothermique, son avancement est favorisé par de faibles températures (Van't Hoff) ; un réacteur adiabatique a un donc effet de modération puisque l'exothermicité fait augmenter la température du lit catalytique. Cet effet est d'autant plus important que la fraction de CO est élevée dans le gaz entrant.
La solution classique rencontrée est d'utiliser deux réacteurs adiabatiques, le premier à haute température (350 à 400 °C), le second à "basse température" (200 à 250 °C), et de refroidir le reformat entre les deux réacteurs. L'autre solution consiste à faire fonctionner le réacteur de vapo-reformage de telle façon à ce que la fraction de CO du reformat entrant dans le shift soit faible (de l'ordre de 5 %) et à refroidir le lit catalytique de façon à n'utiliser qu'un seul réacteur, basse température.

Si cette réaction est favorisée par des basses températures au niveau thermodynamique, la cinétique impose des températures élevées, d'où une température minimale de 200 °C. La pression ne joue en revanche aucun rôle sur la constante d'équilibre.

II.1.3 L'élimination du monoxyde de carbone

II.1.3.1 Oxydation sélective du CO

Le procédé qui paraît être le plus utilisé pour éliminer le CO du reformat sortant du shift est l'oxydation préférentielle, ou Prox, par l'ajout d'un faible débit d'air. Deux réactions ont lieu :

$CO + ½.O_2 \rightarrow CO_2$ (5)

$H_2 + ½.O_2 \rightarrow H_2O$ (6)

Pour favoriser la réaction (5) au détriment de la (6), le catalyseur classiquement utilisé dans un réacteur Prox est du platine sur alumine [LOMBA04]. L'air étant toujours introduit en excès pour assurer une bonne conversion du CO, une partie de l'hydrogène est inévitablement consommé. L'excès d'air est quantifié par le ratio O_2/CO, défini par la relation :

$O_2/CO = F_{O2}^{prox\ in}/F_{CO}^{prox\ in}$

Ce ratio vaut 0,5 dans les conditions stœchiométriques de (5). Pour le générateur d'hydrogène décrit dans [ECHIG04], composé d'un réacteur de vapo-reformage, d'un shift et d'un Prox, ce ratio vaut 1,5 et le reformat tertiaire (sortie Prox) contient moins d'un ppm de CO, grâce à l'utilisation d'un catalyseur à base de ruthénium.

II.1.3.2 Méthanation sélective du CO

Il s'agit d'introduire le mélange dans un lit catalytique favorisant la réaction inverse de (1) :

$CO + 3.H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (7)

Par rapport à l'oxydation sélective du CO, cette méthode a l'avantage de ne pas diluer le reformat dans de l'air et surtout de ne pas consommer de combustible puisque le méthane formé sera valorisé dans le brûleur en sortie d'anode, ce qui n'est pas le cas du CO_2 formé avec le Prox. La fraction volumique de CO étant faible en sortie de shift, typiquement 0,2 à 0,5 %, la méthanation consomme très peu d'hydrogène, à condition qu'elle soit suffisamment sélective pour que la méthanation du CO_2 n'ait pas lieu (réaction inverse de la réaction (3)) car la perte en H_2 serait alors importante.

L'entreprise allemande Umicore a développé un catalyseur (protonics^{TM}) pour la méthanation sélective du CO et annonce un taux de conversion du CO de 99 % à 260 °C [UMIC05].

La méthanation semble avoir a été retenue dans le prototype de Viessmann [DIPPE04].

II.2 La cellule et le stack

Le générateur électrique est un empilement (stack) de cellules électrochimiques. Chaque cellule reçoit un mélange de gaz riche en hydrogène d'une part et de l'air d'autre part, et génère un courant continu.

II.2.1 Cellule d'une PEM : principe et différents rendements

Comme toute cellule électrochimique, une cellule de pile PEM est composée d'une anode et d'une cathode, séparées par un électrolyte. Les demi-réactions aux électrodes sont :

$2.H_2O + H_2 \rightarrow 2.H_3O^+ + 2.e^-$ à l'anode (8a)

$½.O_2 + 2.e^- + 2.H_3O^+ \rightarrow 3.H_2O$ à la cathode (8b)

$H_2 + ½.O_2 \rightarrow H_2O$ bilan (8)

L'enthalpie standard (25 °C, 1 atm) de la réaction (8) est $\Delta_rH°_{(8)}$ = -285,8 kJ/mol, où l'eau est produite sous forme liquide.

L'intensité générée par la cellule, I_{cell}, est proportionnelle à l'avancement de la réaction, c'est à dire au débit d'hydrogène qui réagit électrochimiquement avec l'oxygène, $F_{H2}^{élec}$:

$$I_{cell} = 2.\mathcal{F}.F_{H2}^{élec} \quad (9)$$

où $\mathcal{F}$ est la constante de Faraday.

Une petite partie du dihydrogène peut traverser la membrane et réagir à la cathode avec le dioxygène sans produire d'électricité. On parle de perméation. Par la suite, ce phénomène est négligé, ce qui revient à considérer que tout l'hydrogène consommé réagit effectivement électrochimiquement.

La puissance électrique, P_{cell}, qui est la puissance utile est le produit de la tension de cellule, V_{cell}, par l'intensité générée. Le reste de la puissance entrant est dégradé en chaleur. Le rendement électrique d'une cellule est le rapport entre la puissance électrique fournie et le flux d'énergie chimique consommée ou plus simplement le rapport entre la tension de cellule et le potentiel $E°_{\Delta H}$:

$$r^t_{cell} = P_{cell}/(F_{H2}^{élec}.\Delta_rH°_{(8)}) = V_{cell}/E°_{\Delta H} \quad (10a)$$

Le potentiel correspondant est : $E°_{\Delta H} = \Delta_rH°/(2.\mathcal{F}) = 1{,}481$ V (10b)

S'il est considéré que l'eau est formée par (8) à l'état de vapeur, l'enthalpie de réaction devient $\Delta_rH°_{(8)vap}$ = -241,8 kJ/mol, la tension de référence vaut **1,253 V** et le rendement de cellule est modifié :

$$r^t_{cell} = V_{cell}/1{,}253 \quad (10c)$$

Cette distinction est équivalente aux notions de PCI et PCS bien qu'il ne s'agisse pas de combustion. Pour homogénéiser le rendement électrique de stack avec les rendements sur PCI des générateurs électriques et chaudières, nous choisissons ici une expression à partir du PCI, c'est à dire (10c).

Le potentiel standard de référence, différent du potentiel défini en (10b), est la grandeur utilisée en électrochimie. Il est calculé à partir de l'enthalpie libre et vaut 1,229 V. C'est la tension thermodyna--mique maximale que l'on peut obtenir. Un rendement peut aussi être défini à partir de ce potentiel, ce qui pas fait dans ce document.

Enfin, la tension de cellule, qui vaut près de 1 V en circuit ouvert, est une fonction décroissante de l'intensité fournie, principalement à cause des surtensions d'activation aux électrodes (cinétique lente, surtout à la cathode) et à la chute ohmique (résistances électronique et protonique). Le rendement énergétique d'une cellule est donc une fonction décroissante de l'intensité. La relation donnant V_{cell} en fonction de l'intensité est nommée courbe de polarisation. Pour comparer les performances de plusieurs types de cellules, la notion de densité de courant (mA/cm²) est utilisée.

II.2.2 Les technologies liées à la cellule

La cellule élémentaire est un empilement de plusieurs parties : plaques bipolaires, couches de diffusion, couches catalytiques et membrane. Le "cœur" de la cellule comprend l'électrolyte, ici une membrane polymère, et les électrodes. On parle d'assemblage membrane-électrodes (AME).

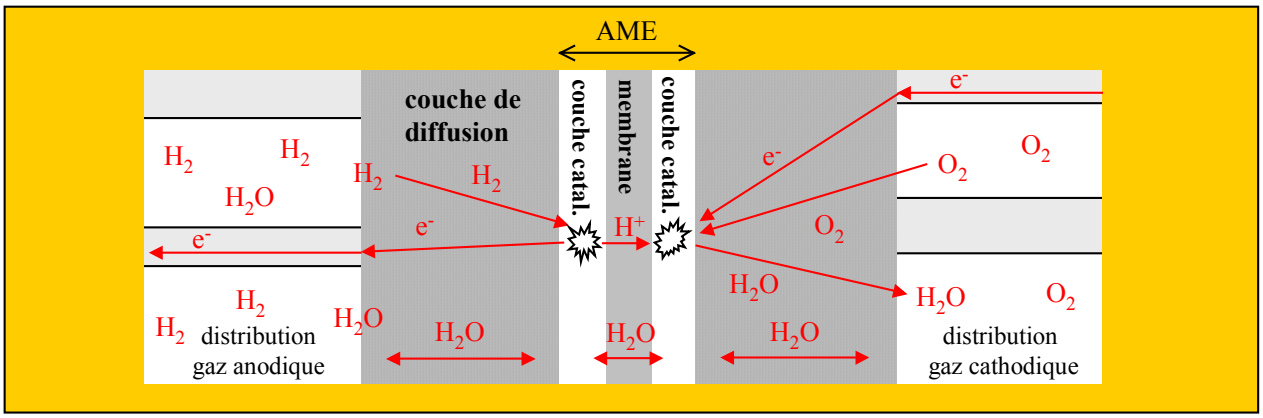


figure I. 6 : vue schématique d'une cellule de pile à combustible PEM (échelle respectée dans la direction perpendiculaire au plan de la membrane)

La figure I. 6 présente la coupe d'une cellule. On y voit l'oxydation d'H_2 et la réduction d'O_2 dans chaque couche catalytique (en blanc), la membrane et les couches de diffusion (en gris). Aux extrémités de la cellule se trouvent les plaques bipolaires (en gris clair), conductrices d'électrons, dans lesquelles sont creusés les canaux de distribution du gaz cathodique et du gaz cathodique gaz (en blanc).

II.2.2.1 L'électrolyte

L'électrolyte d'une cellule de pile à combustible de type PEM est une membrane polymère comprenant des groupements chimiques permettant la migration de protons.

La plupart des membranes sont des acides perfluorosulfonés (PFSA), c'est à dire des chaînes perfluorées (PTFE ou Téflon), auxquelles sont reliés, par des éthers, des groupes perfluorosulfonés. Les plus répandues sont les membranes Nafion® (DuPont), Flemion® (Asahi Glass Co.), Aciplex® (Asahi Chemical Industry) et Dow® (Dow Chemical). Elles ont une épaisseur de 25 à 250 µm.

Un autre type de membranes en développement est celui des membranes perfluorées composites, qui sont renforcées avec un autre matériau. Il peut s'agir de Téflon ou d'un matériau inorganique comme la silice. Par exemple la membrane Gore Select® (W. L. Gore & Associates) est composée d'une matrice poreuse en Téflon et d'une solution de Nafion. Cette structure permet une très faible épaisseur de membrane, 5 à 35 µm [CLEG03]. Selon les données du fabricant, le courant de "crossover", qui traduit la traversée de la membrane par des molécules de H_2, est très faible, de l'ordre de 2 mA/cm².

II.2.2.2 Les catalyseurs

Les demi-réactions à l'anode et à la cathode ont besoin d'être catalysées. En effet, H_2 (resp. O_2) est oxydé (resp. réduit) alors qu'il est sous forme adsorbée sur un substrat métallique. Le catalyseur le plus répandu est le platine (Pt) sur un support de carbone (conducteur électronique), à l'anode comme à la cathode. La couche catalytique doit permettre la rencontre de tous les réactifs, en particulier à la cathode où ils sont de trois types : ionique (H_3O^+), gazeux (O_2) et électronique (e^-). Elle est donc constituée d'une structure poreuse conductrice, supportant le catalyseur, imprégnée d'un conducteur protonique, typiquement du Nafion.

Côté anodique, les traces de CO (10 à 100 ppm) dans le reformat font baisser sensiblement la tension d'une cellule à cause de l'adsorption de ce gaz sur le platine, préférentielle par rapport à celle d'H_2. Ce phénomène a lieu tant que du CO est présent dans le reformat et son effet disparaît progressivement quand l'anode est alimentée en H_2 pur humidifié [MURTH03]. Notons que l'ajout d'un faible débit d'air ("air bleed") au reformat, typiquement 1 %, permet de réduire voire d'éliminer les effets du CO. L'utilisation d'air bleed peut aussi permettre de pallier rapidement à une chute de tension de cellule due à un pic de concentration de CO (10 000 ppm) à cause d'un régime transitoire [MURTH03].
L'extrapolation de cette utilisation est de remplacer le réacteur Prox par un débit d'air bleed. [ROSSO05] relate cette expérience avec du reformat (75 % H_2, 25 % CO_2) comprenant 750 ppm de CO. L'article montre qu'un flux molaire d'air bleed à hauteur de 10 % du flux du reformat est nécessaire pour avoir une tension proche de celle avec un reformat comprenant 100 ppm de CO et 1 % d'air bleed, la même qu'avec un reformat sans CO.

Dans une moindre mesure, le CO_2, présent à raison de 15 à 25 % dans le reformat, intervient de façon non négligeable par une réaction dite de "shift inversé" (réaction inverse de (2)) [BRUIJN02][GU04]. Aussi, pour les applications stationnaires avec reformage, un alliage platine-ruthénium (Pt/Ru) est utilisé à l'anode. Cela permet de limiter les pertes dues au CO et de rendre négligeable l'influence du CO_2 (3 à 5 mV de différence pour V_{cell} par rapport à la dilution au N_2 selon [GNU04]).

La performance du catalyseur dépend de la quantité de platine (ou Pt/Ru) déposé et de sa dispersion sur le support carboné. La masse totale (anode+cathode) de métal précieux, habituellement de l'ordre de 1 mg/cm² [PICOT98] peut descendre 0,1 mg/cm² [BAHAR99] voire 0,07 mg/cm² [GULZ00].

Etant donné le prix élevé du métal précieux[2], la contrainte de coût liée au platine est sévère pour une application automobile, moins pour le petit stationnaire. Pour les AME commercialisés dans ce domaine, le leader est Gore avec les séries Primea 55 et 56, la tendance actuelle ne semble pas être à la diminution de la quantité de métal précieux. En effet, l'AME Primea 5621 (2002) contient 0,45 mg/cm² de Pt/Ru à l'anode et 0,6 mg/cm² de Pt à la cathode [GU04] alors que le Primea 5561, développé 3 à 4 ans plus tôt pour le même type d'application contient 0,45 mg/cm² de Pt/Ru à l'anode et 0,4 à 0,6 mg/cm² de Pt à la cathode [MURTH03][MOHTA03].

II.2.2.3 Distribution des gaz et couche de diffusion

Les gaz sont amenés et évacués dans des canaux creusés dans les deux plaques délimitant la cellule, parallèles au plan de la membrane. La couche de diffusion est à l'interface de la plaque de distribution et la couche catalytique. Elle assure la bonne répartition des gaz de façon latérale ; elle est donc constituée d'un matériau poreux. Elle permet l'évacuation ou l'apport des électrons et doit donc être un bon conducteur électronique. Enfin, elle doit être assez hydrophobe pour assurer l'évacuation de l'eau liquide. L'épaisseur des couches de diffusion disponibles commercialement (Toray, SGL Carbon, Ballard) varie de 100 à 400 µm [MENN04][DELAG03].

Deux types de géométrie existent pour les canaux de distribution des gaz (figure I. 7, p. 27) :

- Les canaux en serpentins sont la géométrie la plus fréquente [WILK03a].
- Les canaux dits "intercalés" ("interdigitated flow field") sont une solution où le mélange gazeux est forcé de passer par la couche de diffusion pour ressortir [WOOD98][NGUYE03].

Selon [NGUYE03], la géométrie à canaux intercalés est plus performante en terme de tension de cellule que celle en serpentins. Cependant, elle implique des pertes de charge légèrement plus importantes, entre 10 et 100 mbar [HSIEH05]. Cela implique une consommation électrique plus importante des compresseurs, en particulier le compresseur d'air, et pénalise donc le rendement électrique net (définition chapitre II, p. 62). Aucune étude d'optimum global ne semble exister pour comparer ces deux géométries.

[2] 33 $/g le 11/10/2005, soit pour 0,1 à 1 mg(Pt)/cm², 33 à 330 $/m² donc un coût en Pt de 11 à 110 $/kW (pour une densité de puissance de 0,3 W/cm²).

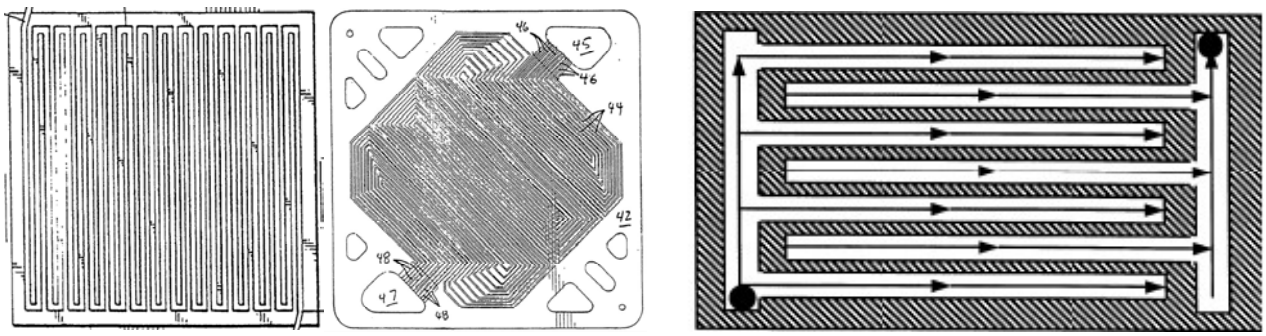


figure I. 7 : exemples de canaux en serpentins (g., version ancienne et récente) et de canaux intercalés (dr.)

II.2.3 Le stack

Le stack est un empilement de cellules élémentaires, dont le nombre, N_{cell}, typiquement 50 à 120, détermine la tension totale. Le montage est assuré par l'utilisation de plaques bipolaires qui ont un double rôle :

- Elles assurent la distribution ainsi que l'évacuation des gaz et de l'eau grâce aux canaux de distribution qui y sont gravés (figure I.7, II.2.2.3).
- Elles conduisent les électrons d'une cellule à l'autre si bien qu'elles représentent en même temps l'anode d'une cellule et la cathode de la cellule suivante.

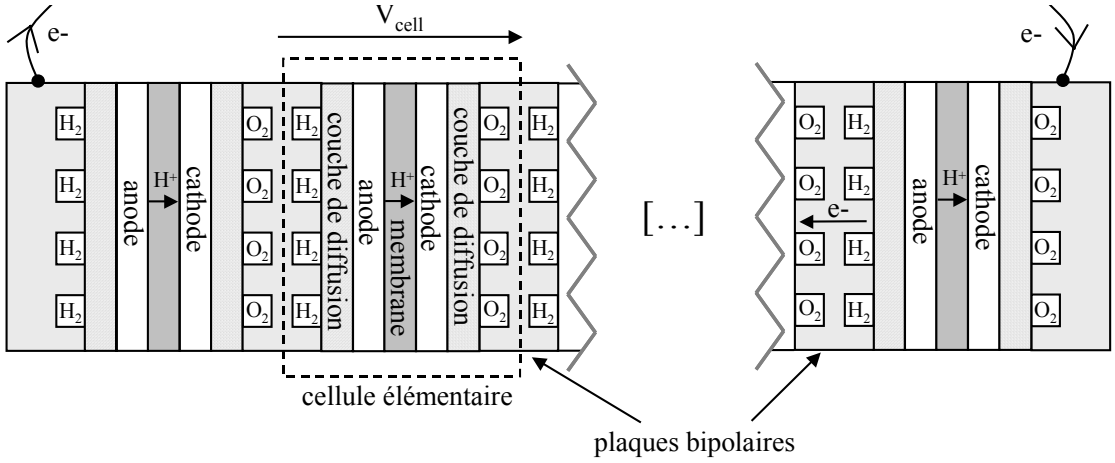


figure I. 8 : schéma d'un stack (l'échelle n'est pas respectée, contrairement à la figure I. 6)

D'un point de vue électrique, le stack est un générateur constitué de N_{cell} générateurs en série. Sa tension est la somme des tensions des N_{cell} cellules. Son intensité est la même pour chaque cellule qui consomme donc le même débit de gaz et doit donc être alimentée correctement.

D'un point de vue fluidique, la distribution des gaz se fait en parallèle, si bien que chaque cellule reçoit le même débit de gaz, aux pertes de charge près. Cela mène à des empilements d'une centaine de cellules au maximum.

La relation qui lie l'intensité de stack au débit molaire d'hydrogène est modifiée par rapport à la relation (9), pour une seule cellule :

$$I_{stack} = 2.\mathcal{F}.F_{H2}^{élec}/N_{cell} \qquad (11)$$

où $F_{H2}^{élec}$ est le débit molaire d'hydrogène qui réagit dans le stack.

Cette architecture, astucieuse au niveau électrique, comporte aussi un risque. Si une cellule est mal alimentée par l'un des gaz, cela pénalise le stack entier, car la tension de cette cellule chute fortement, l'intensité qui la traverse étant imposée par les $(N_{cell}-1)$ autres cellules. Cette tension peut même s'inverser, avec une électrolyse de l'eau, formant de l'H_2 à la cathode et/ou de l'O_2 à l'anode.

II.2.4 Paramètres de fonctionnement

Une fois que le stack est choisi, autrement dit que ses paramètres de conception sont fixés, ses performances dépendent de paramètres de fonctionnement ou conditions opératoires. Ces paramètres sont la température, la pression, la composition des mélanges gazeux à l'anode et à la cathode, leur humidité et leur taux d'utilisation. La température considérée comme représentative de la température du stack est la température du gaz en sortie de cathode (air appauvri). La "pression de stack" est la pression de l'air en sortie de stack ou la pression du reformat en sortie, souvent égale. Pour évaluer l'influence de ces paramètres sur les performances d'une cellule ou d'un stack dans la littérature, les données doivent provenir d'une même source.

Le niveau de température et de pression est un compromis. Une température élevée favorise l'avancement des réactions à l'anode et à la cathode mais elle rend plus difficile l'humidification des gaz entrant et favorise donc l'assèchement de la membrane. Les performances d'un stack, en termes de rendement et d'encombrement, sont plus élevées pour une pression élevée mais comprimer des gaz a un coût énergétique important, surtout pour l'air, avec 79 % de N_2, inerte, donc comprimé "pour rien". Pour les applications stationnaires, la température de stack est comprise entre 60 °C et 80 °C et la pression est voisine de la pression atmosphérique.

Le fait que le gaz entrant à l'anode soit du reformat et non de l'hydrogène pur, est un facteur important quant à l'efficacité électrique du stack. La dilution d'H_2 et la présence de traces de CO (10 à 50 ppm) font baisser sensiblement la tension de cellule (II.2.2.2).

Parallèlement, le dioxygène n'alimente pas la cathode à l'état pur puisqu'il est disponible "gratuitement" dans l'air à raison de 21 % en volume. Cette dilution de l'oxydant a aussi un effet important sur la tension de cellule.

Les gaz à l'anode et à la cathode étant des mélanges, l'hydrogène, comme l'oxygène, ne peuvent pas être consommés entièrement. La fraction de gaz qui réagit effectivement par rapport au gaz entrant est nommée "taux d'utilisation". On parle de taux d'utilisation en hydrogène et de taux d'utilisation en oxygène. Il s'agit de paramètres essentiels au bon fonctionnement du stack. Ces deux taux sont définis par les relations :

$$\tau_{H2} = F_{H2}^{élec} / F_{H2}^{in} \qquad \text{et} \qquad \tau_{O2} = F_{O2}^{élec} / F_{O2}^{in}$$

où F_{H2}^{in} (resp. F_{O2}^{in}) est le débit molaire d'H_2 (resp. O_2) entrant à l'anode (resp. à la cathode) et $F_{H2}^{élec}$ (resp. $F_{O2}^{élec}$) est le débit molaire qui réagit électrochimiquement.

Le taux d'utilisation en hydrogène vaut typiquement 60 à 90 % pour un reformat comportant 40 % à 75 % d'H_2. Celui en oxygène vaut 40 à 50 % pour de l'air.

La valeur du taux d'utilisation, fixée par l'intensité demandée et les débits disponibles, est un compromis entre la performance du stack et le rendement du système complet. En effet, un faible taux d'utilisation permet une bonne irrigation de l'anode en H_2, une concentration importante d'H_2 à la surface du catalyseur et donc une faible surtension anodique (équation (14), p. 30). Cependant, cela pénalise le rendement électrique du système complet du fait de l'hydrogène produit non utilisé pour générer de l'électricité. Côté cathode, la valeur assez faible du taux d'utilisation en oxygène, c'est-à-dire la sur-stœchiométrie importante, est due au fait que ce gaz est présent dans l'air avec une fraction volumique de seulement 21 %. Ce taux d'utilisation ne doit cependant pas être trop petit car le compresseur d'air cathode consomme une part non négligeable de la puissance produite par le stack : 10 à 30 %.

L'humidité des gaz entrant est également un paramètre jouant sur la tension de cellule. Même si de l'eau est produite par la réaction électrochimique, il peut être nécessaire d'humidifier les gaz entrant à l'anode comme à la cathode, ce qui rend le système plus complexe. Dans le cas d'utilisation de reformat, il s'agit d'un mélange humide puisque de la vapeur d'eau en excès est toujours présente après le réacteur shift. L'humidification de l'air entrant à la cathode est indispensable, quoique des membranes fonctionnant à l'air sec existent aussi, en particulier les membranes à "haute température".

Si les performances varient en fonction des paramètres de conception du stack : nature de la membrane et des catalyseurs, géométrie de la couche de diffusion et des plaques bipolaires, il semble aussi qu'il y ait une différence de performance lors du passage de la simple cellule (AME) au stack complet.

[CLEG03] rapporte les courbes de polarisation d'un AME (surface active non précisée), alimenté d'H_2 pur et de reformat (40 % H_2) à l'anode, d'air à la cathode, à la pression ambiante et T_{stack} = 70 °C (figure I. 9, gauche). Les taux d'utilisation sont τ_{H2}/τ_{O2} = 0,83/0,40 et les humidités relatives sont de 100 % à l'anode et à la cathode. En comparaison, le stack du RCU-4500, qui contient très vraisemblablement le AME (Primea 5561) et qui est utilisé dans des conditions proches, a une tension de cellule de 0,55 V pour 400 mA/cm² (vs. 0,75 V sur ce graphe). Cette différence très nette illustre l'influence de la distribution des gaz dans les plaques bipolaires et de leur diffusion jusqu'au catalyseur.

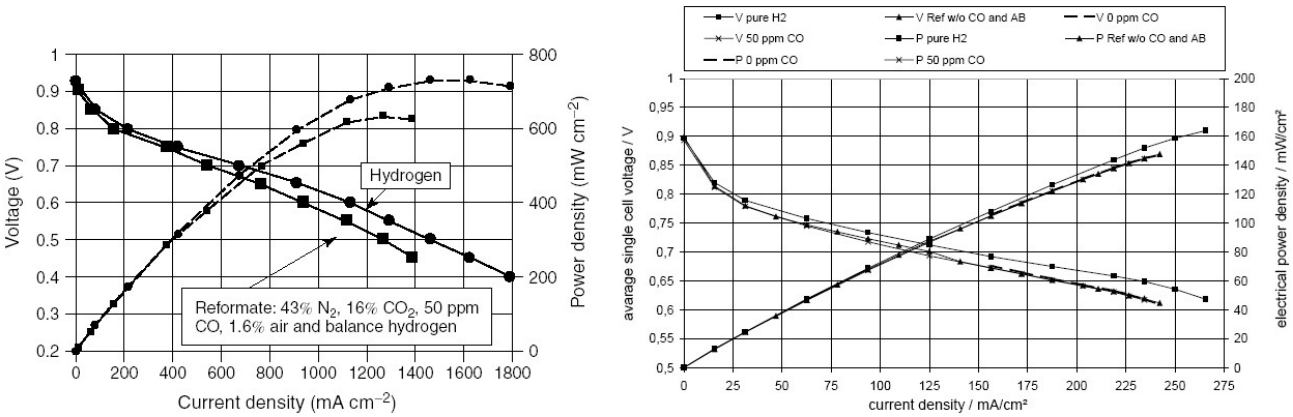


figure I. 9: courbe caractéristique d'un AME (g.) et d'un stack (dr.) dans des conditions proches

Le graphe de droite de la figure I. 9 illustre aussi les performances beaucoup moins bonnes d'un stack par rapport à un simple AME. Ainsi, [MATHI04] teste un stack de 1 kW, à 65 °C, pression ambiante et τ_{H2}/τ_{O2} = 0,78/0,50. La tension de cellule vaut 0,67 V (i = 200 mA/cm²), sous H_2 pur et 0,645 V avec un mélange simulant un reformat (78 % d'H_2). Notons qu'il n'y a pas de différence entre la tension de stack avec reformat sans CO ni "air bleed" et la tension avec 50 ppm de CO et un débit "d'air bleed".

Concernant l'humidification, [GAST03] rapporte son influence pour deux AME, l'une avec une membrane Nafion 112, l'autre une membrane Gore Select. Alimentées en H_2 et air avec des taux d'utilisation de 50 %, les cellules sont soumises à une pression de 2,7 bars, une température de 80 °C, et trois niveaux d'humidité relative différents.

Nafion 112				Gore Select			
humidités relatives ($\%_{anode}$ / $\%_{cathode}$)	100/100	100/0	0/50	humidités relatives ($\%_{anode}$ / $\%_{cathode}$)	100/100	100/0	0/50
V_{cell} pour i = 100 mA/cm²	0,828	0,824	0,825	V_{cell} pour i = 100 mA/cm²	0,850	0,855	0,850
V_{cell} pour i = 800 mA/cm²	0,640	0,585	0,585	V_{cell} pour i = 800 mA/cm²	0,682	0,680	0,682

tableau I. 1 : tension de cellule de deux AME pour différentes humidités relatives

Pour les deux AME, l'humidité des gaz entrant a très peu d'influence sur la tension de cellule à faible densité de courant (100 mA/cm²). A intensité élevée (800 mA/cm²), la baisse de l'humidité relative entraîne une chute sensible de la tension de cellule pour la membrane Nafion 112 (- 9 %). En revanche, cette baisse de l'humidité relative a très peu d'influence sur la tension de cellule (- 0,3 % maximum) pour l'AME utilisant une membrane Gore Select.

Les phénomènes de transport de l'eau dans la membrane sont détaillés dans l'annexe 3.

III Etat de l'art de la modélisation

La modélisation d'une cellule, d'un stack ou d'un système pile à combustible a deux objectifs : la compréhension de phénomènes et la prévision du comportement de l'objet modélisé dans le cadre d'un système plus important. Dans les deux cas, la validation du modèle par l'expérience, au moins partielle, est indispensable.

III.1 La cellule et le stack

Un modèle électrique détermine la tension aux bornes d'un stack une d'une cellule en fonction du courant appelé par la charge. Les modèles électriques peuvent être classés en deux catégories : les modèles déterministes (ou théoriques), fondés sur les équations de l'électrochimie, et les modèles expérimentaux qui reposent sur du calage de paramètres. De façon générale, les modèles électriques sont nombreux dans la littérature scientifique.

III.1.1 Modèles déterministes

Un modèle déterministe est basé sur les équations de la physique et se veut donc universel, c'est à dire qu'il a pour objectif de s'appliquer à d'autres sortes de stack (ou cellule) que celui qui a servi à le valider. Ses paramètres doivent donc caractériser complètement la stack (matériaux, géométrie) ainsi que ses conditions d'utilisation.

Ce qui suit concerne l'équation électrique d'une cellule, qui donne la tension de cellule V_{cell} en fonction de l'intensité demandée, I, les paramètres géométriques et les paramètres de fonctionnement.

La tension de cellule (V_{cell}) peut s'exprimer sous la forme d'un potentiel thermodynamique, le potentiel de Nernst (E_{Nernst}) auquel sont ôtées trois surtensions (comptées positivement), surtensions à l'anode et à la cathode (η_{anode} et $\eta_{cathode}$) et surtension due à la chute ohmique ($\eta_{ohmique}$) [AMPHL95] [METKE94] :

$$V_{cell} = E_{Nernst} - \eta_{anode} - \eta_{cathode} - \eta_{ohmique} \quad (12)$$

Le potentiel de Nernst dépend de la température et des pressions partielles en réactifs :

$$E_{Nernst} = E°_{(25°C,\ 1atm)} + (T-298{,}15).\Delta S/(2.\mathcal{F}) + (R.T/2.\mathcal{F}).[\ln(p_{H2})+1/2.\ln(p_{O2})] \quad (13)$$

Où $E°_{(25°C,\ 1atm)}$ est le potentiel standard de référence, $E°_{(25°C,\ 1atm)} = 1{,}229$ V ; ΔS est l'entropie standard de la réaction (8) (J/mol/K) ; T est la température de la cellule (K) ; R est la constante des gaz parfaits ; p_{H2} et p_{O2} sont les pressions partielles en H_2 et O_2 à l'interface gaz-catalyseur.
En pratique, la valeur de E_{Nernst} diffère peu de celle de $E°_{(25°C,\ 1atm)}$; par exemple, pour T = 60 °C, $p_{H2} = 0{,}5$ bar et $p_{O2} = 0{,}2$ bar, on calcule : $E_{Nernst} = 1{,}178$ V = $E°_{(25°C,\ 1atm)} - 50$ mV.

➢ La surtension à l'anode se déduit de l'équation de Tafel, qui est une approximation de la loi cinétique de Butler-Volmer avec comme hypothèses que les courants sont non proches de zéro, et que l'étape limitant la cinétique est la chimisorption de l'hydrogène :

$$\eta_{anode} = [\ln(I) - \ln(4.\mathcal{F}.A.k_a^{\circ}.C^*_{H2}.\exp(-\Delta G_{ec}/R.T))].R.T/(2.\mathcal{F}) \quad (14)$$

où A est la surface active de la cellule (cm^2), k_a° est la constante de la vitesse intrinsèque de la réaction à l'anode (cm/s), C^*_{H2} est la concentration d'hydrogène à l'interface gaz-catalyseur (mol/cm^3) et ΔG_{ec} est l'énergie libre d'activation standard de la chimisorption de l'hydrogène (J/mol).

➢ De façon analogue, la surtension d'activation à la cathode peut s'écrire :

$$\eta_{cathode} = [\ \ln(I) - \ln\ (4.\mathcal{F}.A.k_c^{\circ}.(C^*_{O2})^{\alpha c}.(C^*_{H2O})^{(1-\alpha c)}.(C^*_{H+})^{(1-\alpha c)}.\exp(-\Delta G_e/R.T))\ ]\ .\ R.T/(2.\alpha_c\mathcal{F}) \quad (15)$$

où k_c° est la constante de la vitesse intrinsèque de la réaction à la cathode (cm/s), α_c est le coefficient de transfert cathodique ou facteur de symétrie, C^*_i est la concentration de l'espèce i à l'interface gaz-catalyseur (mol/cm^3) et ΔG_e est l'énergie libre d'activation standard de la réaction cathodique (J/mol).

Dans le cas d'une pile alimentée en hydrogène et air, la contribution la plus importante est la surtension cathodique et la surtension d'activation globale (anode+cathode) peut s'écrire de façon simplifiée [AMPHL95] :

$$\eta_{an+cath} = \zeta_1 + \zeta_2.T + \zeta_3.T.\ln(C^*_{O2}) + T.\zeta_4.\ln(I) \qquad (16)$$

où ζ_1, ζ_2, ζ_3 et ζ_4 sont des constantes.

On comprend bien qu'une difficulté notable réside dans le calcul de la concentration d'O_2 à la surface catalyseur, C^*_{O2}. Un modèle mécanique à une dimension (direction perpendiculaire au plan de la membrane) permet cela. Il prend en compte les moyennes de pressions partielles dans la cellule, la température moyenne de cellule, l'épaisseur de la couche de diffusion, son coefficient de diffusion etc. [AMPHL95]. D'autres modèles prennent en plus en compte les phénomènes liés aux écoulements diphasiques de façon locale, avec les couplages thermiques et massiques le long du parcours des gaz dans les canaux de distribution [NGUYE93][YI98][PICOT98].

De plus, dans le cas d'une cellule alimentée en reformat, la dilution de l'hydrogène a un effet sur la surtension anodique, via C_{H2}^*, et l'approximation $\eta_{cathode} >> \eta_{anode}$ qui donne la relation (16) n'est plus valable. Il faut alors revenir aux relations (14) et (15). La présence de CO désactive une partie des sites catalytiques ; cela diminue la constante de vitesse k_a° de la relation (14).

- La surtension ohmique peut s'exprimer sous la forme d'une somme de deux termes :

$$\eta_{ohmique} = I.(R^{élec} + R^{proton}) \qquad (17)$$

où $R^{élec}$ est la résistance électronique dans la couche catalytique, le couche de diffusion et la plaque bipolaire et R^{proton} est la résistance protonique dans la membrane. D'après [FOWLE02], la résistance électronique est faible devant la résistance protonique. Cette dernière est fonction des dimensions de la membrane (épaisseur e et surface A) et de sa résistivité, r : $R^{proton} = r.e/A$. L'intérêt d'une membrane très fine apparaît avec cette relation.

Le modèle de Amphlett constitue la référence en terme de modèle déterministe. Il a été validé et ses paramètres expérimentaux ont été calés à partir d'expériences menées sur un stack de la société Ballard [AMPHL95]. Ce modèle, encore en cours de développement sous le nom de GSSEM[3], prend en compte, dans les travaux les plus récents, la baisse de la tension de cellule au fil des heures d'utilisation du stack [FOWLE02].

Ce modèle, déterministe, devrait donc être universel et permettre de prévoir les performances d'autres stacks que celui avec lequel il a été validé et calé en changeant les paramètres de conception. Cependant, ses auteurs reconnaissent que ce modèle ne donne pas des résultats satisfaisants dès lors que les catalyseurs changent [MANN00], sans parler de changer la membrane qui reste toujours du Nafion 117 dans les publications liées au GSSEM.

De façon générale, les modèles déterministes ont permis et permettent encore de progresser dans la compréhension qualitative et quantitative des phénomènes ayant lieu à l'intérieur d'une cellule. A ce titre, ils sont des outils intéressants d'aide à la conception. En revanche, pour étudier le fonctionnement d'un stack, voire d'un système pile à combustible comprenant du reformage et de nombreux auxiliaires, leur application devient trop complexe, voire inappropriée. Aussi, pour une l'analyse de l'influence de quelques paramètres choisis sur les performances d'un stack, une modélisation empirique, plus simple à caler et à utiliser qu'un modèle du type GSSEM, est préférable.

[3] Generalised steady-state electrochemical model

III.1.2 Modèles semi-empiriques et empiriques

III.1.2.1 Modèle de Chamberlin et Kim

Ce modèle fait autorité dans la communauté scientifique tant il est cité dans les publications. Son équation électrique, qui donne la tension de cellule V_{cell} en fonction de la densité de courant i (mA/cm²) a été proposée en 1994 [CHAMB94] et validée expérimentalement l'année suivante [KIM95] :

$$V_{cell} = E - b.\ln(i) - R.i - m.\exp(n.i) \qquad (18)$$

E, b, R, m, n sont des paramètres empiriques qui dépendent des conditions opératoires (température de stack, humidité, pressions totales et partielles côtés anodique et cathodique). La forme de cette dépendance n'est pas précisée par les auteurs. Cette équation est inspirée des lois de Tafel et d'Ohm ; en ce sens elle peut être qualifiée de "semi-empirique". Les quatre paramètres sont calés expérimentalement par une méthode d'optimisation non linéaire.

L'équation (18) n'est pas continue en i=0 mA/cm² ; le paramètre E n'est donc pas rigoureusement la tension en circuit ouvert V(i=0). En pratique, pour de faibles valeurs de i, on a : $E \approx V(i=0)$.

L'intérêt majeur de cette représentation, outre sa simplicité, est qu'elle fait ressortir la prépondérance de chaque terme dépendant de l'intensité dans chaque partie de la courbe de polarisation (figure I. 10). Dans la zone 1, la forte chute de tension est principalement due à la surtension d'activation côté cathodique (terme logarithmique). Dans la zone 2, la quasi-linéarité de la courbe traduit la chute ohmique. Dans la zone 3, la baisse de plus en plus rapide de la tension est due à la limitation des arrivées de gaz par la diffusion (terme exponentiel), ce qui correspond à une chute rapide de la concentration des réactifs à la surface du catalyseur (C_{H2}^* et C_{O2}^* dans (14) et (15)).

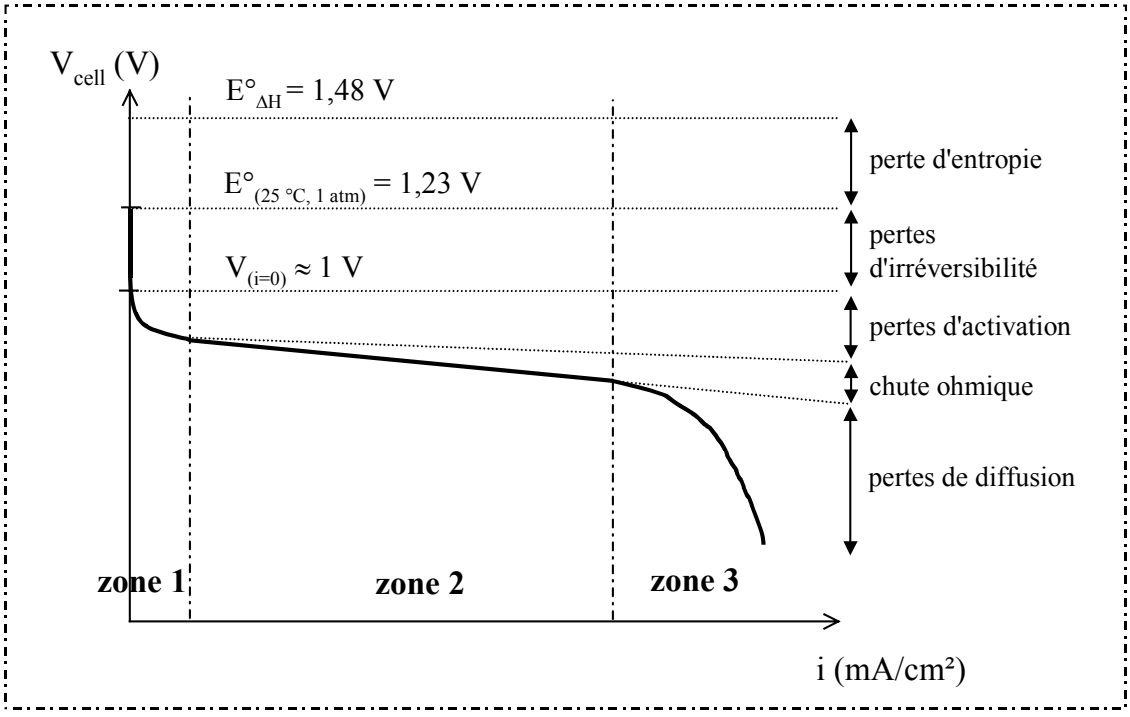


figure I. 10 : courbe de polarisation type pour une cellule alimentée en H_2/air

III.1.2.2 Modèle développé au CEP

Un modèle de stack empirique a été développé au CEP par Albrieux [ALBRI99], complété, validé et utilisé par Busquet et al. [BUSQU04] (annexe 9). Son équation électrique est :

$$V_{cell} = E + \frac{b}{\ln(i/i_d) - 2} + (\frac{b}{4.i_d} - \Delta).i \qquad (19)$$

où les paramètres E, b, i_d et Δ (V, V, A/cm² et Ω/cm²) dépendent des conditions expérimentales. Cette équation est purement mathématique et ne prétend pas être inspirée des lois de l'électrochimie. En particulier, le second terme de (19) n'a aucune justification théorique, contrairement au terme "b.ln(i)" de l'équation (18), qui peut être considéré comme provenant de l'équation de Tafel. Le terme de diffusion n'y figure pas explicitement mais cette forme mathématique permet la prise en compte de la forte chute de tension à intensité élevée (figure I. 10, zone 3). Seul le terme E a une signification physique puisqu'il s'agit de la tension en circuit ouvert : $E = V_{(i=0)}$. Notons sur ce point que l'équation (19) est continue en i = 0, contrairement à l'équation (18).

Ce modèle propose une formulation de la dépendance de ses paramètres par rapport à la température de stack et à la pression en oxygène ou en hydrogène. Pour chacun des quatre paramètres, cette dépendance est du type : $K_i = K_{i,1} + K_{i,2}.T + K_{i,3}.T.\ln(p)$

où K_i symbolise un des quatre paramètres (E, b, i_d et Δ), T est la température moyenne de stack et p la pression partielle en hydrogène ou en oxygène, selon l'étude. Les douze paramètres $K_{i,j}$ sont calés par l'expérience sur une large plage de températures et de pressions.

III.1.2.3 Modèle simplifié utilisé par la suite

En pratique, pour des applications stationnaires sur site, le stack est exploité dans la zone linéaire de sa courbe de polarisation (figure I. 10). En effet, faire fonctionner une PEMFC dans la zone 1 n'est pas intéressant (faible production électrique) et les faibles débits correspondants ne permettent pas d'évacuer l'eau formée. Le fonctionnement en zone 3, entraîne une dégradation accélérée de la membrane. La courbe de polarisation pourra donc être assimilable à une portion de droite.

Le modèle de stack décrit dans l'annexe 2 n'utilise pas de modèle électrique. C'est simplement un outil permettant de faire des bilans de matière et d'énergie, connaissant les entrées physiques (débit, composition et température des mélanges entrant) ainsi que l'intensité et la tension de stack.

III.2 Modélisation du vapo-reformage

Cette partie traite du réacteur de vapo-reformage de méthane ainsi que des réactions qui se déroulent dans la suite du procédé de production d'hydrogène (shift et Prox). Le cas du gaz naturel est détaillé en annexe 2.

L'objectif de la modélisation du reformage du méthane est d'évaluer la nature et la quantité de produits obtenus à partir de méthane et de vapeur d'eau dans des conditions fixées.

Positionnent du problème :

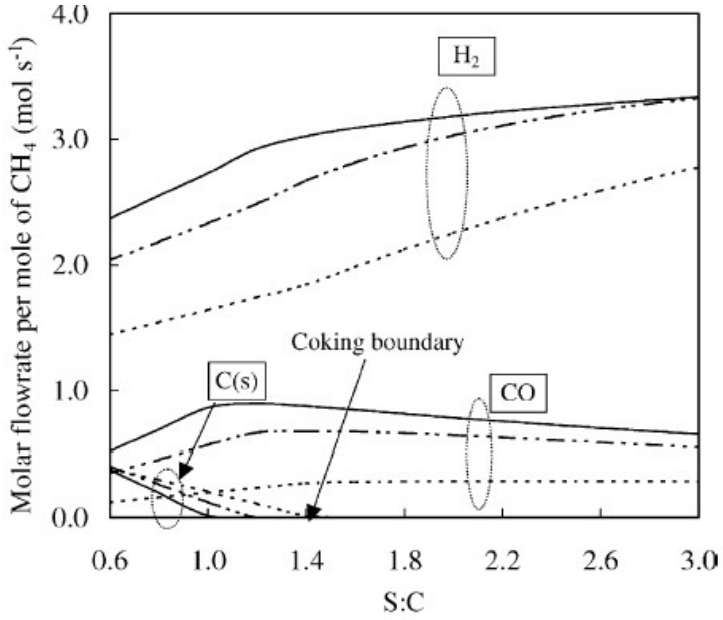
La plupart des modèles rencontrés dans la littérature sont de type thermodynamique [LUTZ03] [SEO02]. Ils permettent de mettre en évidence les conditions favorables au reformage de méthane. Cependant, l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours atteint. La cinétique est favorable à condition d'avoir une température suffisamment élevée, des catalyseurs appropriés et un lit catalytique bien dimensionné.

Le dimensionnement du lit catalytique est caractérisé par le temps de contact ("space time"), défini dans [XU89] comme le rapport de la masse totale du lit catalytique par le débit molaire de réactif, exprimé en g_{cat}.h/mol. Selon [LOMB04], ce paramètre est malheureusement utilisé différemment dans la littérature selon les auteurs et pas toujours défini, si bien qu'il n'est pas possible de le comparer d'un article à l'autre.

Le modèle Xu et Froment [XU89], qui est la référence en terme de modèle cinétique, donne des résultats intéressants sut le plan des mécanismes de réaction mais ils sont obtenus dans des conditions très particulières et donc difficilement transposables. Ce qui suit ne concerne donc que la modélisation thermodynamique. Plus récemment, [NIELS03] mentionne une modélisation en trois dimensions (symétrie cylindrique), en prenant en compte les transferts de matière, les flux de chaleur ainsi que la cinétique chimique. Son but est de traduire les effets observés en régime dynamique.

Equilibre thermodynamique global [CHAN00][SEO02]

La façon la plus générale d'aborder le problème est la méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs. Elle consiste à ne privilégier a priori aucun composé et à calculer la composition du mélange à partir des composés entrant et du couple (température, pression) en minimisant la somme des potentiels chimiques des différents constituants, pondérée par leur quantité. Elle permet d'évaluer la composition du mélange obtenue à partir d'un mélange de méthane et de vapeur. En particulier, l'étude thermodynamique de la formation éventuelle de carbone solide ($C_{(s)}$) est relatée par [SEO02], comme le montre la figure ci-dessous.



La limite de formation de $C_{(s)}$ a ainsi été déterminée pour des températures de 600 à 800 °C à un ratio S/C de 1,4. Dans les conditions usuelles de fonctionnement, (S/C>2), le carbone solide ne doit pas se former. Il est supposé par la suite que le $C_{(s)}$ n'est effectivement pas formé.

figure I. 11: effet du ratio S/C sur l'équilibre thermodynamique dans un réacteur de vapo-reformage à 1 bar et à 600 °C (---), 700 °C (----) et 800 °C (trait continu).

Méthode des constantes d'équilibre

Cette méthode consiste à ne considérer que les réactions (1) et (2), supposées majoritaires dans le réacteur de vapo-reformage. L'avancement de ces réactions est calculé en résolvant un système non-linaire de deux équations et deux inconnues en écrivant les constantes d'équilibre, en phase gazeuse, en fonction des avancements, dans des conditions de température et de pression fixées.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3.H_2 \qquad \Delta_rH° = 206{,}2 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta_rH° = -\,41{,}2 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

La constante d'équilibre, $K_{(k)}(T)$, de chaque réaction (k), est définie par la relation (20).

$$K_{(k)}(T) = \exp\left[-\Delta_r G_{(k)}°(T) / (R.T)\right] \quad (20)$$

où $\Delta_r G_{(k)}°(T)$ est l'enthalpie libre de la réaction k à la température T et à la pression standard de référence : $\Delta_r G_{(k)}°(T) = \Delta_r H_{(k)}°(T) - T.\Delta_r S_{(k)}°(T)$

A l'équilibre thermodynamique, cette constante est égale au produit des activités chimiques, qui sont les pressions partielles réduites. Pour chaque équation k, on a la relation :

$$K_{(k)}(T) = \Pi_{i,k}(p_i/P°)^{\nu(k,i)} \quad (21)$$

où p_i est la pression partielle du composé i, P° est la pression standard de référence (1 bar) et $\nu(k,i)$ est le coefficient stœchiométrique algébrique du composé i ($\nu_i > 0$ pour les produits, $\nu_i < 0$ pour les réactifs) pour la réaction (k).

Chaque pression partielle s'exprime en fonction du débit molaire entrant F_i^{IN}, de la pression totale p et de l'avancement de chaque réaction. Un système couplé, non linéaire, à deux équations et deux inconnues est ainsi obtenu.

Cette méthode est employée par [HEINZ02] et [LOMB04], ainsi que dans le présent document. Elle est opérationnelle facilement et peut être intégrée dans un modèle plus général. Elle permet d'étudier l'influence de la température, de la pression et des proportions des réactifs (ratio S/C) sur la composition des produits. Cependant, elle suppose une étude préalable pour s'assurer de la non-formation de C(s) ou d'autres produits. Il s'avère qu'elle est suffisante lorsqu'on la compare à des résultats expérimentaux (cf. chapitre II).

Pour du gaz naturel, le fait de tenir compte des alcanes supérieurs au méthane ajoute une étape supplémentaire de calcul mais ne change pas fondamentalement la démarche (annexe 2).

Comparaison des résultats obtenus avec les deux méthodes

La figure I. 12 rapporte une comparaison des résultats obtenus avec les deux méthodes. Pour la méthode de l'équilibre thermodynamique global, le logiciel T&Twinner[4] a été utilisé. Pour la méthode des constantes d'équilibre, le "Solver" de Microsoft Excel a été utilisé. Les données thermodyna-miques utilisées pour les deux méthodes sont identiques (données du NIST[5]).

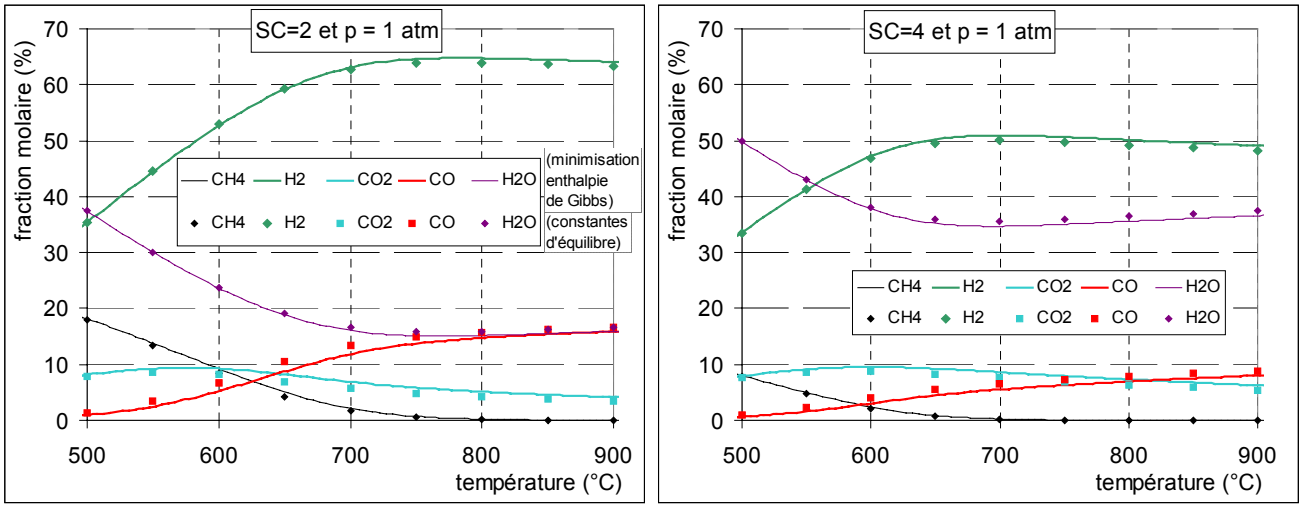


figure I. 12 : composition calculée du reformat primaire pour les deux méthodes (en traits continus : méthode de minimisation de l'enthalpie de Gibbs ; en carrés : méthode des constantes d'équilibre)

[4] Logiciel de calcul thermochimique http://ttwinner.free.fr/

[5] National Institute of Standards and Technology http://webbook.nist.gov

On constate une différence non négligeable de composition calculée entre les deux méthodes. En particulier la fraction molaire de CO diffère de près de 20 % en relatif. Cette différence signifie sans doute que la méthode des constantes d'équilibre néglige des réactions.

Concernant le taux de conversion du méthane et la concentration en H_2, les différences sont négligeables.

Modélisation du réacteur shift basse température

La modélisation du réacteur shift suppose a priori qu'une seule réaction s'y déroule, la réaction, exothermique, de gaz à l'eau :

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta_rH° = - 41,2$ kJ/mol

Au niveau thermodynamique, la réaction de méthanation du CO (réaction inverse de la réaction (1)), est favorisée dans les conditions de température de ce réacteur mais elle ne se déroule pas en pratique grâce à la sélectivité des catalyseurs [LOMB04].

[CHOI03] dresse une étude thermodynamique et cinétique en fonction de la composition du mélange entrant (via le ratio H_2O/CO), de la température du lit catalytique et d'une "vitesse spatiale de contact" ("gas hourly space velocity", GHSV) exprimée en h^{-1}. Le taux de conversion du CO est ainsi calculé et validé par des mesures de composition du mélange en sortie d'un réacteur dont la température est contrôlée. Cette étude montre que même si les faibles températures (120 à 190 °C) favorisent la réaction au niveau thermodynamique, elles sont très défavorables à la cinétique comme cela est visible sur les mesures de taux de conversion de CO rapportées figure I. 13. Des températures plus élevées (200 à 250 °C) sont nécessaires pour une bonne conversion du CO.

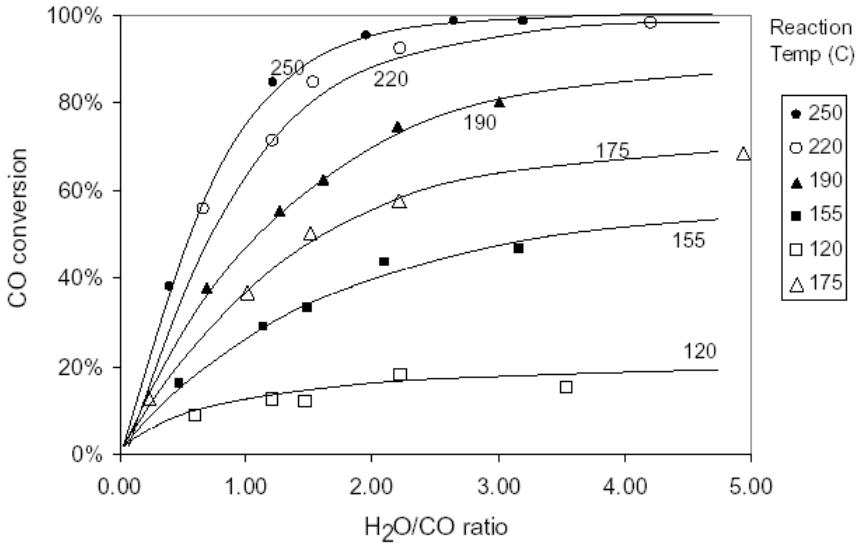


figure I. 13: taux de conversion du CO en fonction de la température et du ratio H_2O/CO du mélange entrant, à 1 atm et GHSV = 6100 h^{-1}.

Cette étude se place néanmoins dans des conditions relativement "sévères" concernant le ratio H_2O/CO en entrée de réacteur. En effet, en sortie d'un réacteur de vapo-reformage fonctionnant à 650 °C, 1 atm et SC = 4, le reformat a une composition telle que $H_2O/CO = 6,5$.

L'approche adoptée par la suite dans ce document est de supposer que la taille du lit catalytique et la température de réaction sont suffisamment élevées pour supposer que l'équilibre thermodynamique est atteint. Cette approche, détaillée en annexe 2, sera justifiée en chapitre II avec des analyses de gaz sur le prototype testé dans le projet EPACOP.

Modélisation du réacteur Prox

Si certaines publications traitent d'une modélisation fine du Prox, la démarche adoptée dans ce document est très simple : il s'agit de considérer que tout le CO est oxydé en CO_2 et que l'oxygène en excès réagit avec l'hydrogène (annexe 2).

III.3 Modélisation du système complet

Le système complet que constitue le micro-cogénérateur est relativement complexe à modéliser puisqu'il regroupe deux sous systèmes de nature différente : la partie fluidique et la partie électrique, mentionnées en introduction.

Peu de travaux traitent de la modélisation d'un système pile à combustible pour la micro-cogénération ; cette partie en cite deux.

[GUNES01] évalue les besoins énergétiques d'une maison américaine type et dimensionne un système de génération d'électricité, de chaleur (chauffage et eau chaude sanitaire) et de froid (air conditionné) pour un fonctionnement qui s'affranchit du réseau électrique. Ce système est composé d'un système PEMFC alimenté en gaz naturel, d'une pompe à chaleur et d'un ballon d'eau chaude de 300 L qui sert de source de chaleur pour le chauffage de la maison et pour l'ECS. La modélisation des besoins est faite de façon détaillée, en tenant compte des caractéristiques de la maison (dimensions, isolation, renouvellement de l'air) et des conditions climatiques pour quatre zones du pays. Elle est validée grâce à des données d'enquête fournies par l'administration fédérale. La système pile à combustible est modélisé sommairement, en considérant le rendement électrique net du système ainsi que le ratio de la puissance thermique fournie sur la puissance électrique délivrée par le cogénérateur pour différents régimes de fonctionnement.

Cette modélisation tournée vers l'utilisation, plus que le micro-cogénérateur lui-même, réduit le système pile à combustible à des spécifications en terme de rendement, au demeurant fort optimistes. Une simulation sur une année est ainsi effectuée, non validée par l'expérience.

Une autre modélisation intéressante d'un système pile à combustible pour la micro-cogénération (6 kWé, 8 kWth) a été réalisée par W. Colella [COLEL03]. L'accent a été mis sur la récupération de la chaleur, c'est à dire sur le sous-système de gestion thermique. Plusieurs configurations du circuit de refroidissement sont analysées et comparées en utilisant la méthode du point de pincement.

La méthode du point de pincement est une méthode d'intégration systémique qui permet d'optimiser les échanges de chaleur internes d'un système pour en récupérer le maximum, tout en fournissant le moins possible d'énergie. L'optimisation des composants pris séparément n'est pas suffisante puisque l'efficacité globale dépend aussi de leur positionnement relatif, ceci à cause des niveaux de température. La méthode du point de pincement, développée par Linnhoff [LINNH83], est habituellement appliquée pour optimiser des réseaux d'échangeurs dans des systèmes thermiques complexes tels que des procédés industriels consommateurs de vapeur ou des cogénérations utilisant un cycle à vapeur ou une turbine à gaz.

Colella innove en l'employant pour configurer et dimensionner le réseau d'échangeurs d'une cogénération composée d'un système de reformage et d'une pile à combustible. Les auxiliaires électrique (pompes, compresseurs etc.) ne sont pas considérés. L'auteur modélise ce système à partir de données du constructeur pour le stack d'une part et pour un sous-système de reformage complet d'autre part. Les caractéristiques des deux sous systèmes sont exposées. Celles du stack sont très proches de celles du stack du RCU-4500 à savoir : une puissance électrique brute de 6 kW, un fonctionnement à pression atmosphérique, des taux d'utilisation de τ_{H2}/τ_{O2} = 0,70/0,50. Concernant le reformage, il est composé d'un réacteur de reformage autotherme, un shift et deux réacteurs Prox en série. Les gaz en sortie d'anode sont mélangés aux gaz en sortie de cathode et à un appoint de gaz

naturel et consommés par un brûleur catalytique. Le brûleur permet la vaporisation de l'eau en entrée du réacteur de reformage. Le mélange issu de ce brûleur est condensé et l'eau est récupérée.

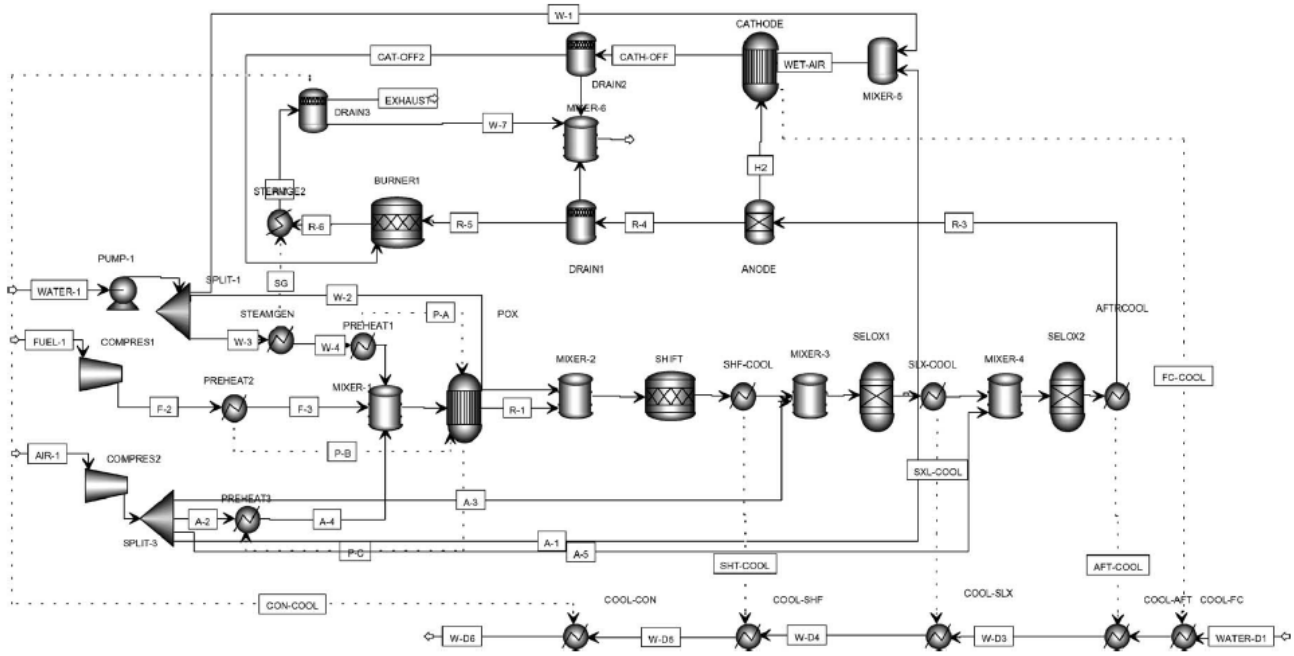


figure I. 14 : schéma de procédé du travail de W. Colella

Le système de refroidissement est composé d'échangeurs en sortie du shift, en sortie du Prox et en sortie du stack ainsi que du refroidissement du condenseur en sortie de brûleur. Ce dernier occupe une place importante puisqu'il génère la moitié de la puissance thermique récupérée.

L'auteur utilise le logiciel de génie des procédés Aspen Plus. Il s'agit cependant d'une modélisation purement thermique où l'aspect thermochimique est figé. En effet, chaque réacteur chimique (ou électrochimique) est complètement spécifié par ses paramètres de fonctionnement (débits des réactifs, température, pression) et les puissances échangées avec le circuit de refroidissement sont donc fixées. Cette étude joue sur le positionnement des échangeurs et les températures de ce circuit.

Le dimensionnement des échangeurs est effectué en utilisant la méthode de la différence de température moyenne logarithmique. Le coefficient d'échange global des échangeurs est supposé de 1000 $W.m^{-2}.K^{-1}$ pour un échange liquide-liquide et 40 $W.m^{-2}.K^{-1}$ pour un échange liquide-gaz, ce qui donne la surface d'échange et le volume d'encombrement de l'échangeur. Le volume calculé de l'échangeur le plus volumineux, le condenseur des gaz de combustion, est de quatre litres.

Cette référence constitue une base solide pour le développement de l'optimisation thermique du système étudié dans ce travail de thèse.

Ce type de modélisation, qui relève de l'énergétique et du génie chimique, est réalisé en mode stationnaire. Si la modélisation dynamique du système est souhaitée, il s'agira de faire de la simulation et non plus de la conception. L'outil est alors différent et la modélisation est moins fine.

IV Conclusion du chapitre

Le premier chapitre a permis de décrire l'environnement du système étudié à savoir une micro-cogénération utilisant une PEMFC et alimentée en gaz naturel. Après avoir listé et détaillé les principaux programmes de démonstration et d'expérimentation de cette technologie dans le monde, nous avons brièvement décrit le système étudié du point de vue scientifique et technologique puis les différentes démarches et outils de modélisation disponibles.

Au regard des données et des outils disponibles pour modéliser une micro-cogénération basée sur une PEMFC et alimentée en gaz naturel, le choix a été fait de modéliser le système fluidique de façon détaillée, en régime stationnaire, en fonction des paramètres de fonctionnement du système et de la composition du gaz naturel. Chaque élément est modélisé de façon assez simple mais vraisemblable, en utilisant des données expérimentales.

DEUXIÈME CHAPITRE

DESCRIPTION DU PROTOTYPE, ANALYSE DE SON FONCTIONNEMENT, MODÉLISATION EN RÉGIME PERMANENT

Introduction du deuxième chapitre

Ce chapitre décrit, décompose et analyse le prototype étudié dans le cadre de ce travail de thèse. Dans un premier temps, le RCU-4500 est détaillé au niveau qualitatif d'un point de vue essentiellement fonctionnel. Dans un deuxième temps, les outils qui ont permis sa caractérisation et son analyse sont évoqués. Son fonctionnement est ensuite quantifié d'un point de vue externe (ou "utilisateur") à l'aide de différents rendements. Dans une troisième partie, un modèle descriptif est développé, validé et utilisé pour évaluer précisément les performances des différentes parties du système fluidique. Enfin, quelques aspects du fonctionnement dynamique sont abordés, avec l'étude du temps de réponse du système à un changement de consigne puis avec l'examen des oscillations de température, dues à la régulation en tout ou rien.

Index détaillé

I DESCRIPTION FONCTIONNELLE DU PROTOTYPE 44

I.1 PRESENTATION GENERALE 44
I.2 PARTIE FLUIDIQUE : TRANSFORMATION DU COMBUSTIBLE ET PILE A COMBUSTIBLE. 46
I.2.1 Transformation et traitement du combustible 47
I.2.2 Partie pile à combustible 49
I.2.2.1 Description du stack 49
I.2.2.2 Fonctionnement du stack et gestion de la chaleur 51
I.2.2.3 Humidification et chauffage de l'air entrant 51
I.3 COMPARTIMENT ELECTRIQUE 52
I.3.1 Description du compartiment électrique 52
I.3.2 Définition des puissances électriques mises en jeux 53
I.4 AUXILIAIRES EXTERNES 53
I.4.1 Déioniseur d'eau 54
I.4.2 Convertisseur SMD 54
I.4.3 Chargeur de batteries 54
I.5 CONTROLE-COMMANDE, INSTRUMENTATION ET INTERFACE 55
I.5.1 Instrumentation du RCU-4500 55
I.5.2 Régulation électrique : comment le stack "suit la charge" 56
I.5.3 Régulation des principaux auxiliaires électriques 57

II INSTRUMENTATIONS DU PROJET ET ANALYSES DE GAZ 58

II.1 INSTRUMENTATION "UTILISATEUR" 58
II.2 INSTRUMENTATION SUPPLEMENTAIRE DE L'UNITE DU POSTE CENTRAL DE TRAFIC 59
II.3 ANALYSES DE GAZ 60

III DONNEES DE FONCTIONNEMENT EN REGIME PERMANENT 61

III.1 DEFINITIONS DES RENDEMENTS UTILISES 61
III.1.1 Rendements du système complet 61
III.1.2 Rendements des sous-systèmes 61
III.1.3 Rendements matière 62
III.2 INCERTITUDES ET PRECAUTIONS DE METHODE 62
III.3 MESURES DES RENDEMENTS UTILISATEUR 64
III.4 MESURE DU DEFICIT EN EAU DU SYSTEME 66

IV MODELISATION DESCRIPTIVE DU SCHEMA DE PROCEDE 68

IV.1 METHODE ET CHOIX DE L'OUTIL 68
IV.2 SPECIFICATIONS DES DIFFERENTS MODULES 69
IV.2.1 Vapo-reformeur 69
IV.2.2 Réacteur shift 70
IV.2.3 Réacteur Prox 70
IV.2.4 Stack 70
IV.2.5 Système d'humidification 70
IV.2.6 Générateur de vapeur à deux fluides chauds 70
IV.2.7 Condenseurs 70
IV.3 CALCUL DES ECHANGEURS SANS CHANGEMENT DE PHASE 71
IV.4 UTILISATION ET VALIDATION DU MODELE 73
IV.4.1 Entrées du modèle et hypothèses 74
IV.4.2 Bilans matières, comparaisons avec les analyses de gaz 75
IV.4.3 Bilans de puissances 78
IV.4.3.1 Bilan thermique et thermodynamique sur la ligne gaz 78
IV.4.3.2 Bilan thermique sur le circuit de refroidissement 80
IV.4.3.3 Répartition des pertes thermiques 81

V ANALYSE TEMPORELLE DU FONCTIONNEMENT 83

V.1 TRANSITOIRE ENTRE DEUX REGIMES DE FONCTIONNEMENT 83
V.2 OSCILLATIONS DE TEMPERATURE 84
V.2.1 Températures du bloc reformeur 84
V.2.2 Température dans le séparateur du reformat secondaire 85
V.2.3 Températures du circuit de refroidissement et du stack 85

VI CONCLUSION DU CHAPITRE 87

I Description fonctionnelle du prototype

Cette partie résulte de l'analyse des plans fournis par le fabricant (annexe 1) ainsi que des algorithmes du contrôle-commande, des observations effectuées sur deux des cinq prototypes en fonctionnement et de travaux réalisés par différents acteurs du projet EPACOP (Gaz de France, LSGC, GREEN).

I.1 Présentation générale

Le RCU-4500 est un système pile à combustible alimenté par le réseau de gaz naturel (GN), connecté en parallèle au réseau de distribution d'électricité et inséré dans le circuit de chauffage d'un bâtiment. On distingue trois sous-systèmes principaux, intégrés dans un unique caisson :

- la partie transformation du gaz naturel ("fuel processing"), composée des réacteurs de transformation et traitement du combustible (reformeur, shift et prox), d'échangeurs de chaleur ainsi que de nombreux auxiliaires (pompes, compresseurs etc.)
- la partie pile à combustible ("fuel cell") génératrice d'électricité et de chaleur, composée du stack et de ses auxiliaires (compresseur d'air, ventilateur etc.) ainsi que de l'échangeur de cogénération.
- le compartiment électrique ("electric compartment") assurant la transformation, le stockage par batteries et la distribution du courant. Il héberge aussi l'automate du contrôle commande.

Le système complet tel qu'il est utilisé dans le projet EPACOP comprend également trois auxiliaires externes : un déioniseur d'eau, un onduleur et un chargeur de batteries ainsi qu'un système d'inertage à l'azote pour les purges du circuit (non représenté sur la figure II. 1).

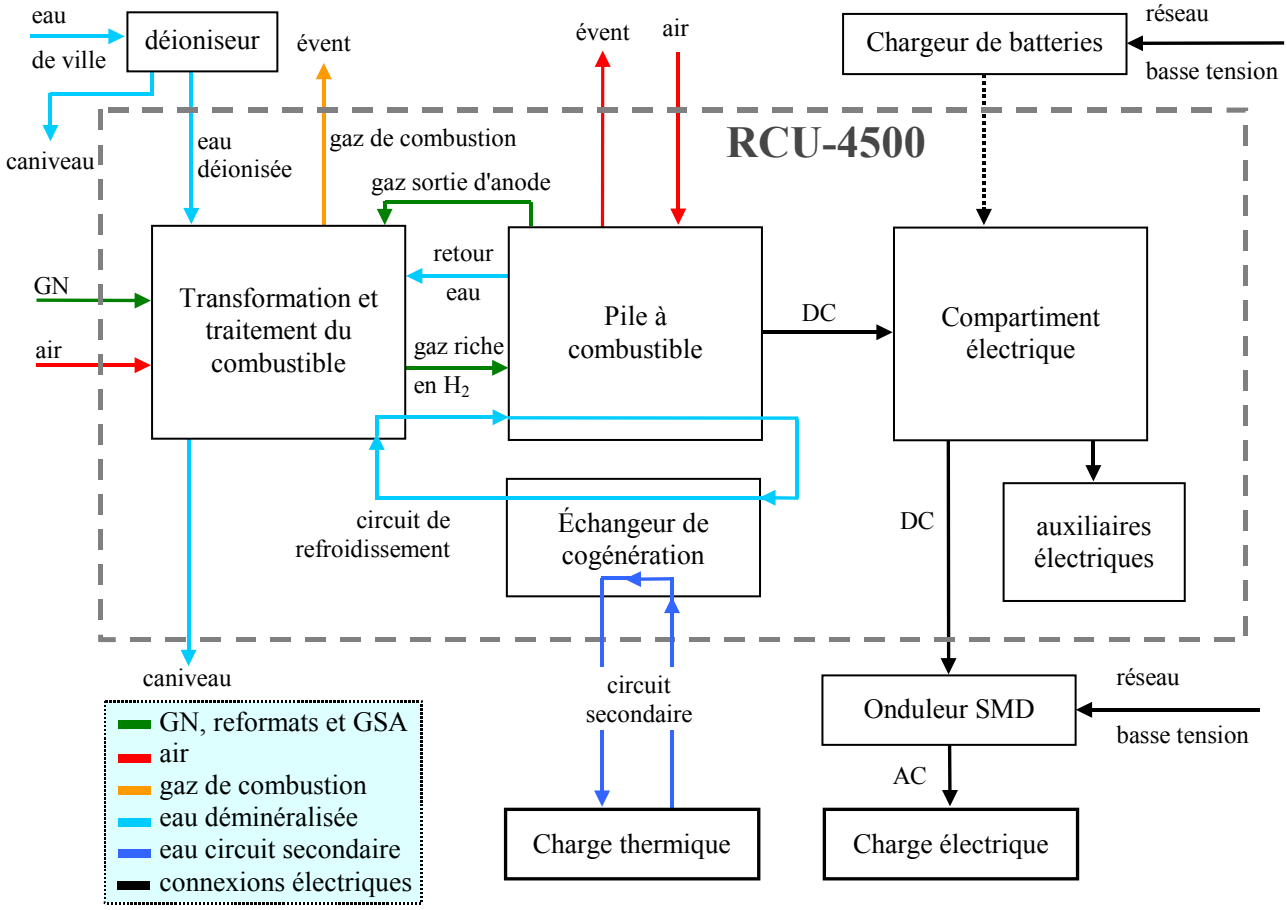


figure II. 1 : schéma de principe du RCU-4500, des auxiliaires externes, des raccordements électriques et thermiques

Le RCU-4500 est le prototype de troisième génération d'une "unité de cogénération résidentielle" de la société nord américaine H Power, fabriqué au cours de l'année 2002. Par rapport aux piles de première génération (2000), la miniaturisation des composants a permis de réduire d'un facteur trois, à puissance équivalente, le volume occupé par ce système, près de 2,6 m^3 dans sa version actuelle.

figure II. 2 : vue d'ensemble de deux unités du projet: mairie de Petite Synthe (g.) et Sophia Antipolis (dr.)

Spécifications du RCU-4500, version 2 (données constructeur) :

Nom du produit :	Unité de cogénération résidentielle
Dimensions :	1,42 m (hauteur) x 1,60 m (longueur socle) x 1,14 m (largeur socle)
Masse approximative :	1500 kg
Puissance électrique :	4,0 kW
Puissance thermique :	6,5 kW
Pic de puissance :	10 kWé pendant 15 minutes, grâce aux batteries.
Rendement électrique :	18 %
Rendement global	40 %
Sortie électrique :	230 V – 50 Hz
Type de combustible :	gaz naturel (peut être paramétré pour fonctionner au propane)
Pression admission GN :	2,54 à 138 mbar (pression réseau distribution : 25 mbar)
Configuration :	indépendant du réseau ou en parallèle
Traitement de l'eau :	déioniseur d'eau
Conditions d'entreposage :	5 à 40 °C, dans un environnement sec et propre.

I.2 Partie fluidique : transformation du combustible et pile à combustible.

Le plan d'ensemble du RCU-4500 est en annexe 1. Cependant, il nous est paru nécessaire de reproduire un schéma simplifié de la partie fluidique du système pour avoir une vue synthétique et néanmoins détaillée du schéma de procédé.

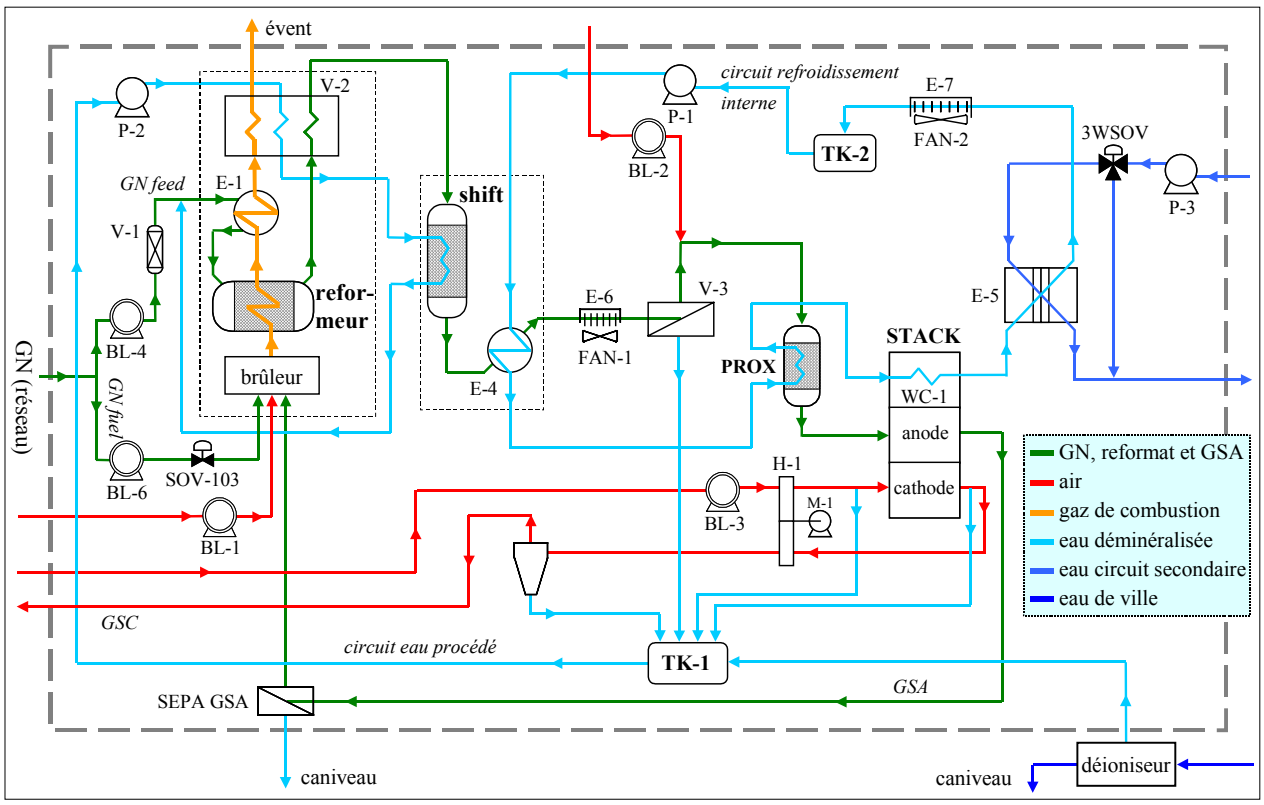


figure II. 3: schéma de procédé du RCU-4500

Légende :

brûleur : brûleur principal. La veilleuse et son alimentation ne sont pas représentées ici (figure II. 5).
P-1, P-3, P-2 : pompes du circuit de refroidissement interne (primaire), du secondaire, d'eau procédé
BL-4 et BL-6 : compresseurs du GN feed et du GN fuel
BL-1, BL-2, BL-3 : compresseurs de l'air du brûleur principal, de l'air Prox et de l'air cathode
E-1 : échangeur de préchauffage du mélange réactif (GN feed +H_2O^{vap})
E-4 : échangeur de refroidissement du reformat en sortie de shift (dit "reformat secondaire")
E-5 : échangeur de cogénération
FAN-1 / E-6 : ventilateur et échangeur de refroidissement d'appoint du reformat
FAN-2 / E-7: ventilateur et échangeur de refroidissement d'appoint de l'eau en sortie de E-5
WC-1 : refroidissement du stack
V-1 : filtres au charbon actif
V-2 : bouilleur de l'eau procédé (économiseur/évaporateur/surchauffeur), à deux fluides chauds
V-3 : séparateur de l'eau du reformat secondaire
TK-1 et TK-2 : réservoirs de l'eau du circuit procédé et de l'eau du circuit de refroidissement interne
SOV-103 : électrovanne assurant la régulation en tout ou rien du GN fuel du brûleur principal
3WSOV : électrovanne trois voies qui assure le by-pass de l'échangeur de cogénération (E-5)
H-1 : humidificateur de l'air entrée cathode (roue d'enthalpie) par le gaz en sortie de cathode (GSC)
SEPA GSA : séparateur de l'eau contenue dans le gaz en sortie d'anode (GSA)

Le rectangle en tirés représente la limite physique du RCU-4500. Les électrovannes et vannes manuelles non essentielles à la compréhension ne sont pas représentées.

I.2.1 Transformation et traitement du combustible

Le système de transformation du combustible du RCU-4500 permet d'obtenir un mélange riche en hydrogène (plus de 70 %) et très pauvre en monoxyde de carbone (moins de 20 ppm) à partir de gaz naturel (GN). Il est principalement composé d'un vapo-reformeur (ou "bloc reformeur"), d'un réacteur shift et d'un réacteur Prox. En amont, deux cartouches retiennent les composés sulfurés que sont les odorisants de synthèse (THT) du gaz naturel. Des échangeurs situés en entrée de chaque réacteur permettent d'amener le mélange réactionnel à la température désirée.

figure II. 4 : photo de la partie reformage

Le bloc reformeur (en blanc, à gauche sur la figure II. 4) regroupe le réacteur tubulaire de vapo-reformage qui contient un lit catalytique, le brûleur avec la chambre de combustion et les trois échangeurs que sont l'échangeur entre la chambre de combustion et la chambre de réaction, le préchauffage (E-1) et le bouilleur (V-2). La géométrie globale du bloc est un ensemble de cylindres concentriques avec au centre, la chambre de combustion, puis le lit catalytique et enfin le générateur de vapeur à trois fluides (reformat/eau/fumée). L'échangeur de préchauffage en entrée du lit catalytique (E-1) permet d'amener le mélange de gaz naturel ("GN feed") et de vapeur d'eau à une température proche de celle de la température de réaction (près de 650 °C).

[LOMBA04] rapporte le dimensionnement des lits catalytiques des trois réacteurs ainsi que l'analyse de leur composition par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X. Le réacteur de vapo-reformage, d'un volume de 3,5 L contient 4,4 kg de catalyseur composé de nickel métallique sur une structure d'aluminate de calcium (Al_2O_3-CaO). Le réacteur shift, avec un volume de 2 L, renferme 2,1 kg d'un catalyseur de Cu-ZnO sur alumine. Le réacteur Prox, 1,1 L, comporte 0,9 kg de catalyseur, du platine sur alumine. Dans les trois cas, il s'agit de catalyseurs rencontrés par l'auteur dans la littérature.

Le brûleur du reformeur est en réalité composé de deux brûleurs sur un même support. D'une part, une veilleuse assure le maintien de la flamme en continu, avec sa propre alimentation en gaz naturel et en air. D'autre part, un brûleur principal, plus puissant, est alimenté en continu par le gaz en sortie d'anode (GSA) qui est un mélange riche en H_2 et CO_2 et par intermittence par du gaz naturel (dit "GN fuel"). Sur la figure II. 3, seule l'alimentation du brûleur principal est représentée mais la présence de la veilleuse ne peut pas être négligée lors de l'établissement de bilans de matière et de puissance. La figure II. 5 détaille cette alimentation complexe de la veilleuse et du brûleur principal.

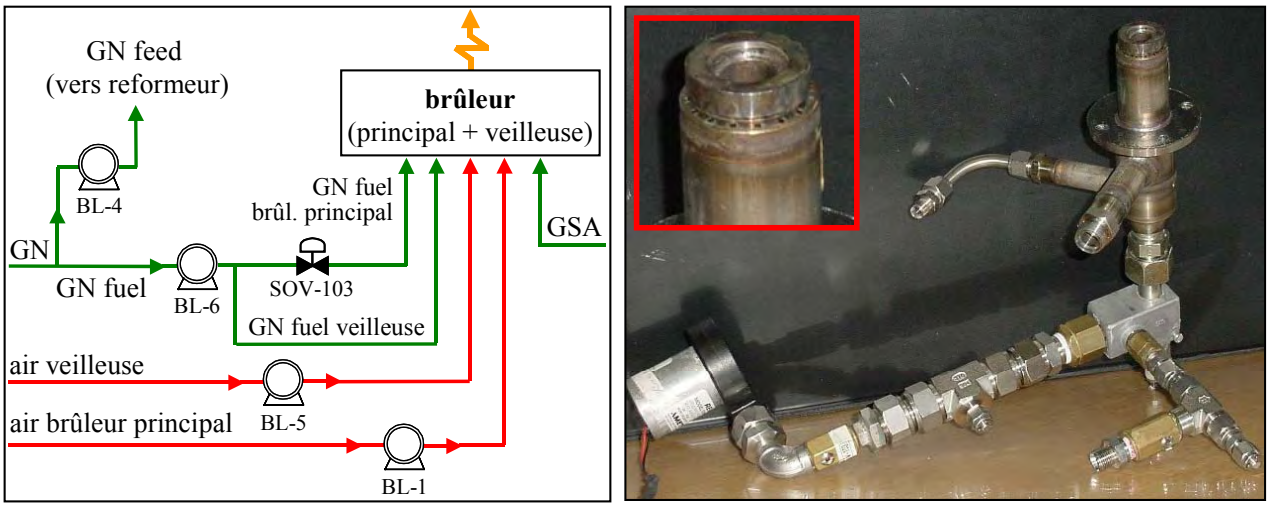


figure II. 5 : schéma de l'alimentation du brûleur et photo du brûleur démonté (photo Gaz de France)

La figure II. 5 (g.) montre que l'alimentation en GN fuel est divisée en deux branches. L'une des deux branches est pour la veilleuse. Son débit est à peu près constant, puisque le compresseur BL-6 est à régime constant. L'autre branche alimente le brûleur principal, par intermittence, c'est à dire en "tout ou rien" avec l'ouverture et la fermeture de l'électrovanne SOV-103.

La photo à droite montre le brûleur démonté. La veilleuse est au centre et le brûleur principal est constitué des trous d'injection du mélange air-combustible sur le contour (encart). Les tubes d'alimentation de la veilleuse sont en bas, avec, à gauche, l'air (avec le petit compresseur BL-5) et à droite, le GN. Le réglage des débits d'air de la veilleuse et de GN fuel de la veilleuse se fait par l'ajustement de vis micrométriques, avant le démarrage de l'unité. La flamme de la veilleuse doit être stable car son extinction provoque l'arrêt de l'unité (annexe 1, "Shutdown Conditions", SD n°22).

I.2.2 Partie pile à combustible

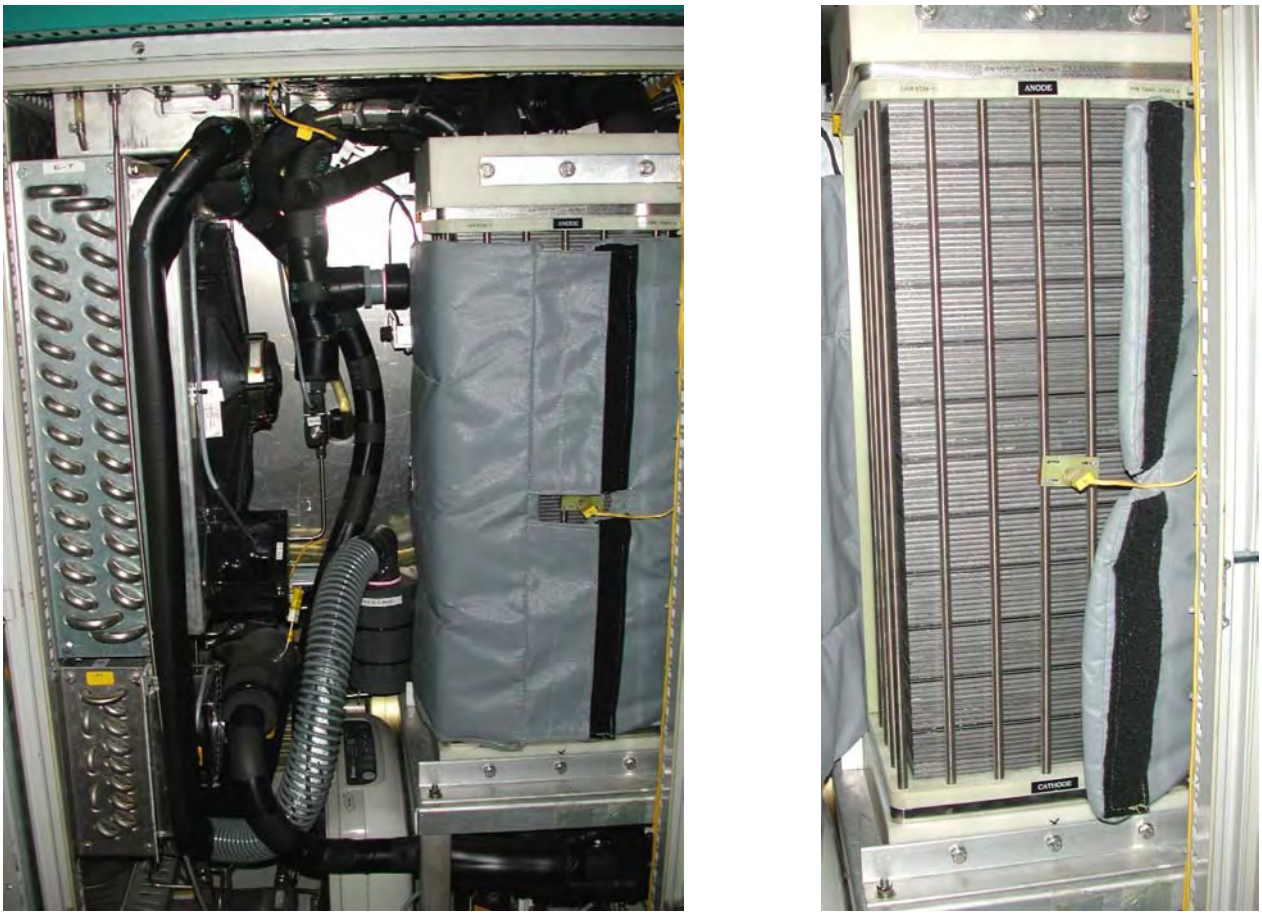


figure II. 6 : compartiment du stack (g.) et stack sans son calorifuge (dr.)

Le compartiment du stack est situé de l'autre côté du caisson, séparé de la partie reformage par une paroi d'aluminium. La figure II. 6 (g.) illustre l'agencement du stack (dans calorifuge) avec les différents conduits de gaz et de l'eau de refroidissement ainsi que les deux dispositifs de refroidissement d'appoint, sur la gauche de la photo (FAN-2/E-7 en haut, FAN-1/E-6 en bas)

I.2.2.1 Description du stack

Le stack du RCU-4500 est un empilement vertical de 120 cellules, en 12 groupes de 10 (figure II. 6, dr.), de dimensions 59 x 26 x 16 cm (hauteur x largeur x profondeur). La surface active de chaque cellule est définie comme la surface de la membrane a priori disponible, recouverte de catalyseur, pour recevoir les gaz. Sur la figure II. 8 (gauche), il s'agit de l'aire du rectangle en gris plus clair. Pour ce stack, la surface active vaut donc 256 cm² (12,5 x 20,5 cm)

Les membranes utilisées sont des membranes Gore Select®. Compte tenu du type d'utilisation et des dates de développement, il s'agit vraisemblablement d'un AME du type Primea® 5561, conçu pour fonctionner avec du reformat. D'après les informations disponibles sur cet AME dans la littérature [CLEG03][MOHTA03][MURTH01][MURTH03], il a les spécifications suivantes : la membrane a une épaisseur de 25 à 35 µm ; l'anode est composée d'un catalyseur en alliage de Pt-Ru supporté sur carbone, avec une teneur en métal de 0,45 mg/cm², la cathode contient de 0,4 à 0,6 mg de Pt par cm². Le stack contient donc au total de 25 à 32 g de métaux précieux (Pt et Pt-Ru).

Chaque AME est inséré entre deux plaques bipolaires, ou plutôt deux "demi plaques bipolaires". En effet, chaque plaque bipolaire (telle que définie au premier chapitre) n'est pas un monobloc mais elle est constituée de deux plaques conjointes, que nous nommons "demi plaque bipolaire". Ce montage permet d'intercaler le circuit de refroidissement pour chaque cellule. La figure II. 7 détaille l'agencement de deux cellules consécutives, disposées de la même façon que sur le RCU (i.e. la cathode en bas). Ce schéma est en vraie grandeur dans la direction horizontale et approximativement grossi cinq fois dans la direction verticale. Ce qui constitue une plaque bipolaire au sens fonctionnel est l'ensemble des deux demi plaques conjointes des cellules n et n+1. position

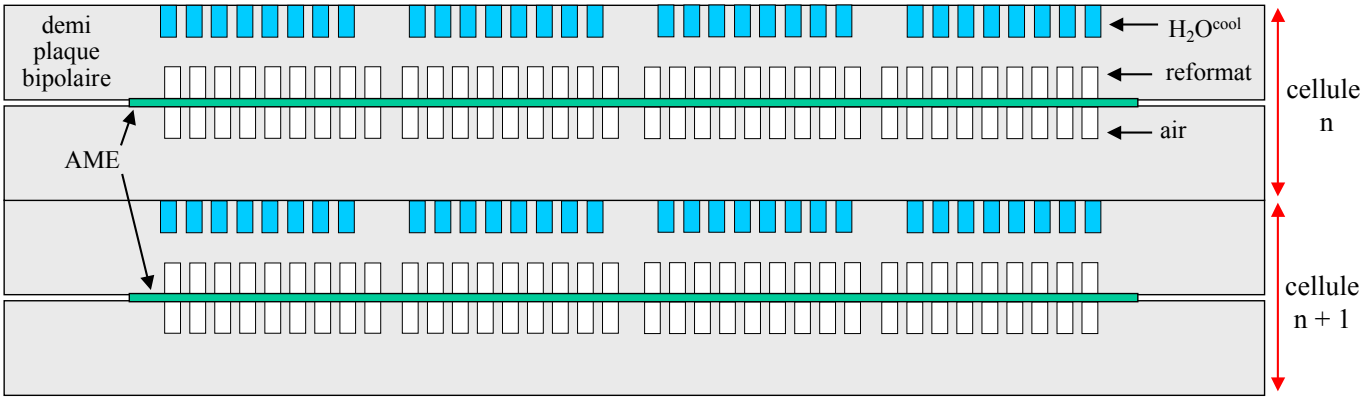


figure II. 7 : coupe de deux cellules consécutives, dans le plan perpendiculaire aux canaux de distribution

La figure II. 8 montre la surface gravée de la demi plaque qui comprend au recto le circuit de distribution du reformat (gauche) et au verso le circuit de refroidissement de la cellule (droite). Les ouvertures pour l'arrivée et l'évacuation des gaz, sur les côtés, de l'eau de refroidissement, au dessus, sont représentées.

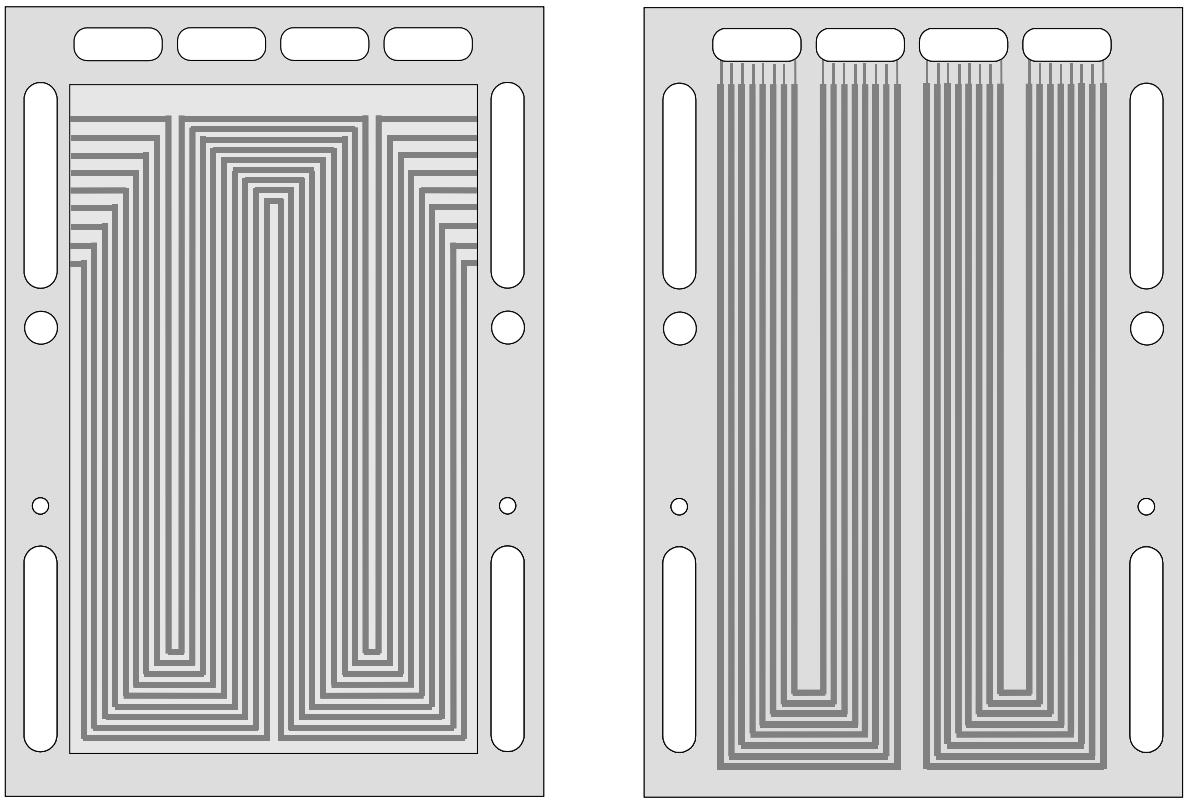


figure II. 8: demi plaque bipolaire avec les canaux de distribution du reformat (g.) et du circuit de l'eau de refroidissement (dr.)

I.2.2.2 Fonctionnement du stack et gestion de la chaleur

Près de 70 % de l'hydrogène arrivant à l'anode est converti en électricité et en chaleur dans un rapport proche de 50 %. Le courant électrique (typiquement 80 A – 75 V) est conduit vers le convertisseur rehausseur de tension DC/DC. Le gaz en sortie d'anode (GSA) est envoyé vers le brûleur du reformeur après un passage par un séparateur pour évacuer l'eau liquide éventuellement présente. La chaleur est principalement évacuée par le circuit d'eau de refroidissement et valorisée dans un circuit secondaire au moyen d'un échangeur de cogénération[1], E-5 sur la figure II. 3. La température de l'eau en sortie du cœur de pile est contrôlée entre 60 °C et 65 °C environ. Par conséquent, le réseau d'eau de chauffage connecté à l'unité doit avoir une température de retour largement inférieure à 60 °C pour que l'échange soit possible.

Les installations existantes qui permettent cette connexion sont du chauffage "basse température", type plancher chauffant (température de retour proche de 30 °C) voire "moyenne température", avec un réseau de radiateurs muraux de grande surface (température de retour de 50 °C). Une installation de chauffage "classique" (90/70 °C) peut aussi convenir lorsqu'elle fonctionne à charge partielle, où les niveaux de température sont alors plus bas. C'est la configuration des unités de Limoges et de Sophia Antipolis. La Mairie de Petite Synthe est équipée de planchers chauffants, avec une température de retour de 25 à 35 °C.

I.2.2.3 Humidification et chauffage de l'air entrant

L'air entrant est humidifié et chauffé grâce à un dispositif de récupération de chaleur et d'humidité par dessiccation, issu des systèmes de climatisation : la "roue d'enthalpie"[2]. La vapeur d'eau contenue dans le gaz en sortie de cathode (air appauvri en oxygène) est absorbée par un matériaux céramique poreux et restituée à l'air sec par désorption grâce à la rotation de la roue à la vitesse appropriée, c'est à dire de 5 à 13 tours/min.

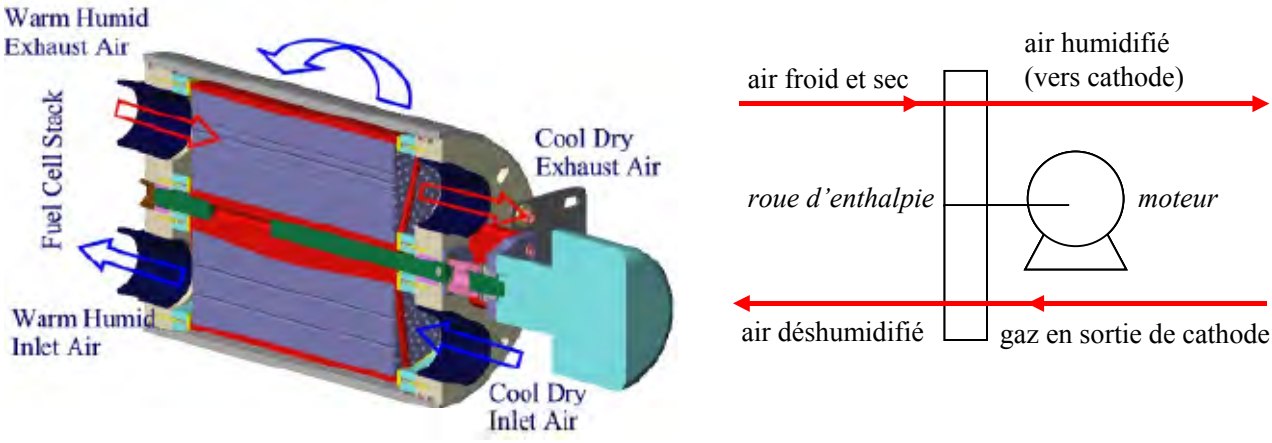


figure II. 9 : schéma de la documentation du fabricant (g.) et schéma de l'élément sur le plan H Power

[1] échangeur à contre-courant, à plaques cylindriques ("cylindrical plate heat exchanger") - www.spirec.com

[2] modèle : Umidicore™, fabricant : Emprise Corporation - www.humidicore.com

I.3 Compartiment électrique

I.3.1 Description du compartiment électrique

Le compartiment électrique a deux fonctions principales : il "conditionne" l'électricité générée par le stack ("conditionneur de puissance") et héberge l'ordinateur qui gère le contrôle-commande du RCU-4500 et enregistre les paramètres de fonctionnement.

Le conditionneur de puissance[3] fournit à l'onduleur externe un courant continu de bonne qualité et gère l'alimentation des auxiliaires électriques (pompes, vannes etc.). Il comprend essentiellement un convertisseur rehausseur de tension (DC/DC), un onduleur (DC/AC) et un banc de 15 batteries au plomb (12 V, 29 Ah / C5[4] chacune). Celles-ci permettent de répondre aux appels de charge "rapides" et assurent l'autonomie du RCU pendant la phase de démarrage. L'onduleur externe (SMD) connecte le RCU-4500 en parallèle du réseau et fournit à la charge du 230V - 50Hz ; il est détaillé en I.4.2, p 54.

Le convertisseur DC/DC est un hacheur élévateur, avec interrupteur commandé. Le réglage de son rapport cyclique[5] associé à un contrôle de I_{stack} permet de piloter le stack (détails en annexe 6, fin de première partie).

La figure II. 10 montre le schéma simplifié du compartiment électrique que nous avons établi à partir des schémas électriques fournis par le constructeur (annexe 1).

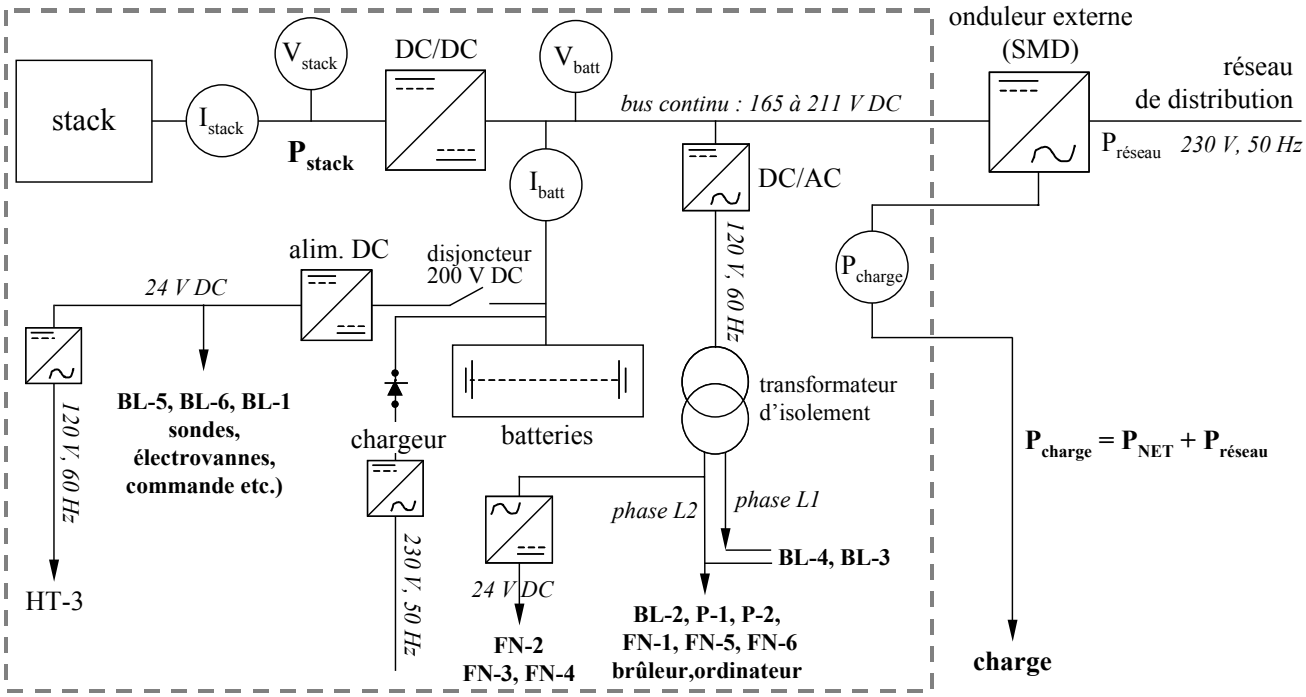


figure II. 10 : schéma du compartiment électrique

Légende des auxiliaires :

HT : petit chauffage du caisson en cas de démarrage à l'extérieur ("heater")
BL : soufflantes et compresseurs ("blower") ; P : pompes
FN : ventilateur ("fan")

[3] Advanced Energy Systems - www.aesltd.com.au

[4] C'est à dire que la durée de décharge est de 5 h. Si la durée de décharge est de 20 h, la capacité est de 33 Ah.

[5] Un interrupteur commandé s'ouvre et se ferme avec un fréquence de l'ordre de 20 kHz, le rapport cyclique est la durée relative de conduction de cet interrupteur sur la période.

I.3.2 Définition des puissances électriques mises en jeux

Rappelons les relations qui caractérisent les différentes puissances calculées à partir des grandeurs électriques mesurées (I_{stack}, V_{stack}, I_{batt}, V_{batt}, P_{charge} et $P_{réseau}$) :

- $P_{stack} = I_{stack} . V_{stack}$ puissance délivrée par le stack
- $P_{bat} = I_{batt} . V_{batt}$ puissance échangée avec le banc de batteries, comptée positive si les batteries fournissent effectivement au reste du système
- $P_{NET} = P_{charge} - P_{réseau}$ puissance électrique effectivement fournie par le RCU-4500 à l'utilisateur, ou puissance nette
- $P_{CE} = P_{stack} - P_{NET}$ puissance consommée par le compartiment électrique, c'est à dire par les auxiliaires et les batteries (si charge) ainsi que la prise en compte des pertes dans les convertisseurs

Nous avons par ailleurs tenté de différencier la puissance des auxiliaires (P_{AUX}) des pertes dans les convertisseurs. Comme cela est visible sur la figure II. 10, certains auxiliaires sont alimentés via un DC/AC et un transformateur d'isolement, d'autres le sont via une alimentation 24 V reliée au banc de batteries. La mesure de la puissance qu'ils consomment s'en trouve compliquée. Notons qu'une puissance indiquée comme relative aux auxiliaires est lisible sur l'écran de contrôle du DC/DC, mais non enregistrée. Cette grandeur, inférieure à P_{CE}, pourrait être la puissance effectivement consommée par les auxiliaires électriques, du moins pour la partie dépendant de l'onduleur.

I.4 Auxiliaires externes

Trois auxiliaires sont situés à l'extérieur du RCU-4500, ce qui ajoute de l'encombrement et de la complexité au prototype. Il s'agit d'un déioniseur d'eau, d'un convertisseur qui relie électriquement l'unité au réseau basse tension, et d'un chargeur de batteries.

figure II. 11 : photo du déioniseur (g.), du convertisseur SMD (milieu) et du chargeur de batteries (dr.)

I.4.1 Déioniseur d'eau

Le stack produit de l'eau et le vapo-reformeur en consomme. L'eau produite en sortie de cathode est en grande partie recyclée pour le vapo-reformage du gaz naturel via le réservoir TK-1 (cf. figure II. 3). Cependant, le RCU-4500 n'est pas autosuffisant en eau car la récupération n'est pas assez "performante" pour assurer les besoins en eau du reformeur. Le système est relié au circuit d'eau de ville via un déioniseur[6] qui assure au système une eau à très faible teneur en minéraux. Ce déioniseur fonctionne par osmose inverse ; il est branché au réseau basse tension et consomme près de 60 W. Ses réservoirs (en bleu sur la photo de gauche, figure II. 11) permettent d'alimenter le RCU en continu en l'eau déionisée alors qu'ils sont rechargés par paliers en eau de ville. Une maintenance annuelle de l'appareil est nécessaire pour le changement de ses filtres et le nettoyage de sa membrane d'osmose.

I.4.2 Convertisseur SMD

Le SMD[7] est un onduleur multi-entrées, réversible, initialement conçu pour les systèmes hybrides solaire/diesel ou solaire/réseau (SMD est l'acronyme de Solar Mains Diesel). Ainsi, il peut alimenter une charge en courant alternatif à partir de courant continu (cellules photovoltaïques) en injectant le surplus d'électricité sur le réseau ou il peut recharger des batteries à partir d'un générateur AC (un groupe diesel). De façon générale, il gère l'interface entre un bus continu et un réseau alternatif.

Dans la configuration du RCU-4500, le SMD assure le raccordement parallèle du réseau et du RCU-4500 : la charge est alimentée en partie par le RCU et en partie par le réseau de distribution. Il convertit le courant du bus continu en courant alternatif 230 V pour alimenter la charge. Il gère quelle part de la puissance consommée par la charge, P_{charge}, est fournie par l'unité, P_{NET}, et quelle part est fournie par le réseau, $P_{réseau}$. Pour cela, le niveau de tension du bus continu est pris en compte. La puissance électrique nette fournie par le système (P_{NET}) se lit sur l'écran du SMD.

L'étude menée par le GREEN dans le cadre du projet EPACOP et rapportée dans [LENOC05] a montré que le SMD peut fonctionner en trois modes, grâce à deux interrupteurs internes. En mode 1, le RCU-4500 est isolé de la charge et du réseau. En mode 2, la charge est alimentée par le RCU mais le réseau n'intervient pas. En mode 3, les trois éléments sont connectés (fonctionnement "normal"). Ces trois modes ont été observés sur l'unité de Nancy. Cette étude a également permis de montrer que, pour le branchement de mode 3, la puissance nette délivrée à la charge est réglée par le déphasage du courant ondulé en provenance du RCU-4500 par rapport à celui du réseau de distribution. Une sécurité interne à l'appareil empêche un éventuel mode de fonctionnement où le SMD injecterait de l'électricité sur le réseau de distribution.

I.4.3 Chargeur de batteries

Les batteries assurent l'autonomie du système pendant le démarrage. Elles permettent également de répondre à des pics d'appel de puissance instantanée importants. Si elles sont déchargées (c'est-à-dire lorsque la tension est inférieure à 180V) au moment du démarrage de la pile, un chargeur peut être nécessaire. Dans le projet EPACOP, il a été en pratique souvent utilisé pour ménager les batteries pendant la période de démarrage.

---

[6] Kurita Water Industries Ltd

[7] Advanced Energy Systems – www.aesltd.com.au

I.5 Contrôle-commande, instrumentation et interface

Le contrôle-commande du RCU-4500 utilise le logiciel Dasylab®. L'interface utilisateur fournit des graphiques caractérisant le fonctionnement du système au cours du temps, un récapitulatif de l'état (ON/OFF) de différents auxiliaires électriques (électrovannes, pompes etc.) et une page où l'utilisateur a accès aux paramètres de réglages qu'il peut modifier ("Settings", annexe 5).

I.5.1 Instrumentation du RCU-4500

Le RCU-4500 possède une instrumentation propre qui renseigne le logiciel de contrôle-commande du système ainsi que l'opérateur. Le tableau II. 1 liste les notations des principales grandeurs mesurées toutes les 0,1 s et enregistrées dans un tableur toutes les 20 s. La liste complète est en annexe 4.

Notation programme	**Abréviation utilisée**	**Description de la grandeur mesurée (ou calculée si cela est précisé)**
FLM-100	F_{GNfeed}	débit GN feed (le GN qui réagit avec H_2O^{vap} pour donner du reformat)
BL-4		tension de commande de compresseur BL-4 (GN feed)
SOV-103		tension de commande de la vanne SOV-103 (GN fuel)
Air Flow	F_{air}^{cath}	débit d'air envoyé à la cathode (calculé)
H_2 stoichio.	SF_{H2}^{calc}	facteur stœchiométrique en hydrogène à l'anode (calculé)
Air stoichio.	SF_{O2}^{calc}	facteur stœchiométrique en oxygène à la cathode (calculé)
T-102	T_{br}	température dans la chambre de combustion du vapo-reformeur
T-103	$T_{ref}^{réac_out}$	température reformat, sortie de chambre de réaction du vapo-reformeur
T-401	T_{vap}^{out}	température eau procédé, sortie du bouilleur
T-402	$T_{mel}^{ref_in}$	température du mélange {GNfeed+vapeur}, entrée du reformeur
T-106	$T_{ref}^{shift_in}$	température reformat, entrée du lit catalytique du shift
T-107	$T_{ref}^{E4_out}$	température reformat, sortie de l'échangeur sous le shift (E-4)
T-108	T_{ref}^{V-3}	température reformat, dans séparateur V-3
T-109	$T_{ref}^{prox_out}$	température reformat, sortie de Prox
T-110	$T_{ref}^{shift_out}$	température reformat, sortie du lit catalytique du shift
T-200	$T_{air}^{cath_in}$	température air entrée cathode en sortie de l'humidificateur
T-201	$T_{GSC}^{hum_in}$	température gaz sortie cathode, entrée de l'humidificateur
T-300	$T_{cool}^{stack_in}$	température circuit de refroidissement, entrée stack
T-301	$T_{cool}^{stack_out}$	température circuit de refroidissement, sortie stack
T-303	$T_{cool}^{E7_out}$	température eau, sortie échangeur E-7 (refroidissement supplémentaire)
T-305	$T_{sec}^{cog_in}$	température eau circuit secondaire (entrée échangeur de cogénération)
T-306	$T_{sec}^{cog_out}$	température eau circuit secondaire (sortie échangeur de cogénération)
PT-200	p_{an}^{in}	pression reformat, entrée anode
PT-400	p_{vap}^{bouill}	pression vapeur, dans le bouilleur
ISLIM SP	consigne n°1	première consigne du courant du stack en mode automatique
ISLIM	consigne n°2	seconde consigne du courant (ou consigne en mode manuel)
IDC0	I_{stack}	intensité délivrée par le stack
VDC0	V_{stack}	tension stack
IDC2	I_{bat}	intensité batterie (positif quand les batteries fournissent)
VDC2	V_{bat}	tension des batteries
WAC1	P_{charge}	puissance appelée (charge électrique)
Battery		niveau de charge des batteries (ampères-heure, calculé)
FN-2		tension de commande du ventilateur "FAN-2"

tableau II. 1 : principales grandeurs mesurées par l'acquisition constructeur

I.5.2 Régulation électrique : comment le stack "suit la charge"

Sur les cinq sites du projet EPACOP, la charge, constituée typiquement d'un étage de bâtiment, varie entre quelques centaines de watts et près de 10 kW. Au niveau électrique, le stack ne "voit" pas la charge mais seulement le convertisseur DC/DC. Ce dernier commande l'intensité de stack à partir de la tension du bus continu imposée par le banc de batteries (V_{batt} = 165 à 211 V) et d'une consigne (ISLIM). Un contrôle de I_{stack} est effectué grâce à une mesure interne au DC/DC (différente de la mesure IDC0 du tableau II. 1), ce qui permet au convertisseur de réajuster le rapport cyclique de son interrupteur commandé pour avoir effectivement I_{stack} égal à sa consigne.

Le SMD gère la partie de la puissance reçue par la charge fournie par le RCU-4500 et celle par le réseau de distribution. Selon nos observations, il semble donner la priorité au RCU tant que la tension de batteries est supérieure à un seuil.

Concernant l'établissement de la consigne de courant, le RCU-4500 peut fonctionner en mode manuel ou en mode automatique. En mode manuel, c'est l'opérateur qui fixe la consigne (ISLIM) de l'intensité délivré par le stack. En mode automatique, la consigne est déterminée par l'automate en deux temps : d'abord ISLIM SP puis ISLIM. Le processus qui fixe la consigne de courant à partir de l'état de charge des batteries est assez complexe ; un exemple est résumé figure II. 12 et le diagramme complet est détaillé en première partie de l'annexe 6.

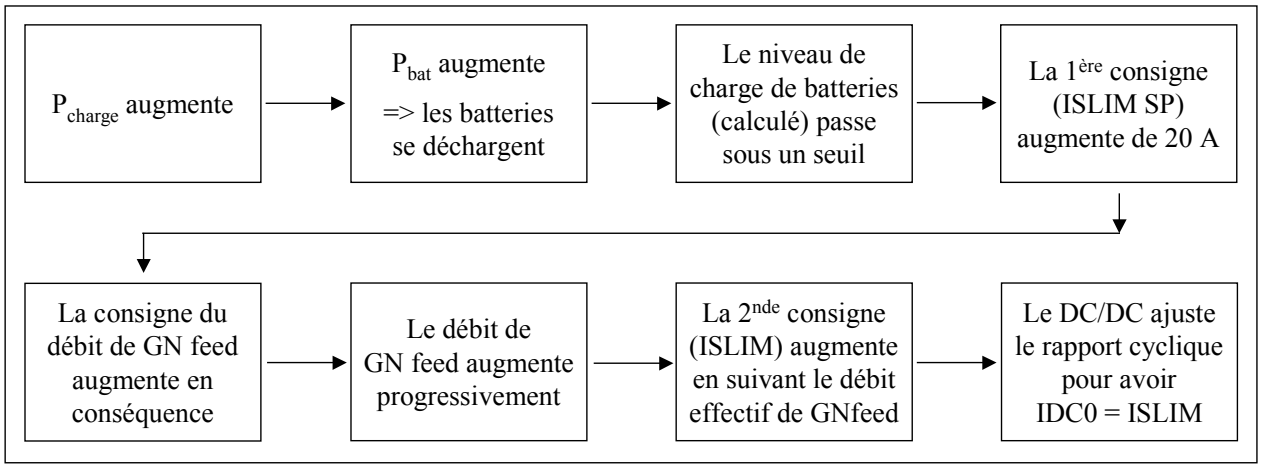


figure II. 12 : schéma simplifié de la régulation électrique

Les batteries jouent un rôle central dans la régulation électrique puisqu'elles imposent la tension du bus continu mais aussi parce que le niveau de leur état de charge (en Ah) est pris en compte dans l'établissement de la consigne d'intensité de stack.

Une fois établie la demande en courant, la tension aux bornes du stack dépend de sa courbe de polarisation. Si V_{stack} est "trop basse", l'unité se met en arrêt (annexe 1, "Shutdown Conditions", SD n°45). La relation entre ce niveau minimum de tension (VDC0 SD) et I_{stack} est empirique (polynôme de degré trois) ; elle a été fixée par le constructeur.

I_{stack} (A)	20	30	40	50	60	70	80	90	100
VDC0 SD	80,1	75,8	72,8	70,7	69,0	67,2	64,9	61,5	56,7

tableau II. 2: niveau minimum de tension pour chaque intensité

En pratique, lorsque l'unité fonctionne dans de bonnes conditions, sa tension de stack est de 10 V au dessus du niveau minimum de la tension.

Notons que d'autres évènements (une température trop élevée, un niveau d'eau dans un réservoir trop bas etc.) provoquent l'arrêt du système. Leur liste est détaillée en annexe 1 ("shutdown conditions"). Ceci permet de préserver le stack mais aussi les catalyseurs dans les différents réacteurs en assurant qu'ils fonctionnent toujours dans les conditions prévues par leurs concepteurs.

En résumé de ce paragraphe, la régulation du système est construite autour du stack : tout est fait pour qu'il fonctionne dans des conditions qui lui sont le plus favorables possible, du point de vue de son efficacité mais aussi de sa durée de vie.

I.5.3 Régulation des principaux auxiliaires électriques

Les auxiliaires électriques que sont les compresseurs, les pompes, les ventilateurs et les électrovannes, permettent d'alimenter le système en fluides (GN feed, GN fuel, air brûleur, air cathode, air prox, eau procédé, eau de refroidissement). Leur tension de commande (0 à 5 V) est soit du tout ou rien soit une fonction affine ou polynomiale d'une grandeur mesurée, souvent l'intensité délivrée par le stack.

Pour le compresseur de GN feed (BL-4), la tension de commande est proportionnelle à la consigne de débit, Feed SP, qui est une fonction polynomiale de ISLIM SP. Lors d'un changement de régime, une commande PID régule la vitesse de variation de BL-4 avec un contrôle sur le débit effectif de GN feed, mesuré par débitmètre massique (FLM-100).

Le compresseur du GN fuel (BL-6) fonctionne à régime constant. Le débit d'alimentation en GN de la veilleuse est supposé constant. Par contre, l'alimentation en GN du brûleur principal varie en tout ou rien, avec l'ouverture de l'électrovanne SOV-103, commandée par la température de la chambre de réaction du vapo-reformeur (T-103 ou $T_{ref}^{réac_out}$).

Le compresseur d'air du brûleur principal (BL-1) régule en fonction de l'intensité. La relation affine entre la tension de commande de BL-1 et I_{stack} est calée par l'exploitant pour chaque unité pour minimiser la fraction volumique de CO dans les fumées. Le petit compresseur d'air de la veilleuse (BL-5, photo de la figure II. 5) a un point de fonctionnement. Il est réglé une fois pour toute avant le démarrage de l'unité.

Le débit d'air à la cathode résulte de la commande du compresseur d'air (BL-3) qui est une fonction affine de I_{stack}.

Le compresseur de l'air prox (BL-2) fonctionne à régime constant.

La pompe du circuit de refroidissement (P-1) fonctionne en permanence, à débit constant. Celle du circuit eau procédé (P-2), fonctionne en tout ou rien. Son déclenchement est commandé par un détecteur de niveau dans le bouilleur. Ce dernier fournit donc de la vapeur en continu mais il est rechargé par intermittence.

Les expressions des tensions de commande sont détaillées en deuxième partie de l'annexe 6.

II Instrumentations du projet et analyses de gaz

II.1 Instrumentation "utilisateur"

Curieusement, l'instrumentation du constructeur ne permet pas de mesurer le débit total de gaz naturel entrant, mais seulement la fraction de GN alimentant la chambre de réaction du vapo-reformeur (GN feed). La puissance électrique nette (P_{NET}) n'est pas mesurée non plus. Enfin, la chaleur valorisée par cogénération est fausse puisque calculée à partie de températures non représentatives des températures de retour et de départ et d'un débit du circuit secondaire supposé. Pour ces raisons, Gaz de France a équipé les cinq unités du projet d'une instrumentation fournissant les données "utilisateur". Ce système d'acquisition est composé des éléments suivants :

- Un compteur de volume de gaz à soufflet (GALLUS 2000 G4) mesure la consommation totale de gaz naturel entrant dans le RCU-4500. Cela permet d'obtenir par différence le débit moyen du gaz total entrant (F_{GNtot}) sur une période donnée. Cet appareil peut être considéré comme extrêmement fiable puisqu'il a été certifié six fois depuis 1995 (dernière certification en mai 2005 [8]) et contrôlé depuis longue date en interne par Gaz de France.
- Un compteur d'énergie thermique mesure le débit du circuit secondaire (F_{sec}) ainsi que les températures de retour et de départ (mesurées mais non enregistrées), ce qui permet de connaître la puissance thermique valorisée (Q_{VAL}).

figure II. 13 : compteur gaz instrumenté (g.) ; compteur d'énergie thermique sur le circuit secondaire (dr.)

- Deux compteurs électriques mesurent d'une part la charge (P_{charge}) et d'autre part la puissance délivrée par le fournisseur d'électricité via le réseau de distribution ($P_{réseau}$). La différence des deux est la puissance nette fournie par le système (P_{NET}).
- Deux sondes donnent la température extérieure et la température intérieure du bâtiment.
- Un compteur d'eau donne la consommation en eau de ville (F_{H2O}^{ville}), envoyée au déioniseur.

[8] Certificat d'approbation CEE de modèle n° F-05-L-0789 du 13 mai 2005, par le Cofrac (organisme indépendant d'accréditation pour la certification de produits industriels)

II.2 Instrumentation supplémentaire de l'unité du Poste Central de Trafic

A la demande des partenaires de recherche, en particulier le LSGC et le CEP, Gaz de France a instrumenté l'unité du PCT (Poste Central de Trafic routier à Dunkerque) pour obtenir des informations supplémentaires sur le système. Des températures et pressions ainsi que le débit d'eau des deux circuits (eau procédé et eau de refroidissement) sont mesurées et restituées toutes les dix minutes. Outre les données de l'instrumentation utilisateur qui sont reprises, cette instrumentation renseigne les grandeurs suivantes :

Notation programme	**Abréviation**	**Description de la grandeur mesurée**
D1	F_{H2O}^{proc}	débit de l'eau du circuit procédé
D6	F_{H2O}^{cool}	débit eau du circuit de refroidissement (« cooling circuit »)
D14	$F_{H2O}^{RCU_in}$	débit de l'eau venant du déioniseur pour alimenter le RCU
D7	F_{air}^{prox}	débit volumique de l'air envoyé au Prox
T1	T_{H2O}^{TK-1}	température dans le réservoir de l'eau procédé (TK-1)
T2	$T_{ref}^{bouil_out}$	température reformat, sortie du bouilleur
T3	T_{fum}^{out}	température fumée à l'évacuation
T4	$T_{vap}^{shit_out}$	température vapeur, sortie de l'échangeur du shift
T5	$T_{ref}^{E4_out}$	température reformat, sortie échangeur sous le shift (E-4)
T6	$T_{cool}^{E4_out}$	température circuit refroidissement, sortie échangeur sous le shift (E-4)
T8	$T_{ref}^{V-3_out}$	température reformat, sortie du séparateur V-3 (mesure défectueuse)
T9	$T_{ref}^{prox_out}$	température reformat, sortie du Prox
T10	T_{GSA}	température du gaz en sortie d'anode (au niveau du séparateur)
T11	$T_{air}^{hum_in}$	température air cathode, entrée de l'humidificateur
T12	$T_{GSC}^{hum_in}$	température gaz sortie cathode, entrée de l'humidificateur
T13	$T_{GSC}^{hum_out}$	température gaz sortie cathode, sortie de l'humidificateur (évacuation)
T14	T_{H2O}^{TK-2}	température eau, réservoir du circuit de refroidissement (TK-2)
TG	T_{GN}^{in}	température gaz naturel en entrée du RCU
P1	p_{vap}^{bouill}	pression vapeur, dans le bouilleur
P2	$p_{ref}^{bouill_out}$	pression reformat, sortie du bouilleur
P5	$p_{ref}^{E4_out}$	pression reformat, sortie échangeur sous le shift (E-4)
P6	p_{H2O}^{cool}	pression de l'eau du circuit de refroidissement
P8	$p_{ref}^{prox_in}$	pression reformat, entrée du Prox
P10	p_{GSA}	pression gaz en sortie d'anode (au niveau du séparateur)
PG	p_{GN}^{in}	pression du gaz naturel en entrée du RCU
Pa	p_{atm}	pression atmosphérique
Hr-ex	RH	humidité relative de l'air atmosphérique

tableau II. 3 : acquisition supplémentaire de l'unité du PCT

Notons que certaines mesures sont redondantes avec l'instrumentation du constructeur :

$T_{ref}^{E4_out}$ = T-107 = T5 $T_{ref}^{prox_out}$ = T-109 = T9 $T_{GSC}^{hum_in}$ = T-201 = T12

$$p_{vap}^{bouill} = PT\text{-}400 = P1$$

Cette redondance est due au fait que l'emplacement de sondes de l'instrumentation du constructeur n'était pas connue avec exactitude ou simplement à la volonté de vérifier certaines mesures lorsque cela était possible.

II.3 Analyses de gaz

Pour faire des bilans de matière et valider un modèle, la connaissance de la composition du mélange gazeux en différents points du système est nécessaire. Ainsi, des prélèvements et analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été effectués en quatre points : reformat primaire en sortie du réacteur de vapo-réformage, reformat secondaire en entrée du réacteur prox, reformat tertiaire en sortie du prox et gaz en sortie d'anode. Les fractions molaires des gaz suivants ont été quantifiées : H_2, CO_2, CO, CH_4, N_2 et O_2.

Les premiers prélèvement ont été effectués par Gaz de France en juin 2003 sur l'unité de Sophia Antipolis et analysés par chromatographie par la Direction de la Recherche de l'entreprise.

Le LSGC a conduit de nombreux prélèvements et analyses en laboratoire et sur site. Cela a concerné les unités de Nancy (22-25 mars, 14 avril et 17-18 mai 2004) et l'unité du PCT à Dunkerque (28-30 juin 2004, 6-10 septembre et 20-21 septembre 2004). Notons que les analyses de septembre ont été faites sur le site du PCT. Le protocole expérimental et les résultats sont détaillés dans le rapport de projet [LOMBA04].

Enfin, des analyses sur site ont été effectuées par Gaz de France et le CEP sur l'unité de Sophia Antipolis avec un micro-chromatographe portable, le 10 décembre 2004, les 26 et 27 janvier 2005, du 1er au 4 février puis du 16 au 18 mars.
Les fumées en sortie du brûleur du reformeur ont été analysées par spectroscopie grâce à un analyseur portable pour les cinq unités du projet peu après leur installation (de novembre 2002 à mars 2004) puis pour l'unité de Sophia Antipolis lors des essais de février et mars 2005. Les fractions volumiques de CO_2 et d'O_2 (%) ainsi que de NO, SO_2 et CO (ppm) ont été mesurées.
Le protocole expérimental et les résultats de ces mesures sont détaillés dans le troisième chapitre.

III Données de fonctionnement en régime permanent

III.1 Définitions des rendements utilisés

Les puissances chimiques (ou flux d'enthalpie transportés) considérées par la suite sont des PCI.

III.1.1 Rendements du système complet

Le rendement électrique net (r_{NET}), déjà mentionné, est le rapport de la puissance électrique disponible (P_{NET}) à la puissance chimique entrant dans le système, P_{GN}^{in} (1). Le rendement thermique est le rap--port de la puissance thermique récupérée dans le circuit secondaire, Q_{VAL}, à la puissance entrante (2).

$$r_{NET} = P_{NET} / P_{GN}^{in} \quad (1)$$

$$r_{therm} = Q_{VAL} / P_{GN}^{in} \quad (2)$$

Comme pour toute cogénération, un rendement global du système peut être défini comme la somme du rendement électrique net et du rendement thermique.

III.1.2 Rendements des sous-systèmes

Le rendement net est décomposé en un produit du rendement brut et rendement du compartiment électrique (relation (3), qui est aussi prise comme définition du rendement du compartiment électrique)

$$r_{NET} = r_{brut} \, . \, r_{CE} \quad (3)$$

$$r_{brut} = P_{stack} / P_{GN}^{in} \quad (4)$$

$$r_{CE} = P_{NET} / P_{stack} \quad (5)$$

où le rendement électrique brut (r_{brut}) est le rapport de la puissance du stack à la puissance chimique entrant (4). Il caractérise le rendement du système fluidique c'est à dire avant la prise en compte des consommations des auxiliaires électriques. Le rendement du compartiment électrique (r_{CE}) traduit les pertes dans les auxiliaires électriques au sens large, c'est à dire dans les convertisseurs électriques mais aussi les puissances pour faire fonctionner les compresseurs et les pompes. La relation (5) est une combinaison de (1), (3) et (4).

Pour séparer les contributions des deux sous-systèmes de la partie fluidique, le rendement électrique brut est décomposé en un produit de deux rendements : le rendement de la partie transformation et traitement du combustible, ou rendement de reformage (r_{ref}), et le rendement de stack (r_{stack}) :

$$r_{brut} = r_{ref} \, . \, r_{stack} \quad (6)$$

Le rendement du stack est la puissance du stack divisée par le flux d'enthalpie de l'hydrogène effectivement consommé à l'anode (7). Comme cela est détaillé en II.2.1 du premier chapitre, il s'exprime aussi de façon plus simple à partir de la seule mesure de la tension du stack (8). Le rendement du sous système de transformation du combustible est le rapport du flux d'enthalpie de l'hydrogène consommé à l'anode par la puissance chimique du gaz naturel entrant [KREUT00] (9).

$$r_{stack} = P_{stack} / (\tau_{H2} \, . \, P_{H2}^{an_in}) \quad (7)$$

$$r_{stack} = V_{stack} / (1{,}253 \, . \, N_{cell}) \quad (8)$$

$$r_{ref} = (\tau_{H2} \, . \, P_{H2}^{an_in}) / P_{GN}^{in} \quad (9)$$

Les relations de définition (7) et (9) sont cohérentes avec la relation (6).
Ces rendements énergétiques s'obtiennent à partir des grandeurs mesurées sur les prototypes installés, à condition de connaître le PCI du gaz naturel utilisé.

III.1.3 Rendements matière

La capacité du sous-système de reformage à générer de l'hydrogène à partir du GN feed est quantifiée par le taux de conversion du GN en H_2, conv(GN-H_2), ou "rendement matière" du reformage. Il est défini (10) comme le ratio du débit molaire d'hydrogène entrant à l'anode, $F_{H2}^{an_in}$, par le débit théorique maximal de H_2 productible ($F_{H2}^{th_max}$) :

$$conv(GN\text{-}H_2) = F_{H2}^{an_in} / F_{H2}^{th_max} \quad (10)$$

Le débit molaire maximal dépend du débit en gaz naturel feed et de sa potentialité à donner de l'hydrogène, quantifiée par le facteur C_{H2}, qui dépend de sa composition (11). En effet, 1 mol de CH_4 peut donner 4 mol de H_2, 1 mol de C_2H_6 peut en donner 7 etc.

$$C_{H2} = 4.x_{CH4} + 7.x_{C2H6} + 10.x_{C3H8} + 13.x_{C4H10} + 16.\ x_{C5H12} \quad (11)$$

Le taux de conversion peut donc s'exprimer : $conv(GN\text{-}H_2) = F_{H2}^{an_in} / (F_{GN\ feed}\ .\ C_{H2})$ (12)

Pour le GN distribué en France, le facteur C_{H2} vaut de 3,6 à 4,4. En pratique, sa valeur est proportionnelle au PCI puisqu'on a : $PCI = 2{,}494.C_{H2}$ (+/-0,2%).

D'autre part, les taux d'utilisation des réactifs dans le stack, τ_{H2} et τ_{O2}, définis dans le premier chapitre (II.2.4) sont aussi des rendements matière, du stack cette fois, au sens où seul l'hydrogène utilisé (resp. oxygène) fournit des protons H^+ (resp. reçoit) pour la réaction génératrice d'électricité.

Ces rendements matière seront utilisés en partie IV (modélisation du procédé).

III.2 Incertitudes et précautions de méthode

Les mesures d'intensité et de tension de stack ne posent pas de problème. Une vérification de IDC0 et VDC0 est d'ailleurs réalisée régulièrement par l'exploitant par des mesures manuelles.

En revanche, l'évaluation précise de la puissance chimique entrant dans le RCU est plus difficile car les sources d'imprécision sont nombreuses. En effet, cette puissance entrant dépend de la mesure du débit volumique de gaz naturel (compteur de gaz à soufflet) mais aussi de la connaissance précise du PCI du GN, qui varie selon le type de gaz (tableau II. 4).

provenance / composition (% vol)	Lacq (S-Ouest France)	Groningue (Nord Pays-Bas)	Mer du Nord (après transit)	Russie	Algérie (par Fos)	Algérie (par le Havre et Montoir)
CH_4	97,3	83,5	88,2	96,2	91,2	88,6
C_2H_6	2,1	3,6	5,4	1,2	6,5	8,2
C_3H_8	0,2	0,7	1,2	0,3	1,1	2,0
C_4H_{10}	0,1	0,2	0,4	0,1	0,2	0,6
C_5H_{12} (et +)	-	0,1	0,2	0,1	-	traces
N_2	0,3	10,8	3,2	1,8	1,0	0,6
CO_2	-	1,1	1,4	0,3	-	-
PCI (kWh/Nm^3)	10,2	9,3	10,3	10,0	10,6	11,0

tableau II. 4 : principaux types de gaz de type H et B distribués en France (source : www.cegibat.fr)

On distingue principalement les gaz à haut pouvoir calorifique (gaz de type H) et ceux à bas pouvoir calorifique (gaz de type B) à cause d'une teneur importante en azote, comme le gaz de Groningue.

De plus, la composition d'un type de gaz évolue dans le temps. Avec l'obtention des compositions auprès de Gaz de France Réseau Transport, nous avons observé des écarts du PCI jusqu'à 5 %.

Le compteur de gaz est un compteur volumique. Il fournit des litres dans les conditions de température et de pression, noté $L_{T,p}$. Pour avoir des litres normaux (NL), c'est à dire dans les conditions normales de température et de pression (p° = 1 atm ; T° = 0 °C), la relation (13) est utilisée.

$$F_{GN}(NL/s) = F_{GN}\,(L_{T,p}/s)\,.\,(p_{GN}/p°)\,.\,(T°/T_{GN}) \qquad (13)$$

La précision sur le débit de GN obtenu par le compteur de gaz est liée à la durée de la mesure. Comme le débit de gaz naturel "fuel" varie en tout ou rien sur des cycles allant de 2 à 5 min, cela se traduit par des écarts de débit du GNtot de près de 15 L/min. Sur une mesure de débit, l'incertitude est donc de plus ou moins 15 L, soit +/- 0,25 L/min pour une mesure prise sur une heure. Cela représente une amplitude d'erreur de 1,5 à 2,5 %, selon le régime de fonctionnement, sur le premier facteur de la relation (13). Cette erreur est inversement proportionnelle à la durée de la mesure.
En pratique, cette valeur de l'erreur risque d'être atteinte pour des mesures enregistrées à distance et rapatriées par le projet. Lorsque nous les avons effectuées sur place (lecture du compteur de gaz), des précautions permettent de la réduire considérablement. En particulier, il faut commencer et terminer la mesure au même moment dans le cycle d'ouverture/fermeture de la vanne de GN fuel.

La pression relative du gaz naturel au niveau du compteur est de 25 mbar pour les gaz de type B et de 20 mbar pour ceux de type H. Pour obtenir la pression absolue, il est nécessaire de connaître également la pression atmosphérique au point de mesure. Cette pression est mesurée pour l'unité du PCT ou s'obtient à partir des cartes isobares de météorologie, qui donnent la pression atmosphérique au niveau de la mer. Dans ce cas, il faut ajouter une correction liée à l'altitude, près de 10 mbar tous les 100 m, correction non négligeable par exemple pour Limoges avec près de 300 m d'altitude. Si la pression atmosphérique n'est pas connue, la pression de 1015 mbar est prise. Une erreur de +/- 15 mbar sur la pression atmosphérique se traduit par une erreur de 1,5 % sur le deuxième facteur de (13).

La température du GN est mesurée au PCT. Elle est supposée constante (T_{GN} = 15 °C), pour les autres unités. Dans ce cas, l'incertitude sur la température est de +/- 5 °C, soit 1,7 % sur le troisième facteur.

Les erreurs relatives s'additionnent. Dans le pire des cas (mesure à distance, non connaissance de la pression atmosphérique ni de la température du gaz), l'erreur relative sur le débit en NL/min est de plus ou moins 4 % à 4,5 %. Dans le meilleur des cas, c'est à dire avec une mesure de tous les termes de la relation (13) et une lecture sur place du compteur de gaz, l'erreur est liée aux incertitudes des instruments et à la bonne synchronisation des cycles de mesure du débit avec les cycles d'ouverture de la vanne de GN fuel.

Au niveau de la méthode, la notion de rendement électrique de stack peut sembler périlleuse. En effet, celui-ci dépend du régime de fonctionnement et contrairement à la plupart des générateurs électriques, il n'est pas maximal pour une puissance relativement élevée mais pour une puissance nulle !

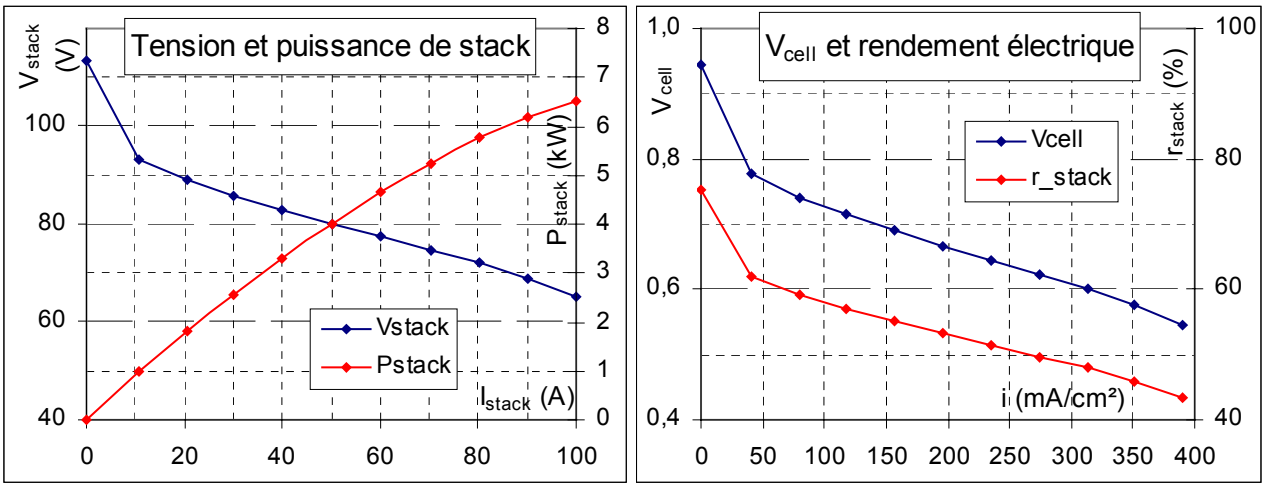


figure II. 14 : exemple de courbe de polarisation de stack et de cellule

Le graphique de gauche de la figure II. 14 est une courbe intensité-tension mesurée sur la première unité installée (mairie de Petite Synthe, Dunkerque, 13 décembre 2002). Le graphique de droite est l'équivalent pour une "cellule moyenne", c'est à dire avec $V_{cell} = V_{stack}/N_{cell}$ et $i = I_{stack}/A$. Le rendement de cette cellule moyenne, qui est aussi le rendement du stack est calculé suivant la définition en III.1.2.

Plus la densité de courant est faible, plus la tension de cellule et donc le rendement est élevé, comme cela est visible sur la courbe de polarisation de la figure II. 14. Pour un système existant tel que le RCU-4500, faire fonctionner le stack à faible intensité n'est pas payant en terme de rendement électrique global, comme cela est visible en III.3. Par contre, lors de la conception, la tentation peut être grande de dimensionner le stack avec une très grande surface active de cellule de façon à le faire fonctionner à intensité élevée tout en conservant de très faibles densités de courant. En effet, pour une application stationnaire avec reformage, la contrainte d'encombrement est minime puisque le stack ne représente que 1 % du volume du RCU-4500. En revanche, les contraintes liées au coût global de l'installation et en particulier au coût très élevé et en progression du platine[9] imposent de trouver un compromis entre rendement élevé et masse de catalyseur.

III.3 Mesures des rendements utilisateur

Les tableaux II.5 à II.7 donnent les différentes puissances et rendements mesurés pour trois des cinq unités du projet et pour les principaux points de fonctionnement en régime stabilisé. Ces données sont issues de l'instrumentation du constructeur et de l'instrumentation utilisateur, décrites en I.5.1 et II.1. Les PCI indiqués sont calculés à partir des compositions moyennes journalières fournies par Gaz de France Réseau Transport de chaque région considérée, sauf pour l'unité du PCT où la composition du GN a été mesurée sur site par le LSGC.

date	I_{stack} (A)	V_{stack} (V)	P_{stack} (kW)	F_{GNtot} NL/min	P_{GN}^{in} (kW)	r_{brut} (%)	P_{NET} (kW)	r_{NET} (%)	r_{CE} (%)	Q_{VAL} (kW)	r_{therm} (%)
28/11/2003	39,8	85,1	3,38	21,9	14,1	24,0	1,75	12,4	51,7	x	x
28/11/2003	60,0	79,8	4,79	27,7	17,8	26,9	2,72	15,3	56,8	x	x
23/11/2003	80,2	75,3	6,04	35,2	22,8	26,4	3,56	15,6	59,0	5,0	21,9
23/12/2003	99,3	70,3	6,98	40,0	25,9	27,0	3,98	15,4	57,0	8,0	30,9

tableau II. 5 : unité de Limoges (PCI = 10,71 à 10,83 kWh/Nm^3)

Les mesures du tableau II. 5 ont été effectuées sur des périodes stabilisées d'au moins quatre heures afin de réduire l'incertitude sur le premier terme de la relation (13). La pression atmosphérique et la température du GN n'étant pas connue, l'incertitude sur la puissance entrant (P_{GN}^{in}) et donc sur les rendements est de 3,5 à 4 %.

Le tableau II. 6 rassemble des données de l'unité de Sophia Antipolis, pour deux journées choisies car elles regroupent plusieurs points de fonctionnement en régime stabilisé (I_{stack} constant pendant au moins 1 h). La première ligne est une configuration où le RCU est déconnecté de la charge et du réseau (mode 1 du SMD). Ce régime de fonctionnement que nous qualifions d'autoconsommation, permet de connaître avec exactitude la puissance électrique nécessaire au seul fonctionnement minimum des auxiliaires électriques : 1,2 kW.

[9] 18,5 $/g de moyenne en 2002, 29,8 $/g en 2004 et près de 30,6 $/g pour le premier semestre 2005 (Londres)

	I_{stack} (A)	V_{stack} (V)	P_{stack} (kW)	F_{GNtot} NL/min	P_{GN}^{in} (kW)	r_{brut} (%)	P_{NET} (kW)	r_{NET} (%)	r_{CE} (%)	Q_{VAL} (kW)	r_{therm} (%)
15 décembre 2003	12,6	94,1	1,19	15,5	9,9	12,1	0	0	0	3,4	34,3
	61,0	79,1	4,83	30,6	19,5	24,7	3,07	15,7	63,5	7,3	37,6
	81,8	73,4	6,00	37,7	24,0	25,0	3,80	15,8	63,3	8,0	33,3
	102,3	66,7	6,82	45,3	28,9	23,6	4,15	14,4	60,8	9,3	32,3
2 février 2005	29,1	87,1	2,53	19,9	12,7	20,0	1,09	8,6	43,0	4,6	36,7
	63,8	76,0	4,85	31,0	19,7	24,6	2,69	13,7	55,5	7,9	40,0
	74,5	74,7	5,56	33,5	21,3	26,1	3,09	14,5	55,5	7,0	32,7
	85,2	70,7	6,02	37,9	24,1	25,0	3,24	13,5	53,8	6,9	28,6

tableau II. 6 : unité de Sophia Antipolis (PCI = 10,6 à 10,62 kWh/Nm^3)

La principale différence entre ces deux journées de mesures est le fait qu'une cellule du stack a été endommagée lors d'essais en octobre 2004. Cette cellule présente une tension nulle voire négative selon les cas. Pour pallier à cette nette baisse de tension, la consigne du compresseur d'air ("Air stoichio.") a été augmentée de 2,3 à 2,7. De ce fait, ce compresseur consomme plus d'électricité et la puissance nette est diminuée de 10 à 15 % à puissance de stack égale, entre la première et la seconde journée dans le tableau II. 6. Cela illustre le prélèvement considérable de cet auxiliaire électrique.

Enfin, le tableau II. 7 fournit les données de fonctionnement de l'unité du PCT pour la journée du 21 septembre 2004. Ces données seront utilisées dans la partie IV.

	I_{stack} (A)	V_{stack} (V)	P_{stack} (kW)	F_{GNtot} NL/min	P_{GN}^{in} (kW)	r_{brut} (%)	P_{NET} (kW)	r_{NET} (%)	r_{CE} (%)	Q_{VAL} (kW)	r_{therm} (%)
21 septembre 2004	40,7	82,4	3,36	24,1	13,1	25,6	1,71	13,1	50,9	4,8	37
	61,2	76,4	4,68	29,8	16,1	29,0	2,46	15,2	52,6	2,3	14
	81,6	71,7	5,86	37,2	20,2	29,0	3,00	14,9	51,2	2,3	12

tableau II. 7 : unité du PCT (PCI = 9,04 kWh/Nm^3)

Concernant l'autre unité à Dunkerques (mairie de Petite Synthe), nous n'avons pas de données complètes. Une journée de fonctionnement intéressante est tout de même rapportée dans une communication [HUBER04]. Les données de fonctionnement sont proches de celles du PCT.

Les résultats des tableaux II.5 à II.7 amènent plusieurs types de remarques. En premier lieu, constatons que le rendement électrique net du système est très faible pour toutes les unités et tous les régimes de fonctionnements ; il vaut 15,8 % dans le meilleur des cas. Cela est dû à un rendement électrique brut relativement faible (20 à 29 %) mais aussi à une forte consommation des auxiliaires et des convertisseurs. Cela se traduit par un bas rendement du compartiment électrique, de 50 à 60 % pour les régimes de fonctionnement élevés (I_{stack} > 40 A) et baisse jusqu'à 43 % pour I_{stack} = 30 A.

En second lieu, dans la plupart des cas, le rendement électrique est maximal pour une intensité de 75 à 80 A. Cela a aussi été observé sur d'autres unités, dont les données ne sont pas rapportées ici. Ce régime de fonctionnement, peut donc être considéré comme le régime nominal, c'est à dire le régime pour lequel le prototype RCU-4500 à été dimensionné.
Par la suite ce point de fonctionnement (80 A) sera aussi le régime de puissance maximale car l'exploitant à choisi de ne pas faire fonctionner les stacks à 100 A afin de les ménager.

Enfin, notons que les rendements varient sensiblement pour les différentes installations, en particulier le rendement brut. Ainsi, il est de 24,7 % pour l'unité de Sophia Antipolis (15/12/2003, I_{stack} = 61 A) et de 29,0 % pour le PCT (21/09/2004, I_{stack} = 61,2 A). Cette différence ne s'explique pas par une moindre performance du stack de l'unité de Sophia Antipolis (c'est en réalité le contraire) mais par une

puissance chimique entrant nettement plus élevée (19,5 kW vs. 16,1 kW) alors que les débits de gaz naturel sont sensiblement les mêmes (30,6 NL/min vs. 29,8 NL/min).
La principale raison de cet écart est le PCI de GN utilisé à Sophia Antipolis, nettement plus élevé que celui utilisé à Dunkerque et donc une puissance entrant trop élevée par rapport aux besoins de l'unité. La relation polynomiale qui lit le débit de GN feed à l'intensité de stack (relation (2), annexe 6) a été écrite par le fabricant, une fois pour toutes alors qu'elle devrait dépendre sinon de la composition, du moins du PCI du GN utilisé afin que le stack fonctionne toujours avec un taux d'utilisation en hydrogène proche de la valeur pour laquelle le prototype a été conçu (soit τ_{H2} = 71 % à 80 A). Un GN avec un PCI élevé pénalise donc, paradoxalement, le rendement électrique du RCU-4500.

D'autre part, nous avons constaté des déviations du débitmètre de contrôle du GN feed (5 à 10 %) lors de mesures ponctuelles à l'aide du compteur de gaz lorsque l'électrovanne d'arrivée du GN fuel était fermée. Cela peut constituer, dans une moindre mesure, une autre cause des variations de rendement.

III.4 Mesure du déficit en eau du système

Nous avons indiqué en I.4.1 que le RCU-4500 est déficitaire en eau ce qui implique son alimentation en eau de ville, qui doit être déionisée. Les cinq unités du projet sont équipées d'un compteur d'eau pour la mesure du débit en eau de ville (F_{H2O}^{ville}).
Le déioniseur recharge ses réservoirs (150 à 200 L) toutes les 6 à 8 h. Le comptage du volume de l'eau de ville a donc un profil en escalier ; pour avoir un débit moyen de consommation, il faut lisser cette discontinuité. Nous avons donc considéré des périodes de mesure d'au moins 3 jours, soit l'équivalent de près de 10 cycles de remplissage/vidange.

unité du projet	durée en jours (date début)	intensité de stack (A)	volume consommé (m^3)	consommation moyenne (L/h)	production électrique nette (kWh)	conso. rapportée à la produc. d'électricité (L/kWh)
Petite S.	5 (01/05/03)	20 à 80	1,6	13,0	non mesurée	-
Petite S.	11 (22/11/03)	30 à 80	4,8	18,1	330	14,5
PCT	4 (22/04/04)	30	2,9	29,8	non mesurée	-
PCT	4 (23/01/05)	51	3,3	34,7	252	13,2
Limoges	15 (20/11/03)	20 à 100	9,1	25,3	525	17,4
Limoges	4 (13/11/04)	46	2,9	30,5	182	16,1
Sophia	4 (15/12/03)	12 à 100	2,1	21,7	95	21,8
Sophia	6 (23/05/04)	12 à 80	2,5	17,6	223	11,3
Nancy	6 (17/04/04)	12 à 15	4,2	29,1	0	-

tableau II. 8 : consommation en eau de ville des cinq unités du projet

Le tableau II. 8 résume les consommations en eau des cinq unités du projet EPACOP, en précisant les durées en jours des périodes considérées.
La consommation moyenne en eau peut varier du simple au double d'une unité à l'autre. De manière générale, les unités situées en intérieur (Sophia Antipolis et Mairie de Petite Synthe) consomment moins d'eau à l'heure que les trois autres, en extérieur. Cela pourrait s'expliquer par la température et l'humidité plus élevées qui règnent dans l'environnement direct du RCU-4500, entraînant un débit d'eau entrant (principalement dans l'air en entrée de cathode) plus grand que pour les installations en extérieur qui utilisent de l'air sec et froid.

La consommation d'eau rapportée au kilowattheure électrique généré permet de conclure que dans cette configuration, le seul problème de l'eau est un obstacle à l'utilisation de ce système pour la micro-cogénération domestique. Pour les exemples de consommation du tableau II.8, le coût en eau de ville correspondant varie de 3 à 8 c€/kWh, en considérant que le prix TTC de l'eau distribuée est 3 €/m^3.

Sur ce point, le fonctionnement de l'unité de Sophia Antipolis, qui a été en autoconsommation 60 % du temps en décembre 2003 et 15 % du temps en mais 200, montre que ce mode de fonctionnement est catastrophique pour la consommation spécifique en eau de ville, respectivement de 22 L/kWh et 11 L/kWh. Le pire cas est l'exemple de l'unité de Nancy, en autoconsommation 100 % du temps pendant six jours. La consommation d'eau, relativement importante, est alors une perte nette.

Ces résultats permettent de quantifier l'eau comme un consommable, au même titre que le GN, mais ils ne sont pas satisfaisants si l'on s'intéresse aux besoins effectifs du RCU-4500. En effet, la consommation en eau de ville dépend de la technologie utilisée pour la déionisation et sans soute de l'état des filtres de l'appareil. Le débit d'eau effectivement consommé par l'unité ($F_{H2O}^{RCU_in}$) est une fraction du débit d'eau de ville puisque le déioniseur utilisé dans le projet fonctionne par osmose inverse, en appauvrissant une partie de l'eau reçue en minéraux tout en enrichissant l'autre partie, évacuée à l'égout (figure II. 15). Le débit $F_{H2O}^{RCU_in}$ est mesuré sur l'unité du PCT uniquement, par le compteur D14 ("instrumentation supplémentaire", II.2).

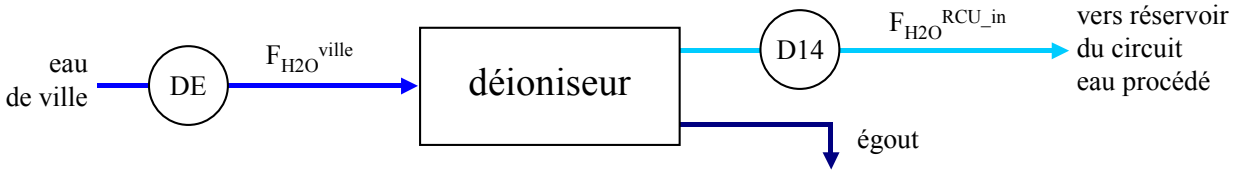


figure II. 15 : schéma de principe du raccordement du déioniseur avec le circuit d'eau de ville et le RCU

Le tableau II. 9 illustre le besoin en eau déionisée et sa dépendance au régime de fonctionnement (PCT, 21 septembre 2004). Le débit d'eau nécessaire pour alimenter le RCU croît, logiquement, de façon quasiment proportionnelle avec l'intensité de stack, c'est à dire avec les débits de gaz. Il s'avère de plus que le volume d'eau de ville nécessaire pour générer 1 kWh d'électricité pour l'utilisateur est à peu près constant, quel que soit le régime de fonctionnement au-dessus de 40 A. Avec une consommation de plus de 20 L/kWh, il est dans le haut de la fourchette des valeurs du tableau II. 8.

I_{stack} (A)	40,7	61,2	81,6
P_{NET} (kW)	1,7	2,5	3,0
$F_{H2O}^{RCU_in}$ (L/h)	1,84	2,83	3,31
$F_{H2O}^{RCU_in} / I_{stack}$ (L/h/A)	0,045	0,046	0,041
$F_{H2O}^{ville} / P_{NET}$ (L/kWh)	21,6	22,6	22,1

tableau II. 9 : besoin en eau du RCU-4500 en fonction de l'intensité de stack

Dans le tableau II. 9, les durées de régime stabilisé étant beaucoup trop courtes (1 à 2 h) pour évaluer F_{H2O}^{ville}, ce débit est connu grâce à l'évaluation du rapport $F_{H2O}^{ville} / F_{H2O}^{RCU_in}$. Nous avons mesuré ce ratio pour les deux autres périodes de fonctionnement ininterrompu (tableau II. 10).

durée (date du début)	8 j (26 avril 2004)	3 j (24 janvier 2005)
$F_{H2O}^{ville} / F_{H2O}^{RCU_in}$	20,0	19,7

tableau II. 10 : mesure du rapport des débits eau de ville sur eau déionisée

Notons que d'autres technologies de déionisation fonctionnent sans pertes d'eau et permettent de fournir autant d'eau déionisée que d'eau de ville consommée. La contrainte liée à leur utilisation n'est alors pas le volume d'eau consommé, mais la nécessité d'un branchement et surtout la maintenance supplémentaire que ce type d'appareil implique.

IV Modélisation descriptive du schéma de procédé

Les mesures permettent une description quantitative sommaire du prototype. Pour dresser des bilans détaillés de flux de matière et d'énergie et comprendre leur évolution en fonction des paramètres de fonctionnement, il est nécessaire de modéliser le procédé. Cela permet aussi de préciser les postes de pertes thermiques et de proposer des améliorations tout en contrôlant les interactions entre les différents sous-systèmes.

IV.1 Méthode et choix de l'outil

Après analyse de la partie fluidique du RCU-4500, il s'avère qu'il s'agit d'un procédé assez proche de systèmes classiques de génération d'électricité, avec des échangeurs (économiseurs, vaporiseurs, surchauffeur), une chambre de combustion, des mélangeurs et séparateurs mais qui inclut aussi des réacteurs chimiques (reformeur, shift, Prox et le stack, qui est un réacteur électrochimique). Les puissances thermiques échangées sont relativement importantes (2 à 10 kW) au regard de la puissance électrique nette (4 kW) du système. Ceci nous a conduit à nous intéresser à ce procédé dans une démarche systémique d'intégration thermique, d'une façon un peu analogue au travail de W. Colella évoqué dans le premier chapitre [COLEL03].

Le choix du logiciel pour une telle étude s'est naturellement porté vers Thermoptim, progiciel de thermodynamique appliquée aux systèmes énergétiques, développé au CEP par R. Gicquel, écrit en Java et qui inclut un outil d'optimisation systémique [GICQU01]. L'architecture de Thermoptim est essentiellement une relation entre un simulateur et une interface graphique (éditeur de schémas). Dans notre étude, il s'agit de systèmes ouverts et donc complètement décrits par la température, la pression, le débit, les fractions molaires et, le cas échéant, la fraction de liquide.

Ce logiciel peut fonctionner pour des liquides, des vapeurs condensables et des gaz idéaux (l'enthalpie spécifique ne dépend que de la température). Pour les gaz idéaux, les tables de Janaf sont utilisées pour décrire la dépendance à la température des fonctions d'état. Les mélanges sont modélisés par des mélanges de gaz idéaux. Dans sa version actuelle, Thermoptim ne calcule pas les mélanges de vapeurs. Dans notre étude, l'eau est soit un liquide soit une vapeur condensable. Un mélange (GN, reformats, GSA…) est modélisé par un mélange de gaz idéaux lorsque l'on est en monophasé et un mélange d'eau liquide et de gaz idéaux lorsque l'on est en diphasé (condenseurs, séparateurs, stack).

Thermoptim contient deux types d'objets : d'une part, **des transformations élémentaires** ("transfo"), principalement des échanges thermiques, des compressions ou détentes, des combustions, ou des nœuds (mélange de deux fluides ou division d'un fluide en deux branches) ; d'autre part, **des points**, qui relient ces transfos et contiennent les grandeurs intensives du fluide (pression, température, composition). Les transfos sont représentées sur le schéma par des boites avec une à deux entrées (combustion et mélangeur) et une à deux sorties (condenseur et autres nœuds diviseurs) et les points sont les traits noirs reliant les transfos. Une transfo particulière, dite "transfo point", relie un point à lui-même, ce qui permet d'indiquer le débit passant par ce point.

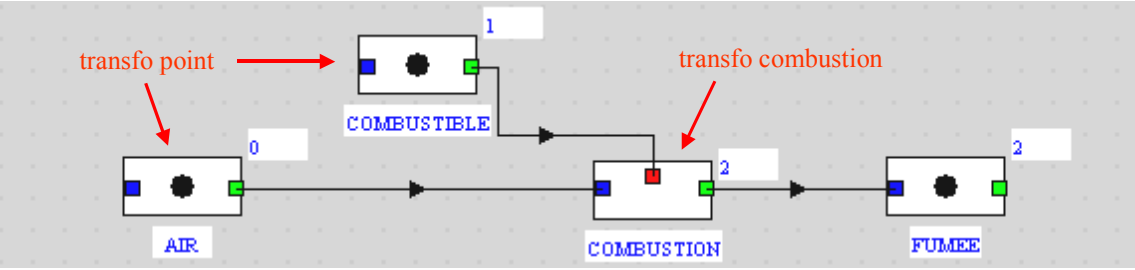


figure II. 16 : exemple de transfo combustion et de transfos point dans l'éditeur de schéma

Un élément réel peut être modélisé par plusieurs modules. En particulier, un échangeur de chaleur est modélisé par deux transfos de type échange, reliées par un échangeur (traits bleu). Il peut s'agir d'échangeur liquide/liquide (comme l'échangeur de cogénération), gaz/liquide, gaz/gaz, d'évaporateur, de condenseur ou de "thermocoupleur", c'est à dire un échangeur reliant un réacteur chimique et un fluide de refroidissement ou source de chaleur.

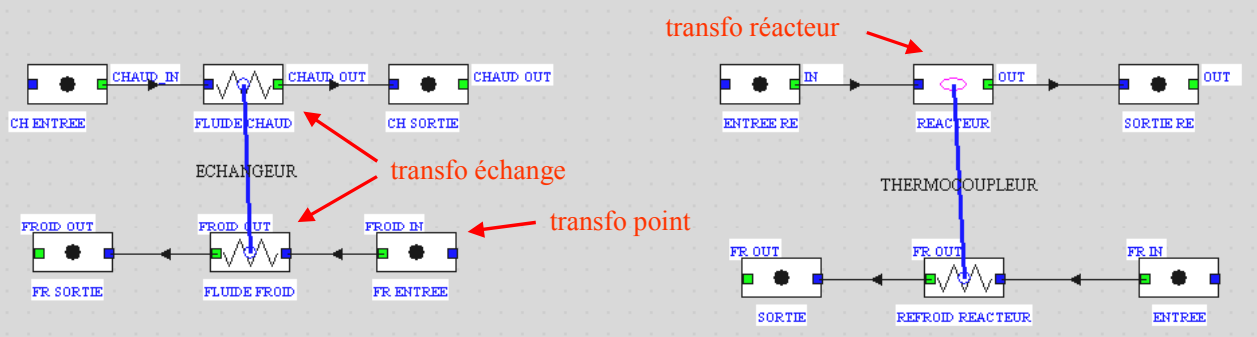


figure II. 17 : représentation d'un échangeur et d'un thermocoupleur dans l'éditeur de schéma

La modélisation des éléments non disponibles dans le noyau du progiciel doit être effectuée avec des "classes externes", qui s'ajoutent aux éléments préexistants (échangeurs, mélangeurs et diviseurs, compresseurs, perte de charge, chambre de combustion etc.). Nous avons ainsi modélisé le réacteur de vapo-reformage, le réacteur shift, le réacteur Prox, le stack, l'humidificateur par dessiccation mais aussi les séparateurs et condenseurs (le noyau du progiciel ne contient que des séparateurs pour de la vapeur pure) ainsi que le générateur de vapeur à deux fluides chauds. Les modèles physiques et mathématiques utilisés dans ces classes externes sont résumés ci-après et décrits en détail en annexe 2. Il s'agit pour la plupart de modèles thermodynamiques et thermochimiques, éventuellement corrigés d'un facteur simulant la cinétique, qui est calé grâce aux données expérimentales.

Pour calculer des bilans énergétiques et des rendements de cycle, Thermoptim utilise les notions "d'énergie utile" (ici la puissance électrique), "d'énergie payante" (ici, l'énergie chimique dans le GN) et "d'énergie autre" (non comptée dans le bilan). Les puissances mécaniques des compresseurs et pompes sont comptées comme "énergie autre" car nous nous intéressons dans cette analyse à la puissance brute du système. Une classe externe "compteur à gaz" a aussi été développée pour considérer le flux d'enthalpie (PCI) du GN en entrée du système.

IV.2 Spécifications des différents modules

Cette partie résume les spécifications de chaque module ou "classe" de la modélisation sous Thermoptim. Dans tous les cas, les caractéristiques des réactifs entrants (débit, composition, température et pression) sont reçus de la classe précédente dans la modélisation. La classe calcule la composition et le débit des réactifs sortants. Ce qui suit résume quels sont les paramètres supplémentaires imposés par l'utilisateur et quelles hypothèses sont faites pour la température et le pression de sortie. Le modèle détaillé de chaque module est donné en annexe 2.

IV.2.1 Vapo-reformeur

Il est composé d'une chambre de réaction, liée par un échangeur de type thermocoupleur à une chambre de combustion. La chambre de combustion modélise le fonctionnement moyen du brûleur principal et de la veilleuse.

Concernant la chambre de réaction, une classe externe a été développée. Les grandeurs imposées par l'utilisateur sont la température de sortie ($T_{ref}^{réac_out}$) supposée égale à la température de réaction (T_{CR}), et la pression de sortie. La classe calcule l'équilibre thermochimique dans ces conditions ainsi que la

composition du mélange sortant, nommé reformat primaire. Un facteur d'approche de l'équilibre peut être introduit pour simuler le fait que l'équilibre n'est pas tout à fait atteint. L'autre sortie du modèle est la puissance à apporter par le thermocoupleur pour assurer le maintien du lit catalytique à la température T_{CR}.

IV.2.2 Réacteur shift

Le réacteur shift est modélisé avec la même démarche que le vapo-reformeur à ceci près qu'une seule réaction y a lieu. L'équilibre thermochimique est supposé atteint. La température d'entrée est imposée et la classe calcule la température de sortie ($T_{ref}^{shift_out}$), supposée égale à la température de réaction avec comme hypothèse un réacteur adiabatique ou un réacteur modérément tempéré (l'utilisateur impose la puissance thermique évacuée). La classe recalcule l'équilibre thermique pour la température de sortie trouvée et réitère par dichotomie.

IV.2.3 Réacteur Prox

Le réacteur Prox est modélisé de façon très simple, à savoir que la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone par l'oxygène est totale et que l'oxygène en excès réagit complètement avec l'hydrogène. Le réacteur est supposé adiabatique.

IV.2.4 Stack

Le modèle de stack utilisé ici sert à établir des bilans de matière et de puissance électrique et thermique. Il peut être utilisé de deux façons différentes. Le premier mode d'utilisation sert essentiellement à faire des bilans de matière et de puissance en imposant le rendement énergétique du stack. Le second mode d'utilisation contient un modèle électrique qui donne la tension en fonction de l'intensité demandée et de paramètres d'utilisation (pression, température).

Dans le cadre de ce travail, l'intensité et la tension étant toujours mesurées, ce modèle est utilisé en imposant un rendement. Les paramètres imposés par l'utilisateur sont l'intensité, le rendement énergétique, la température de stack et le coefficient de partage en eau.

IV.2.5 Système d'humidification

La roue d'enthalpie est modélisée en supposant que l'air humidifié (qui rentre à la cathode) est saturé en eau à la température $T_{humidif}$. Cette température est paramétrée par rapport à la température du gaz en sortie de cathode (GSC) : $T_{humidif} = T_{GSC} - \Delta T^{HUM}$.

IV.2.6 Générateur de vapeur à deux fluides chauds

Les entrées sont les fluides chauds (ici, le reformat en sortie de la chambre de réaction du vapo-reformeur et la fumée en sortie de l'échangeur de préchauffage du mélange réactif) ainsi que l'eau liquide. La température des fumées en sortie est calculée en effectuant un bilan thermique en connaissant la température de sortie de la vapeur et du reformat. La classe vérifie qu'il n'y a pas de croisements de températures.

IV.2.7 Condenseurs

Le mélange entre dans le condenseur sous forme monophasique ou diphasique. La température de condensation est un paramètre imposé. La classe calcule le débit du condensat et la composition des incondensables ainsi que la puissance thermique à extraire. Un séparateur est un cas particulier de condenseur, où la température de condensation est égale à la température d'entrée.

IV.3 Calcul des échangeurs sans changement de phase

Ce paragraphe est largement inspiré de l'ouvrage [GICQU01].

Les échangeurs font partie du noyau de Thermoptim. Leur représentation sous Thermoptim est visible figure II. 17. Dans ce travail, les échangeurs sont calculés de deux façons : en mode "dimensionnement" et en mode "non nominal". Pour ces deux modes d'utilisation, les débits et températures d'entrées des deux fluides sont connus.

➢ En mode "dimensionnement", la température de sortie de l'un des deux fluides est connue. La température de sortie du second fluide est calculée en supposant que le flux thermique Q (W) émis par le fluide chaud est intégralement reçu par le fluide froid :

$$Q = (m.c_p)_F.(T_F^{OUT} - T_F^{IN}) = (m.c_p)_C.(T_C^{IN} - T_C^{OUT}) \quad (14)$$

où T_F^{IN} est la température du fluide froid en entrée, T_C^{OUT}, celle du fluide chaud en sortie et $(m.c_p)_C$ est le produit du débit massique (kg/s) par la chaleur spécifique du fluide chaud (J/kg/K). Comme la chaleur massique dépend de la température, quelques itérations sont nécessaires pour recalculer la température avec la relation (14) après réajustement de la valeur du c_p.

Pour un échangeur à contre courant, le progiciel calcule en second lieu le dimensionnement de l'échangeur, c'est à dire le produit de sa surface d'échange A (m²) par le coefficient global de l'échange, U (W/m²/K). Ce produit est lié aux quatre températures et au flux thermique échangé par la relation :

$$Q = U \,.\, A \,.\, DTML \quad (15)$$

où DTML est la différence de température moyenne logarithmique, définie par la relation :

$$DTML = (\Delta T_0 - \Delta T_L) / \ln(\Delta T_0/\Delta T_L) \quad (16)$$

où ΔT_0 et ΔT_L sont les différences de température des fluides à "l'entrée" et à "la sortie" de l'échangeur avec la convention $\Delta T_0 > \Delta T_L$. La définition de ΔT_0 et ΔT_L n'est pas liée à la fonction du fluide dans l'échangeur (chaud ou froid) mais au produit $(m.c_p)$, qui détermine la pente de la droite d'évolution de la température dans l'échangeur. La figure II. 18 montre par exemple la représentation "flux thermique échangé vs. températures" dans un échangeur avec : $(m.c_p)_F > (m.c_p)_C$. Dans ce cas, on a :

$\Delta T_0 = T_C^{IN} - T_F^{OUT}$ et $\Delta T_L = T_C^{IN} - T_F^{OUT}$

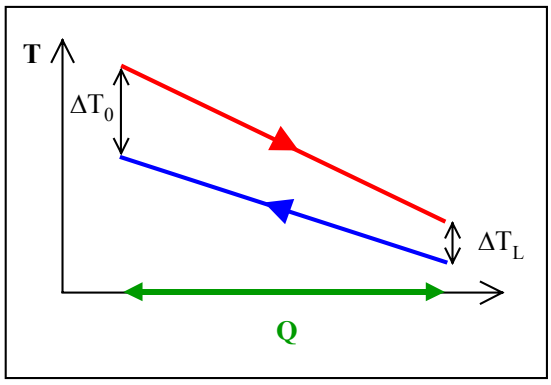


figure II. 18 : graphique flux vs. températures

On peut vérifier que $\Delta T_0 > DTML > \Delta T_L$ et que l'égalité est atteinte lorsque $(m.c_p)_C = (m.c_p)_F$.

Notons que pour d'autres types d'échangeurs (co-courant, courants croisés etc.), un facteur de correction F doit être introduit dans la relation (15). Par soucis de simplicité, nous ne considérons que des échangeurs supposés à contre-courant.

- En mode "non nominal", l'utilisateur impose le produit U.A et le progiciel calcule les températures de sortie des deux fluides avec la méthode du Nombre d'Unité de Transfert (NUT).

Dans la modélisation descriptive du système, les échangeurs sont toujours considérés en mode "dimensionnement" car les valeurs des températures sont disponibles en de nombreux points du système grâce à l'instrumentation.

Dans une utilisation prédictive du modèle (chapitre III), les deux modes de calcul sont utilisés car deux régimes de fonctionnement sont étudiés : puissance nominale et puissance partielle (50 %). Dans un premier temps, les échangeurs sont calculés en mode "dimensionnement" pour le fonctionnement à puissance nominale avec une hypothèse sur la valeur minimale de ΔT_L pour chaque type d'échange (liquide-liquide, gaz-liquide etc.), ceci pour obtenir un produit U.A vraisemblable compte tenu de l'état de l'art.
Dans un second temps, le mode non nominal est utilisé pour le fonctionnement à plus faible puissance. En effet, le coefficient global d'échange U dépend principalement des débits, qui sont susceptibles de varier lorsque le régime de fonctionnement varie. Pour un échangeur à plaques, on peut montrer (annexe 8) que pour deux régimes a et b, les coefficients d'échange globaux U_a et U_b et les débits des fluides chauds et froids m_{Ca}, m_{Fa}, m_{Cb} et m_{Fb} sont liés par la relation :

$$U_b.(m_{Ca}.m_{Fa})^{0,65}.(m_{Cb}{}^{0,65}+m_{Fb}{}^{0,65}) = U_a.(m_{Cb}.m_{Fb})^{0,65}.(m_{Ca}{}^{0,65}+m_{Fa}{}^{0,65}) \quad (17)$$

Notons que cette relation sera utilisée par la suite pour des échangeurs non nécessairement à plaques. Les erreurs introduites par cette approximation sont faibles. Par exemple, pour un échangeur tubulaire où les exposants deviennent 0,8 et 0,6 respectivement pour le fluide interne et externe, l'erreur engendrée sur le rapport U_b/U_a est inférieure à 5 % dans le domaine d'utilisation de l'étude, c'est à dire que les débits varient de l'ordre du simple au double d'un régime à l'autre.

IV.4 Utilisation et validation du modèle

Les différents modules sont assemblés pour modéliser l'ensemble du schéma de procédé, comme cela est montrée sur le schéma de la figure II. 19.

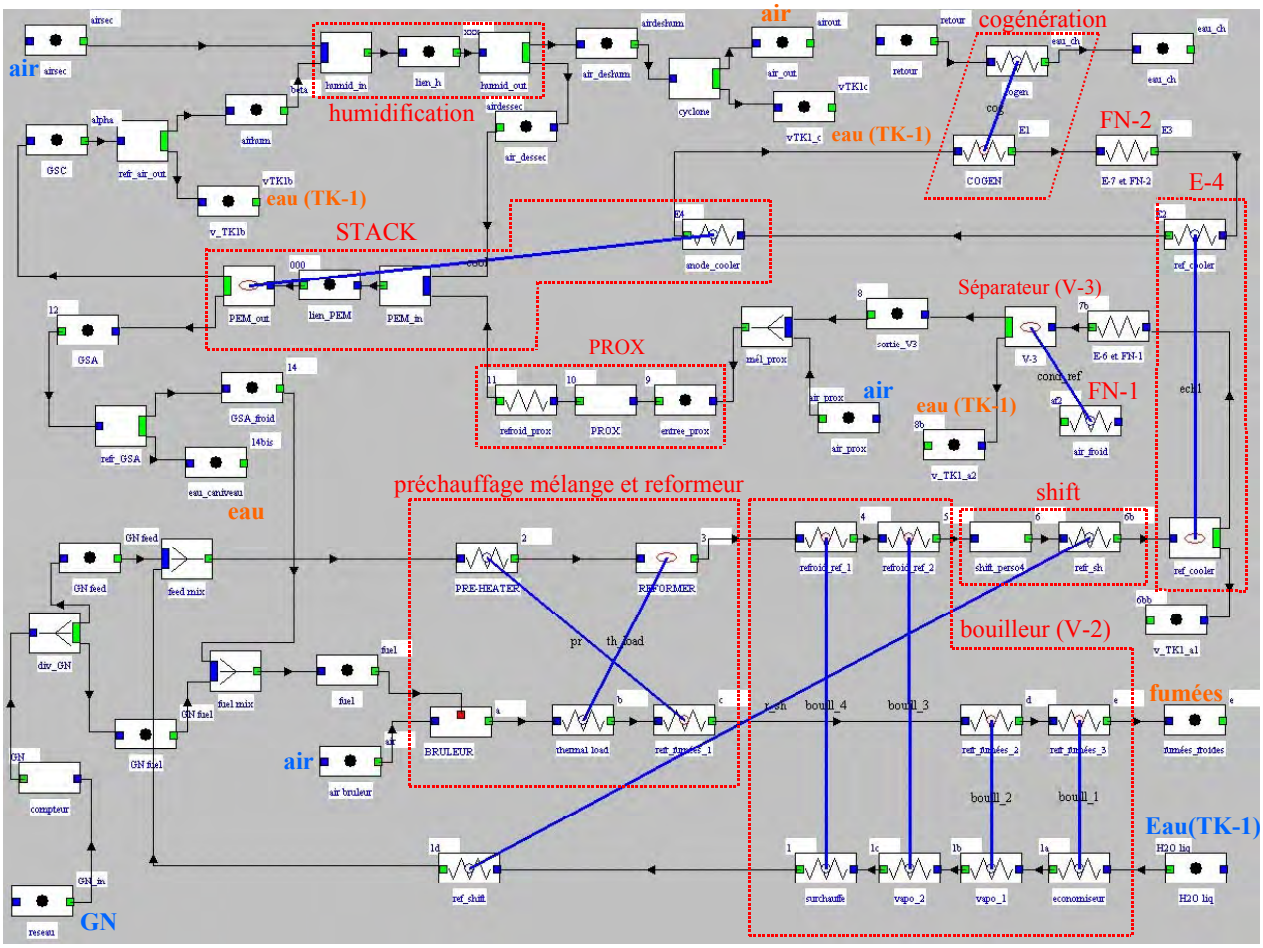


figure II. 19 : schéma du procédé sous Thermoptim

Les fluides entrant sont en bleu, ceux sortant en orange.

La validation du modèle consiste à vérifier sa cohérence, d'une part avec lui-même et d'autre part avec les données expérimentales. En particulier, nous portons une attention particulière à la composition des mélanges de gaz en différents points ainsi qu'aux températures en sortie. Sauf indication du contraire, toutes les données de cette partie (IV.4) sont issues du fonctionnement de l'unité du PCT le 21 septembre 2004. Cette journée présente l'avantage de rassembler simultanément des données des trois instrumentations ainsi que des analyses de gaz réalisées par le LSGC.

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	N_2	CO_2	PCI (kWh/Nm^3)
82,0	3,50	0,730	0,240	11,45	2,06	9,045

tableau II. 11 : composition molaire (%) du gaz naturel, analysée le 20 septembre sur site par le LSCG

IV.4.1 Entrées du modèle et hypothèses

Certaines données expérimentales ont été sélectionnées pour être des entrées du modèle. Il s'agit d'une part des débits des gaz entrant (gaz naturel, air prox, air cathode), de ceux des trois circuits d'eau (eau procédé, refroidissement, circuit secondaire) et du complément d'eau fourni par le déioniseur ; et d'autre part, de pressions et températures mesurées. Ces données sont des moyennes sur 40 min, calculées après au moins 20 min de stabilisation. Les tableaux II.12 et II.13 résument ces entrées pour les trois régimes de fonctionnement considérés. Les grandeurs électriques de stack, la consommation en GN et les puissances électrique et thermique fournies par le RCU-4500 sont dans le tableau II. 7.

Régime de fonctionnement	**40 A**	**60 A**	**80 A**
F_{GNtot} (NL/min)	24,10	29,76	37,18
F_{GNfeed} (NL/min)	16,85	20,33	26,60
soit GN fuel / GN tot (%) :	*30,1*	*31,7*	*28,4*
F_{H2O}^{proc} (mL/s)	1,796	1,890	2,067
soit un ratio vapeur/carbone (S/C) :	*8,63*	*7,53*	*6,30*
F_{air}^{prox} (NL/min)	7,0	7,0	7,0
F_{air}^{cath} (NL/min)	213,1	320,6	427,5
F_{air}^{br} (NL/min)	215	219	223
F_{H2O}^{cool} (mL/s)	375	375	375
F_{H2O}^{sec} (mL/s)	208	208	208
$F_{H2O}^{RCU_in}$ (mL/s)	0,510	0,785	0,919

tableau II. 12 : débits mesurés

Le débit d'air au brûleur (F_{air}^{br}) n'est pas mesuré mais évalué à partir de mesures de composition des fumées pour cette unité. Il ne s'agit pas d'un paramètre essentiel pour le reste de la modélisation à ceci près qu'il permet de connaître le facteur d'air du brûleur et la température des fumées en sortie.

régime de fonctionnement	**40 A**	**60 A**	**80 A**
pression atmosphérique : 1024 mbar			
pressions relatives (mbar)			
p_{vap}^{bouill}	578	664	794
$p_{ref}^{bouill_out}$	261	333	405
$p_{ref}^{prox_in}$	255	325	394
p_{GSA}	67	74	101
températures (°C)			
T_{GN}^{in}	23,2	21,8	21,6
$T_{ref}^{réac_out}$	649,9	647,8	647,4
T_{vap}^{out}	170,5	172,9	174,2
$T_{mel}^{ref_in}$	158,4	160,2	165,5
$T_{ref}^{shift_in}$	187,4	189,8	197,3
$T_{ref}^{E4_out}$	61,4	61,6	62,7
$T_{ref}^{V\text{-}3}$	45,4	46,1	46,3
$T_{ref}^{prox_out}$	45,1	43,4	43,5
T_{GSA}	60,5	60,6	61,7
$T_{air}^{hum_in}$	27,7	31,2	36,7
$T_{air}^{cath_in}$	54,4	54,8	55,3
$T_{GSC}^{hum_in}$	62,3	62,6	62,9
$T_{GSC}^{hum_out}$	41,9	42,9	43,9

tableau II. 13 : pressions et températures utilisées dans la modélisation

Hypothèses : (il s'agit de celles non précisées dans la description des classes externes du modèle)

- Pour la chambre de réaction du vapo-reformeur, l'équilibre thermochimique est effectivement atteint (facteur d'approche cinétique $\chi = 1$).
- La classe modélisant le stack est utilisée avec les intensité et tension effectivement mesurées, c'est à dire en supposant un rendement énergétique pour chaque régime de fonctionnement.
- Le coefficient de partage est pris constant pour les trois intensités : 20 %.

IV.4.2 Bilans matières, comparaisons avec les analyses de gaz

Les tableaux II.14 à II.17 donnent la composition sèche molaire du mélange gazeux en différents points, calculée par le modèle et mesurée, pour trois intensités de stack, auxquelles correspondent trois régimes de fonctionnement : 40, 60 et 80 A.

régime de fonctionnement	40 A		60 A		80 A	
	modèle	mesure	modèle	mesure	modèle	mesure
H_2	76,3	78,1	76,0	76,1	75,6	76,2
CO_2	16,6	15,1	16,1	15,4	15,3	14,8
CH_4	0,17	0,29	0,31	0,38	0,61	0,86
N_2	2,57	3,22	2,60	2,83	2,65	2,84
CO	4,39	5,61	4,98	6,32	5,83	7,07
O_2	0,00	0,10	0,00	0,04	0,00	0,02
somme	100,0	102,4	100,0	101,0	100,0	101,7
taux de conversion du CH_4 (%)	99,1	98,4	98,3	98,0	96,8	95,5

tableau II. 14 : composition sèche du reformat primaire (sortie du vapo-reformeur)

Les résultats du tableau II. 14 permettent de constater un bon accord entre modèle et mesure pour les taux de conversion du CH_4 dans le réacteur de vapo-reformage, évalués à partir des mesures de composition ou à partir du modèle. En revanche, la modélisation surestime sensiblement l'avancement de la réaction shift dans le vapo-reformeur puisque le taux de CO mesuré est supérieur de 20 à 25 % au taux de CO calculé. Malgré cela, les fractions d'hydrogène, calculée et mesurée, sont très proches.

régime de fonctionnement	40 A		60 A		80 A	
	modèle	mesure	modèle	mesure	modèle	mesure
H_2	71,1	74,8	71,6	72,5	72,3	74,6
CO_2	18,4	18,0	18,6	19,0	18,7	19,6
CH_4	0,15	0,22	0,27	0,35	0,54	0,81
N_2	8,62	8,80	7,98	7,78	7,07	6,64
CO	0,04	0,07	0,06	0,05	0,09	0,10
O_2	1,68	1,77	1,50	1,45	1,25	1,12
somme	100,0	103,6	100,0	101,2	100,0	102,9

tableau II. 15 : composition sèche du reformat en entrée du réacteur Prox (mélange avec l'air Prox)

Il existe une petite erreur de mesure, puisque la somme des fractions mesurées n'est pas 100 %. De ce fait, les compositions calculées et mesurées peuvent être jugées suffisamment proches pour affirmer que dans ces conditions, la réaction shift (conversion du CO en CO_2 et H_2) est effectivement à l'équilibre thermochimique. Curieusement, la fraction d'H_2 mesurée est supérieure à celle calculée.

régime de fonctionnement	40 A		60 A		80 A	
	modèle	mesure	modèle	mesure	modèle	mesure
H_2	71,3	72,9	71,9	72,5	72,6	74,6
CO_2	19,4	19,4	19,5	19,9	19,5	20,4
CH_4	0,16	0,30	0,29	0,37	0,56	1,12
N_2	9,07	9,30	8,35	8,37	7,33	7,15
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O_2	0,00	0,12	0,00	0,03	0,00	0,05
somme	100,0	102,1	100,0	101,1	100,0	103,3

tableau II. 16 : composition sèche du reformat tertiaire (sortie Prox)

Les résultats du tableau II. 16 confirment que le reformat tertiaire est très riche en H_2, avec une fraction sèche supérieure à 70 % dans tous les cas.

Notons qu'aucune trace de CO n'est décelée lors de ces mesures. D'autres analyses du LSGC, par chromatographie couplée avec de la spectroscopie de masse, ont montré que la fraction de CO dans le reformat tertiaire est de l'ordre de 10 ppm [LOMBA04].
Les traces d'oxygène en sortie de Prox sont attribuées à de petites entrées d'air lors du prélèvement. En effet, la fraction d'O_2 est comparable à celle mesurée en sortie de vapo-reformeur, point où l'on sait qu'il n'y a pas d'oxygène.
En conséquence, l'hypothèse de la conversion totale du CO dans le Prox est validée ainsi que la supposition selon laquelle tout l'oxygène restant réagit avec l'hydrogène présent.

régime de fonctionnement	40 A		60 A		80 A	
	modèle	mesure	modèle	mesure	modèle	mesure
H_2	50,6	55,5	40,4	45,8	39,4	48,2
CO_2	33,5	34,6	41,3	39,2	43,1	40,8
CH_4	0,28	0,63	0,60	0,99	1,25	1,57
N_2	15,6	16,6	17,7	17,4	16,2	14,2
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O_2	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,03
somme	100,0	107,3	100,0	103,5	100,0	104,8

tableau II. 17 : composition sèche du gaz en sortie d'anode

Concernant le gaz en sortie d'anode, les écarts entre composition calculée et mesurée sont plus importants, en particulier pour l'hydrogène.

Ces analyses permettent de valider les hypothèses réalisées pour les différentes classes et bien que les résultats soient légèrement différents entre modèle et mesure, les calculs de bilan de matière et de puissance sont réalisés avec les résultats du modèle. Une autre démarche a été adoptée par le LSGC [LOMBA04] : les taux d'avancement des réactions dans les trois réacteurs ont été calés pour faire coïncider les compositions mesurées et calculées, en respectant la conservation de la masse.

La capacité du sous système de transformation du combustible à convertir du gaz naturel en hydrogène est quantifié en utilisant les notions de capacité du GN à générer de l'hydrogène (C_{H2}) et de taux de conversion de ce sous système, définis en III.1.3, p 62.

Notons que d'autres prélèvements et analyses par chromatographie réalisés par Gaz de France et le CEP sur l'unité de Sophia Antipolis donnent le même type de résultat (troisième chapitre).

Pour le gaz naturel utilisé ce jour, $C_{H2} = 3,556$, ce qui donne le débit théorique maximum d'hydrogène que l'on peut obtenir avec le GN feed, $F_{H2}^{th_max}$.

régime de fonctionnement	40 A	60 A	80 A
F_{GNfeed} (NL/min)	16,85	20,33	26,60
$F_{H2}^{th_max} = C_{H2}.F_{GNfeed}$ (NL/min)	59,9	72,3	94,6
$F_{H2}^{an_in}$ (NL/min)	57,8	69,7	90,5
taux de conversion du GN (%)	96,4	96,3	95,7

tableau II. 18 : rendement matière du reformage

Le tableau II. 18 montre que le RCU-4500 génère un mélange riche en hydrogène avec un très bon "rendement matière", avec un taux de conversion de GN en H_2 supérieur à 95 %.

Au niveau du stack, compte tenu des hypothèses de ce module (annexe 2), le bilan de matière est assez simple : le débit molaire d'hydrogène consommé par la réaction électrochimique ($F_{H2}^{élec}$), égal au débit d'eau produite (F_{H2O}^{prod}), est proportionnel à l'intensité générée.

$$F_{H2}^{élec} = F_{H2O}^{prod} = I_{stack}.N_{cell}/(2.\mathcal{F}) \qquad (18)$$

Rapporté au flux molaire d'H_2 en entrée, $F_{H2}^{an_in}$, il donne le taux d'utilisation en hydrogène.

régime de fonctionnement (A)	40	60	80
Intensité mesurée, I_{stack}(A)	40,7	61,2	81,6
$F_{H2}^{élec}$ (NL/min)	34,0	51,2	68,3
$F_{H2}^{an_in}$ (NL/min)	57,8	69,7	90,5
taux d'utilisation en H_2, τ_{H2} (%)	**58,9**	**73,5**	**75,4**

tableau II. 19 : calcul du taux d'utilisation en hydrogène

Enfin, un bilan en eau sur le stack a été effectué pour tenter de vérifier l'hypothèse sur la valeur du coefficient de partage (α = 20 %). Pour cela, nous utilisons les données d'une autre journée de fonctionnement de cette unité, le 30 juin 2004, où le condensat en sortie du séparateur du GSA a été récolté et son volume mesuré. La comparaison du débit mesuré et calculé permet de caler la valeur de α (tableau II. 20). Rappelons que ce coefficient est défini ainsi : $\alpha = (F_{H2O}^{an\ out} - F_{H2O}^{an\ in}) / F_{H2O}^{prod}$.

régime de fonctionnement (A)	40	60	80
$F_{H2O}^{an\ in}$ (mL/s)	0,135	0,170	0,185
intensité mesurée, I_{stack}(A)	40,8	61,3	79,6
F_{H2O}^{prod} (mL/s)	0,457	0,687	0,891
quantité d'eau récoltée (mL)	390	345	315
durée (min)	60	52,25	36,33
débit d'eau récoltée, **mesuré** $F_{H2O}^{cond\ GSA}$ (mL/s)	0,1083	0,1100	0,1445
coefficient de partage α (%)	**19,7**	**9,6**	**13,9**
$F_{H2O}^{an\ out}$ (mL/s)	0,225	0,236	0,309
$T_{séparateur} = T_{GSA} = T10$ (°C)	61,2	62,0	62,7
$p_{séparateur} = p_{GSA} = P10$ (bar absolus)	1,084	1,086	1,096
débit d'eau récoltée, **calculé** $F_{H2O}^{cond\ GSA}$ (mL/s)	0,1083	0,1105	0,1447

tableau II. 20 : calage du coefficient de partage en eau à partir de l'eau récoltée au séparateur

Le débit d'eau entrant à l'anode ($F_{H2O}^{an\ in}$) est calculé à partir des conditions (pression, température) dans le séparateur en sortie de shift (V-3, figure II. 3). Le débit d'eau produite (F_{H2O}^{prod}) est déduit de l'intensité de stack (relation (18)). La valeur du coefficient de partage est ajustée pour faire coïncider (à 1 % près) les débits d'eau condensée mesuré et calculé. Le calcul du débit d'eau condensée est effectué à partir du débit d'eau sortant de l'anode ($F_{H2O}^{an\ out}$) et des conditions de pression et température dans le séparateur.

Malheureusement, ces résultats ne permettent pas de dégager de tendances sur l'évolution de la valeur du coefficient de partage en fonction de l'intensité de stack. De plus, ils ont été obtenus avec un fonctionnement particulier. Pour ces raisons, nous n'utilisons pas les valeurs de α du tableau II. 20 par la suite et conservons la valeur de 20 %. De plus, ces résultats ne peuvent pas être comparés aux données de l'annexe 3 à cause des humidités relatives des gaz entrant à l'anode et à la cathode très différentes (55 à 70 % pour le RCU vs. 100 % pour les données de l'annexe 3).

IV.4.3 Bilans de puissances

IV.4.3.1 Bilan thermique et thermodynamique sur la ligne gaz

Pour quantifier la performance énergétique du système, nous avons examiné l'évolution du contenu énergétique transporté (PCI), ou flux d'enthalpie, du mélange gazeux en différents points du procédé, calculé par le modèle. Le PCI du CO (283 kJ/mol) n'est pas compté car, ce gaz n'est pas "transparent" vis à vis du stack et il est destiné à être oxydé par la vapeur dans le shift ou par l'oxygène dans le Prox.

régime de fonctionnement flux d'enthalpie transportée (kW)	40 A	60 A	80 A
GN total	13,08	16,15	20,18
dont GN feed	9,16	11,03	14,43
dont GN fuel	3,92	5,12	5,75
reformat primaire (sortie vapo-reformeur)	10,4	12,4	16,1
reformat secondaire (sortie shift)	10,8	13,1	17,3
reformat tertiaire (sortie Prox)	10,5	12,7	16,7
gaz sortie d'anode (GSA)	4,35	3,49	4,43
hydrogène consommé à l'anode	6,13	9,21	12,3
alimentation brûleur (GN fuel + GSA)	8,27	8,61	10,2
rendement de la partie reformage, r_{ref} (%)	**46,8**	**57,0**	**60,9**

tableau II. 21 : puissance transportée dans le gaz en différents points

Les résultats du tableau II. 21 illustrent le fait que le vapo-reformage permet d'augmenter le contenu énergétique d'un débit de GN feed donné. En effet, 1 m^3 de méthane (9,94 kWh) permet de générer jusqu'à 12 kWh d'hydrogène (4 mol d'H_2 pour 1 mol de CH_4). Autrement dit, le vapo-reformage serait un procédé "très intéressant" au niveau énergétique avec une source de chaleur haute température gratuite.

Le reformat en sortie de shift (reformat secondaire) est celui qui a le plus grand contenu énergétique. La contrainte d'avoir un reformat très pauvre en monoxyde de carbone (quelques ppm) a un coût énergétique, puisqu'une petite partie de l'hydrogène est oxydée avec le surplus d'oxygène qui n'a pas réagi avec le CO. Cela représente une perte modérée, près de 3 %, soit autant de perte de rendement.

Le rendement du sous système de traitement du combustible est faible, surtout à charge partielle (47 %), et vaut 61 % à pleine charge. Cela explique en grande partie son faible rendement brut.

Notons que le flux d'enthalpie pour l'alimentation du brûleur est proportionnellement plus élevé à charge partielle (40 A) qu'à pleine charge (80 A). En effet, la variation de ce flux, près de 20 %, devrait être proche de celle du débit de GN feed, soit + 60 % lorsque l'on passe de 40 à 80 A. Cette "sur alimentation" du brûleur explique le rendement plus faible de reformage à charge partielle qu'à pleine charge.

La principale raison du faible rendement de reformage est l'important débit de GN fuel nécessaire pour vaporiser l'eau procédé et chauffer le réacteur de vapo-reformage, ceci malgré le contenu énergétique

élevé du GSA. Le débit d'eau procédé à évaporer est d'ailleurs proportionnellement plus élevé à charge partielle qu'à pleine charge (cf. ratio S/C, tableau II. 12). Le tableau II. 22 dresse un bilan des flux thermiques échangés dans le bloc reformeur.

régime de fonctionnement	**40 A**	**60 A**	**80 A**
Besoins puissance thermique (kW)			
Consommation bouilleur	4,75	5,01	5,48
dont chaleur latente	*4,02*	*4,22*	*4,61*
préchauffe du mélange {GNfeed+H_2O^{vap}}	2,11	2,27	2,56
chauffage lit catalytique à T constante (réactions (1) et (2))	2,19	2,64	3,43
Total	9,05	9,92	11,47
Puissance thermique fournie (kW)			
refroidissement fumées de T^{adiab} à T_{fum}^{out}	6,84	7,53	8,78
reformat primaire de $T_{ref}^{réac_out}$ à $T_{ref}^{shift_in}$	2,21	2,39	2,69
Total	9,05	9,92	11,47

tableau II. 22 : répartition des besoins et sources de puissance thermique au niveau du bloc reformeur

Le refroidissement du reformat primaire fournit assez pour préchauffer le mélange entrant (2 à 2,5 kW). Les gaz de combustion permettent d'entretenir les réactions dans le réacteur de vapo-reformage (7 à 9 kW). En pratique, les échanges ne se font pas de cette façon puisque le mélange de réactifs est préchauffé par les fumées et le bouilleur alimenté par les deux fluides chauds (figure II. 3).

Pour vérifier que le modèle global est cohérent, le produit de rendement du stack, (connu par la relation (8) puisque V_{stack} est mesuré), et celui du traitement du combustible (calculé avec le modèle et la relation (9)), doit redonner le rendement brut, d'après la relation (6). Cette vérification (tableau II. 23) permet de détecter la moindre erreur de bilan matière dans les modules développés.

régime de fonctionnement	40 A	60 A	80 A
r_{ref} (%)	46,8	57,0	60,9
r_{stack} (%)	54,8	50,8	47,7
produit = r_{brut} (%)	**25,6**	**29,0**	**29,0**
P_{stack} (kW)	3,36	4,68	5,86
P_{GN}^{IN} (kW)	13,08	16,15	20,18
$r_{brut} = P_{stack}/P_{GN}^{IN}$ (%)	**25,6**	**29,0**	**29,0**

tableau II. 23 : vérification par le calcul de r_{brut} de deux façons

Une autre façon de valider le modèle est de comparer la température de sortie des fumées, mesurée et calculée avec le bilan thermique sur le bloc reformeur.

régime de fonctionnement	40 A	60 A	80 A
T_{fum}^{out} (calculée)	267	206	239
T_{fum}^{out} (mesurée)	217	223	236
différence entre valeur mesurée et valeur calculée	- 50	+ 17	- 3
intervalle de température de T_{fum}^{out} (calcul) correspondant aux incertitudes sur :			
le débit d'air (+/- 20 NL/min)	15	13	12
le débit de GN (+/- 0,25 NL/min)	20	22	19

tableau II. 24 : calcul de la température des fumées en sortie et comparaison avec la mesure

Les différences de température de fumée entre la valeur mesurée et la valeur calculée sont inférieures à l'intervalle de température dû aux incertitudes sur les débits. En effet, dans le cas le moins favorable (40 A), la différence vaut 50 °C et ces intervalles d'incertitudes sont de +/- 35 °C, soit une amplitude totale de 70 °C.

IV.4.3.2 Bilan thermique sur le circuit de refroidissement

Le circuit de refroidissement du RCU-4500 joue un rôle essentiel dans la thermique du système. D'une part, à cause de son débit élevé, il impose la température au mélange gazeux en de nombreux points du procédé puisque le produit ($m.c_p$) est beaucoup plus important que celui de tous les autres fluides présents (1570 W/K vs. 5 à 10 W/K). Cet aspect est explicité en V.2.3. D'autre part, c'est par ce circuit qu'est transportée toute la puissance thermique valorisable.

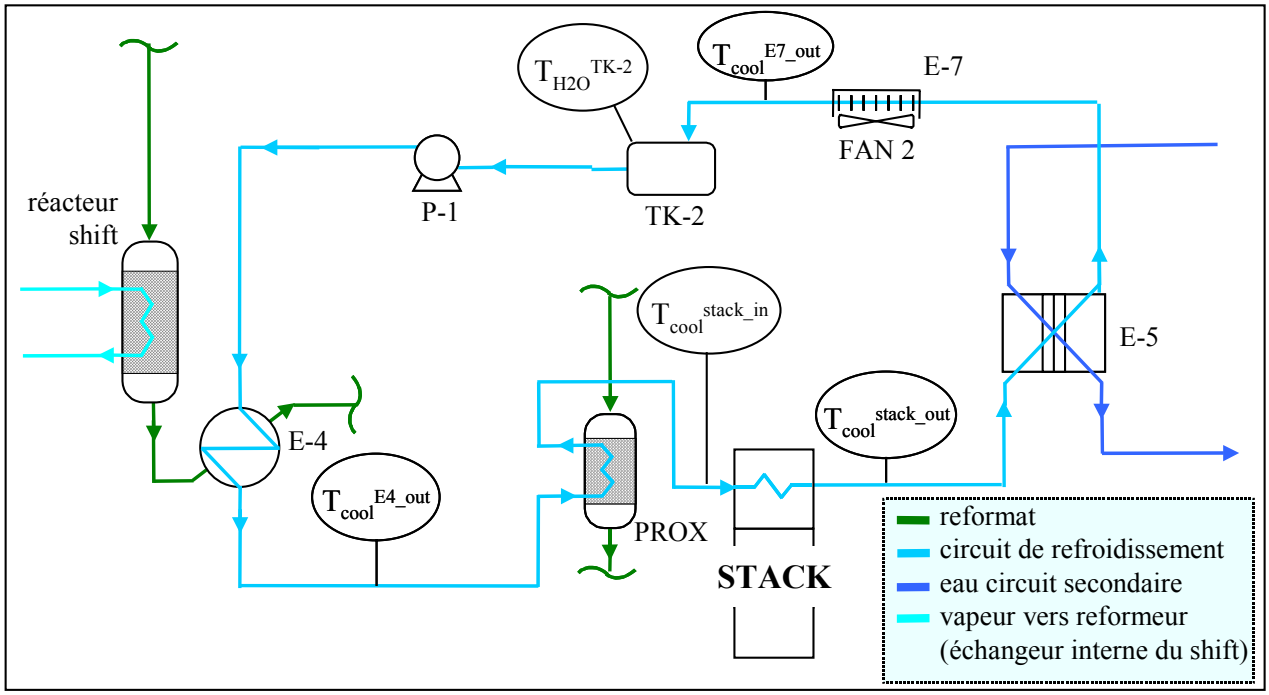


figure II. 20 : schéma du circuit de refroidissement interne du RCU-4500

Le tableau II. 25 résume les mesures de températures du circuit de refroidissement interne, également nommé "circuit primaire" par la suite, issues de l'instrumentation constructeur et de celle du projet.

régime de fonctionnement	**40 A**	**60 A**	**80 A**
T_{H2O}^{TK-2} (T14)	57,8	56,8	56,3
$T_{cool}^{E4_out}$ (T6)	59,3	58,2	57,8
$T_{cool}^{stack_in}$ (T-300)	60,8	59,9	59,2
$T_{cool}^{stack_out}$ (T-301)	62,8	63,0	63,5
$T_{cool}^{E7_out}$ (T-303)	58,6	57,7	57,0

tableau II. 25 : températures mesurées sur le circuit de refroidissement interne

L'écart notable entre la température dans le réservoir (TK-2) et de celle de l'eau qui y rentre ($T_{cool}^{E7_out}$) peut être expliqué par une perte thermique à travers les parois ce réservoir, non calorifugé, mais aussi par une incohérence entre les deux instrumentations. Cet écart représente une puissance non négligeable puisque étant donné le débit important du circuit de refroidissement (375 mL/s), une différence de 1 °C correspond à une puissance thermique de 1,5 kW.

Le tableau II. 26 présente les puissances thermiques échangées au niveau des trois échangeurs entre la ligne gaz et le circuit de refroidissement : l'échangeur sous le shift (E-4), l'échangeur interne du Prox et l'échangeur du stack. Ces puissances sont calculées d'une part du côté du fluide chaud (reformat secondaire, Prox et stack) et d'autre part du côté du circuit de refroidissement, à partir des températures du tableau II. 25. Les températures utilisées pour le calcul des puissances cédées par le fluide chaud sont celles du tableau II. 13 ; les débits sont obtenus par les bilans de matière. Les puissances dégagées par condensation et les réactions (condenseur, Prox, stack).sont calculées par le modèle de ces différents modules

régime de fonctionnement	**40 A**	**60 A**	**80 A**
Puissance échangée dans l'échangeur sous le shift (E-4)			
puissance dégagée par la condensation du reformat	3,37	3,42	3,50
puissance récupérée par le circuit de refroidissement	2,33	2,14	2,29
Echangeur du Prox			
puissance dégagée par les réactions (modèle du Prox)	0,26	0,28	0,31
puissance récupérée par le circuit de refroidissement	2,28	2,68	2,21
Echangeur du stack			
puissance dégagée par le stack (modèle du Stack)	3,42	5,56	7,66
puissance récupérée par le circuit de refroidissement	3,17	4,88	6,75

tableau II. 26 : puissances thermiques échangées calculées de deux façons

Cette façon de calculer révèle des écarts notables entre puissance cédée et puissance récupérée. Ces écarts amènent plusieurs types de conclusions. Dans le cas de l'échangeur sous le shift, la majeure partie de la puissance dégagée est due à la condensation de la vapeur d'eau, présente à plus de 50 % dans le reformat secondaire. Il est très probable que l'échangeur soit sous dimensionné et que cette condensation ne s'y déroule pas complètement mais seulement à près de 60 % par rapport à l'équilibre liquide-vapeur dans ces conditions de température et de pression absolue (61 °C, 1,1 bar).
Concernant la chaleur dégagée par les réactions d'oxydation du CO et de H_2 dans le Prox, elle est de l'ordre de 0,3 kW et la puissance thermique récupérée par la circuit de refroidissement est presque dix fois plus élevée ! Cela confirme qu'il y a manifestement une incohérence entre les deux températures mesurées $T_{cool}^{E4_out}$ et $T_{cool}^{stack_in}$, par deux systèmes d'acquisition différents, celui du constructeur et celui du projet.
Quant à la puissance échangée entre le stack et le circuit de refroidissement, la différence entre les puissances calculées des deux façons est de 10 à 15 %, ce que nous considérons comme acceptable.

IV.4.3.3 Répartition des pertes thermiques

L'ensemble des pertes thermiques du procédé est la différence entre la puissance chimique dans le GN (entrée) et la puissance électrique du stack (sortie), autrement dit la partie de la puissance entrant qui est dégradée en chaleur. Le tableau II. 27 résume ces pertes et leur répartition entre puissance thermique valorisable et non valorisable.
Le Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) du GN est considéré ici puisque la méthode adoptée consiste à compter les entrées et sorties à 25 °C, c'est à dire que l'eau est principalement sous forme liquide.

régime de fonctionnement	40 A	60 A	80 A
P_{GN}^{PCS} (kW)	14,5	17,9	22,4
P_{stack} (kW)	3,36	4,68	5,86
ensemble des pertes thermiques : P_{GN}^{PCS}-P_{stack}, (kW)	11,2	13,2	16,5
dont : puissance thermique valorisable (kW)	6,54	8,24	10,2
autres pertes thermiques, i.e. non valorisables (kW)	4,62	5,01	6,36

tableau II. 27 : pertes thermiques totales, puissance valorisable

La puissance thermique valorisable est la puissance transportée dans le circuit de refroidissement interne. Avec une demande thermique suffisamment élevée, cette puissance serait égale à la puissance effectivement valorisée, Q_{VAL}.
Les "autres pertes" ne sont pas valorisables avec l'architecture de procédé du RCU-4500 puisque le circuit secondaire échange uniquement avec le circuit de refroidissement via E-5. Ces pertes sont constituées d'une part de la puissance transportée par convection dans les fluides sortant à plus de 25 °C et d'autre part le flux thermique à travers les parois ; elles se décomposent ainsi :

- fumées à près de 200 °C (chaleur sensible et chaleur latente)
- gaz en sortie de cathode et de la roue d'enthalpie à près de 45 °C (idem)
- eau en sortie du séparateur à près de 60 °C
- pertes dans l'échangeur E-6/FAN-1
- pertes dans les réservoirs (transferts à travers les parois des réservoirs et ajouts d'eau froide)
- autres pertes à travers l'enveloppe du RCU, principalement le bloc reformeur.

Notons que le flux thermique perdu au niveau de FAN-2/E-7 n'apparaît pas dans ce bilan car il est compris dans la puissance valorisable. Il n'est pas valorisé effectivement à cause d'une mauvaise adéquation entre offre et demande thermique. Ce flux peut représenter, selon les unités 30 à 60 % de la puissance valorisable.

régime de fonctionnement	**40 A**	**60 A**	**80 A**
pertes dans les fumées	2,45	2,55	2,96
dont chaleur latente de l'eau	*1,25*	*1,27*	*1,49*
pertes dans le gaz en sortie de cathode	0,41	0,64	0,94
dont chaleur latente	*0,34*	*0,52*	*0,76*
eau en sortie du séparateur à près de 60 °C	0,02	0,02	0,02
pertes dans l'échangeur E-6/FAN-1	1,37	1,39	1,49
dont chaleur latente	*1,32*	*1,34*	*1,42*
pertes dans les deux réservoirs	0,53	0,56	0,61
autres pertes à travers l'enveloppe	0,30	0,30	0,30
total des pertes non valorisables	**5,08**	**5,45**	**6,32**

tableau II. 28 : répartitions des pertes, calculées ou évaluées, en kW

Le tableau II. 28 dresse la répartition des pertes thermiques non valorisables (qui correspondent aux "autres pertes" du tableau II. 27), calculées à l'aide de la modélisation, ou évaluées.

Ainsi, les pertes dans les fumées, GSC, et eau sont calculées à partir de la composition et du débit de ces fluides ainsi que de leur différence de température avec 25 °C.

La puissance évacuée dans l'échangeur E-6 refroidi par air (FAN-1) est obtenue en considérant la différence du flux d'enthalpie entre le reformat secondaire en sortie de shift et dans le séparateur V-3, à laquelle est ôtée la puissance thermique récupérée dans le circuit de refroidissement (Q_{cool}^{E-4}) :

$$P = [F_{ref}^{shift_out} . H_{ref}(T_{ref}^{shift_out}) - F_{ref}^{V-3} . H_{ref}(T_{ref}^{V-3})] - Q_{cool}^{E-4} \quad (19)$$

Les pertes dans les réservoirs sont calculées à partir de la différence de température entre l'eau qui y entre et l'eau qui y est présente. Enfin, les pertes à travers l'enveloppe sont une évaluation des transferts par convection naturelle sur les parois du bloc reformeur (figure II. 4, p. 47), dont la température de surface a été évaluée à 45 °C. Ces deux termes sont à considérer avec une incertitude de près de 50 %.

Notons que la contribution de la chaleur latente à ces pertes est importante, près de 60 % du total.

Pour que le bilan soit rigoureux, de petites corrections sont à apporter pour prendre en compte le fait que les réactifs (GN, air) ne sont pas à 25 °C. Comme cela représente des puissances de près de 0,1 kW à pleine charge (80 A), c'est à dire moins que l'incertitude sur les deux derniers termes du tableau II. 28, cela n'est pas pris en compte.

V Analyse temporelle du fonctionnement

Les parties III et IV de ce chapitre concernent un fonctionnement en régime stabilisé et en considérant des moyennes temporelles des grandeurs mesurées. Ce point de vue cache deux réalités :

- les régimes transitoires
- les oscillations de températures à l'intérieur d'une plage de fonctionnement en régime stabilisé

Toutes les données de la partie V sont issues du fonctionnement de l'unité de Sophia Antipolis, en mode automatique, le 15 décembre 2003. Le temps est exprimé en minutes.

V.1 Transitoire entre deux régimes de fonctionnement

Pour le RCU, nous appelons un régime transitoire le passage d'une consigne d'intensité à une autre. Les graphes de la figure II. 21 montrent les durées d'établissement d'un palier d'intensité de stack à la suite d'un changement de consigne (unité de Sophia Antipolis, 15 décembre 2003).

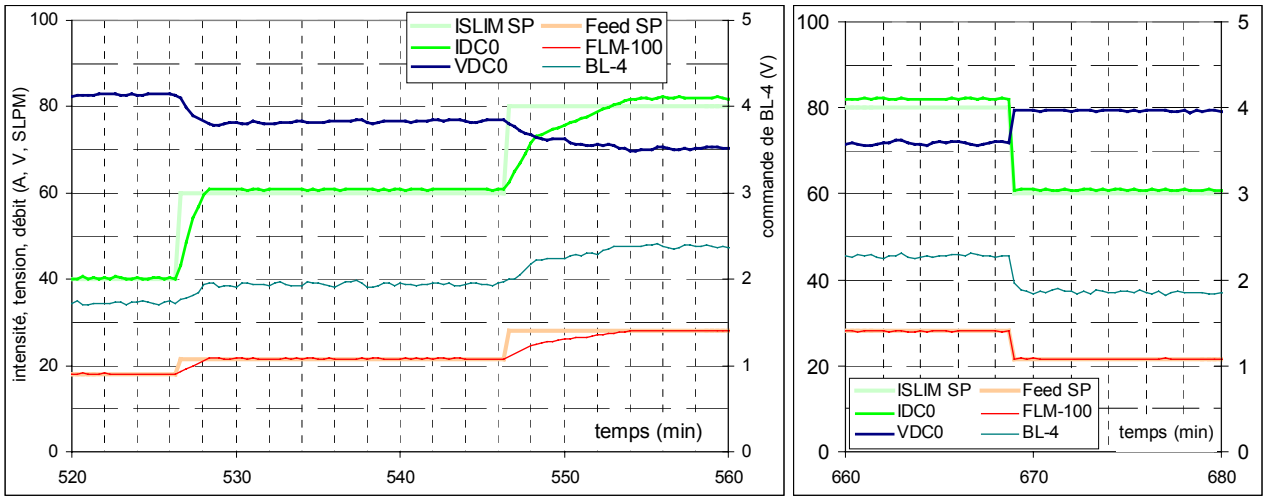


figure II. 21 : suivi de consigne pour deux échelons montant (g.) et un échelon descendant (dr.)

Le graphe de gauche illustre la durée d'établissement de l'intensité pour deux échelons de consigne d'intensité (ISLIM SP) en montée : 40-60 A puis 60-80 A. La consigne de débit de GN feed (Feed SP) suit instantanément la consigne d'intensité. L'intensité de stack (IDC0) augmente à la même vitesse que le débit de GN feed effectivement mesuré (FLM-100). Ce dernier, exprimé en litres standards par minutes (SLPM[10]) dépend de la tension de commande du compresseur du GN feed (BL-4).
Ce graphe illustre également le délai de 20 min pendant lequel, la consigne ISLIM SP est bloquée, de t = 526 min à t = 546 min. La description du processus qui fixe ISLIM SP puis BL-4 et IDC0 est détaillée en annexe 6.

[10] unité utilisée par le constructeur. 1 SLPM est 1 L à 21,1 °C, 1 atm, 1 SLPM = 0,928 NL/min

Les durées de changement de régime de fonctionnement sont de 2 min pour un échelon 40-60 A et de 8 min pour le 60-80 A. Alors que les augmentations d'intensité sont les mêmes, 20 A, cette différence de durée est due aux saut de débits + 3,5 SLMP dans le premier cas et + 6,5 SLPM. dans le second.

En descente, le suivi de consigne est "instantané", c'est à dire que la durée d'établissement est inférieure au pas de temps de l'acquisition (20 s).

V.2 Oscillations de température

Le résumé des paramètres moyens de fonctionnement (tableau II. 13) laisse percevoir de légères variations de températures et pressions avec les régimes de fonctionnement. Par exemple, les températures du réacteur shift, du bouilleur ou de l'air en entrée de cathode augmentent légèrement quand I_{stack} augmente. En revanche, il ne permet pas de mettre en lumière les oscillations des températures que seule l'analyse fine des données de l'acquisition constructeur (tableau II. 1) permet de remarquer. Quant à l'instrumentation de l'unité du PCT (tableau II. 3), elle lisse ces variations puisqu'il s'agit de moyennes sur dix minutes.

Nous avons détecté trois régimes d'oscillations, avec des périodes différentes et des causes distinctes. Ils concernent :

- les températures du bloc reformeur : brûleur, reformat primaire, bouilloire
- la température dans le séparateur du reformat secondaire
- les températures du circuit de refroidissement primaire et secondaire ainsi que du stack et du Prox

L'étude de ces régimes d'oscillations permet de détecter d'éventuels impacts sur les performances globales en terme de rendement ou d'émissions, mais elle permet surtout de comprendre comment les températures en chaque point du procédé sont maintenues dans la plage de valeurs souhaitées.

V.2.1 Températures du bloc reformeur

Les oscillations de températures du bloc reformeur sont dues à la régulation en tout ou rien de l'alimentation en GN fuel du brûleur, illustrée en annexe 6, figure 3.

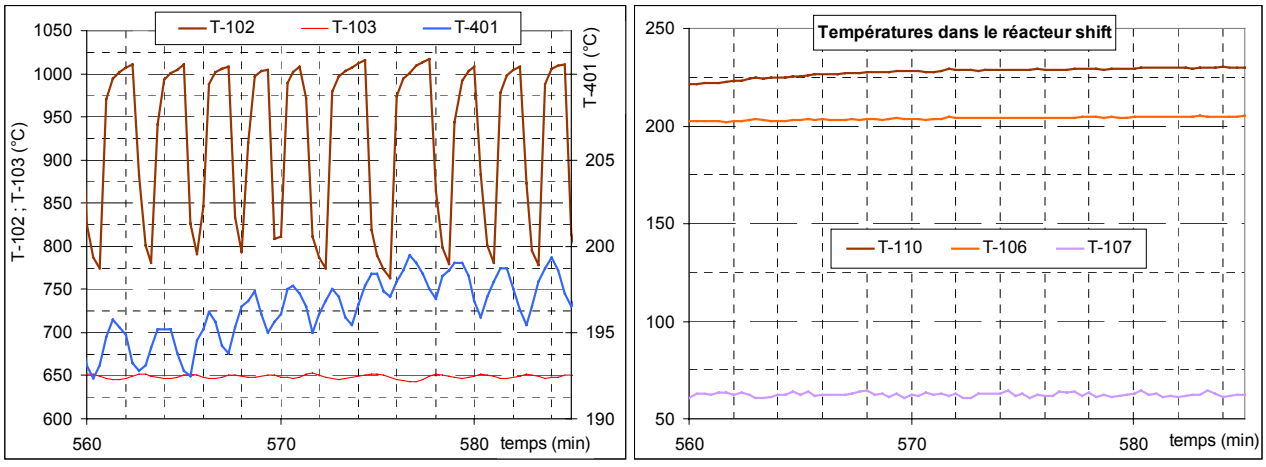


figure II. 22 : températures dans le bloc reformeur (g) et dans le réacteur shift (dr.)

Extrait de données de fonctionnement à pleine charge (80 A) de l'unité de Sophia Antipolis, le graphe de gauche de la figure II. 22 montre la dépendance des températures du reformat primaire en sortie de réacteur (T-103) et de la vapeur en sortie du bouilleur (T-401) aux pics de température dans la chambre de combustion (T-102). Le régime d'oscillations de T-401 est légèrement décalé du fait de la

recharge en discontinu du réservoir du bouilleur. L'amplitude des oscillations de la température du reformat primaire est très faible grâce à l'inertie thermique du lit catalytique – sa masse totale est de 4,4 kg [LOMBA04] – mais aussi à l'écart restreint entre les valeurs qui commandent l'ouverture et la fermeture de l'électrovanne d'alimentation en GN fuel (643,3 °C et 651,1 °C). De ce point de vue, ce mode de régulation de la température du lit catalytique est satisfaisant. En revanche, il est désastreux concernant les émissions en CO et NO_X dans les fumées. Des pics de concentrations de ces deux gaz ont été observés lors de chaque mise en route du brûleur principal.
Ce régime d'oscillations n'est pas propagé dans le réacteur shift, comme le montre le graphe de droite de la figure II. 22, avec les température en entrée et sortie du lit catalytique (T-106 et T-110). Elles semblent reprendre légèrement en sortie de l'échangeur sous le shift (T-107).

V.2.2 Température dans le séparateur du reformat secondaire

La température du reformat dans le séparateur V-3 entre le shift et le Prox (notée T-108 ou T_{ref}^{V-3}) commande le ventilateur FAN-1. Les valeurs de déclenchement et d'arrêt sont 48,9°C et 46,1°C. Avec l'inertie, cette température oscille entre 45 et 51 °C (figure II. 23). Ces basses températures permettent d'éviter la condensation dans le réacteur Prox, dont la température de gaz de sortie (T-109) oscille entre 53 °C et 61 °C. En effet, la présence d'eau liquide dans ce réacteur ou en sortie risquerait de provoquer des pertes de charge par "bouchon" et l'anode serait mal alimentée en reformat tertiaire.

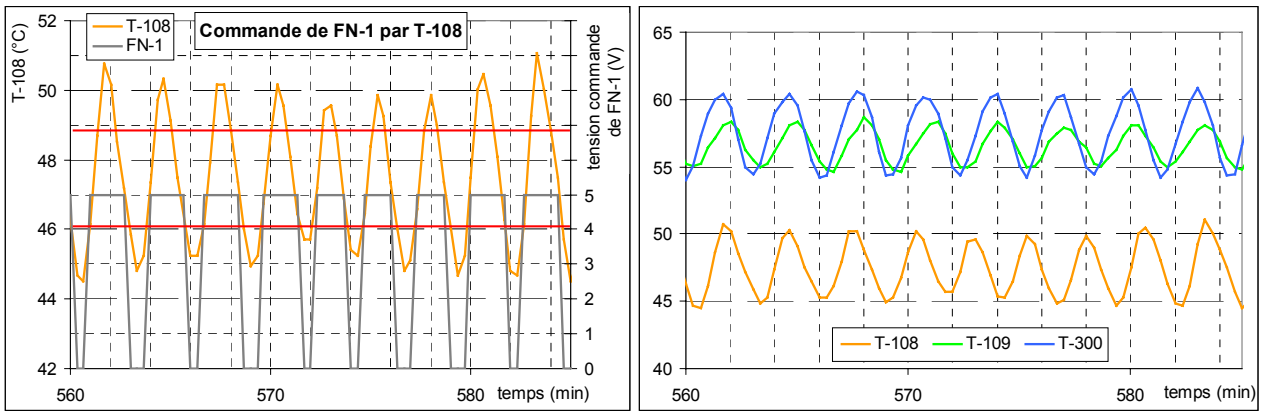


figure II. 23 : commande du ventilateur FAN-1 (g.) et températures du reformat en différents points (dr.)

Ces oscillations semblent se propager en aval de circuit (T-109). En réalité, un léger décalage entre les deux régimes, perceptible sur le graphe de droite de la figure II. 23, montre qu'il s'agit de deux régimes différents. Leur période est proche : 159 s et 186 s. La température dans le réacteur Prox est imposée par le circuit de refroidissement interne, qui génère le troisième régime d'oscillations, décrit ci-dessous.

V.2.3 Températures du circuit de refroidissement et du stack

Ces oscillations sont générées par les actions combinées de l'électrovanne 3 voies (3WSOV) et du ventilateur FAN-2 (cf. annexe 6, figures 5 et 6), commandés par la température T-301 ($T_{cool}^{stack_out}$). Ces deux éléments servent à réguler la température du stack tout en assurant un maximum de valorisation d'énergie thermique dans le circuit secondaire.

Le graphe de gauche de la figure II. 24 illustre les variations de température du circuit de refroidissement interne, en entrée de stack (T-300), sortie de stack (T-301) et en sortie de l'échangeur FAN-2/E-7 (T-303). Etant donné le débit important de ce circuit, 0,4 L/s, les variations de 10 °C sur T-303 représentent des puissances évacuées de près de 15 kW.

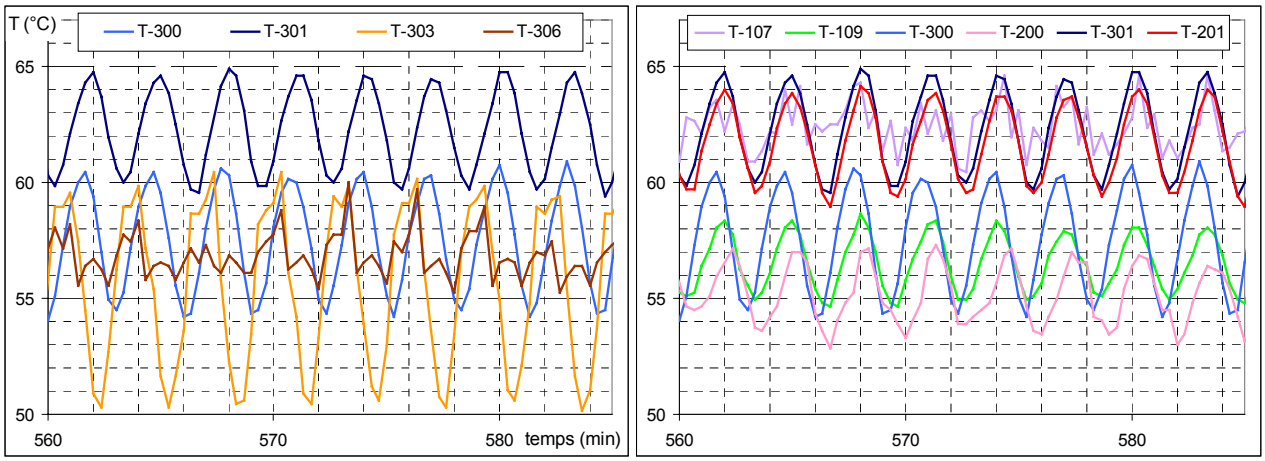


figure II. 24 : températures des circuits primaire et secondaire (g.), du reformat et de l'air cathode (dr.)

Le graphe de droite illustre le fait que la température du stack, c'est à dire la température du gaz en sortie de cathode (T-201), suit l'évolution de la température du circuit de refroidissement, T-301. En effet, les courbes de ces deux températures sont en phase, et sont très proches en valeur, l'écart étant toujours inférieur à 1 °C. La température du reformat en sortie de l'échangeur sous le shift (T-107) varie également en suivant ce régime, ainsi que la température dans le Prox (T-109). Le circuit de refroidissement interne impose donc sa température à l'ensemble de la ligne gaz de l'échangeur sous le shift (E-4) au stack inclus. D'autre part, la légère avance de phase de T-300 sur T-301 donne une idée de l'inertie thermique du stack : son temps de réponse thermique est de 15 à 20 s.

Du fait de la traversée par alternance du circuit secondaire dans l'échangeur de cogénération, les températures mesurées sur ce circuit, dans cet échangeur (T-305 et T-306) ne peuvent pas être utilisées pour effectuer des bilans thermiques. En effet, quand 3WSOV est en position de by pass, ces deux températures sont celles d'eau stagnante, et ne sont donc pas représentatives.

Notons qu'un régime d'équilibre a été atteint (par hasard), c'est a dire que la demande thermique du secondaire était égale à la puissance disponible au primaire. Il s'agit d'essais le 16 mars 2005 sur l'unité de Sophia Antipolis. Cela nous a permis d'évaluer le coefficient global d'échange, U, de l'échangeur de cogénération du RCU-4500, dans ces conditions (tableau II. 29).

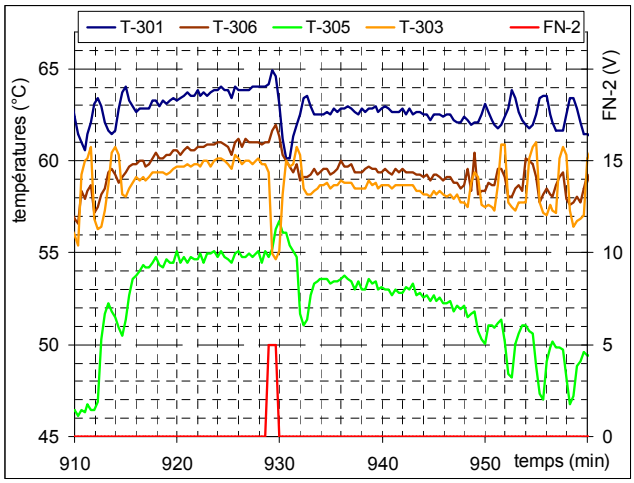


figure II. 25 : stabilisation partielles des températures

F_{cool}	394,8 mL/s	
F_{sec}	254,6 mL/s	
périodes :	918 à 928 min	936 à 946 min
T-301	63,65	62,69
T-303	59,80	58,55
T-305	54,75	53,00
T-306	60,72	59,41
Q_{VAL} (kW)	6,35	6,82
DTML (°C)	3,90	4,30
U.A (W/K)	1629	1591
A (m²)	0,536	
U (W/m²/K)	3040	2968

tableau II. 29 : calcul de l'échangeur COGEN

La figure II. 25 montre les deux périodes de dix minutes où les températures sont stabilisées au cours du temps, de 916 à 928 min puis de 934 à 948 min, avec, entre les deux, le déclenchement de FAN-2 (t = 292 min).

Le tableau II. 29 résume, pour ces deux périodes, les calculs effectués pour caractériser précisément l'échangeur de cogénération. Le débit du circuit secondaire, F_{sec}, est mesuré (instrumentation utilisateur). Le débit du primaire, F_{cool}, est calé pour avoir le même flux thermique, Q_{VAL}, calculé selon la relation (14), avec les données du fluide chaud (primaire) ou du fluide froid (secondaire).
La DTML est calculée avec la relation (16), puis le produit U.A est obtenu par la relation (15). Enfin, le coefficient d'échange global U en est déduit, la surface d'échange, A, étant donnée par le fabricant.

VI Conclusion du chapitre

Ce chapitre décrit précisément le prototype étudié et caractérise son fonctionnement. Le modèle descriptif développé permet de dresser des bilans de flux de matière et d'énergie en régime permanent. Les problèmes liés aux régimes transitoires et aux régimes d'oscillations des températures sont traités sur un plan plus qualitatif.

Le RCU-4500 est un prototype qui fonctionne bien en mode automatique, avec, certes, des rendements assez faibles. Notons que le rendement électrique maximal observé, 16 %, est proche de celui communiqué par H Power 18 %, contrairement au prototype Avanti de Nuvera (chapitre 1). Ce dernier montre en effet un écart important entre chiffre annoncé et chiffre mesuré en début de vie du stack : 33 % et 26 %. Notons que le fabricant Plug Power ne mentionne pas de rendement électrique sur la documentation technique du GenSys 5C ni sur les présentations disponibles en ligne.

Les pannes dues au procédé lui-même sont relativement rares. En effet, pendant le fonctionnement des cinq unités du projet, la majorité de ces pannes, 60 %, a été due aux batteries. Ces dernières semblent avoir mal supporté le branchement en série. Une conclusion suite aux trois années d'expérimentation est que les conditions d'exploitation du générateur électrique testé doivent être les mêmes que celles prévues lors de sa conception. En effet le prototype a été exploité dans le projet EPCAOP en parallèle avec le réseau électrique. Cependant, il a été conçu initialement pour alimenter des sites isolés et possède donc une architecture électrique très complexe ainsi qu'un imposant banc de batteries. De ce fait, cette contrainte supplémentaire (fournir la totalité de la charge électrique) le pénalise alors qu'elle n'existe pas dans l'exploitation étudiée.

Une autre conclusion est l'importance de la prise en compte de la composition du gaz naturel utilisé, ou au moins de son PCI, pour déterminer le débit à fournir à la micro-cogénération. Ce facteur n'est pas considéré par la commande du RCU-4500. Cela est la cause principale des différences de rendement brut observées entre l'unité de Sophia Antipolis et celle de Dunkerques (PCT).

La régulation en tout ou rien, très présente dans le procédé, est robuste, mais ne permet pas un fonctionnement avec des rendements électriques et thermiques optimaux. En particulier, au niveau du brûleur, cela engendre un facteur d'air élevé, donc une chambre de combustion à température relativement basse et de mauvais transferts de chaleur vers la chambre de réaction.

La modélisation développée dans ce chapitre a permis de préciser et de quantifier les paramètres commandables importants pour un fonctionnement de la micro-cogénération avec un rendement électrique brut optimal. Il s'agit du taux d'utilisation d'hydrogène dans le stack, des débits en GN feed et GN fuel, du ratio S/C et du facteur d'air au brûleur.

Le chapitre suivant propose des améliorations sensibles de rendement, établies en faisant fonctionner une unité en mode manuel avec des modifications de paramètres. La modélisation y est utilisée pour caler les paramètres non mesurés et vérifier certaines hypothèses, à l'aide d'analyses de gaz en ligne. Enfin, dans le quatrième chapitre, la modélisation est employée pour proposer des variantes de reconception.

TROISIÈME CHAPITRE

EXPLOITATION DES CONNAISSANCES POUR L'AMÉLIORATION DU FONCTIONNEMENT DU PROTOTYPE

Introduction du troisième chapitre

A partir des conclusions tirées de l'étude du RCU-4500, ce chapitre propose d'en améliorer le rendement électrique par des modifications de paramètres de fonctionnement.

En effet, le bas rendement électrique net du RCU (12 à 16 %), qui est son principal point faible, tient à plusieurs causes. D'une part, il est dû à une consommation importante des auxiliaires (compresseurs, convertisseurs etc.), ce qui se traduit par un rendement du compartiment électrique de 50 à 60 %. D'autre part, le rendement électrique brut vaut seulement 24 à 29 %. Rappelons que celui-ci est le produit du rendement du stack et du rendement de la partie transformation et traitement du combustible ("reformage").

Les améliorations que nous proposons dans ce chapitre sont limitées mais elles ont le mérite de pouvoir être testées par l'expérience. Elles sont testées sur l'unité de Sophia Antipolis. Deux modes de fonctionnement sont comparés : "**un mode de référence**" et un "**mode modifié**". Le mode de référence est le fonctionnement de l'unité en mode manuel mais en laissant le logiciel de contrôle-commande gérer les débits et températures. Le mode modifié est un mode de fonctionnement où le débit de GN feed est découplé de l'intensité de stack et où la valeur de certains paramètres est changée dans les "settings" du RCU-4500.

Index détaillé

I REMARQUES DE METHODE 92

II DESCRIPTION DES ESSAIS 93

III RESULTATS 95

III.1 FONCTIONNEMENT A PLEINE CHARGE 95
III.1.1 Résultats expérimentaux 95
III.1.1.1 Débits, températures et analyses 95
III.1.1.1.1 Principaux paramètres de fonctionnement 95
III.1.1.1.2 Analyse de gaz en différents points du procédé 96
III.1.1.1.3 Analyse des fumées en sortie 97
III.1.1.2 Bilan de puissances thermiques dans le circuit de refroidissement et le secondaire 97
III.1.2 Modélisation descriptive 98
III.1.2.1 Evaluation des débits manquants 98
III.1.2.1.1 Débit du circuit eau procédé 98
III.1.2.1.2 Débit d'air au brûleur 100
III.1.2.2 Calcul des débits et compositions en différents points 101
III.1.2.3 Bilans de puissance 103
III.2 FONCTIONNEMENT A CHARGE PARTIELLE 105
III.2.1 Résultats expérimentaux 105
III.2.2 Modélisation descriptive 106
III.3 LIMITES 107
III.3.1 Limite des paramètres 107
III.3.2 Limite du prototype 108

IV CONCLUSION DU CHAPITRE 109

I Remarques de méthode

Ce que nous appelons ici "améliorations de fonctionnement" est constitué des changements de paramètres de fonctionnement du RCU-4500 en vue d'une amélioration de son rendement électrique brut et plus particulièrement du rendement du sous-système transformation du combustible. Celui-ci est faible, en partie à cause de la combinaison de plusieurs choix de gestion du système :

- un ratio S/C élevé : 6 à 8, les valeurs de la littérature oscillent plutôt entre 2,5 et 4.
- une régulation en tout ou rien au niveau de l'alimentation en GN du brûleur, ce qui impose de faire fonctionner le brûleur avec un facteur d'air moyen important (λ = 2 à 2,5) puisque le débit d'air brûleur est constant. Ces variations brusques de débit de combustible entraînent des variations de la fraction volumique de monoxyde de carbone dans les fumées, qui peuvent atteindre des pics de 500 à 1000 ppm.
- un faible taux d'utilisation en hydrogène dans le stack, surtout pour les unités fonctionnant avec un gaz naturel à haut pouvoir calorifique.

S'agissant d'une unité pré-commerciale de démonstration, le RCU-4500 n'est pas conçu et instrumenté pour être manipulé en maîtrisant tous les paramètres de fonctionnement, comme avec un banc d'essai expérimental. En particulier, le débit molaire d'hydrogène entrant à l'anode n'est pas commandable directement mais il dépend du débit de GN feed ainsi que de sa composition, qui varie d'un site à l'autre mais aussi, dans une moindre mesure, d'un jour à l'autre. Le débit d'hydrogène est aussi fonction des paramètres du reformage (ratio S/C, températures du vapo-reformeur et du shift, débit d'air au Prox). Certains paramètres peuvent donc être modifiés directement, d'autres, indirectement.

Nous avons fait le choix de procéder à une comparaison à intensité de stack constante et de modifier les paramètres suivants : les débits de gaz naturel "feed" et "gaz naturel fuel" ainsi que le débit d'air au brûleur. Ces modifications entraînent des changements (modifications indirectes) des paramètres suivants : le débit d'eau procédé vaporisé, la température dans la chambre de réaction du vapo-reformeur, dans une moindre mesure que celle du shift, et par suite le débit d'hydrogène entrant à l'anode car la composition du reformat tertiaire est modifié. Le débit et la composition de gaz en sortie d'anode sont donc également modifiés.

L'idée générale de ces améliorations est de faire fonctionner le brûleur du vapo-reformeur en mode stabilisé et non pas avec une arrivée en tout ou rien de GN fuel et de dépenser moins d'énergie pour avoir un reformat avec une très faible fraction volumique de CH_4. En effet, ce gaz ne semble par avoir d'autre effet néfaste sur le fonctionnement du stack que celui de la dilution de l'hydrogène [ROSSO05]. De plus, il est valorisé en étant consommé dans le brûleur du vapo-reformeur. Cette innocuité du CH_4 sera vérifiée dans ce chapitre.

En effet, un point faible du RCU réside dans son mode de régulation des fluides qui utilise beaucoup le "tout ou rien", en particulier pour le débit de gaz naturel "fuel". Une façon d'améliorer le rendement de la partie transformation et traitement du combustible consiste donc à faire fonctionner le brûleur du RCU-4500 en régime stabilisé avec l'arrivée de GN fuel réduite à l'alimentation de la veilleuse, c'est à dire avec l'électrovanne SOV-103 toujours fermée. La régulation de la température du lit catalytique se fait donc alors de façon indirecte, en contrôlant le débit de combustible (CH_4 et H_2) dans le gaz en sortie d'anode ainsi que le débit d'air au brûleur.

II Description des essais

Les essais ont été réalisés par le CEP et Gaz de France sur l'unité de Sophia Antipolis, du 25 au 27 janvier puis du 1er au 4 février et du 16 au 18 mars 2005.

Le RCU-4500 a été équipé d'un chromatographe en phase gazeuse (CP-4900 Micro-GC de l'entreprise Varian, figure III. 1). Comme pour les analyses réalisées au PCT par le LSGC, les prélèvements de gaz ont été effectués en quatre points du procédé :

- Entrée du réacteur shift (ou sortie du réacteur de vapo-reformage) : "reformat primaire"
- Entrée du réacteur Prox, c'est à dire le mélange du reformat en sortie de shift (dit "reformat secondaire") et du faible débit d'air destiné à oxyder le CO
- Sortie du Prox, c'est à dire en entrée d'anode : "reformat tertiaire "
- Sortie de l'anode : GSA (Gaz Sortie d'Anode)

Ce dernier point de prélèvement a été installé par Gaz de France fin janvier 2005. La connexion du Micro-GC au point de prélèvement s'effectue par un tube métallique de faible section. Les gaz analysés comprennent une fraction molaire d'eau élevée (jusqu'à plus de 50 % pour le reformat en entrée de shift) et l'analyse chromatographique doit fonctionner avec un gaz sec. En effet, la présence d'eau perturbe la détection des pics et le calcul de leur aire en formant une sorte de bosse sur le chromatogramme (figure III. 2, droite). De plus, l'eau liquide peut endommager les colonnes de séparation du chromatographe. Le Micro-GC est munis d'un condenseur-séparateur interne.

Le Micro-GC a été équipé pour détecter six gaz dans trois canaux différents : un pour H_2, un pour CO_2 et l'autre pour N_2, O_2, CH_4 et CO. Les alcanes supérieurs (C_2H_6, C_3H_8 etc.) n'ont pas été mesurés car nous avons supposé qu'ils sont complètement convertis dès le réacteur de vapo-reformage. Cette hypothèse a été vérifiée par le LSGC lors des analyses de gaz sur les unités de Nancy et du PCT [LOMBA04].

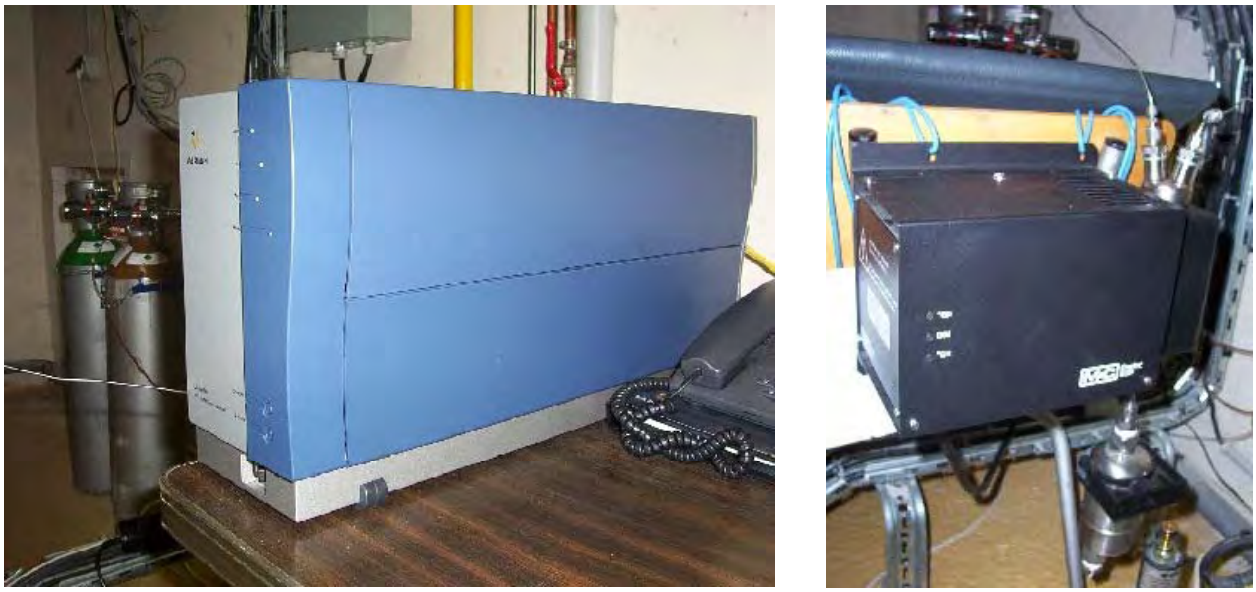


figure III. 1 : Micro-GC (g.) et condenseur à effet Peltier (dr.)

Après l'installation et l'étalonnage du chromatographe par un expert de Varian, nous avons vérifié que les résultats des analyses en différents points étaient conformes aux analyses déjà réalisées sur les unités de Nancy et du PCT par le LSGC. Des réglages supplémentaires ont été effectués concernant la détection des différents pics caractéristiques des gaz. D'autre part, la pression du gaz en sortie d'anode s'est avérée insuffisante pour alimenter le chromatographe par simple surpression entre le point de

prélèvement et l'atmosphère. Son paramétrage de fonctionnement a dû être modifié pour fonctionner avec la pompe interne du Micro-GC. Avec ce mode de fonctionnement à débit forcé, le séparateur interne au Micro-GC s'est révélé insuffisant, de l'eau ayant été détectée en particulier pour le canal d'analyse de N_2, O_2, CH_4 et CO (figure III. 2). Naturellement, cela donnait ensuite des compositions aberrantes pour ces gaz.

L'ajout d'un condenseur-séparateur supplémentaire (effet Peltier) entre le point de prélèvement et le Micro-GC s'est rapidement imposé.

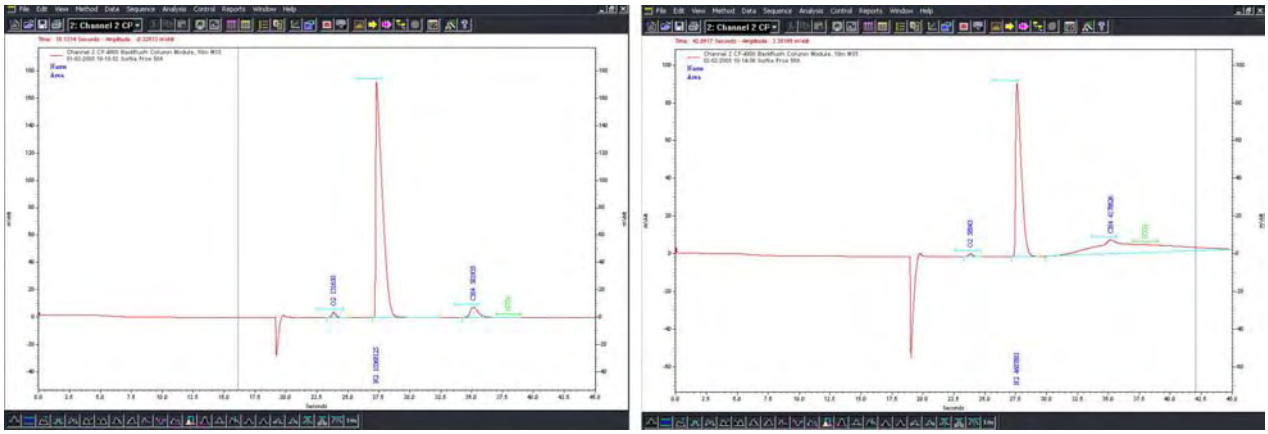


figure III. 2 : vue de chromatogramme (canal 2) ; à gauche, signal correct ; à droite, présence d'eau

Pour quantifier précisément l'effet de modification sur le rendement brut, il est nécessaire de procéder à la comparaison du mode de fonctionnement d'origine ("mode de référence") et du mode de fonctionnement modifié, avec tous les paramètres environnementaux conservés (qualité du gaz naturel, pression atmosphérique etc.). Les essais ont donc été réalisés pour ces deux modes de fonctionnement, à chaque fois au cours d'une même journée et sur des périodes stabilisées d'au moins une heure pour le mode de référence et d'au moins une demi-heure pour le mode modifié.

La charge électrique était une charge commandée, de 1 à 5 kW, ce qui a permis d'assurer une bonne adéquation entre production et consommation électrique. La charge thermique était le réseau de chauffage, fonctionnant partiellement en cette période d'intersaison.

Les fumées ont été analysées en ligne par spectroscopie UV et IR et leur température a également été mesurée. Le dispositif de prélèvement et d'analyse est visible sur la photo ci-contre. A cause du volume relativement important des tubes et de l'erlenmeyer (pour la déshumidification partielle), le temps de stabilisation des données fournies par le dispositif {prélèvement + analyseur} est relativement long (2 à 3 minutes). Cela le rend inadéquat pour des mesures de fractions volumiques liées à l'arrivé en tout ou rien du GN fuel (SOV-103), dont l'échelle de temps est la minute.

figure III. 3 : analyseur de fumées

III Résultats

Les résultats rapportés dans ce chapitre concernent les 17 et 18 mars 2005 qui sont les journées où les expériences ont été réalisées dans les meilleures conditions (prélèvements de gaz aux quatre points, condenseur-séparateur supplémentaire installé). Des résultats similaires avaient déjà été constatés pour les journées de fin janvier et début février mais ils ne sont pas rapportés ici. En effet, les analyses chromatographiques correspondantes ne sont pas complètes à cause de la présence d'eau liquide en grande quantité dans le reformat primaire et le gaz en sortie d'anode (problème mentionné en II).

L'unité a fonctionné à intensité constante, 80 A (17 mars) et 40 A (18 mars), régimes que nous qualifions par la suite de "pleine charge" et de "charge partielle". L'objectif de ces essais est de comparer des caractéristiques de fonctionnement entre le mode de référence et le mode modifié ; pour plus de clarté les fonctionnements à pleine charge et à charge partielle ont donc été séparés et sont décrits dans les parties I.2.1 et I.2.2. A chaque fois, le modèle descriptif a été utilisé pour quantifier les rendements et pertes.

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	N_2	CO_2	PCI (kWh/Nm^3)
17 mars	87,928	8,264	2,12	0,729	0	0,955	0,004	11,01
18 mars	88,221	8,138	2,031	0,69	0,001	0,899	0,020	10,98
Moyenne	**88,075**	**8,201**	**2,076**	**0,710**	**0,0005**	**0,927**	**0,012**	**10,99**

tableau III. 1 : composition molaire (%) et PCI de gaz naturel pour les deux journées

III.1 Fonctionnement à pleine charge

III.1.1 Résultats expérimentaux

III.1.1.1 Débits, températures et analyses

L'unité a d'abord fonctionné le matin deux heures en régime stabilisé à 80 A. Après une demi-heure de stabilisation, les relevés de gaz ont été effectués pour l'analyse par chromatographie. Les moyennes de température et de débit de gaz sont considérées pour la seconde heure de fonctionnement. L'après midi a consisté à passer progressivement du mode de référence au mode modifié, puis à effectuer les analyses de gaz une fois les températures stabilisées, en particulier la température du reformat dans le vapo-reformeur ($T_{ref}^{réac_out}$) et les températures dans le réacteur shift ($T_{ref}^{shift_in}$ et $T_{ref}^{shift_out}$).

III.1.1.1.1 Principaux paramètres de fonctionnement

Le tableau III. 2 ci-après rassemble les paramètres de fonctionnement significatifs pour les deux modes de fonctionnement que sont le mode de référence et le mode modifié.

Ces résultats permettent de constater une hausse du rendement électrique brut de plus de 6 points, soit une augmentation relative de 23 %, ceci grâce à la diminution du débit de gaz naturel total, pour une puissance de stack quasiment constante.

	référence	modifié
Flux molaire GN total entrant (F_{GN}^{in}, NL/min)	35,2	28,4
soit une puissance entrant (P_{GN}^{in}, kW)	23,3	18,8
dont GN feed (NL/min)	26,4	26,4
dont GN fuel (NL/min)	8,8	2,0
ratio GN_{fuel}/GN_{tot} (%)	25,1	7,0
$T_{ref}^{réac_out}$ (°C)	650	580
T_{vap}^{out} (°C)	195	182
$T_{ref}^{shift_in}$ (°C)	206	176
T_{shift} (°C)	230	208
pression bouilleur (bar)	2,0	1,7
Intensité stack (A)	79,7	79,7
Tension stack (V)	72,0	71,6
Puissance stack (kW)	5,74	5,70
rendement électrique brut (%)	**24,66**	**30,42**
commande compresseur air brûleur (BL-1, V)	3,03	1,7
T_{fum}^{out} (°C)	200	140

tableau III. 2 : paramètres expérimentaux significatifs pour les deux modes de fonctionnement

Par rapport au mode de fonctionnement de référence, le mode modifié permet, en consommant autant de GN feed et en fournissant autant de puissance électrique, de consommer beaucoup moins de GN fuel. Ainsi, son débit est réduit de 8,8, NL/min à 2 NL/min, c'est à dire à la valeur du débit d'alimentation de la veilleuse, allumée en permanence. La baisse de la tension de stack observée, de 72,0 à 71,6 V, soit - 0,5 %, ne peut pas être considérée comme significative.
La diminution des pertes thermiques dans les fumées se traduit par l'évolution de deux paramètres. D'une part, la température des fumées (T_{fum}^{out}) baisse de 200 à 140 °C. D'autre part, la tension de commande du compresseur d'air du brûleur (BL-1) diminue nettement, ce qui signifie que le débit d'air et donc des fumées en font autant. La quantification de ces pertes est calculée avec le modèle ci-après (III.1.2).

III.1.1.1.2 Analyse de gaz en différents points du procédé

Le tableau III. 3 rassemble les compositions molaires sèches mesurées pour les deux modes de fonctionnement. Il s'agit de moyennes de plusieurs analyses successives (deux à quatre), à près de deux minutes d'intervalle. Dans l'annexe 10, qui comprend toutes les analyses, on pourra y vérifier que les compositions varient peu d'une analyse à l'autre.

	Sortie reformeur		Entrée Prox		Sortie Prox		Sortie Anode	
	référence	modifié	référence	modifié	référence	modifié	référence	modifié
H_2	78,0	75,0	78,0	73,8	78,5	74,3	58,7	36,4
CO_2	15,3	14,5	20,6	19,2	21,3	20,1	40,4	47,4
CH_4	0,81	6,29	0,86	5,89	0,69	5,52	1,68	14,1
N_2	0,22	0,27	1,83	2,97	1,87	3,01	3,96	7,59
CO	5,9	6,11	0,10	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00
O_2	0,01	0,01	0,47	0,78	0,03	0,05	0,06	0,11
somme	100,3	102,1	101,8	102,9	102,4	103,0	104,9	105,6

tableau III. 3 : compositions molaires sèches mesurées pour les deux modes de fonctionnement

La comparaison des compositions entre mode de référence et mode modifié amène de nombreuses remarques.

L'augmentation de la fraction volumique de CH_4 dans le reformat primaire (de 0,8 à 6,3 %), montre que la conversion du CH_4 est moins bonne lorsque l'on passe en mode de fonctionnement modifié, principalement à cause de la température de sortie du vapo-reformeur ($T_{ref}^{réac_out}$), qui diminue de 650 à 570 °C. De ce fait, la fraction d'hydrogène en entrée d'anode (sortie Prox) baisse légèrement. Cela se retrouve de façon amplifiée dans la composition du gaz en sortie d'anode puisque la même quantité d'H_2 est consommée. La fraction de CO en sortie de reformeur varie peu, malgré la chute de la température de réaction, ce qui laisse présager que le ratio S/C a également diminué.
En sortie du shift (entrée Prox), cette fraction double, en restant à un niveau très bas, elle passe de 0,1 % à 0,2 %. Le taux de conversion du CO en CO_2 dans ce réacteur demeure donc très élevé pour le mode modifié, comme pour le mode de référence, respectivement 96,6 et 98,3 %.
En sortie de Prox, la fraction volumique de CO reste sous son seuil de détection par le micro GC, soit 10 ppm. Enfin, malgré une hausse importante de la fraction volumique en CH_4 à plus de 5 % dans le reformat tertiaire, aucune baisse sensible de la tension de stack n'a été observée. Cela confirme la neutralité de ce gaz vis à vis des catalyseurs, au même titre que l'azote.

III.1.1.1.3 Analyse des fumées en sortie

Le tableau III. 4 résume les analyses des fumées pour les deux modes de fonctionnement. Concernant le mode de référence, ces mesures sont comprises entre deux valeurs limites puisque le régime du brûleur varie. En effet, celui-ci est alimenté en GN fuel en tout ou rien alors que le débit d'air est gardé constant. On peut cependant constater une nette augmentation du taux de CO_2 et diminution du taux d'O_2 lors du passage au fonctionnement modifié, ce qui traduit une combustion avec un facteur d'air plus faible (ie. un mélange air-combustible plus riche).

	référence	modifié
CO_2	7 - 11 %	17,45%
O_2	10 -15 %	6,54%
CO	20 - 600 ppm	15 ppm
NO_x	5 - 10 ppm	6 ppm

tableau III. 4 : analyse de la composition des fumées

Concernant les émissions de polluants, le fonctionnement du brûleur du mode de référence cause des pics de CO lors des transitoires. Le mode modifié permet une baisse sensible du taux en CO, puisqu'il est stabilisé en deçà de sa valeur minimale en mode de référence (20 ppm). Les émissions de NO_x, très faibles pour les deux modes, ne sont pas sensiblement modifiées.

III.1.1.2 Bilan de puissances thermiques dans le circuit de refroidissement et le secondaire

Les puissances thermiques considérées ici sont le flux de chaleur récupéré au niveau du circuit de refroidissement (Q_{cool}, calculé) et le flux valorisé dans le circuit secondaire (Q_{VAL}, mesuré).
Q_{cool} est la somme de la puissance thermique récupérée dans le sous système de reformage (échangeur E-4 en sortie de shift et échangeur du Prox, figure III. 4), Q_{ref}, et dans le stack, Q_{stack}.
Ces deux puissances sont calculées à partir des trois températures du circuit de refroidissement disponibles pour cette unité : $T_{cool}^{E7_out}$ (température froide), $T_{cool}^{stack_in}$ et $T_{cool}^{stack_out}$ et du débit de ce circuit, F_{cool} = 400 mL/s.

$$Q_{cool} = Q_{ref} + Q_{stack} \quad (1)$$

$$Q_{ref} = F_{cool}.c_p.(T_{cool}^{stack_in} - T_{cool}^{E7_out}) \quad (2)$$

$$Q_{stack} = F_{cool}.c_p.(T_{cool}^{stack_out} - T_{cool}^{stack_in}) \quad (3)$$

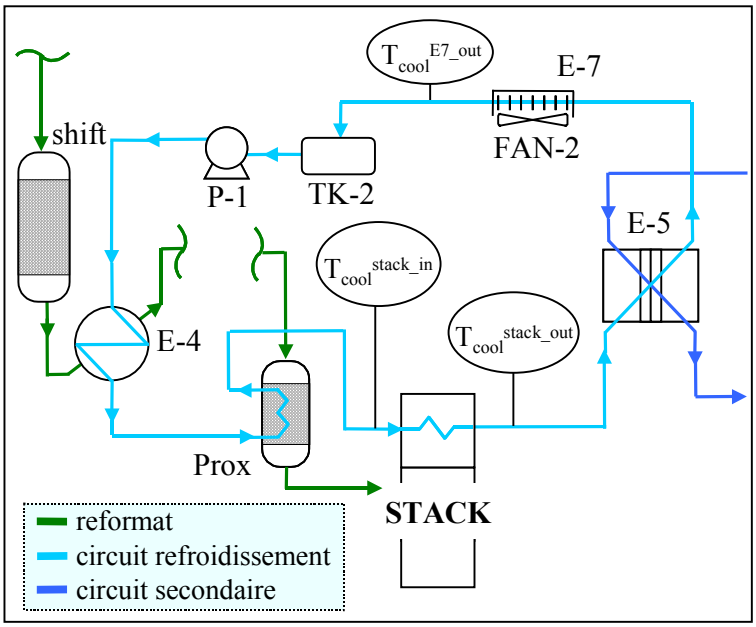


figure III. 4 : circuit de refroidissement et températures

	référence	modifié
$T_{cool}^{E7_out}$ (°C)	56,03	56,63
$T_{cool}^{stack_in}$ (°C)	58,28	58,17
$T_{cool}^{stack_out}$ (°C)	62,60	62,54
Q_{ref} (kW)	3,76	2,57
Q_{stack} (kW)	7,21	7,31
Q_{cool} (kW)	11,0	9,9
Q_{VAL} (kW)	6,5	6,5
Q_{pertes} (kW)	4,5	3,4
FAN-2 (V)	1,51	0,85

tableau III. 5 : calcul des flux thermiques

Les résultats du tableau III. 5 montrent que lors du passage de mode de référence au mode modifié, la puissance thermique totale récupérée dans le circuit de refroidissement, Q_{cool}, baisse de 1 kW. Cependant, la puissance valorisée au circuit secondaire n'est pas modifiée (Q_{VAL} = 6,5 kW). Les pertes dans le circuit de refroidissement, $Q_{pertes} = Q_{cool} - Q_{VAL}$, sont donc sensiblement diminuées, de 4,5 à 3,4 kW. Ces pertes sont en grande partie dues au refroidissement dans E-7 par le ventilateur FAN-2 lorsque la demande thermique n'est pas suffisante. Lorsque ce ventilateur fonctionne, fonctionnement, il évacuer 10 à 15 kW dans l'air. On constate d'ailleurs que le ventilateur fonctionne moins souvent avec le mode modifié. En effet, la moyenne temporelle de sa tension de commande (0-5 V) diminue de moitié (ligne "FAN-2" du tableau III.5).

III.1.2 Modélisation descriptive

Une modélisation descriptive a été menée pour déterminer les grandeurs non mesurées directement comme le débit d'hydrogène en entrée d'anode et donc le taux d'utilisation en H_2 par le stack et pour établir des bilans de puissance pour les différents sous-systèmes.

Il s'agit du modèle décrit dans le deuxième chapitre, utilisé un peu différemment. En effet, certaines grandeurs ne sont pas mesurées car l'unité de Sophia Antipolis n'est pas équipée de l'instrumentation supplémentaire comme celle du PCT. En particulier, nous avons dû évaluer le débit d'eau procédé (et par conséquent le ratio S/C) ainsi que le débit de l'air du brûleur.

III.1.2.1 Evaluation des débits manquants

III.1.2.1.1 Débit du circuit eau procédé

Le débit en eau procédé est évalué en réalisant une étude paramétrique et en comparant les compositions du reformat primaire calculées avec la composition mesurée de celui-ci. Les autres paramètres, en particulier, le débit en GN feed et la température de réaction, sont connus. L'équilibre thermochimique est supposé atteint pour les deux réactions couplées, considérées dans le réacteur de vapo-reformage.
Le tableau III. 6 donne, pour le mode de référence, les compositions calculées du reformat primaire pour trois valeurs du débit en eau procédé, F_{H2O}^{proc}, notés cas 1, 2 et 3, comparées à la composition mesurée avec le Micro-GC.

	calcul			**mesure**
	cas 1	cas 2	cas 3	
F_{H2O}^{proc} (mL/s)	2,2	2,6	3,0	-
S/C	5,48	6,48	7,47	
compositions (%)				
H_2	77,0	77,5	77,9	**78,0**
CO_2	14,9	15,7	16,3	**15,3**
CH_4	1,20	0,73	0,46	**0,81**
N_2	0,19	0,18	0,18	**0,22**
CO	6,73	5,84	5,14	**5,91**
O_2	0	0	0	**0,01**
somme	100	100	100	**100,3**
taux de conversion du CH_4 (%)	93,2	95,8	97,3	**95,3**

tableau III. 6 : compositions sèches calculées et mesurée du reformat primaire

En comparant les fractions volumiques des principaux gaz (CH_4, CO_2, CO et H_2), la valeur la plus probable pour le débit d'eau procédé apparaît être de 2,6 mL/s. Les cas 1 et 3 du tableau permettent d'illustrer la sensibilité de la méthode. En particulier, la précision sur cette évaluation est de l'ordre de 5 à 10 %. En effet, la comparaison du taux de conversion du CH_4, issu de la fraction volumique calculée ou mesurée, a montré dans le deuxième chapitre (tableau II. 14) une bonne correspondance, à 1 % près. La valeur calculée devrait donc être comprise entre 95,3 % et 96,3 %, ce qui correspond à la plage $2,51 < F_{H2O}^{proc} < 2,72$ g/s.

La légère différence constatée pour la fraction volumique de N_2 est attribuée à une petite entrée d'air lors du prélèvement. Il s'agit d'un problème récurent, déjà rencontré par [LOMBA04].

Le débit obtenu est plus élevé que celui mesuré sur l'unité du PCT (2,07 mL/s), avec la même intensité de stack. En revanche, le ratio S/C est proche (6,48 vs. 6,30), du fait du taux en carbone du gaz naturel plus élevé à Sophia Antipolis qu'à Dunkerque. Le tableau III. 7 résume les valeurs du débit d'eau procédé et du ratio S/C sur trois unités : Sophia Antipolis (évaluation ci-dessus), PCT (mesure directe du débit d'eau liquide) et Nancy. La valeur de Nancy est une mesure indirecte effectuée par le LSGC : en prélevant un débit contrôlé du reformat primaire et en condensant toute son eau, on remonte au débit d'eau dans le mélange réactif en entrée du vapo-reformeur par un bilan matière [LOMBA04]. Cette comparaison montre un ratio S/C assez constant et conforte la valeur retenue pour F_{H2O}^{proc}.

unité	Sophia	Nancy	PCT
F_{H2O}^{proc} (mL/s)	2,60	2,35	2,07
S/C	6,48	6,50	6,30

tableau III. 7 : différents ratios S/C, calculé, mesuré et évalué

Pour le mode de fonctionnement modifié, la même démarche permet de caler F_{H2O}^{proc} = 1,7 mL/s, soit **S/C = 4,3**.

Ain de vérifier la cohérence entre les valeurs de F_{H2O}^{proc} pour les deux modes de fonctionnement, nous avons mesuré le "taux d'allumage" de la pompe de ce circuit (P-2), qui recharge le bouilleur en discontinu par des cycles ON/OFF, relativement réguliers en régime stabilisé.

fonctionnement	référence	modifié	ratio modifié/référence
F_{H2O}^{proc} (mL/s)	2,6	1,7	0,654
$P\text{-}2^{ON}$ (%)	55	35	0,636

tableau III. 8 : débit eau procédé et taux d'allumage de P-2

Ce taux d'allumage est la durée pendant laquelle cette pompe est allumée ramené à la durée total d'un cycle (une à deux minutes). On peut en effet supposer que le taux d'allumage de cette pompe, noté P-2^{ON}, est proportionnel en première approximation au débit d'eau procédé mélangée en continu sous forme vapeur au GN feed. Le tableau III. 8 montre que cette proportionnalité entre F_{H2O}^{proc} et P-2^{ON} est respectée lors du passage du mode de référence au mode modifié.

III.1.2.1.2 Débit d'air au brûleur

Nous avons évalué le débit d'air total au brûleur (F_{air}^{br}), c'est à dire la somme des débits d'air pour le brûleur principal et la veilleuse, en comparant les compositions mesurées et calculées des fumées, les débits en GN fuel et gaz en sortie d'anode étant connus par ailleurs.

Pour le mode de référence, le brûleur principal est alimenté en GN fuel en tout ou rien (ouverture et fermeture de SOV-103). Le débit de GN pour la veilleuse est constant. Les mesures du débit total de GN fuel pour SOV-103 ouverte et fermée, ainsi que les fractions sèches de CO_2 et d'O_2 dans les fumées sont rapportées dans le tableau III. 9.

état SOV-103	fermée	ouverte
$F_{GN\ fuel}$ (NL/min)	2	16
CO_2 (%)	7	11
O_2 (%)	15	10

tableau III. 9 : fractions sèches dans les fumées

Pour caler le débit d'air grâce à ces mesures, nous avons calculé la composition des fumées pour différents débits d'air total au brûleur lorsque SOV-103 est fermée et lorsqu'elle est ouverte. Les résultats sont résumés sur les courbes ci-dessous.

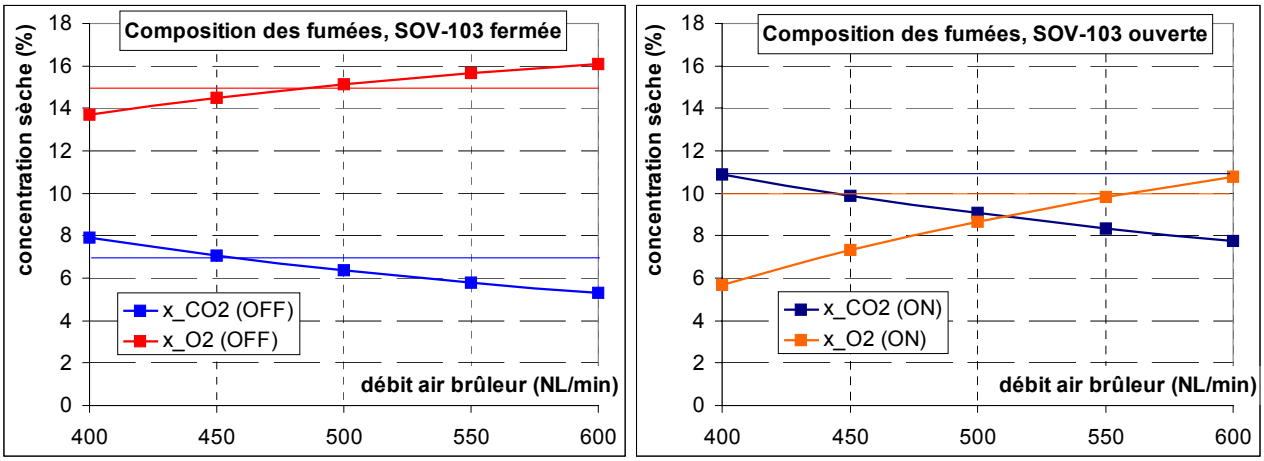


figure III. 5 : compositions sèches calculées des fumées pour SOV-103 fermée (g.) et ouverte (dr.). La valeur mesurée est rappelée par la droite de même couleur

Lorsque SOV-103 est fermée, la comparaison des compositions mesurées (tableau III. 4) et calculées (figure III. 5, graphe de gauche) permet d'évaluer le débit d'air total au brûleur à 475 NL/min, avec une assez bonne précision : +/- 25 NL/min, soit une erreur relative de 5 %. En revanche, la même comparaison pour SOV-103 ouverte montre un intervalle compris ente 400 et 550 NL/min, selon qu'on regarde la fraction de CO_2 ou d'O_2, soit un intervalle de +/- 75 NL/min (15 %).

Cette relative incohérence est due à une imprécision sur la mesure. En effet, la fréquence d'ouverture/fermeture de SOV-103 étant relativement élevée, une à deux minutes, et compte tenu du

temps de réponse du dispositif (prélèvement et analyse), nous avons constaté que les mesures de composition n'étaient pas tout à fait stabilisées au moment de chaque changement.

Pour le mode de fonctionnement modifié, la même méthode devrait donner des résultats plus satisfaisants puisque les données expérimentales sont stables grâce au régime du brûleur constant. Cependant, il n'a pas été possible de caler simultanément les fractions volumiques de CO_2 et d'O_2. En privilégiant le taux en O_2, cela donne un débit d'air F_{air}^{br} = 198 NL/min ; l'autre choix donne un débit proche de 178 NL/min. La valeur retenue est la moyenne des deux, 188 NL/min, dans un intervalle d'erreur de +/- 5 %.

Le tableau III. 10 résume les résultats retenus pour le mode de référence et le mode modifié.

	référence		modifié	
	mesure	calcul	mesure	calcul
CO_2 (%)	7 - 11	8,0	17,45	16,54
O_2 (%)	10 - 15	12,4	6,54	5,75
F_{air}^{br} (NL/min)	475		188	

tableau III. 10 : compositions molaires des fumées, mesurées et calculées

Malgré les imprécisions concernant l'évaluation du débit d'air au brûleur, sa baisse, entre mode de référence et modifié est nette (plus de 50 %). Cette baisse se retrouve dans la tension de commande (0-5 V) du compresseur d'air du brûleur principal qui passe de 3,03 V (référence) à 1,7 V (modifié). Une corrélation entre débits et tension de commande ne peut pas être établie, ceci pour deux raisons. D'une part, le débit d'air propulsé par ce compresseur n'est pas proportionnel à la tension de commande. D'autre part, comme cela est détaillé dans le deuxième chapitre, l'air envoyé au brûleur est propulsé par deux compresseurs (BL-1 et BL-5) et la contribution de chacun n'est pas connue précisément.

III.1.2.2 Calcul des débits et compositions en différents points

Le modèle est utilisé avec les données expérimentales du tableau III. 2 ainsi que le débit du circuit eau procédé et celui de l'air du brûleur qui ont été évalué évalués en III.1.2.1. Les tableaux III.11 et III. 12 rassemblent les compositions mesurées et calculées, pour le mode de référence et le mode modifié.

	sortie reformeur		entrée Prox		sortie Prox		sortie Anode	
	mesure	calcul	mesure	calcul	mesure	calcul	mesure	calcul
H_2	78,0	77,5	78,0	76,6	78,5	76,8	58,7	56,8
CO_2	15,3	15,7	20,6	19,7	21,3	20,2	40,4	37,5
CH_4	0,81	0,73	0,86	0,67	0,69	0,68	1,68	1,27
N_2	0,22	0,18	1,83	2,31	1,87	2,34	3,96	4,37
CO	5,9	5,84	0,10	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00
O_2	0,01	0	0,47	0,57	0,03	0	0,06	0
somme	100,3	100,0	101,8	100,0	102,4	100,0	104,9	100,0

tableau III. 11 : compositions mesurées et calculées pour le mode de référence

	sortie reformeur		entrée Prox		sortie Prox		sortie Anode	
	mesure	calcul	mesure	calcul	mesure	calcul	mesure	calcul
H_2	75,0	72,9	73,8	71,8	74,3	71,9	36,4	35,0
CO_2	14,5	15,2	19,2	18,7	20,1	19,1	47,4	44,2
CH_4	6,29	6,5	5,89	6,0	5,52	6,1	14,1	14,1
N_2	0,27	0,22	2,97	2,81	3,01	2,87	7,59	6,63
CO	6,11	5,18	0,21	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
O_2	0,01	0	0,78	0,69	0,05	0	0,11	0
somme	102,1	100,0	102,9	100,0	103,0	100,0	105,6	100,0

tableau III. 12 : compositions mesurées et calculées pour le mode modifié

Les compositions calculées sont très proches de celles mesurées. Concernant le reformat primaire, cela est logique puisque le débit du circuit eau procédé a été calé pour faire coïncider au mieux les compositions calculées et mesurées (tableau III. 6), ceci pour les deux modes de fonctionnement.
Concernant le reformat secondaire en entrée de Prox, la comparaison entre compositions mesurées et calculées montre que l'équilibre thermodynamique de la réaction de shift supposé pour la modélisation est atteint pour le mode de référence ($CO^{mesuré}$ = 0,10 % et CO^{calc} = 0,13 %).
En fonctionnement modifié, les écarts relativement importants entre mesure et calcul de x_{CO} ($CO^{mesuré}$ = 0,20 % et CO^{calc} = 0,10 %) ne doivent pas laisser penser que l'équilibre n'est pas atteint. En effet, lorsque l'on calcule le taux de conversion du CO dans le shift à partir des compositions mesurées et calculées, on obtient des résultats très proches : 96,6 % (mesure) et 98,0 % (calcul). Le rapport entre ces deux valeurs, 99 % montre que l'équilibre thermodynamique peut être supposé atteint.
Pour les deux autres points de prélèvement (sortie Prox et sortie anode), la comparaison entre mesures et calculs est satisfaisante compte tenu de l'imprécision relative de la mesure. Cette imprécision se traduit par la somme des fractions mesurées, 101 à 105 % au lieu de 100 %. Elle est du même ordre de grandeur que celle observée par le LSGC [LOMBA04].

Comme dans le deuxième chapitre, les fractions volumiques calculées nous semblent suffisamment valables pour établir, à partir de celles-ci, des bilans de matière, c'est à dire de calculer les débits des gaz en chaque point (tableau III. 13), puis d'évaluer le taux d'utilisation en hydrogène dans le stack.

débits (NL/min)	sortie reformeur		entrée Prox		sortie Prox		sortie anode	
	référence	modifié	référence	modifié	référence	modifié	référence	modifié
F_{H2}	104,3	80,4	112,0	86,0	110,5	84,4	43,9	17,8
F_{CO2}	21,1	16,8	28,8	22,4	29,0	22,5	29,0	22,5
F_{CH4}	0,983	7,15	0,98	7,15	0,98	7,15	0,98	7,15
F_{N2}	0,24	0,24	3,37	3,37	3,37	3,37	3,37	3,37
F_{CO}	7,86	5,71	0,18	0,12	0,004	0,002	0,00	0,002
F_{O2}	0	0	0,83	0,83	0	0	0	0,00
F_{H2O}^{vap}	144	87,7	11,7	10,6	13,20	12,12	20,3	13,5
débit total	278,5	197,9	157,9	130,4	157,1	129,6	97,5	64,3

tableau III. 13 : débit de chaque composant, calculé pour chacun des quatre points considérés

Notons qu'en ces quatre points, l'eau est toujours à l'état vapeur. En particulier, le gaz en sortie d'anode est considéré en sortie du séparateur, donc tout juste saturé en eau. Les bilans du tableau III. 13 permettent de constater que le changement de mode de fonctionnement fait diminuer le débit total de 15 à 30 % selon les points du procédé, ce qui laisse supposer qu'on puisse envisager une diminution de volume par rapport au dimensionnement existant. Le débit d'hydrogène en amont du stack diminue de plus de 20 %, soit autant d'énergie à ne pas dépenser pour alimenter la réaction de vapo-reformage, et de 60 % en sortie du stack, ce qui montre la meilleure utilisation du gaz pour produire de l'électricité.

	référence	modifié
$F_{GNfuel}/F_{GN\ total}$	0,25	0,07
λ	2,43	1,40
S/C	6,48	4,29
τ_{H2}	60,3 %	78,9 %
τ_{O2}	40 %	40 %
r_{ref}	51,6 %	64,0 %
r_{stack}	47,8 %	47,5 %
r_{brut} (rappel)	24,7 %	30,4 %

tableau III. 14 : comparaison des principaux paramètres et rendements

Le tableau III. 14 compare les principaux paramètres réduits de fonctionnement ainsi que les rendements des deux sous-systèmes, pour les deux modes de fonctionnement. Le débit de GN fuel est ramené à une portion congrue du débit total. Le facteur d'air est largement diminué, ce qui permet d'obtenir des gaz de combustion plus chauds au niveau du brûleur et un meilleur transfert thermique vers la chambre de réaction. Cette élévation de température du brûleur risque de favoriser la production de NO_x, les "NO_x thermiques" [JACUB98]. Cependant, cela n'a pas été observé, comme le montrent les compositions des fumées du tableau III. 4, p. 97.
Le ratio S/C est baissé d'un tiers. Le taux d'utilisation en hydrogène dans le stack (τ_{H2}), calculé comme au deuxième chapitre, passe de 60 % pour le mode de référence à presque 80 %, alors que le rendement de stack est à peine affecté. L'influence de l'effet du taux d'utilisation en oxygène n'a pas été étudiée. Ces changements permettent d'augmenter le rendement du sous système de transformation du combustible (r_{ref}) de 52 % à 64 %.

III.1.2.3 Bilans de puissance

Ce paragraphe permet de montrer plus précisément à quels endroits du procédé ces modifications se traduisent en terme de débit de puissance et d'échange de chaleur. Les bilans permettent de voir la réalité sous deux angles. D'une part, il s'agit de quantifier la chaleur échangée entre les postes de besoin de chaleur "haute température" (suffisante pour vaporiser de l'eau) et ceux qui fournissent de la chaleur. D'autre part, il s'agit de calculer les flux d'enthalpie (PCI) en différents points.

Les postes de consommation de puissance thermique sont le préchauffage du mélange réactif en entrée du vapo-reformeur, l'alimentation du lit catalytique pour entretenir la réaction de vapo-reformage et le générateur de vapeur. Deux postes de production de chaleur ont des niveaux de températures suffisants pour alimenter ces consommations. Il s'agit des gaz de combustion (fumées), refroidis de leur température adiabatique de combustion à leur température de sortie, et du reformat primaire, refroidi de $T_{ref}^{réac_out}$ (600 à 650 °C) à $T_{ref}^{shift_in}$ (près de 200 °C). Les autres postes de production de chaleur du système (condenseur, Prox, Stack) sont à basse température (50 à 65 °C) et ne peuvent donc être utilisés que pour la valorisation thermique basse température au circuit secondaire.

Besoins thermiques (kW)	référence	modifié		**Chaleur fournie (kW)**	référence	modifié
Eau procédé	7,00	4,53	dont :	fumée	3,75	2,40
				reformat primaire	3,25	2,13
Préchauffe mélange	3,09	1,95	->	fumée	3,09	1,95
Réaction vapo-reformage	4,08	3,11	->	fumée	4,08	3,11
Total des besoins	14,2	9,6	=	**Total fourni**	14,2	9,6

tableau III. 15 : calcul des besoins thermiques (kW)

Ces résultats montrent la forte diminution des besoins en chaleur haute température du fonctionnement modifié par rapport au mode de référence.

La façon de présenter les résultats du tableau III. 15 montre que la chaleur fournie est égale aux besoins. En réalité, un excès de chaleur fourni se dégage lorsque l'on regarde la température de sortie des fumées, calculée à 280 °C pour le fonctionnement de référence et pour le modifié. En comparant avec le cas "idéal" où la fumée sortirait à 40 °C, les pertes thermiques dans les fumées (chaleur sensible uniquement) sont de 3,3 kW pour le mode de référence et 1,5 kW pour le modifié.

Calcul de la température de sortie des fumées :

La température de sortie des fumées est calculée par le modèle grâce à un bilan d'enthalpie en fonction de la température adiabatique de combustion (T^{adiab_comb}), du débit des fumées ($F_{fumées}$), de leur capacité calorifique et des besoins thermiques calculés. La comparaison avec les mesures est donnée dans le tableau III. 16.

	référence	modifié
T^{adiab_comb} (calcul)	1004	1370
$F_{fumées}$ (NL/min)	586	247
chaleur extraite (kW)	10,92	7,46
T_{fum}^{out} (calcul)	283	290
T_{fum}^{out} (mesure)	200	140
différence de température calcul-mesure (°C)	83	150
différence de puissance thermique (kW)	1,2	0,9

tableau III. 16 : calcul de la température de sortie des fumées, comparaison avec la mesure

La différence entre la température de sortie des fumées, calculée et mesurée pose le problème de la validation du modèle en tant qu'outil pour dresser des bilans thermiques car cela représente des puissances thermiques non négligeables. De plus, cette différence est nettement plus élevée qu'avec la modélisation de l'unité du PCT, décrit dans le deuxième chapitre (tableau II.25).

Le débit d'eau procédé et le débit d'air au brûleur ont peut être été mal évalués, ce qui influerait sur la température de sortie. Le tableau 16 résume les résultats d'une étude de sensibilité en faisant varier séparément ces paramètres (F_{air}^{br} et F_{H2O}^{proc}), ainsi que le débit de gaz naturel total en entrée du système (F_{GNtot}) pour le mode de référence, pour évaluer leur influence sur la température de fumée calculée.

Paramètre	F_{air}^{br}	F_{H2O}^{proc}	F_{GNtot}
écart absolu	+ 50 NL/min	+ 0,26 mL/s	- 1,7 NL/min
écart relatif	+ 10 %	+ 10 %	- 5 %
écart sur T_{fum}^{out}	- 18 °C	– 50 °C	- 79 °C

tableau III. 17 : calcul de sensibilité sur la température des fumées en sortie

Comme cela a déjà été montré dans le deuxième chapitre, une erreur relativement importante sur le débit d'air au brûleur a peu d'influence sur la température de sortie des fumées. En revanche, la même erreur relative sur le débit d'eau procédé donne un écart de 50 °C et une erreur de seulement 5 % sur le débit de gaz naturel entrant, un écart de près de 80 °C. La température des fumées en sortie est donc un paramètre très sensible aux éventuelles erreurs de mesures (pour le gaz naturel) ou d'évaluation (eau procédé) des paramètres d'entrée.

De plus, il est possible que la mesure de cette température soit légèrement sous évaluée à cause d'une petite entrée d'air froid dans le conduit d'extraction des fumées au niveau de la sonde de température étant donné que ce conduit est en légère dépression par rapport à la pression ambiante.

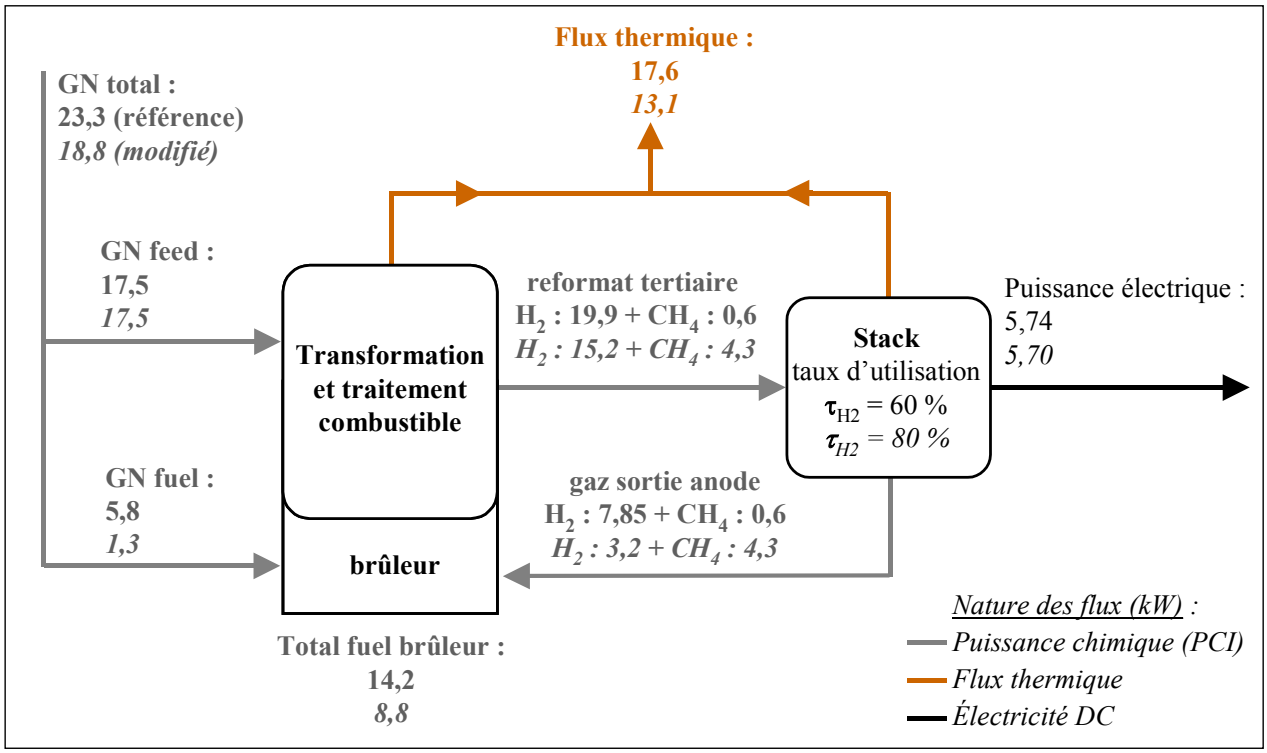


figure III. 6 : résumé des puissances, mode de référence (premier nombre) et modifié (second)

La figure III. 6 est un synoptique permettant de comparer les flux de matière et d'énergie pour les deux modes de fonctionnement à pleine charge.

III.2 Fonctionnement à charge partielle

La démarche adoptée est la même qu'à pleine charge.

III.2.1 Résultats expérimentaux

	référence	modifié
Flux molaire GN total entrant (F_{GN}^{in}, NL/min)	22,9	18,8
soit une puissance entrant (P_{GN}^{in}, kW)	15,1	12,4
dont GN feed (NL/min)	16,7	16,9
dont GN fuel (NL/min)	6,2	1,9
ratio GN_{fuel}/GN_{tot} (%)	27,2	10,2
$T_{ref}^{réac_out}$ (°C)	650	600
T_{vap}^{out} (°C)	187	184
$T_{ref}^{shift_in}$ (°C)	198	189
T_{shift} (°C)	212	204
pression bouilleur (bar)	1,58	1,52
Intensité stack (A)	39,70	39,70
Tension stack (V)	82,75	82,43
Puissance stack (kW)	3,29	3,27
rendement électrique brut (%)	**21,7**	**26,3**
commande compresseur air brûleur (BL-1, V)	2,68	2,2
T_{fum}^{out} (°C)	180	150

tableau III. 18 : résumé des paramètres expérimentaux significatifs

	sortie reformeur		entrée Prox		sortie Prox		sortie Anode	
	référence	modifié	référence	modifié	référence	modifié	référence	modifié
H_2	78,3	77,2	76,9	74,0	77,4	74,5	65,7	57,6
CO_2	16,6	17,8	20,4	19,4	21,1	20,2	32,3	32,7
CH_4	0,24	3,94	0,12	3,40	0,12	3,40	0,22	6,08
N_2	0,30	0,19	2,82	3,38	2,96	3,51	4,80	6,10
CO	4,42	2,84	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01
O_2	0,03	0,01	0,76	0,92	0,04	0,05	0,08	0,11
somme	99,9	101,9	101,0	101,2	101,6	101,7	103,1	102,7

tableau III. 19 : compositions molaires sèches mesurées pour les deux modes

On peut voir sur le tableau III. 18 et le tableau III. 19 que les tendances sont les même qu'à pleine charge : une diminution du débit de GN fuel et du débit d'air au brûleur (baisse de la tension de la commande du compresseur d'air) permettent un fonctionnement avec moins de gaz naturel en entrée du système, pour une puissance électrique fournie identique.

L'augmentation de rendement électrique brut est moins importante qu'à pleine charge : 4,6 points soit une augmentation relative de 21 %. La fraction volumique d'hydrogène dans le gaz en sortie d'anode reste élevée (57,6 %) pour le mode modifié ce qui laisse penser que l'optimal n'a pas été tout à fait atteint.

III.2.2 Modélisation descriptive

Le tableau III. 20 résume les résultats de la modélisation descriptive à charge partielle pour les deux modes de fonctionnement, c'est à dire la valeur des deux paramètres calés (λ et S/C), ainsi que le calcul du taux d'utilisation en H_2 à l'anode et le rendement des deux sous systèmes. Le taux d'utilisation en oxygène à la cathode (τ_{O2}) est maintenu constant, à 40 %.

	référence	modifié
facteur d'air λ	2,6	2,6
S/C	8,7	7,0
τ_{H2} (%)	47	55
τ_{O2} (%)	40	40
r_{ref} (%)	39,5	47,9
r_{stack} (%)	55	55

tableau III. 20 : paramètres calés ou calculés, à charge partielle

Constatons que le facteur d'air n'est pas modifié : le débit d'air au brûleur a autant diminué que le débit de combustible. Le ratio S/C n'est que peu baissé. Le calcul du taux d'utilisation en hydrogène montre que celui-ci est un peu augmenté, mais en partant d'une valeur très basse (47 %), ce qui explique le rendement très faible de la partie transformation du combustible, inférieur à 40 %. Cependant, ce taux d'utilisation du mode modifié reste plus faible que celui calculé pour l'unité du PCT en fonctionnement automatique à 40 A (deuxième chapitre, tableau II. 19 : τ_{H2} = 59 %). Cela confirme que ce mode de fonctionnement modifié n'est pas optimal.

La comparaison des compositions mesurées et calculées pour les deux modes de fonctionnement permet de valider la modélisation à charge partielle.

	sortie reformeur		entrée Prox		sortie Prox		sortie Anode	
	mesure	calcul	mesure	calcul	mesure	calcul	mesure	calcul
H_2	78,3	78,2	76,9	76,4	77,4	76,6	65,7	63,7
CO_2	16,6	16,9	20,4	19,7	21,1	20,2	32,3	31,4
CH_4	0,24	0,20	0,12	0,19	0,12	0,19	0,22	0,30
N_2	0,30	0,18	2,82	2,91	2,96	2,97	4,80	4,63
CO	4,42	4,48	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
O_2	0,03	0,00	0,76	0,73	0,04	0,00	0,08	0,00
somme	99,9	100,0	101,0	100,0	101,6	100,0	103,1	100,0

tableau III. 21 : compositions mesurées et calculées pour le mode de référence

	sortie reformeur		entrée Prox		sortie Prox		sortie Anode	
	mesure	calcul	mesure	calcul	mesure	calcul	mesure	calcul
H_2	77,2	75,4	74,0	73,1	74,5	73,3	57,6	55,1
CO_2	17,8	17,5	19,4	19,0	20,2	19,5	32,7	32,7
CH_4	3,94	4,06	3,40	3,79	3,40	3,89	6,08	6,53
N_2	0,19	0,20	3,38	3,28	3,51	3,37	6,10	5,65
CO	2,84	2,86	0,04	0,05	0,00	0,00	0,01	0,00
O_2	0,01	0,00	0,92	0,82	0,05	0,00	0,11	0,00
somme	101,9	100,0	101,2	100,0	101,7	100,0	102,7	100,0

tableau III. 22 : compositions mesurées et calculées pour le mode modifié

III.3 Limites

Les limites liées à ces essais sont de deux types : il s'agit des limites de la valeur des paramètres modifiés avant que l'unité ne s'arrête pour cause d'erreur ("shutdown"), mais aussi des limites dues à la conception du prototype. Ce paragraphe concerne le fonctionnement à pleine charge uniquement.

III.3.1 Limite des paramètres

Une fois le mode de fonctionnement modifié atteint, nous nous sommes demandés s'il était possible de "faire mieux" et d'augmenter encore le taux d'utilisation en hydrogène dans le stack en diminuant le débit de gaz naturel en entrée. Le débit en GN fuel ne pouvant plus être diminué puisque réduit à son niveau minimum (2 NL/min, soit le débit d'alimentation de la veilleuse), nous avons baissé le débit de GN feed de 26,4 NL/min à 24,5 NL/min, les autres paramètres étant inchangés.

La tension du stack a alors diminué jusqu'à son niveau minimum (VDC0 SD) qui arrête l'unité, ceci en près de quatre minutes. Entre temps, nous avons eu le temps de réaliser une analyse de gaz d'un prélèvement effectué en sortie d'anode, près de deux minutes avant l'arrêt de l'unité. Nous avons calculé la composition du gaz en sortie d'anode correspondant à ce débit de GN feed de 24,5 NL/min, dit "mode limite". Les compositions mesurées et calculées sont présentées dans le tableau III. 23, qui reprend aussi l'analyse du gaz en sortie d'anode, pour le mode modifié (colonne "mesure" et "calcul", extraites du tableau III. 12).

	mode modifié		**mode limite**	
$F_{GN\ feed}$	26,4 NL/min		**24,5 NL/min**	
	mesure	calcul	**mesure**	**calcul**
H_2	36,4	35,0	**28,4**	**25,4**
CO_2	47,4	44,2	**50,7**	**50,0**
CH_4	14,1	14,1	**15,9**	**16,5**
N_2	7,59	6,63	**9,8**	**8,1**
CO	0,00	0,00	**0,00**	**0**
O_2	0,11	0	**0,14**	**0**
somme	105,6	100,0	**105,0**	**100**

tableau III. 23 : composition sèche du GSA, en mode modifié et mode limite

Le mode limite se traduit par une baisse sensible de la fraction volumique d'H_2 (mesurée ou calculée). Cela montre une augmentation du taux d'utilisation en hydrogène dans le stack. En effet, le calcul donne un débit d'hydrogène en entrée d'anode de 77 NL/min, contre 84 NL/min pour le mode modifié (cf. tableau III. 13), ce qui correspond à taux d'utilisation en hydrogène de 86,5 % puisque l'intensité du stack (79,7 A), et donc le débit d'H_2 consommé (66,6 NL/min), est gardée constante.

Les compositions mesurées et calculées en sortie de stack sont relativement proches comme le montre la comparaison entre les deux dernières colonnes du tableau III. 23. Notons un écart de 3 points concernant la fraction d'H_2, écart qui peut être dû à une erreur de mesure (la somme des fractions mesurées est supérieure à 100 %). Un calcul de sensibilité indique qu'une telle erreur correspond à une erreur de 2 points pour le taux d'utilisation en H_2 (85 % au lieu de 86,5 %).

Le prélèvement a été effectué alors que la stabilité des températures n'était pas atteinte. En particulier la température du réacteur de vapo-reformage était en train de baisser ce qui signifie que la conversion du méthane était de moins en moins bonne. Il est probable qu'au moment de l'arrêt, le débit en hydrogène en entrée de stack était légèrement plus bas que 77 NL/min. Compte tenu de cette imprécision, nous évaluons le **taux d'utilisation limite en hydrogène pour ce stack à près de 90 %.** Sur une autre unité (PCT), nous avons d'ailleurs calculé une valeur assez proche de ce taux d'utilisation, à partir des analyses du LSGC lors des essais des 28, 29 et 30 juin 2004. L'unité fonctionnait alors avec les catalyseurs du réacteur de vapo-reformage endommagés par du soufre et que la conversion du CH_4 en H_2 était mauvaise, près de 58 % [LOMBA04]. De ce fait le débit d'hydrogène en entrée d'anode était de seulement 72,1 NL/min et le stack fonctionnait alors à pleine charge (I_{stack} = 79,6 A) avec τ_{H2} = 92 %.

III.3.2 Limite du prototype

Les modifications de paramètres décrits dans cette partie sont limitées par le dimensionnement des réacteurs et échangeurs. De ce fait, les températures dans les réacteurs ne sont pas contrôlables directement. Ainsi, la diminution de la puissance fournie par le brûleur a eu pour effet de diminuer sensiblement la température de la chambre de réaction car l'échangeur entre le brûleur et le lit catalytique est dimensionné pour fonctionner avec des gaz de combustion à débit élevé et à relativement basse température du fait du facteur d'air important. Avec un autre design (chambre de combustion plus petite, surface d'échange entre les deux chambres plus importante), la température de réaction pourrait être maintenue plus élevée, ce qui permettrait un meilleur taux de conversion du CH_4 en H_2.

D'autre part, la température du reformat primaire entrant dans le shift ($T_{ref}^{shift_in}$) est déterminée par le dimensionnement du bouilleur, les débits et températures des gaz chauds (fumées, reformat primaire). Le débit d'eau procédé vaporisé n'est pas contrôlable directement. La baisse de la température du reformat en entrée du bouilleur ($T_{ref}^{réac_out}$) de 650 à 580 °C, accompagnée d'une baisse du débit des fumées, a donc eu pour effet de faire diminuer la température en entrée de shift de 206 °C (référence) à

173 °C (modifié). Cette température ne peut pas être trop abaissée car la cinétique de réaction dans le shift serait alors fortement pénalisée [CHOI03].

Stratégie de gestion et dimensionnement sont donc liés : une fois le système conçu, les paramètres de fonctionnement ne peuvent évoluer que dans une certaine "fenêtre". Pour obtenir un rendement optimal, il est donc nécessaire de revoir la conception du système, ce qui est abordé dans la partie suivante.

IV Conclusion du chapitre

Ces essais, basés sur des modifications de certains paramètres de fonctionnement, nous ont permis, outre d'améliorer sensiblement le rendement électrique brut en baissant la consommation de GN, de dresser quelques constatations :

- Le reformeur peut fonctionner avec un ratio S/C nettement plus faible que la valeur qui a été constatée sur toutes les unités du projet (6,5 à pleine charge), à savoir S/C = 4,3.
- La température de fonctionnement de ce réacteur peut être abaissée de 650 °C à 580 °C (la valeur de 550 °C a même été atteinte par ailleurs) sans endommager ni les catalyseurs d'un quelconque réacteur, ni le stack.
- Le facteur d'air au brûleur peut être sensiblement baissé (2,4 à 1,5), sans former de NO_x, à condition de stabiliser le régime du brûleur (ie. de ne pas fonctionner avec une alimentation de GNfuel en tout ou rien), les régimes transitoires favorisant les pics de CO.

De plus, ces modifications n'ont pas affecté le fait que les équilibres thermodynamiques sont atteints dans le réacteur de vapo-reformage et le shift ; elles n'ont pas affecté non plus le rendement électrique du stack. Elles servent de point de départ pour proposer dans le quatrième chapitre d'autres modifications, virtuelles cette fois, c'est à dire des **variantes** de reconception utilisant la modélisation, avec des hypothèse qui se veulent réalistes.

QUATRIÈME CHAPITRE

UTILISATION DE LA MODÉLISATION POUR LA RECONCEPTION DU SYSTÈME FLUIDIQUE

Introduction du quatrième chapitre

Dans ce chapitre, le modèle est utilisé pour proposer différentes architectures de système et différents jeux de paramètres de fonctionnement ; il s'agit d'une "reconception" du système. Par une utilisation prédictive du modèle, avec des hypothèses qui se veulent vraisemblables, trois **variantes** sont étudiées, en partant de la plus proche du système de référence jusqu'à la plus éloignée.

La première variante s'appuie sur les modifications testées sur le prototype (chapitre 3), en optimisant les paramètres de fonctionnement et en aménageant le circuit de refroidissement.

La deuxième variante reprend le même schéma de procédé pour la partie reformage auquel est associé un stack avec les performances électriques de l'état de l'art de 2005.

La troisième variante teste un stack "haute température" refroidi par évaporation d'eau et auquel est associé un procédé de reformage modifié en conséquence.

Pour chaque variante, deux régimes permanents de fonctionnement sont retenus : "pleine charge" et "charge partielle".

La démarche adoptée consiste à optimiser d'abord le rendement électrique brut puis dans un second temps la valorisation thermique. En effet, c'est bien la puissance électrique qui fait la spécificité de ce système par rapport à un simple générateur de chaleur.

A chaque fois, deux niveaux de température de retour sont testés : 30 °C (chauffage basse température) et 50 °C ("moyenne température").

Le gaz naturel considéré dans cette partie est du type "gaz de Russie", largement distribué en France.

composé	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	N_2	CO_2	PCI (kWh/Nm^3)	C_{H2}
% molaire	96,2	1,2	0,3	0,1	0,1	1,8	0,3	9,93	3,99

tableau IV. 1 : composition et PCI du gaz naturel utilisé dans cette partie (source : www.cegibat.fr)

Le gaz naturel est supposé être distribué à 20 mbar et 15 °C.

L'eau éventuellement nécessaire est à 18 °C.

La pression atmosphérique est de 1,015 bar, la température du local est de 25 °C et l'air y est humide à 30 % (soit $x_{H2O}^{air} = 1,0$ %).

Index détaillé

I VARIANTE N°1 : RECONCEPTION DU SCHEMA DE PROCEDE....114

I.1 SCHEMA DE PROCEDE ET HYPOTHESES....114
I.2 ETUDE PARAMETRIQUE....117
I.2.1 Etude à pleine charge....118
I.2.1.1 Méthode pour trouver l'optimal....118
I.2.1.2 Configuration optimale....121
I.2.1.3 Etude de sensibilité....123
I.2.2 Etude à charge partielle....124
I.3 VALORISATION THERMIQUE ET BILAN D'EAU PROCEDE....125
I.3.1 Utilisation basse température....128
I.3.1.1 Pleine charge....128
I.3.1.2 Charge partielle....130
I.3.2 Utilisation moyenne température....132
I.3.3 Bilan d'eau procédé....133
I.3.3.1 Bilan pour chaque cas considéré....133
I.3.3.2 Etudes de sensibilité....134
I.4 DISCUSSION....136

II VARIANTE N°2 : AJOUT D'UN STACK DE L'ETAT DE L'ART....137

II.1 HYPOTHESES POUR LE STACK....137
II.2 SYSTEME COMPLET....138
II.3 VALORISATION THERMIQUE ET BILAN D'EAU....139
II.3.1 Valorisation basse température....140
II.3.2 Valorisation moyenne température....140
II.3.3 Bilan d'eau procédé et niveaux de température....142
II.3.4 Utilisation pour de l'eau chaude sanitaire....143

III VARIANTE N°3 : STACK HAUTE TEMPERATURE REFROIDI PAR EVAPORATION D'EAU....145

III.1 HYPOTHESES POUR LE STACK....145
III.2 SYSTEME COMPLET....147
III.2.1 Schéma de procédé....147
III.2.2 Recherche de la configuration optimale....148
III.2.2.1 Méthode et hypothèses....148
III.2.2.2 Etude paramétrique à pleine charge....149
III.2.2.3 Configuration optimale....152
III.2.2.4 Procédé sans réacteur shift....153
III.2.2.5 Cas d'un stack avec les rendements électriques de la variante n°2....153
III.3 VALORISATION THERMIQUE ET BILAN D'EAU....154

IV CONCLUSION DU CHAPITRE....156

IV.1 COMPARAISON DES RENDEMENTS....156
IV.2 ET SI IL N'Y A PAS DE DEMANDE ELECTRIQUE ?....157
IV.3 QUELLE EST LA MEILLEURE VARIANTE ?....157

I Variante n°1 : reconception du schéma de procédé

I.1 Schéma de procédé et hypothèses

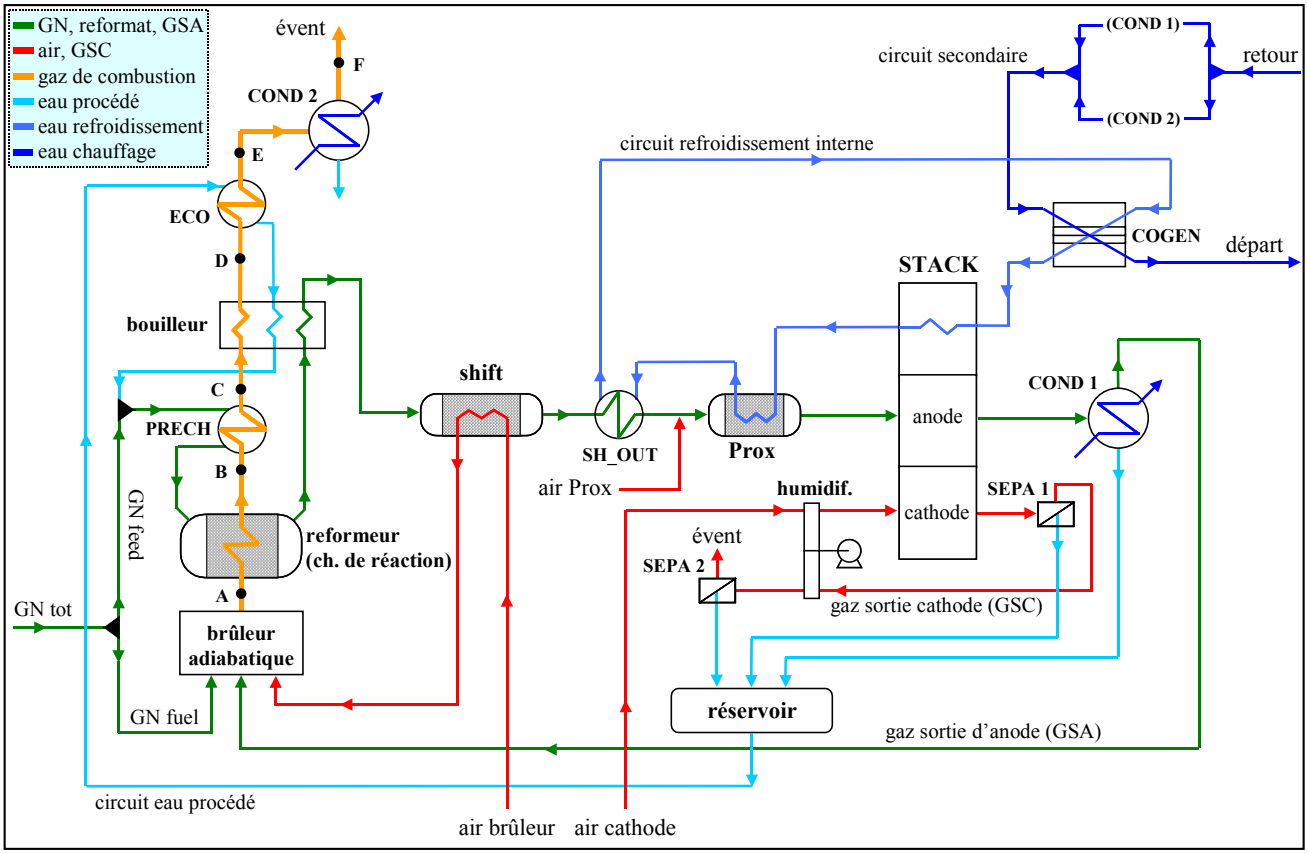


figure IV. 1 : schéma de procédé de la variante n°1

La variante n°1 a un schéma de procédé assez proche de celui du prototype c'est-à-dire que l'architecture des sous-systèmes de reformage et pile à combustible est globalement inchangée. Des modifications sont apportées concernant le refroidissement du réacteur shift et le sous-système de valorisation de la chaleur, comme cela est visible sur la figure IV. 1.

Ainsi, le refroidissement du réacteur shift est effectué avec l'air du brûleur au lieu de la vapeur sortant du bouilleur dans le cas d'origine. Ce changement de fluide froid permet d'extraire plus de puissance thermique du réacteur (150 à 300 W au lieu de 50 à 100 W) du fait du niveau de température plus bas que pour la vapeur (30 °C au lieu de 180 °C) et donc un meilleur transfert thermique. D'autre part, cela permet de préchauffer l'air entrant au brûleur, de 25 °C à près de 180 °C, ce qui se traduit par un gain de chaleur haute température en sortie du brûleur.

Le sous-système de récupération de la chaleur est composé d'un circuit de refroidissement interne et du circuit de chauffage (circuit secondaire). Notons qu'à l'inverse du prototype, le circuit de refroidissement interne se réchauffe d'abord dans le stack, puis le Prox et enfin l'échangeur en sortie du shift (SH_OUT). A la différence du prototype, cet échangeur n'est pas suivi d'un séparateur car le mélange reste monophasique ; ce point est justifié en I.2.1.2, p. 122. Le circuit secondaire passe par les condenseurs (COND1 et COND2) puis par l'échangeur principal de cogénération COGEN. Notons qu'ici, les condenseurs jouent le rôle d'échangeur (avec condensation) et de séparateur, contrairement au RCU-4500, où ces deux fonctions sont réparties sur plusieurs éléments : E-4, E-6 et V-3 (chapitre 2, figure II. 3, p. 46).

La représentation complète du circuit secondaire est détaillée figure IV. 5, p. 126.

Hypothèses sur les paramètres de fonctionnement

Nous supposons que le stack a les mêmes caractéristiques que celui du prototype étudié à savoir une surface active de 250 cm^2, 120 cellules et des rendements de 48 % et 55 % pour les deux régimes de fonctionnement à I_{stack} = 80 et 40 A. Cela correspond à des puissances électriques de 5,8 et 3,3 kW. Le stack fonctionne à une pression proche de la pression atmosphérique (100 mbar relatif maximum), à une température T_{stack} = 65 °C et il est alimenté en gaz humidifiés de 90 à 100 %.

Les autres paramètres fixés sont les taux d'utilisation en hydrogène et oxygène à l'anode et à la cathode (τ_{H2} et τ_{O2}), la température du reformat en sortie du réacteur shift ($T_{ref}^{shif_out}$), le ratio O_2/CO dans le Prox et le facteur d'air au brûleur (λ). Le tableau IV. 2 résume les paramètres fixés ainsi que les grandeurs qui en découlent.

	pleine charge	charge partielle
j (mA/cm^2)	320	160
r_{stack} (%)	48	55
V_{cell} (V)	0,601	0,689
V_{stack} (V)	72,2	82,7
I_{stack} (A)	80	40
P_{stack} (kW)	5,78	3,31
τ_{H2} (%)	85	70
τ_{O2} (%)	50	50
α (%)	20	20
$F_{H2}^{an\ in}$ (NL/min)	78,72	47,79
$T_{ref}^{shift_out}$	200	200
O_2/CO	1,5	1,5
λ	1,2	1,2

tableau IV. 2 : paramètres fixés de la variante n°1

- Le taux d'utilisation en H_2 à pleine charge, 85 %, est une valeur "raisonnable" étant donné le taux d'utilisation limite, 90 %, constaté sur le stack du RCU-4500 (chapitre 3, III.3.1). Cette hypothèse est validée a posteriori dans ce chapitre (I.2.1.2, p. 122), en considérant les pressions partielles en H_2 en entrée et sortie de stack. La valeur du taux d'utilisation à charge partielle, 70 %, est choisie de faon à conserver le même ratio entre taux d'utilisation à charge partielle, $\tau_{H2(cp)}$, et taux à pleine charge, $\tau_{H2(PC)}$, que le RCU-4500 : $\tau_{H2(ch)}$ / $\tau_{H2(PC)}$ = 0,8.

- L'intensité et le taux d'utilisation en H_2 étant déterminés, le débit molaire d'hydrogène entrant à l'anode est alors fixé. L'étude qui suit est une minimisation du débit de gaz naturel entrant dans le système de telle façon à ce que la valeur de débit soit respectée (78,7 NL/min à pleine charge).

- La valeur du taux d'utilisation en oxygène, 50 %, est choisie dans le haut de la fourchette mentionnée en chapitre 1, p. 28. C'est proche de la valeur pour le RCU-4500, 43 %. Par ailleurs, cette valeur de τ_{O2} = 50 %, est mentionnée dans des publications pour des stacks ou AME fonctionnant avec de l'air à la cathode [MATHI04][JANS01][GAST03].

- La température de réaction du shift ($T_{ref}^{shif_out}$) est supposée maintenue à 200 °C. Cette valeur est un compromis entre une thermodynamique favorable (basse température) et la cinétique qui décroît rapidement à basse température. Nous avons observé lors des essais sur l'unité de Sophia Antipolis (chapitre 3) qu'un taux de conversion du CO élevé était obtenu à cette température (208 °C) et que l'équilibre thermodynamique était atteint à près de 99 %.

- Le ratio O_2/CO dans le Prox est le rapport du débit molaire de l'oxygène de l'air envoyé au Prox à celui du monoxyde de carbone dans le reformat secondaire. Il vaut 0,5 dans les conditions stœchiométriques. [ECHIG04] annonce une valeur de O_2/CO = 1,5, valeur que nous avons retenue

comme paramètre. Selon le même auteur [ECHIG03], cette "marge de sécurité" (trois fois la stœchiométrie) permet d'assurer un très faible taux de CO en entrée d'anode (<10 ppm) dans une large plage de température : 85 à 170 °C. Pour les calculs, la conversion du CO est supposée totale dans ce réacteur et le reste d'O_2 réagit avec l'hydrogène. Chaque mole de CO dans le reformat secondaire implique donc une perte par oxydation de deux moles de H_2.

- La valeur du facteur d'air du brûleur, $\lambda = 1,2$, est celle des brûleurs des chaudières à condensation. Il s'agit d'un compromis entre l'obtention de fumées chaudes et condensables au maximum ($\lambda = 1$), avec une marge de 20 % pour ne pas produire de NO_X ni de CO.

- L'équilibre thermochimique est supposé atteint dans les réacteurs de vapo-reformage et de shift.

- Les pressions dans le circuit sont supposées proches de celle du prototype, à savoir une pression absolue dans le bouilleur de 1,7 bar, en sortie du réacteur de vapo-reformage de 1,4 bar et en sortie de stack de 1,05 bar.

- Le coefficient de partage de l'eau dans le stack (α), défini en annexe 3, est supposé de 20 % quel que soit le régime de fonctionnement.

- La roue d'enthalpie (humidification de l'air entrant à la cathode) fonctionne avec $\Delta T^{HUM} = 6$ °C, quel que soit le régime de fonctionnement.

- Les échangeurs sont calculés avec la méthode de différence de température moyenne logarithmique (DTML), évoquée chapitre 2, p. 71. A pleine charge, le mode dimensionnement est choisi, c'est à dire avec trois températures connues. Il faut donc faire une hypothèse sur l'écart minimal de température entre le fluide chaud et le fluide froid, ΔT^{min}, qui dépend du type de l'échange (tableau IV. 3, ci-dessous). A charge partielle, pour les échangeurs où cela est possible (sans changement de phase, non relié à un réacteur), l'influence de la variation du débit est prise en compte de façon simplifiée (chapitre 2, éq. (17), p. 72) pour recalculer le coefficient de transfert global à partir de sa valeur pour la pleine charge.

ΔT^{min}	Type d'échange	Echangeur dans le procédé
50 °C	fumées et chambre de réaction	reformeur
20 °C	gaz/gaz	préchauffage (PRECH)
15 °C	liquide/gaz	économiseur (ECO)
15 °C	vaporisation/gaz	bouilleur
10 °C	condensation/liquide	condenseur (COND)
5 °C	liquide/liquide	cogénération (COGEN)

tableau IV. 3 : hypothèses des écarts minimum de température dans les échangeurs

La valeur de cet écart minimal de température ΔT^{min} pour différents couples de fluide chaud/froid est choisie pour obtenir un dimensionnement réaliste des échangeurs en termes de surface d'échange compte tenu des différentes valeurs du coefficient global d'échange. Par exemple, pour un échange eau/eau dans un échangeur à plaques planes, ce coefficient d'échange global vaut 5700 W/m²/K à 7400 W/m²/K [PERRY97]. Pour un échange gaz/gaz, il vaut 30 à 300 W/m²/K [BONT94].

Pour les trois échangeurs sur le circuit de refroidissement interne (refroidissement du stack, du Prox et du reformat secondaire), la démarche est différente. En effet, il a été constaté sur le prototype en fonctionnement (chap. 2, partie V) que ce circuit impose la température au reste du système. La température de l'eau de refroidissement en sortie de stack est définie comme la température du stack, 65 °C. Puis, dans l'échangeur du Prox et en sortie de shift (SH_OUT), l'eau du circuit de refroidissement impose sa température au reformat (à 2 à 3 °C près), ceci à cause d'une très forte asymétrie entre le débit de capacité calorifique ($m.c_p$) de ce circuit (800 à 1700 W/K) et celui de la ligne gaz (3 à 5 W/K).

I.2 Etude paramétrique

Une étude paramétrique est réalisée pour trouver la meilleure combinaison des paramètres non déjà fixés en I.1 pour garantir le bon débit d'hydrogène en entrée de stack compte tenu des hypothèses détaillées dans le tableau IV. 2. Il s'agit donc de minimiser le débit de gaz naturel en entrée (F_{GNtot}) avec trois paramètres qui varient a priori : le ratio S/C, la température de la chambre de réaction de vapo-reformage ($T_{ref}^{réac_out}$) et le ratio GN_{fuel}/GN_{tot}.

Paramètre	S/C	GN_{fuel}/GN_{tot} (%)	$T_{ref}^{réac_out}$
valeur minimale	2	0	500
valeur maximale	8 à 10	25	800

tableau IV. 4 : plage de variation des paramètres supposée a priori

La valeur minimale du ratio S/C correspond au débit d'eau nécessaire pour faire réagir tout le méthane et le monoxyde de carbone suivant les réactions de vapo-reformage et de shift dans les proportions stœchiométriques (réactions (1) et (2) du chapitre 1). Afin de favoriser un taux de conversion élevé de CH_4 puis du CO, un excès d'eau est nécessaire. Cet excès a été choisi très élevé par le fabricant du RCU-4500 (S/C = 6 à 9). Ce mode de gestion permet de garantir une très bonne conversion du GN en H_2 et la non-formation de carbone solide dans le lit catalytique du vapo-reformeur mais il se traduit par une puissance de vaporisation au bouilleur très élevée et donc une consommation importante de GN fuel (chapitre 2).

Dans la partie I de ce chapitre, S/C a pu être réduit à 4,3 mais cela est encore trop élevé. [ECHIG04] relate le fonctionnement d'un petit reformeur de gaz naturel avec S/C = 2,5, valeur très faible qui permet de minimiser les besoins au bouilleur. Une autre valeur, souvent rencontrée dans la littérature, est **S/C = 3** [LIU02][MING02][HEINZ02][BECK04], valeur que nous retenons pour la présente étude. Cet excès de 50 % par rapport à la stœchiométrie permet d'obtenir, après le réacteur shift à 200 °C, un reformat très pauvre en CO, avec une fraction volumique sèche inférieure à 0,5 %. La nécessité d'un reformat secondaire pauvre en CO est due au fait que le réacteur Prox doit fonctionner avec un excès d'air, ($O_2/CO = 1,5$) par rapport aux conditions stœchiométriques pour un débit molaire de CO donné.

Cette valeur du ratio S/C a également un intérêt vis à vis de la gestion de l'eau dans le sous-système de reformage. En effet, le reformat secondaire contient alors 20 à 25 % d'eau selon les paramètres choisis. On peut donc faire l'hypothèse que le mélange est monophasique de la sortie du shift jusqu'au stack et qu'un séparateur n'est pas nécessaire entre le shift et le Prox tant que la température reste supérieure à la température de condensation (de 67 à 73 °C pour p = 1,4 bar). Le reformat tertiaire entre à l'anode humide à près de 90 % à [65 °C ; 1,1 bar]. Cette hypothèse sera vérifiée en I.2.1.2 une fois la configuration optimale déterminée.

Concernant les deux autres paramètres, GN_{fuel}/GN_{tot} et la température de la chambre de réaction du vapo-reformeur, leurs variations sont liées et se font dans le même sens. En effet, à débit de GN total fixé, un ratio GN_{fuel}/GN_{tot} élevé signifie un faible débit de GN feed et donc la nécessité d'une température de réaction élevée pour avoir un taux de conversion du CH_4 élevé et obtenir le bon débit d'hydrogène en entrée d'anode (78,72 NL/min à pleine charge).

La valeur minimale, nulle, du ratio GN_{fuel}/GN_{tot} correspond au cas où le brûleur est uniquement alimenté avec le gaz en sortie d'anode. La valeur maximale (25 %) est observée pour le fonctionnement de référence du procédé lors des essais sur l'unité de Sophia Antipolis (chapitre 3, tableau III. 2).

Les valeurs maximales de la température de la chambre de réaction du vapo-reformeur sont fixées par le taux de conversion du méthane (calculs thermodynamiques). A basse température, le taux de conversion du CH_4 baisse rapidement, il est de 75 % à 625 °C et 37 % à 500 °C (S/C = 3 ; p= 1,5 bar).

A haute température, la valeur de 99,6 % est atteinte à 800 °C. Etant donné que le méthane n'a pas d'effet néfaste sur le stack, comme cela a été observé en chapitre 3, ou par [ROSSO05], faire fonctionner le vapo-reformeur à haute température pour avoir une conversion du méthane de 100 % n'a pas forcément un intérêt énergétique.

I.2.1 Etude à pleine charge

I.2.1.1 Méthode pour trouver l'optimal

Nous avons choisi de faire varier la température de réaction du vapo-reformeur ($T_{ref}^{réac_out}$, notée T^{REF} sur les graphes) en supposant dans un premier temps le débit de GN total fixé à 26 NL/min. Le débit de GN feed est calé pour obtenir le bon flux d'hydrogène en entrée d'anode (78,7 NL/min), compte tenu du taux de conversion du GN en H_2 pour les conditions de température données dans chaque réacteur.

L'étude paramétrique qui suit (figures IV.2 à IV.4) consiste à analyser l'influence de la température de réaction de vapo-reformage sur divers paramètres de fonctionnement, sur une plage de 625 à 775 °C.

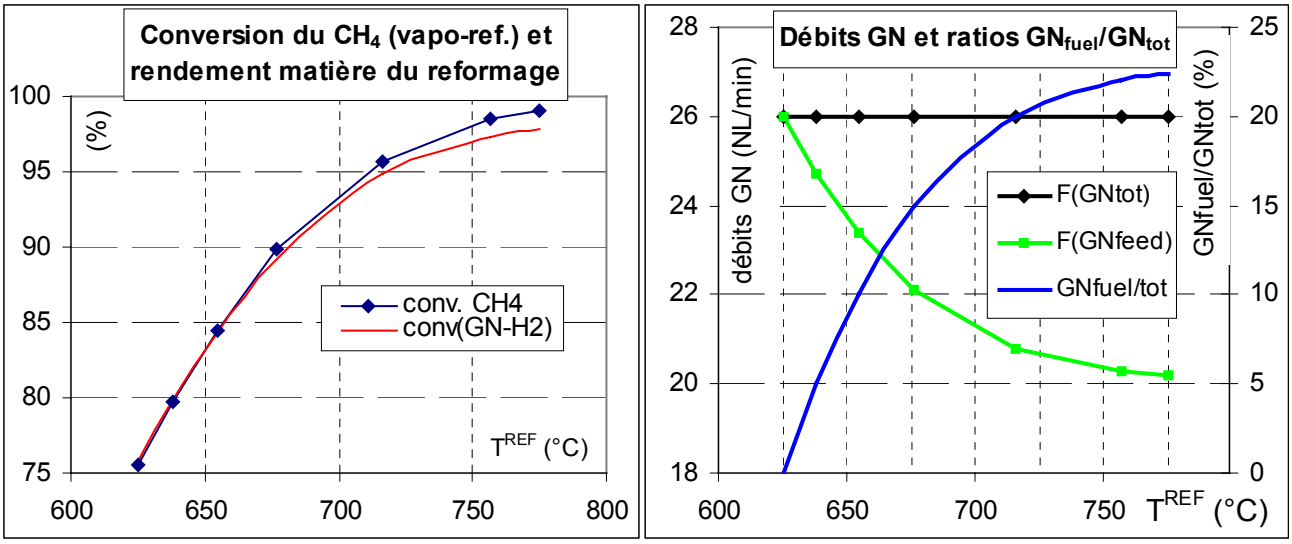


figure IV. 2 : influence de la température du vapo-reformeur (T^{REF}) sur le taux de conversion du CH_4 (g.) et le débit de GNfeed (dr.)

La figure IV. 2 (gauche) montre l'évolution du taux de conversion du méthane dans le vapo-reformeur (conv. CH4) et celle du taux de conversion du GN en H_2 par le sous-système de reformage (conv (GN-H2)). Rappelons que le premier taux est le taux d'avancement de la réaction de vapo-reformage uniquement (réaction (1), chap. 1) alors que le second, défini chapitre 2, p. 62, quantifie l'efficacité matière de tout le sous-système de reformage.

L'écart entre ces deux taux, croissant avec T^{REF}, s'explique par l'augmentation de la fraction volumique de CO dans le reformat primaire et la diminution de la fraction de vapeur d'eau lorsque T^{REF} augmente. Cela entraîne une baisse du taux d'avancement dans le réacteur shift, un débit de CO plus élevé dans le reformat secondaire et donc une augmentation du débit d'air Prox pour conserver le ratio O_2/CO constant à 1,5. Ce phénomène est illustré sur le graphe de gauche de la figure IV. 3.

Notons qu'à des températures élevées (>700 °C), ces taux de conversion augmentent moins vite qu'aux faibles températures. En particulier, les trois derniers points gagnés (conv. CH_4 = 96 à 99 % et conv(GN-H2) = 94,8 à 97,8 %) "coûtent cher" en élévation de température. Cette augmentation de température risque de s'opposer aux transferts thermiques de la chambre de combustion vers la chambre de réaction (figure IV. 4). De plus, la température adiabatique de flamme d'un mélange

{GSA + GN} est sensiblement plus basse que celle de GN seul, ce qui ne favorise pas le transfert thermique vers la chambre de réaction. Par exemple, pour un brûleur alimenté par un mélange de 40% de GN et 60 % de GSA cette température est proche de 1450 °C contre 1800 °C avec du GN seul (réactifs à 25 °C, $\lambda = 1,2$). Un taux de conversion très élevé (bon "rendement matière"), n'implique pas un bon rendement énergétique. Cette optimisation vise à trouver le meilleur rendement énergétique sous la contrainte d'un bon rendement matière pour alimenter l'anode en hydrogène.

Le graphe de droite de la figure IV. 2 montre le débit de GN feed nécessaire pour obtenir le bon flux d'H_2 en entrée d'anode (78,7 NL/min) et le ratio GN_{fuel}/GN_{tot} correspondant. Plus la température de réaction est élevée, plus le débit de GN feed est faible et donc le ratio GN_{fuel}/GN_{tot} élevé.

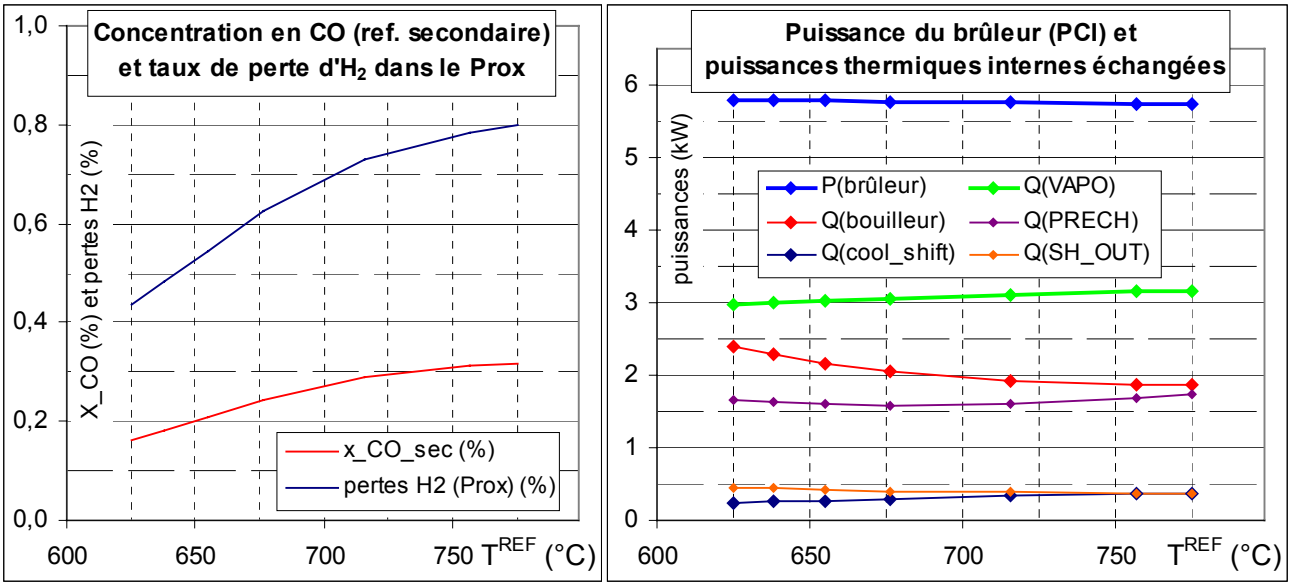


figure IV. 3 : fraction sèche de CO dans le reformat secondaire et pertes en H_2 dans le Prox associées (g.) ; puissances thermiques échangées dans le procédé (dr.)

La figure IV. 3 (g.) montre l'évolution de la fraction sèche de CO dans le reformat secondaire ainsi que les pertes en hydrogène dans le réacteur Prox qui en résulte. Plus le reformat secondaire est riche en CO, plus le débit d'air Prox est important, donc plus le débit d'hydrogène consommé est grand, à cause de la sur-stœchiométrie en oxygène nécessaire dans ce réacteur ($O_2/CO = 1,5$). Dans tous les cas, les pertes d'hydrogène dans le Prox sont très faibles : elles représentent moins de 0,8 % de l'hydrogène produit, soit près de 0,12 kW.

Le graphe de droite de la figure IV. 3 montre l'évolution des puissances échangées dans la partie reformage du système. La puissance thermique du brûleur (PCI) varie à peine (50 W) sur la plage étudiée. Le flux thermique à fournir à la chambre de réaction du vapo-reformeur augmente peu avec la température : 3,0 kW à 625 °C et 3,2 à 775 °C. La baisse du débit de GN feed entre 625 °C et 775 °C compense à peu près la hausse de la puissance unitaire (par mole de GN) du processus réactionnel dans le réacteur de vapo-reformage qui accompagne l'augmentation de son avancement (154 kJ/mol GN à 625 °C et 211 kJ/mol GN à 775 °C). La puissance à fournir au bouilleur varie comme le débit de GN feed puisque le ratio S/C est constant. Le flux thermique à extraire du réacteur shift, Q(cool_shift), pour que son fonctionnement soit isotherme ($T_{ref}^{shift_in} = T_{ref}^{shift_out} = 200$ °C) est sensiblement augmenté : 0,24 kW pour $T^{REF} = 625$ °C et 0,37 kW pour $T^{REF} = 775$ °C.

Pour minimiser la consommation totale de GN, l'analyse de procédé en termes de puissances échangées doit s'accompagner d'une analyse des niveaux de températures dans les quatre échangeurs de la ligne des fumées qui assurent les apports de chaleur au procédé : le thermocoupleur qui chauffe la chambre de réaction, l'échangeur de préchauffage du mélange réactionnel PRECH, le bouilleur et

l'économiseur ECO. La température de la fumée est calculée en chaque point (du point A au point E sur la figure IV. 1) ainsi que l'écart de température avec le fluide froid.

La composition du mélange de réactifs au brûleur (GSA + GN + air) a une influence sur la température adiabatique de combustion et les températures aux points suivants. Une fois le facteur d'air fixé, la dilution du mélange est affectée par les gaz neutres du GSA, en particulier la vapeur d'eau dont la proportion peut varier sensiblement en fonction de la température de condensation dans COND 1, $T_{COND\ 1}$. Cette étude est menée avec $T_{COND\ 1}$ = 40 °C.

Selon les paramètres choisis résumés dans le tableau IV. 3, deux points apparaissent comme "critiques". Il s'agit d'une part de l'écart de température entre la fumée au point B et la température de la chambre de réaction et d'autre part de l'écart entre la température de fumée au point D et la température de vaporisation à 1,7 bar (115 °C). La valeur minimale de ces écarts de température est :

$$\Delta T^{B_MIN} = T_{fum}{}^{B} - T_{ref}{}^{réac_out} = 50\ °C \quad (1)$$

$$\Delta T^{D_MIN} = T_{fum}{}^{D} - T_{vap}{}^{bouil_out} = 15\ °C \quad (2)$$

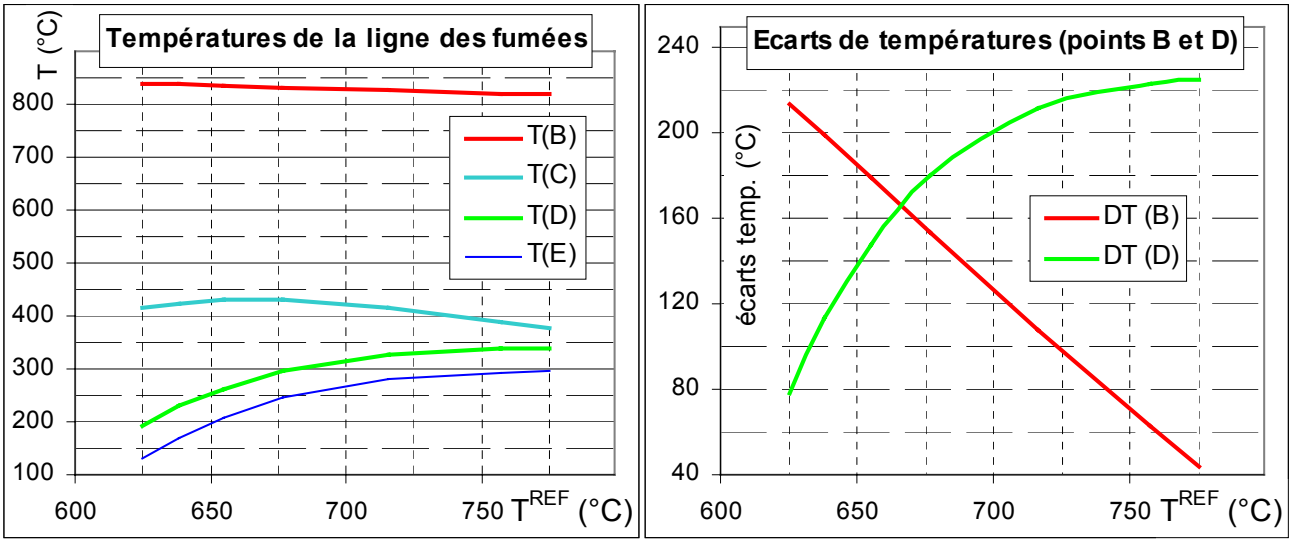


figure IV. 4 : températures de la ligne des fumées (g.) et écarts de température minimaux (dr.)

La figure IV. 4 (g.) montre l'évolution des températures de la ligne des fumées. La température adiabatique de flamme (hors échelle, non représentée) est à peu près constante ; elle augmente très légèrement avec T^{REF} (de 1523 °C à 1549 °C sur la plage considérée) du fait du préchauffage de l'air brûleur par l'échangeur de refroidissement du réacteur shift. De ce fait, et parce que la puissance à fournir à la chambre de réaction augmente très peu, la température au point B diminue à peine (de 840 à 820 °C). L'écart de température ΔT^{B} (graphe de droite) diminue donc de façon linéaire avec l'augmentation de T^{REF}.

A l'autre bout de la ligne des fumées, la température au point D augmente sensiblement, de 193 °C à 340 °C (figure IV. 34 (g.)), car la puissance à fournir au générateur de vapeur, Q(bouilleur) diminue quand T^{REF} augmente (figure IV. 3 (dr.)).

Le point de pincement du système est le point où l'écart de température est le plus proche de sa valeur minimale. Ainsi, pour T^{REF} = 625 °C (GN_{fuel}/GN_{tot} = 0), le pincement est au point D puisque ΔT^{D} = 63 °C. A l'autre extrémité, T^{REF} = 775 °C (GN_{fuel}/GN_{tot} = 22,4 %), le pincement est au point B avec ΔT^{B} = 44 °C, ce qui est en dessous de sa valeur minimale (50 °C). Avec un débit de GN de 26 NL/min, le fonctionnement avec une conversion de méthane de 99 % n'est donc pas atteignable. Cela illustre le fait que la maximisation de la production d'hydrogène (par maximisation de la

conversion du CH_4) et l'optimisation du rendement du système ne sont pas liés. Un compromis est à trouver pour obtenir un mélange riche en H_2 sans trop utiliser de GN fuel.

La zone où les écarts de température ΔT^B et ΔT^D sont les plus éloignés de leur valeur minimale, ils valent près de 150 °C, correspond à des température de vapo-reformage de 650 à 700 °C. Cela correspond à des valeurs du ratio GN_{fuel}/GN_{tot} entre 10 et 15 %. Dans cette zone, le potentiel de gain de puissance sur la chaleur sensible des fumées est de l'ordre de 600 W, c'est à dire une marge pour diminuer le débit de GN total de près de 1 NL/min.

I.2.1.2 Configuration optimale

La configuration qui consomme le moins de gaz naturel est obtenue par itérations, en baissant le débit de GN tot et en cherchant à chaque fois la valeur de la température du vapo-reformeur et du ratio GN_{fuel}/GN_{tot} correspondant qui permettent de maximiser les écarts de température simultanément aux points B et D.

L'optimum est obtenu pour un débit molaire de GN, $\mathbf{F_{GNtot} = 24{,}95\ NL/min}$ (soit P_{GN}^{in} = 14,87 kW), avec une température du vapo reformeur de 682 °C (taux de conversion du CH_4 de 90,9 %) et un ratio GN_{fuel}/GN_{tot} = 12,4 %. Le rendement électrique brut sur PCI est alors de 38,8 %. Pour cette configuration optimale, les écarts de température aux points B et D valent respectivement 50 °C et 17 °C, c'est à dire leur valeur minimale.

	reformat primaire		reformat secondaire		reformat tertiaire		gaz sortie anode	
	x_i (%)	F_i (NL/min)	x_i (%)	F_i (NL/min)	x_i (%)	F_i (NL/min)	x_i (%)	F_i (NL/min)
H_2	54,0	68,9	62,0	79,2	60,9	78,7	15,6	11,8
CO_2	7,45	9,51	15,5	19,8	15,5	20,1	26,5	20,1
H_2O	28,5	36,4	20,4	26,1	20,6	26,6	52,9	10,9
CH_4	1,51	1,93	1,51	1,93	1,50	1,93	2,56	1,93
N_2	0,31	0,39	0,31	0,39	1,42	1,84	2,43	1,84
CO	8,27	10,6	0,20	0,25	0,0	0,0	0,0	0,0
total	100	127,7	100	127,7	100	129,2	100	46,6

tableau IV. 5 : composition molaire et débit molaire des différents constituants i en quatre points

Le tableau IV. 5 résume les compositions totales (eau comprise) et débits molaires des différents constituants du reformat en trois points (sortie vapo-reformeur, sortie shift et sortie Prox) ainsi que du gaz en sortie d'anode, en amont du condenseur. Notons que l'eau est à l'état vapeur, sauf pour le gaz en sortie d'anode où elle est présente majoritairement à l'état liquide. Pour le GSA, le débit d'eau mentionné (10,9 NL/min soit 0,008 mol/s) ne concerne que la phase gazeuse. Le débit d'eau liquide est de 0,022 mol/s.

Concernant le débit total du reformat tertiaire, cette variante n'est pas différente du fonctionnement modifié du prototype mentionné au chapitre 3 (tableau III. 13), avec 129,2 vs. 129,6 NL/min. Le débit d'H_2 est légèrement plus faible (78,8 vs. 84,4 NL/min) puisque le taux d'utilisation est plus élevé (85 % vs. 79,5 %)

Pour le reformat primaire, la baisse notable de débit total (128 vs. 198 NL/min) est principalement due au débit de vapeur nettement plus faible (36 vs. 88 NL/min).

La faible fraction de CO dans le reformat secondaire, 0,2 %, implique une perte d'hydrogène de seulement 0,5 L/min dans le réacteur Prox, soit une perte de puissance (PCI) inférieure à 100 W.

Grâce à un taux de conversion de CH_4 élevé et à un faible débit d'air au Prox (1,8 NL/min), le reformat tertiaire est riche en hydrogène, avec une la fraction sèche de 76,8 %, c'est à dire un peu plus

que pour le mode modifié du RCU (chap. 3, tableau III.12). Pour comparer l'influence simultanée de la fraction volumique et du taux d'utilisation de H_2 sur la tension de cellule, le critère physique déterminant est la moyenne arithmétique de la pression partielle en H_2 en entrée et sortie d'anode [AMPHL95].

	variante 1	*RCU, mode modifié (mesure)*	*RCU, mode modifié (calcul)*
$x_{H2}^{an\ in}$	0,768	*0,743*	*0,719*
$p^{an\ in}$	1,10	*1,10*	*1,10*
$p_{H2}^{an\ in}$	0,844	*0,817*	*0,791*
$x_{H2}^{an\ out}$	0,331	*0,364*	*0,347*
$p^{an\ out}$	1,05	*1,05*	*1,05*
$p_{H2}^{an\ our}$	0,348	*0,382*	*0,364*
$\mathbf{p_{H2}^{an\ MOY}}$	**0,596**	***0,600***	***0,578***

tableau IV. 6 : comparaison des fractions molaires et pressions partielles en H_2

Le tableau IV. 6 compare les fractions sèches d'hydrogène et les pressions partielles correspondantes de cette variante avec celles du mode modifié du RCU-4500, *extraites du tableau III. 12*. La pression partielle moyenne, $p_{H2}^{an\ MOY}$, de la variante 1 est identique à 1 % près à celle du RCU (fractions mesurées), voire légèrement supérieure (fractions calculées). Le stack du RCU ayant bien fonctionné en régime stabilisé pour le mode modifié, on peut donc supposer que dans les conditions de la variantes 1, il fonctionnerait aussi. Cela permet de valider a posteriori l'hypothèse d'un taux d'utilisation en hydrogène de 85 % (tableau IV. 1).

Par rapport au prototype (référence et modifié), le reformat primaire contient plus de CO, 10,6 % de la partie sèche contre près de 6 % pour le prototype (chapitre 3, tableau III. 3). Le débit volumique de CO à convertir dans le shift est donc plus importante, plus de 10 NL/min contre 5,7 à 7,9 NL/min pour le RCU (chapitre 3, tableau III. 13). Cela implique de revoir à la hausse le dimensionnement du lit catalytique de ce réacteur mais aussi l'échangeur interne. En effet, le fonctionnement isotherme à 200 °C implique l'évacuation de 300 W alors que l'échangeur vapeur / lit catalytique du RCU n'évacue que 50 à 100 W.

Concernant la nécessité ou non d'un condenseur/séparateur en sortie de shift, ces résultats confirment qu'un simple échangeur, ici SH_OUT, peut remplacer le dispositif {échangeur E4 + séparateur V3} du RCU-4500 puisque le reformat secondaire reste monophasique. En effet, la pression en sortie de shift étant de 1,3 bar, la pression partielle de la vapeur d'eau dans le reformat secondaire est de 265 mbar, soit une température de rosée de 66,5 °C. Pour éviter la condensation de l'eau entre le shift et le stack, le circuit de refroidissement interne passe d'abord dans le stack puis par le Prox et enfin par l'échangeur SH_OUT (figure IV. 1). L'eau de ce circuit y entre donc à 65 °C et le reformat secondaire en sort entre 67 et 68 °C, juste au dessus de son point de rosée. Cela justifie la configuration du circuit de refroidissement, illustrée figure IV. 1, dont l'ordre de travers des échangeurs (Stack, Prox, SH_OUT) est inversé par rapport à celui du RCU-4500.

En sortie de Prox, où la pression est proche de 1,1 bar, la température de rosé est de 63 °C, ce qui signifie que dans le stack à 65 °C, le reformat entrant est humide à 92 %, proche de la valeur idéale (100 %) pour un bon fonctionnement. Cette humidité relative élevée du reformat tertiaire justifie a posteriori la valeur choisie du ratio S/C, relativement élevée, par exemple par rapport à [ECHIG04] où S/C = 2,5 et où l'humidité relative du reformat tertiaire à 65 °C, 1,1 bar est de 55 à 60 %.

I.2.1.3 Etude de sensibilité

Certaines hypothèses réalisées pour la variante n°1 pouvant être sujet à discussion, nous avons réalisé une étude de sensibilité pour quantifier l'effet de leurs variations sur la consommation de GN.

Par exemple, l'équilibre thermochimique dans le shift à une température de 200 °C et un ratio S/C de 3 n'est peut être pas atteint à 100 %. Les valeurs $T_{ref}^{shift_out}$ = 220 et 250 °C sont donc testées. Par ailleurs, il peut être souhaité d'augmenter le facteur d'air du brûleur (λ = 1,3 et 1,4) pour baisser la température de flamme et limiter l'éventuelle formation de NO_X thermiques. Enfin l'écart de température entre la fumée au point D et le lit catalytique supposé de 50 °C nécessite l'utilisation d'un reformeur à haute densité de transferts thermiques comme un réacteur plat [ZALC02] ou l'utilisation d'un réacteur rempli d'un mélange de mousses métalliques et catalyseur associé à un brûleur en céramique poreuse [URBAN05]. Avec un lit catalytique tubulaire tel que celui du prototype, cet écart de température est plus vraisemblablement de l'ordre de 100 à 150 °C.

L'analyse de l'influence de la température du réacteur shift ($T_{ref}^{shift_out}$), de l'écart de température entre la fumée et le lit catalytique (ΔT^B) et du facteur d'air au brûleur (λ) a été effectuée en gardant la même démarche de recherche de l'optimal qu'en I.2.1.1 p. 118 c'est à dire la recherche du couple $\{T_{ref}^{réac_out}$; $GN_{fuel}/GN_{tot}\}$ qui permet d'amener simultanément les deux écarts ΔT^B et ΔT^D à leur valeur minimale.

Six cas sont envisagés et comparés au "cas de base" de la variante n°1, décrit en I.2.1.2. Pour chacun des trois paramètres, l'étude de sa variation est faite avec les autres paramètres gardés constants. Les résultats sont résumés dans le tableau IV. 7.

cas	**paramètres**	$\mathbf{F_{GNfeed}}$ (NL/min)	$\mathbf{F_{GNfuel}}$ (NL/min)	$\mathbf{F_{GNtot}}$ (NL/min)	$\mathbf{GN_{fuel}/GN_{tot}}$ (%)	$\mathbf{T_{ref}^{réac_out}}$ (°C)	$\mathbf{r_{reformage}}$ (%)	$\mathbf{r_{brut}}$ (%)
Base	T^{shift} = 200°C ΔT^B = 50°C λ = 1,2	21,9	3,1	24,9	12,4	682	80,9	38,8
Cas 1	T^{shift} = 220°C	22,2	3,1	25,2	12,1	677	80,0	38,4
Cas 2	T^{shift} = 250°C	22,8	3,0	25,7	11,5	670	78,4	37,6
Cas 3	ΔT^B = 100°C	23,2	1,9	25,2	7,7	657	80,3	38,5
Cas 4	ΔT^B = 150°C	24,8	0,6	25,4	2,4	637	79,4	38,1
Cas 5	λ = 1,3	22,7	2,4	25,1	9,7	666	80,4	38,6
Cas 6	λ = 1,4	23,5	1,8	25,3	7,0	653	79,9	38,3

tableau IV. 7 : résultats de l'étude de sensibilité

Pour les six cas analysés, le rendement électrique brut varie peu par rapport au cas de base. Le rendement du stack étant le même, il est plus significatif d'analyser le rendement du sous-système de reformage, qui varie de 78,4 % (cas 2) à 80,9 % (cas de base). Il est intéressant de constater que les 6 cas étudiés ont tous une température de vapo-reformage plus faible que le cas de base, ce qui impose un débit de GN feed plus élevé pour avoir assez d'hydrogène en entrée d'anode. Dans certains cas, le débit de GN fuel est diminuée en conséquence (cas 4 et 6), ce qui implique un fonctionnement optimal déplacé (baisse de la température du vapo-reformeur) mais un rendement relativement peu affecté. Dans le cas 2, le débit de GN fuel reste presque inchangé malgré l'augmentation du débit de GN feed, ce qui se traduit par une baisse de 2,5 points sur le rendement du reformage. Cette baisse est due à l'oxydation d'une proportion plus importante de H_2 dans le réacteur Prox (1,5 % vs. 0,6 % pour le cas de base) à cause d'une fraction de CO en sortie de shift relativement élevée (0,46 % vs. 0,20 %) et donc d'un plus gros débit d'air Prox (4,4 vs. 1,8 NL/min).

Notons que l'augmentation du facteur d'air a peu d'influence sur la valorisation par condensation de l'eau dans les fumées (condenseur 2) puisque du cas de base au cas 6, leur température de rosée baisse de seulement 2,5°C (de 60,6 °C à 58,1 °C).

I.2.2 Etude à charge partielle

Comme cela est présenté dans le tableau IV. 2, nous supposons que les paramètres de fonctionnement sont les mêmes à charge partielle qu'à pleine charge, à l'exception du taux d'utilisation en H_2 à l'anode (70 % vs. 85 %). Dans une première itération, le ratio S/C et la température de réaction dans le vapo-reformeur sont supposés égaux à ceux pour la pleine charge ; le taux de conversion du CH_4 est donc conservé. Par conséquent, le débit de gaz naturel à reformer à charge partielle (F_{GNfeed}^{cp}) est proportionnel à celui pour la pleine charge (F_{GNfeed}^{PC}) et au rapport des débits d'hydrogène entrant à l'anode :

$$F_{GNfeed}^{cp} = (F_{H2}^{an\ in\ (cp)} / F_{H2}^{an\ in\ (PC)}).F_{GNfeed}^{PC} = 13{,}27\ NL/min \quad (3)$$

Le seul paramètre qui varie est le débit de GN fuel puisque le gaz en sortie d'anode est plus riche en H_2 que pour la pleine charge.

En faisant fonctionner le modèle dans ces conditions, on s'aperçoit que le brûleur alimenté uniquement en gaz sortie d'anode suffit à chauffer la chambre de réaction et à vaporiser l'eau procédé, soit $GN_{fuel}/GN_{tot} = 0$. Le débit de GN total est 13,27 NL/min et le rendement électrique brut vaut alors 41,8 %. On notera qu'il ne s'agit pas d'un fonctionnement optimal puisque les écarts de température en B et D sont plus élevés que leur valeur minimale : on a alors $\Delta T^B = 117$ °C et $\Delta T^D = 104$ °C. Ce surplus d'énergie dans le gaz en sortie d'anode peut être exploité en augmentant le taux de conversion de CH_4 pour diminuer le débit de GN feed. Cela peut être effectué par une augmentation de la température du vapo-reformeur ou du ratio S/C.

En faisant le choix de conserver la température de la chambre de réaction à la même valeur (682 °C), le fonctionnement optimal est atteint en augmentant le ratio S/C de 3,0 à 3,2, ce qui augmente le taux de conversion du CH_4 de 90,9 % à 92,1 % et permet de baisser le débit de GN feed en conséquence. Le fonctionnement optimal est atteint pour $F_{GNtot} = F_{GNfeed} = 13{,}09$ NL/min ; soit $P_{GN}^{in} = 7{,}80$ kW et un rendement électrique brut de 42,4 %. On a alors $\Delta T^B = 91$ °C et $\Delta T^D = 17$ °C.

Le rendement du sous-système de reformage vaut 77,1 %, valeur inférieure à la pleine charge (80,9 %) à cause du taux d'utilisation en hydrogène dans le stack plus faible, ce qui se traduit par plus d'énergie dépensée pour produire de l'hydrogène.

Comme cela est mentionné ci-dessus, le calcul des échangeurs doit être effectué en mode "non nominal" puisqu'ils ont été dimensionnés à partir du fonctionnement à pleine charge. Pour cela, le produit U.A. qui caractérise l'échange thermique doit être recalculé. En particulier, le cas de l'échangeur de préchauffage du mélange entrant dans le vapo-reformeur est décrit ci-dessous.

		m (g/s)	T^{in}	T^{out}	DTML (°C)	U.A (W/K)	Q (W)
pleine charge	fluide chaud	2,79	731	278	99	15,9	1580
	fluide froid	1,15	103	682			
charge partielle	fluide chaud	1,62	776	262	93	11,6	1080
	fluide froid	0,73	104	727			

tableau IV. 8 : échangeur de préchauffage à pleine charge et charge partielle

Le tableau IV. 8 résume les données de fonctionnement de l'échangeur de préchauffage, à pleine charge et à charge partielle. A pleine charge, le mode "dimensionnement" est utilisé : la connaissance des deux températures d'entrée et l'hypothèse sur une température de sortie ($T_F^{out} = 682$ °C) permettent le calcul de l'autre température de sortie, la puissance thermique échangée puis le produit U.A et la DTML avec les relations (15) et (16) du deuxième chapitre. A charge partielle (mode non nominal), le produit U.A est obtenu avec la relation (17) du deuxième chapitre. Le rapport des coefficients de transferts globaux entre charge partielle et pleine charge est de 0,73. Enfin, les deux températures de sortie sont calculées avec la méthode du NUT.

Notons que la valeur du produit U.A de l'échangeur de préchauffage à pleine charge (15,9 W/K) est vraisemblable. En effet, un calcul d'ordre de grandeur mené à partir des propriétés des fluides en présence, pour ces températures et en considérant la géométrie de l'échangeur décrite dans [LOMBA04], donne U = 450 W/K/m² et A = 0,066 m² soit A.U = 30 W/K.

A charge partielle, le calcul donne une température de sortie du mélange réactif (fluide froid) de 727 °C, soit 45 °C de plus qu'à pleine charge, où elle est supposée valoir la température de réaction (682 °C). L'échangeur de préchauffage joue donc bien son rôle de préchauffage, autant à charge partielle qu'à pleine charge.

Cette démarche de recalcul des échangeurs du système à partir de corrélations utilisant les débits des fluides en présence n'a pas été poussée jusqu'au bout. En effet, d'une part, le mode de calcul des échangeurs en mode non nominal impose de nombreuses itérations et la complexité du système empêche de trouver un point d'équilibre. D'autre part, cette méthode de déduction du produit U.A par corrélation ne s'applique que pour des échangeurs où l'échange est convectif des deux côté de la paroi, avec deux fluides sans changement de phase. Pour l'échangeur entre la chambre de combustion et la chambre de réaction du vapo-reformeur, l'un des deux modes de transfert est essentiellement radiatif (côté flamme). Les échangeurs réacteur/fluides ainsi que le bouilleur et les condenseurs ont donc été calculés en mode dimensionnement, en vérifiant que l'écart de température minimal n'est pas atteint.

	τ_{H2}	S/C	GN_{fuel}/GN_{tot}	$r_{reformage}$	r_{stack}	r_{brut}
charge partielle	70 %	3,2	0	77,1 %	55,0 %	42,4 %
pleine charge	85 %	3,0	12,4 %	80,9 %	48,0 %	38,8 %

tableau IV. 9 : résumé des principaux paramètres et rendements en charge partielle et pleine charge

Avec les hypothèses réalisées sur les paramètres de fonctionnement, le rendement électrique brut du système de la variante 1 est plus élevé à charge partielle qu'à pleine charge, contrairement au prototype. Dans tous les cas, le rendement de stack et celui du sous-système de reformage varient de façon opposée lors d'un changement de régime. Le sens de variation du rendement brut dépend de l'effet conjugué de ces deux rendements de sous-systèmes.

I.3 Valorisation thermique et bilan d'eau procédé

La valorisation de la chaleur est indissociable du type d'utilisation, ceci pour des raisons de niveaux de température mais aussi de régularité de la demande. Dans l'étude qui suit, nous considérons une utilisation chauffage, sans stockage, en supposant que le **système adapte son régime de fonctionnement selon la demande thermique** et que l'électricité est considérée comme un sous-produit. Les notions de "pleine charge" et de "charge partielle" mentionnées précédemment sont des points de fonctionnement parmi d'autres puisque la régulation se fait en continu entre ces deux régimes. Ce qui peut paraître une aberration sur le plan énergétique (l'électricité, un sous produit de la chaleur !?) trouve sa justification lorsque l'on constate que l'inertie du système (montée en régime des compresseurs, thermique), empêche le micro-cogénérateur de fonctionner en suivi de charge électrique, à moins d'utiliser un banc de batteries important, source de nombreux arrêts (cf. chap. 2). Ce mode de fonctionnement en suivi de charge thermique nécessite l'utilisation du réseau de distribution d'électricité comme réservoir d'énergie pour équilibrer la différence entre la demande électrique et la puissance générée par le micro-cogénérateur.

Cette approche de régulation du système[1] ne modifie pas la hiérarchie au niveau de la démarche générale à savoir que le micro-cogénération est conçue pour optimiser le rendement électrique puis le problème de la récupération de la chaleur est posé, ainsi que celui du bilan d'eau du système.

[1] Il s'agit du choix effectué par Vaillant pour son système EURO, mentionné au chapitre 1, I.2.3, p. 18.

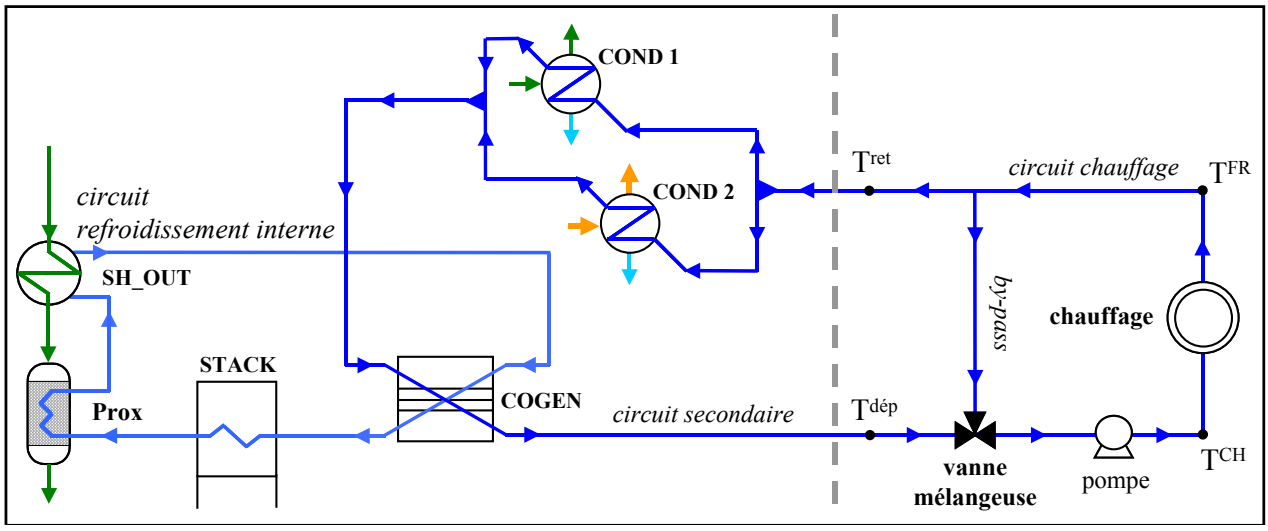


figure IV. 5 : schéma de la valorisation de la chaleur (emplacement des condenseurs : figure IV. 1)

La figure IV. 5 détaille le positionnement de la micro-cogénération (à gauche des pointillés), dans un circuit de chauffage (schéma simplifié). Le circuit secondaire et le circuit de chauffage constituent quasiment un seul et même circuit, au by-pass près. La régulation de la puissance effectivement fournie par le chauffage se fait par le niveau de la température chaude du circuit de chauffage (T^{CH}), la pompe d'alimentation fonctionnant à régime constant. La vanne mélangeuse permet de régler la température chaude du circuit de chauffage (T^{CH}) en fonction de la température de départ du circuit secondaire ($T^{dép}$) et de la température froide du circuit de chauffage, qui est aussi la température de retour du secondaire ($T^{FR} = T^{ret}$), en gérant la proportion du débit du circuit de chauffage qui passe par le cogénérateur :

$$F_{CH}.T^{CH} = F_{sec}.T^{dép} + (F_{CH} - F_{sec}).T^{ret} \qquad (4)$$

où F_{sec} et F_{CH} sont les débits du circuit secondaire et du circuit de chauffage, avec $0 \leq F_{sec} \leq F_{CH}$

Cas limites :

- $F_{sec} = F_{CH}$ d'où $T^{CH} = T^{dép}$: la température du chauffage est maximale
- $F_{sec} = 0$ d'où $T^{CH} = T^{ret}$: le chauffage est "éteint "

Quant à la température de retour, elle dépend de la nature du dispositif de chauffage (radiateurs ou plancher chauffant) ainsi que des caractéristiques environnementales : température de la pièce, température extérieure et isolation du bâtiment. Tout cela est résumé dans une relation empirique, nommée "courbe de chauffe" par les professionnels du secteur, qui donne les températures chaude et froide du circuit de chauffage en fonction de la température extérieure et de la consigne de température intérieure. Cette relation dépend de la nature du système de chauffage mais aussi du bâtiment lui même (isolation).

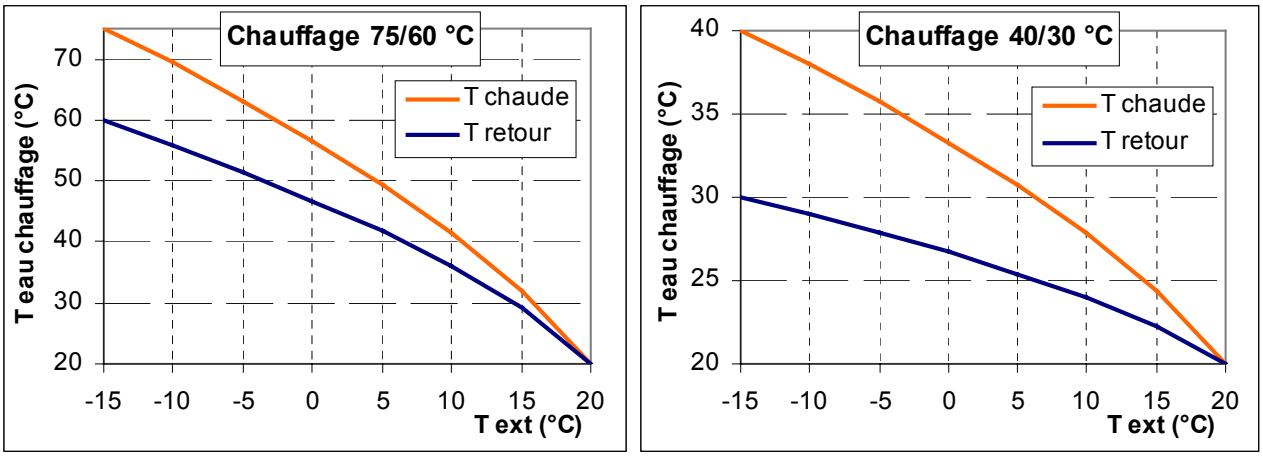


figure IV. 6 : courbes de chauffe pour T^{CH}/T^{FR} = 75/60 °C (g.) et 40/30 °C (dr.), avec T_{int} = 20 °C [VIESS]

La figure IV. 6 donne des exemples de courbes de chauffe pour du chauffage "moyenne température" (MT) et "basse température" (BT). Ces notions sont détaillées en annexe 7.

Hypothèses supplémentaires (non citées en I.1) et contraintes :

- Pour le circuit de refroidissement interne (ou circuit primaire), l'écart de température entre la température de sortie et d'entrée du stack $T_{cool}^{stack_out}$ - $T_{cool}^{stack_in}$ est limité. En effet, il ne faut pas créer de contraintes mécaniques qui résulteraient d'un trop grand écart de température entre différents points du stack. Par exemple, on ne peut pas refroidir un stack avec de l'eau à 30 °C et qui ressortirait à 65 °C. L'écart maximal de température est pris à 10 °C étant donné que l'écart observé sur le prototype est de 8 à 10 °C. Cela impose un débit du circuit de refroidissement interne important, au minimum 200 mL/s à pleine charge. Cette contrainte de débit et température sur ce circuit implique l'existence d'un circuit secondaire, lié au circuit de chauffage, dont les niveaux de température et débits sont imposés par l'utilisation.

- Concernant le refroidissement et la condensation des fluides au niveau des condenseurs COND1 et COND2, la contrainte est différente : il s'agit d'avoir un point froid pour récupérer au maximum l'eau liquide et la chaleur latente par condensation du GSA et des fumées. Pour cette raison, ces condenseurs sont directement refroidis par l'eau de retour du circuit secondaire dont la température est la température froide du chauffage. Ils sont connectés en dérivation pour que la température du fluide froid en entrée de chacun d'entre eux soit minimale.

- Faute d'un modèle de transfert thermique dans le condenseur, la condensation est supposée se faire à la température de retour plus 10 °C. Notons que pour une chaudière à condensation, cet écart entre température de retour et fumées en sortie de l'échangeur de condensation vaut de 4 à 15 °C [VIESS], voire de 2 à 13 °C [STELL]. Les séparations sont supposées parfaites à savoir que toute l'eau condensée dans les conditions thermodynamiques fixées est effectivement séparée.

- Comme cela a été vu lors de l'analyse du prototype, la "température du stack", qui est la température du gaz en sortie de cathode (GSC), est aussi la température de sortie du circuit de refroidissement : $T_{stack} = T_{GSC} = T_{cool}^{stack_out}$

- La contrainte principale se situe ici au niveau des températures de l'échangeur de cogénération. En particulier, la température du circuit de refroidissement en entrée de cet échangeur doit être supérieure à la température de départ du circuit secondaire : $T_{cool}^{COG_in} > T^{dép}$. Le dimensionnement de l'échangeur est ensuite effectué avec le calcul de la DTML.

La puissance thermique à évacuer dans le circuit de refroidissement est d'abord calculée (stack, Prox et SH_OUT). Le tableau IV. 10 résume la puissance reçue par ce circuit dans ces trois échangeurs, puis évacuée au niveau de l'échangeur de cogénération (COGEN), à pleine charge et à charge partielle.

puissance (kW)	stack	Prox	SH_OUT	total : COGEN
à pleine charge	8,30	0,11	0,40	- 8,81
à charge partielle	3,78	0,06	0,25	- 4,10

tableau IV. 10 : puissance reçue par le primaire à pleine charge et charge partielle

La majeur partie de la chaleur à évacuer vient du stack (90 à 95 %). En effet, les puissances échangées dans Prox et SH_OUT sont très faibles, ce qui traduit une bonne intégration thermique du sous-système de reformage. La puissance thermique récupérée par le circuit primaire est indépendante du niveau de température de l'utilisation (chauffage).
La puissance thermique totale valorisée, Q_{VAL}, c'est à dire via l'échangeur COGEN et les condenseurs dépend, elle, du niveau de température de l'utilisation. Cette dépendance est décrite dans ce qui suit, où les cas du chauffage "basse température" (BT) et "moyenne température" (MT), à pleine charge et charge partielle (soient 4 cas) sont analysés. Pour chaque cas, la valorisation thermique est quantifiée, ainsi que l'adéquation des niveaux de températures et débits, en accord avec le dimensionnement de l'échangeur de cogénération. Enfin, le bilan d'eau est effectué pour les quatre cas et une étude de sensibilité est réalisée.

I.3.1 Utilisation basse température

Le chauffage basse température (BT) considéré ici est un chauffage au sol du type "plancher chauffant". Le cas étudié s'appuie sur la courbe de chauffe de la figure IV. 6 (dr.), à savoir qu'à pleine charge, le couple T^{CH}/T^{FR} vaut 40/30 °C. L'unité de cogénération est supposée fournir la totalité de la puissance utile du chauffage (pas de chaudière d'appoint).

I.3.1.1 Pleine charge

Le bas niveau de la température de retour (30 °C) permet de condenser une partie importante des fumées et du gaz en sortie d'anode. En effet, d'après l'hypothèse de fonctionnement des condenseurs ($T_{cond} = T^{FR} + 10$ °C), la condensation se fait à 40 °C. Les gaz de sortie (GSC et fumées) ne contiennent alors que 7 % de vapeur en volume. Le tableau IV. 11 résume les puissances thermiques récupérées à pleine charge dans le circuit secondaire ainsi que les températures correspondantes avec $F_{sec} = 200$ mL/s. La chaleur est récupérée au niveau de chaque condenseur (COND 1 et COND 2) puis dans l'échangeur de cogénération (COGEN).

	débit (mL/s)	$Q_{échangée}$ (kW)	T_{sec}^{out} (°C)
COND 1	100	0,36	30,86
COND 2	100	0,67	31,60
COND TOT	200	1,03	31,23
COGEN	200	8,81	41,77
TOTAL (Q_{VAL})		**9,84**	

tableau IV. 11 : puissances et températures au secondaire

La puissance thermique totale valorisée est alors de **9,84 kW,** soit un rendement thermique de 66,2 %. La puissance provenant du circuit primaire via l'échangeur COGEN en représente près de 90 %. On peut alors se demander si la présence des condenseurs est justifiée.

La puissance thermique étant totalement dissipée par le chauffage ($Q_{VAL} = P_{th}^{utile}$) et l'écart de température étant fixé (40/30 °C), le débit du circuit de chauffage vaut : $F_{CH} = 236$ mL/s (annexe 7, éq. [1]). Cette valeur est la borne supérieure du débit du circuit secondaire. Notons que l'on retrouve bien $T^{CH} = 40$ °C, après mélange des deux branches (relation (4)) : le circuit secondaire avec $T^{dép} = 41,8$ °C et $F_{sec} = 200$ mL/s et la branche du by-pass avec 30 °C, $F_{by\text{-}pass} = 36$ mL/s.

Le dimensionnement de l'échangeur COGEN dépend des niveaux de température et du débit des deux circuits. Deux débits du primaire sont testés : 200 mL/s (débit minimum pour respecter la contrainte sur l'écart de température au niveau du stack) et 400 mL/s (valeur du circuit du RCU-4500). Les niveaux de température du primaire en différents points sont résumés dans le tableau IV. 12. L'échangeur COGEN est calculé avec une puissance échangée de 8,81 kW, en mode "dimensionnement" en imposant les températures du circuit primaire.

F_{cool}	200 mL/s	400 mL/s
$T_{cool}^{COG_out} = T_{cool}^{stack_in}$	55,02 °C	60,00 °C
$T_{cool}^{stack_out}$	64,94 °C	64,96 °C
$T_{cool}^{COG_in}$	65,55 °C	65,26 °C

tableau IV. 12 : températures imposées pour le calcul de COGEN

Pour chacun des deux débits du primaire, l'influence du débit du secondaire sur les températures de ce circuit (entrée et sortie de GOGEN) est quantifiée, ainsi que le dimensionnement de l'échangeur (DTML, UA). Les résultats sont résumés sur les graphes de la figure IV. 7.

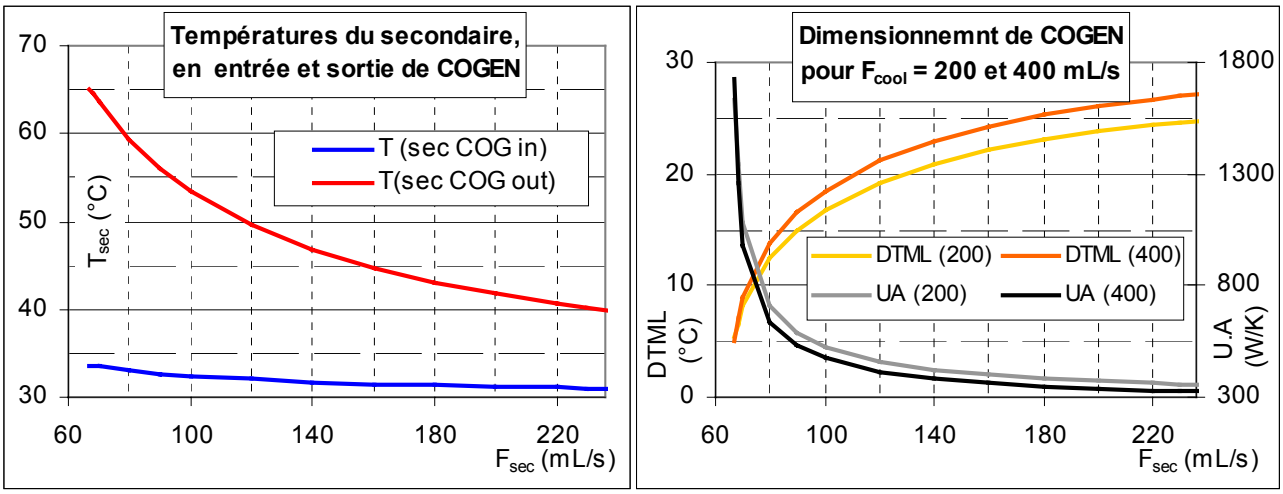


figure IV. 7 : températures du secondaire en entrée-sortie de COGEN (g.) et dimensionnement de cet échangeur (dr.) en fonction de F_{sec}, pour deux valeurs de F_{cool}

La température du circuit secondaire en entrée de l'échangeur ($T_{sec}^{COG\ in}$) vient du calcul des deux condenseurs en dérivations : $31{,}0 \leq T_{sec}^{COG\ in} \leq 33{,}6$ °C. La température de sortie de l'échangeur ($T_{sec}^{COG\ out} = T^{dép}$) est obtenue avec le calcul de l'échangeur en mode dimensionnement, ainsi que la différence de température moyenne logarithmique (DTML) et le produit du coefficient global par la surface d'échange (produit U.A).

La valeur maximale du débit du secondaire est le débit du circuit de chauffage : $F_{sec}^{max} = 236$ mL/s. La valeur minimale du débit du secondaire est déterminée par le pincement dans l'échangeur de cogénération, où la DTML devient petite (5 °C) et UA très grand (1600 à 1700 W/K) : $F_{sec}^{min} = 67$ mL/s. Il s'avère que la valeur du débit du primaire influe peu sur les grandeurs de dimensionnement de COGEN. La différence relative entre les deux cas (DTML ou UA) est de l'ordre de 10 %.

Notons que sur toute la plage des débits, le produit U.A de l'échangeur reste inférieur à celui de l'échangeur de cogénération utilisé par le RCU-4500, où U.A = 1600 W/K (chap. 2, tableau II.29).

En retenant comme point de fonctionnement $F_{cool} = 400$ mL/s et $F_{sec} = 200$ mL/s, le dimensionnement de l'échangeur COGEN donne DTML = 26 °C et U.A = 338 W/K. La surface d'échange dépend de la nature de l'échangeur. Avec un échangeur à plaques cylindrique, tel que celui utilisé pour le RCU (U = 3000 W/m²/K), la surface est A = 0,113 m². Avec une surface de 0,536 m², l'échangeur de

cogénération utilisé dans le RCU serait donc très surdimensionné pour une utilisation BT. Avec un échangeur à plaques planes (U = 6000 W/m²/K), A = 0,056 m², ce qui est très faible (typiquement, 3 plaques de 10 x 20 cm).

I.3.1.2 Charge partielle

Une fois retenue ce dimensionnement de l'échangeur, il faut regarder quel est le comportement de l'échangeur à charge partielle (configuration du I.2.2), calculé cette fois en mode non nominal puisque le dimensionnement a été fixé. Plusieurs itérations sont alors nécessaires pour que la puissance thermique disponible (Q_{VAL}) et la puissance thermique du chauffage (P_{th}^{utile}) coïncident. Une première itération permet d'évaluer la puissance thermique Q_{VAL} fournie par le cogénérateur avec le couple de température T^{CH}/T^{FR} = 40/30 °C. Cette puissance permet de se placer sur la courbe de chauffe, de réajuster le couple T^{CH}/T^{FR} et de calculer les puissances et températures correspondantes dans une deuxième itération. Dans une troisième itération, l'échangeur COGEN est calculé en mode non nominal en utilisant la valeur du produit U.A obtenue avec la variation des débits (chap. 2, éq. (17)) ; la puissance échangée dans cet échangeur est alors réévaluée. Enfin, dans une quatrième et dernière itération, le réajustement de la température de fonctionnement du stack, associé aux bons débits des circuits primaire et secondaire permet d'ajuster la chaleur fournie Q_{VAL} au besoin.

Dans les itérations 1 et 2, l'échangeur COGEN est calculé en mode dimensionnement pour évaluer la puissance thermique à évacuer du circuit primaire.

	1er itération : 40/30 °C		***2ème itération : 30,2/25,2 °C***	
	$Q_{échangée}$ (kW)	T_{sec}^{out} (°C)	$Q_{échangée}$ (kW)	T_{sec}^{out} (°C)
Q (COND 1)	0,27	31,29	0,30	26,63
Q (COND 2)	0,54	32,59	0,57	27,91
Q (COND TOT)	0,81	31,94	0,86	27,27
Q_{COGEN}	4,10	41,75	4,10	37,08
TOTAL (Q_{VAL})	**4,91**		**4,96**	

tableau IV. 13 : puissances au secondaire et températures (avec F_{sec} = 100 mL/s), itérations 1 et 2

Les résultats du tableau IV. 13 montrent que la première itération permet de quantifier la puissance thermique disponible : Q_{VAL} = 4,91 kW, soit 49,9 % de la puissance thermique à pleine charge (9,84 kW), ce qui correspond au couple de températures T^{CH}/T^{FR} = 30,2/25,2 °C, utilisé dans la deuxième itération.

Dans la troisième itération, l'échangeur COGEN est recalculé en mode non nominal (tableau IV. 14). Pour que l'échangeur fonctionne en phase avec le besoin d'évacuation du primaire, soit 4,10 kW, le débit des deux circuits doit être diminué considérablement. Dans les domaines F_{cool} = 200 et 400 mL/s, la puissance échangée est trop élevée (4,8 kW minimum), ce qui se traduirait en pratique par un refroidissement global du circuit de refroidissement et par conséquent du stack. Avec F_{cool} = 100 mL/s, l'équilibre peut être atteint avec F_{sec} = 75 mL/s.

		F_{cool} = 400 mL/s		F_{cool} = 200 mL/s		F_{cool} = 100 mL/s	
F_{sec}(ml/s)	T_{sec}^{in} (°C)	U.A (W/K)	Q (kW)	U.A (W/K)	Q (kW)	U.A (W/K)	Q (kW)
70	28,2	212	5,39	186	4,80	156	4,03
100	27,3	251	6,84	215	5,89	176	4,77
150	26,6	300	8,67	251	7,21	199	5,57

tableau IV. 14 : puissance thermique transférée au niveau de COGEN pour plusieurs couples (F_{cool}, F_{sec})

Comme cela a été constaté sur le prototype en fonctionnement, il est probable que la température du stack soit diminuée à charge partielle. La quatrième itération consiste à recalculer le sous-système de

récupération de la chaleur pour T_{stack} = 60 °C, (tableau IV. 15, partie de gauche). La puissance thermique totale à évacuer est à peine modifiée mais se répartit légèrement différemment entre les condenseurs et l'échangeur de cogénération.

$Q_{échangée}$ (kW)				F_{cool} = 400 mL/s				F_{cool} = 100 mL/s			
Q(COND1)	0,22	F_{sec}	T_{sec}^{in}	U.A	T_{cool}^{out}	$T^{dép}$	Q_{COG}	U.A	T_{cool}^{out}	$T^{dép}$	Q_{COG}
Q(COND2)	0,57	(g/s)	(°C)	(W/K)	(°C)	(°C)	(kW)	(W/K)	(°C)	(°C)	(kW)
Q(COND)	0,79	60	28,3	196	57,7	45,1	**4,20**	147	53,2	41,3	3,26
Q_{COGEN}	4,18	100	27,1	251	56,6	41,4	5,97	176	50,8	37,1	**4,17**
Q_{VAL}	**4,98**	150	26,5	300	55,7	38,5	7,57	199	49,1	34,2	4,88

tableau IV. 15 : puissances au secondaire (g.) et recalcul de l'échangeur COGEN en mode non nominal pour plusieurs valeur de F_{cool} et F_{sec} (dr.)

La partie de droite du tableau montre que cette légère baisse de température du circuit de refroidissement (de 65 à 60 °C) a une conséquence notable sur la puissance échangée au niveau de COGEN, qui baisse de 0,5 à 1,1 kW selon le débit par rapport aux valeurs du tableau IV. 14.

L'adéquation entre chaleur disponible et besoin est atteinte dans deux cas (chiffres en gras), pour les couple (F_{cool} ; F_{sec}) = (400 ; 60) et (100 ; 100) mL/s ainsi que pour les valeurs intermédiaires, rassemblées figure IV. 8 (g.).

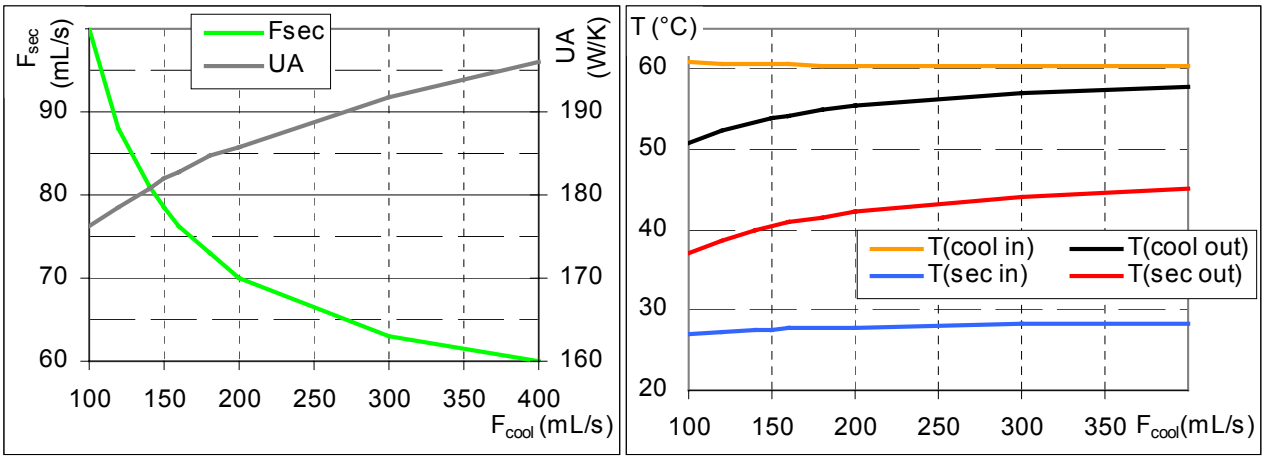


figure IV. 8 : F_{sec} et UA en fonction de F_{cool} (g.) et 4 températures de l'échangeur COGEN (dr.)

Le point d'équilibre du fonctionnement à charge partielle peut donc être atteint dans une large plage de débits, pour une température de stack de 60 °C.

Rappelons que l'échangeur de refroidissement interne du stack est modélisé de façon la plus sommaire possible c'est à dire toute la chaleur dégagée par la réaction électrochimique passe dans le circuit de refroidissement, dont la température de sortie est paramétrée, égale à la température de stack. Si, lors du passage de la pleine charge à la charge partielle, la baisse éventuelle du débit F_{cool} (jusqu'à –75 %) risque de pauser un problème pour le bon transfert de chaleur, il est possible de proposer un schéma hydraulique alternatif. Une vanne de répartition (trois voies) sur le circuit de refroidissement interne permet de faire varier le débit dans l'échangeur de cogénération tout en maintenant un débit constant, par exemple 400 mL/s, dans l'échangeur du stack. Cette solution est illustrée figure IV. 9.

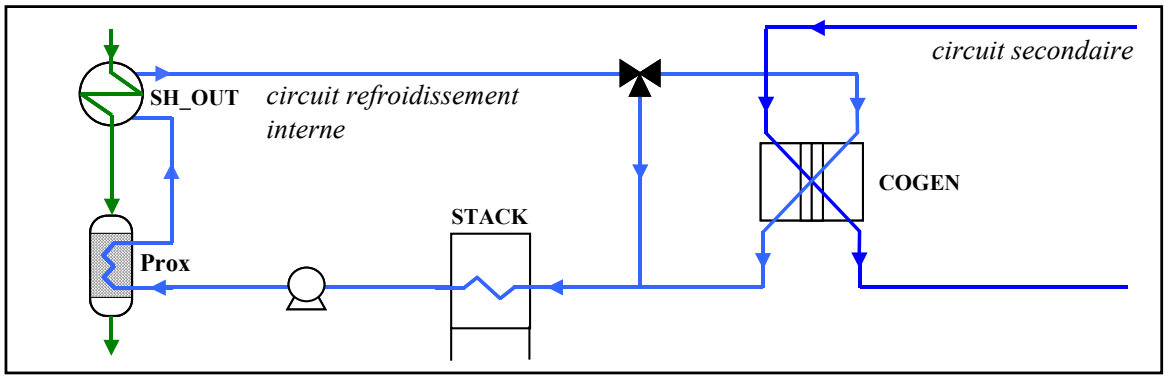


figure IV. 9 : branchement alternatif avec vanne de répartition sur le circuit de refroidissement interne

I.3.2 Utilisation moyenne température

Pour le chauffage moyenne température (MT), le couple de températures T^{CH}/T^{FR} vaut 75/60 °C à pleine charge (figure IV. 6 (g.)). La température chaude n'est pas atteignable avec le système de la variante n°1 sans l'ajout d'une chaudière d'appoint. On considère donc une point de fonctionnement intermédiaire, où T^{CH}/T^{FR} = 60/50 °C, ce qui correspond avec la courbe de chauffe de la figure IV. 6 à une température extérieure de –3 °C, au lieu de –15 °C.

	pleine charge		charge partielle	
	MT	BT (rappel)	MT	BT (rappel)
T^{CH}/T^{FR} (°C)	60/50	40/30	41,4/36,1	30,2/25,2
Q (COND 1)	0,10	0,36	0,15	0,22
Q (COND 2)	0,31	0,67	0,50	0,57
Q (COND TOT.)	0,41	1,03	0,65	0,79
Q_{COGEN}	8,81	8,81	4,18	4,18
TOTAL (Q_{VAL})	**9,22**	**9,84**	**4,83**	**4,98**
rendement therm. (%)	**62,0**	**66,2**	**61,9**	**63,8**

tableau IV. 16 : puissance thermique valorisée avec le chauffage MT, comparaison avec le chauffage BT

La température de retour plus élevée ne modifie pas la puissance thermique échangée au niveau du circuit de refroidissement interne, avec l'échangeur COGEN qui évacue 8,8 kW à pleine charge. En revanche la puissance récupérée aux condenseurs est nettement diminuée, 0,4 kW contre 1 kW pour le chauffage BT. Leur utilisation devient discutable, du moins à pleine charge, puisqu'ils ne représentent plus que 4 % de la chaleur totale valorisée, 9,2 kW.
Pour ce couple de températures T^{CH}/T^{FR} (60/50 °C) et cette puissance thermique de chauffage (9,2 kW), le débit du circuit de chauffage est alors de 220 mL/s.
L'influence de la température de condensation (supposée égale à T^{ret} + 10 °C) sur la puissance récupérée aux condenseurs est illustrée sur le graphe de gauche de la figure IV. 11, p. 134.

L'influence du débit du secondaire sur la température de départ et le dimensionnement de l'échangeur COGEN a été analysée, avec un débit du circuit primaire de 400 mL/s, de façon analogue celle menée pour le chauffage BT p. 129. Ainsi, la figure IV. 10 (dr.) montre que le resserrement des températures des circuits primaire et secondaire a deux effets sur le dimensionnement et le fonctionnement de l'échangeur COGEN. D'une part le produit U.A varie de 1200 à 3200 W/K (vs. 350 à 1500 W/K pour le chauffage BT) et d'autre part, la plage de variation possible pour le débit du circuit secondaire est beaucoup plus restreinte puisqu'elle va de 147 à 220 mL/s (vs. 67 à 235 mL/s pour le chauffage BT).

Le graphe de gauche de la figure IV. 10 illustre qu'avec du chauffage MT et T_{ext} = -15 °C, soit T^{CH}/T^{FR} = 75/60 °C, cette variante n'est en mesure de fournir qu'un tiers de la puissance demandée puisqu'elle ne peut pas chauffer l'eau du secondaire à plus de 65 °C.

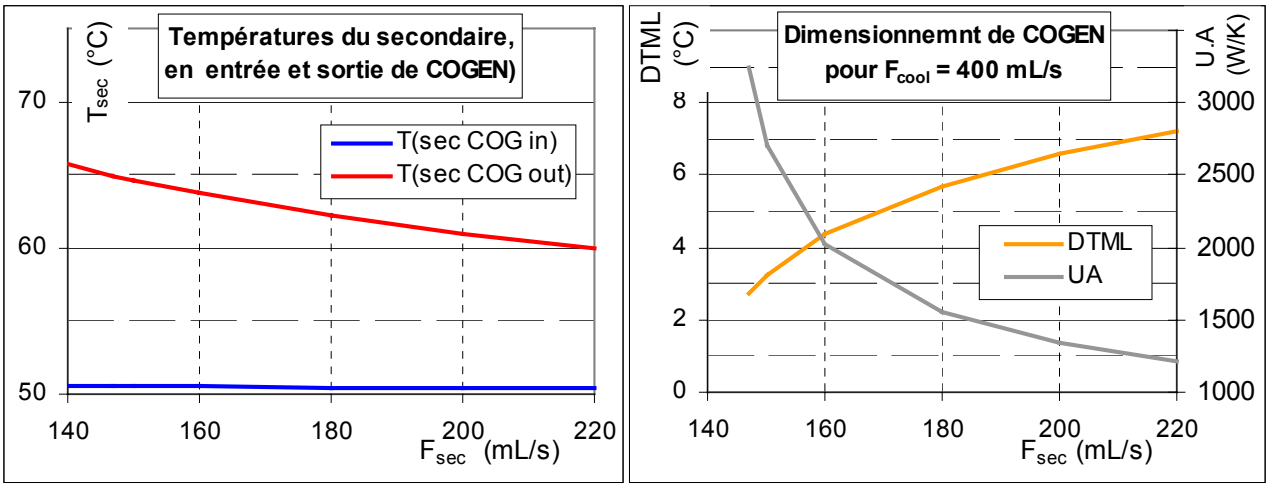


figure IV. 10 : températures du secondaire en entrée-sortie de COGEN (g.) et dimensionnement de cet échangeur (dr.) en fonction de F_{sec}, pour F_{cool} = 400 mL/s

En choisissant par exemple F_{sec} = 200 mL/s, on obtient U.A = 1340 W/K et :

A = 0,447 m² pour U = 3000 W/m²/K ou A = 0,223 m² pour U = 6000 W/m²/K

Notons qu'un échangeur proche de celui utilisé pour le RCU-4500 (U = 3000 W/m²/K, A = 0,536 m²) conviendrait alors.

Le fonctionnement à charge partielle (40 A) est déterminé avec la même méthode que pour le chauffage BT et ne pose pas de problème particulier. Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau IV. 16. Ainsi, avec F_{cool} = 100 mL/s et F_{sec} = 56 mL/s, U.A = 570 W/K et l'échangeur fonctionne correctement.

I.3.3 Bilan d'eau procédé

I.3.3.1 Bilan pour chaque cas considéré

De l'eau est condensée et séparée de la phase gazeuse dans les condenseurs COND 1 et COND 2. Les deux séparateurs du gaz en sortie de cathode (SEPA 1 et SEPA 2, figure IV. 1) récupèrent aussi une quantité non négligeable de l'eau liquide formée dans le stack. L'eau récupérée dans le réservoir alimente le circuit d'eau procédé pour les besoins du vapo-reformeur. Le condensat des fumées (COND 2) est jugé trop "pollué" pour être récupéré et utilisé dans le circuit d'eau procédé.

	chauffage basse température (BT)		chauffage moyenne température (MT)	
débits (mL/s)	pleine charge	charge partielle	pleine charge	charge partielle
COND 1	0,4994	0,3118	0,4235	0,2927
SEPA 1	0,4168	0,2484	0,4168	0,2484
SEPA 2	0,0001	0	0,0001	0
total	0,9163	0,5602	0,8404	0,5411
Besoin	0,8818	0,5638	0,8818	0,5638
bilan (mL/s)	0,0345	- 0,0036	-0,0414	-0,0228
bilan (L/j)	+ 3,0	- 0,31	- 3,6	- 2,0

tableau IV. 17 : bilan d'eau pour les deux types de chauffage, à pleine charge et charge partielle

Le tableau IV. 17 résume les débits d'eau récupérée par le condenseur COND 1 et dans les deux séparateurs du gaz en sortie de cathode, pour les deux types de chauffage, BT et MT, à pleine charge et à charge partielle.

Pour le chauffage BT à pleine charge, le bilan d'eau est positif, avec un surplus d'eau certes faible (il ne représente que 4 % des besoins d'eau procédé du vapo-reformage). Cela justifie la présence du condenseur COND 1 car un simple séparateur ne permettrait que de récupérer 0,389 g/s et le bilan d'eau serait alors négatif (-0,076 g/s).
A charge partielle, les températures dans le séparateur SEPA 1 et le condenseur COND 1 sont plus basses (resp. 60 vs. 65 °C et 35 vs. 40 °C). Malgré cela, le bilan d'eau est négatif, ceci à cause du taux d'utilisation en hydrogène plus faible, 70 % contre 85 % à pleine charge. Notons que si le stack peut fonctionner à charge partielle avec τ_{H2} = 75 % au lieu de 70 %, le bilan d'eau est alors positif (+2 L/j). Ce point est approfondi dans l'étude de sensibilité en I.3.3.2, p. 135.

Pour le chauffage moyenne température, le bilan est négatif pour les deux régimes de fonctionnement. Par rapport au chauffage BT, le débit d'eau récupérée au condenseur COND 1 reste important (0,43 mL/s vs. 0,50 mL/s), malgré une puissance thermique extraite d'à peine 100 W car l'eau dans le GSA est déjà à l'état liquide. COND 1 joue alors presque le rôle d'un simple séparateur.

Notons que dans ce cas, le bilan d'eau est négatif à pleine charge comme à charge partielle, dans des proportions relativement faibles. Ici, lors d'une baisse de régime du cogénérateur, ce bilan varie différemment que pour le chauffage BT : l'effet de la baisse de la température de condensation est plus important que l'effet de la baisse du taux d'utilisation d'hydrogène.

I.3.3.2 Etudes de sensibilité

Nous avons analysé l'influence de la température de condensation, de la pression, des taux d'utilisation dans le stack et du ratio S/C sur le bilan d'eau procédé dans les conditions de pleine charge.

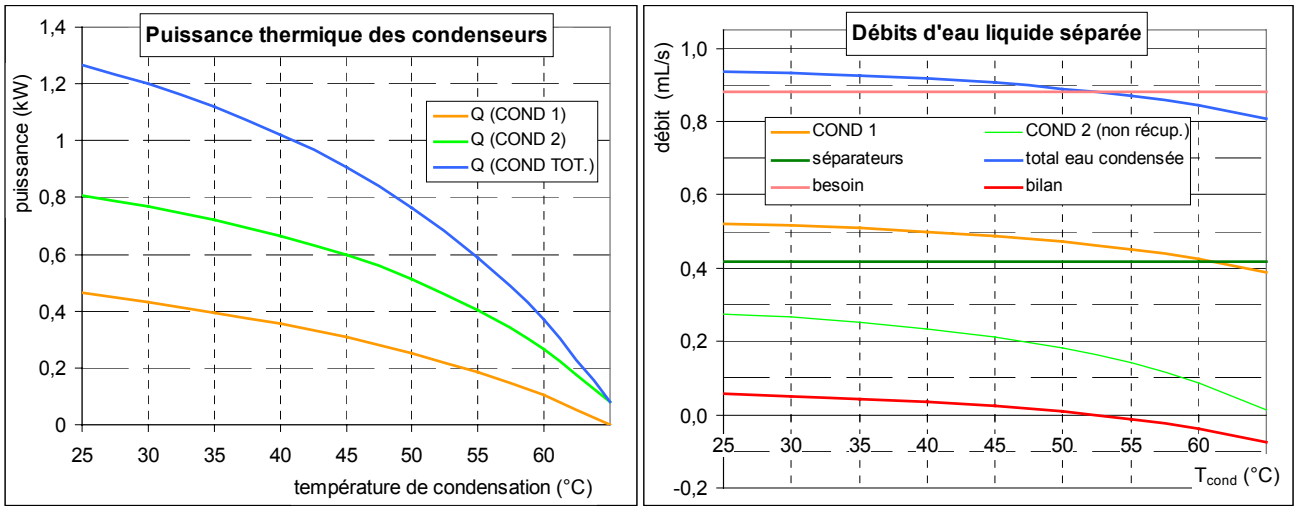


figure IV. 11 : puissance thermique récupérée aux condenseurs (g.) et eau condensée en fonction de la température de condensation (dr.)

Les résultats du graphe de droite de la figure IV. 11 montrent que la température maximale de condensation pour avoir un bilan d'eau positif est de 52 °C, facilement atteignable avec du chauffage BT mais pas du chauffage MT. Cependant, il est possible d'obtenir un bilan d'eau positif avec du chauffage MT en remplaçant COND 1 par un dispositif "classique" de refroidissement à l'air du type radiateur et ventilateur. La perte de puissance thermique valorisée est minime, près de 0,1 kW (tableau IV. 16). Une température de condensation de 45 °C s'obtient par exemple avec de l'air à 30 °C et un écart de température de 15 °C ([AHMED02] suppose un écart de 11 °C).

Cette étude permet également de quantifier l'effet de l'incertitude qui résulte de l'hypothèse sur la température de condensation (I.3). Une erreur de 5 °C sur la température de condensation, autour du point de référence (40 °C) engendre une erreur de près de 2 % sur le débit d'eau récupérée et de 10 %

sur la puissance récupérée aux deux condenseurs. Notons que ces deux grandeurs n'évoluent pas de façon proportionnelle car le GSA est déjà diphasique en entrée du condenseur COND 1.

Une étude similaire a été menée, en faisant varier la pression. Rappelons que les hypothèses sont une pression en entrée de stack de 1,1 bar puis de 1,05 bar dans COND 1 et SEPA 1 (Δp = 50 mbar dans le stack) et de 1,03 bar dans SEPA 2 (Δp = 20 mbar dans la roue d'enthalpie). Cette étude montre qu'augmenter légèrement le pression de la ligne gaz (+ 50 mbar) pour avoir p = 1,1 bar dans les condenseurs et séparateurs permet d'augmenter la température limite de condensation de 52 à 58 °C. Pour que le bilan d'eau soit positif quelle que soit la température de retour, c'est à dire à une température de condensation de 65 °C (T_{stack}), la pression en entrée de stack doit être de 1,24 bar, soit 140 mbar de plus que le cas de base.
Cependant, toute augmentation de pression, même faible, est à prendre avec précautions puisqu'elle entraîne une hausse sensible de la consommation des auxiliaires, en particulier du compresseur d'air. Par exemple, pour atteindre 1,24 bar en entrée de stack, le rapport de pression dans ce compresseur doit être de 1,24. Cela entraîne un doublement de sa consommation électrique [TEKIN04], par rapport au cas où le rapport de pression est de 1,1 (valeur supposée pour la variante n°1).

Une troisième étude de sensibilité a été menée pour évaluer l'influence des taux d'utilisation dans le stack sur le bilan d'eau, avec comme cas de base la 1ère colonne du tableau IV. 17 (chauffage BT, pleine charge). Les autres paramètres, en particulier l'intensité de stack et le ratio S/C, sont gardés constants. Les résultats de cette étude sont résumés sur les graphes de la figure IV. 12.

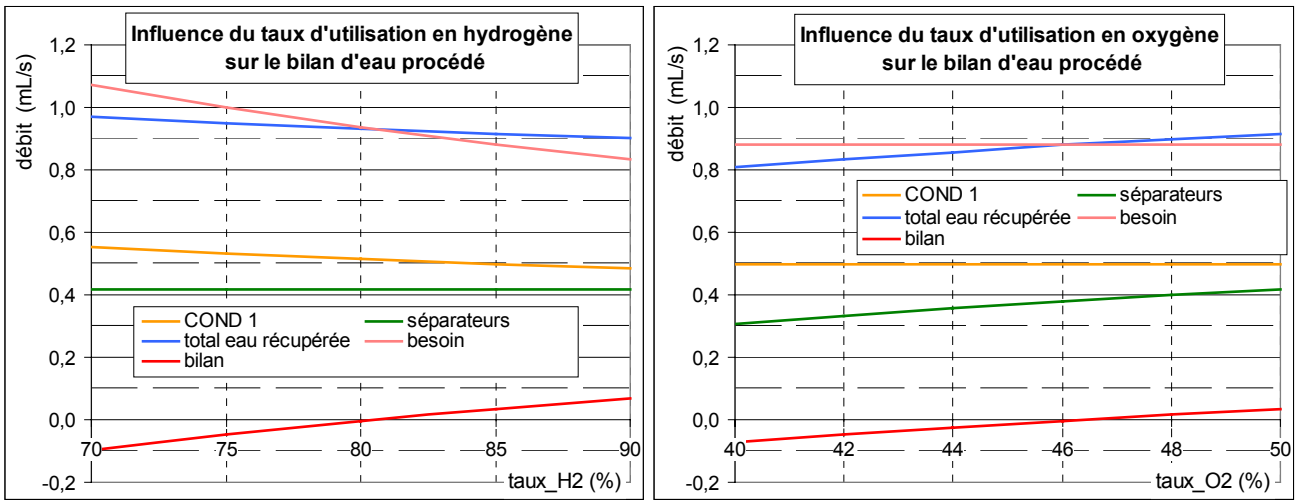


figure IV. 12 : influence du taux d'utilisation en hydrogène sur le bilan d'eau procédé

Concernant le taux d'utilisation en hydrogène, plus il est faible, plus la quantité totale d'eau récupérée est importante. Cela est dû au fait que plus d'eau procédé est utilisée (augmentation du besoin) du fait de l'augmentation du besoin en GNfeed. Comme le total d'eau récupérée n'augmente pas aussi vite que le besoin, la diminution de τ_{H2} défavorise finalement le bilan d'eau procédé.
Ainsi, non seulement un taux d'utilisation d'hydrogène élevé permet d'augmenter le rendement électrique brut, mais il favorise également le bilan d'eau procédé.

Parallèlement l'influence du taux d'utilisation en oxygène, supposé de 50 %, est importante. Le débit d'eau récupérée décroît rapidement avec τ_{O2}. Par exemple, si l'on choisit une valeur moins optimiste pour τ_{O2}, typiquement 40 %, le bilan d'eau procédé à pleine charge pour du BT devient négatif, avec une valeur de - 8 L/j. La valeur de τ_{O2} qui équilibre ce bilan est 46 %. Rappelons que pour le RCU-4500, τ_{O2} = 43 %, selon les données du constructeur, chiffre qui n'a pas pu être vérifié par la mesure.

Notons que le ratio S/C n'a pas d'influence sur le bilan global d'eau procédé. Lorsqu'on augmente S/C, le débit d'eau récupérée augmente proportionnellement au besoin en eau. En effet, la perte d'eau vapeur dans le GSA en sortie de COND 1 ne dépend que de la pression partielle à une température

donnée, et non pas de la composition du gaz entrant. Cela a été vérifié pour des valeurs de ratio S/C allant de 3 à 4, en ajustant le débit de GNfeed pour que le taux d'utilisation d'hydrogène reste à 85 %.

En cas de bilan d'eau négatif, un dispositif de dé-ionisation doit être installé ce qui implique un petit investissement supplémentaire mais surtout des frais de maintenance (changement des filtres). Selon le type de chauffage (BT ou MT), le problème est différent puisque la température de la source froide est sensiblement différente. Le problème du bilan d'eau peut être résolu en maximisant le taux d'utilisation en H_2 à charge partielle et/ou en augmentant légèrement la pression, voire en ajoutant un dispositif de refroidissement à l'air (pour le chauffage MT).

I.4 Discussion

Pour considérer le système complet en tant que générateur électrique, il faut le regarder du point de vue de l'utilisateur c'est à dire avec le rendement électrique net. Une hypothèse est faite sur le rendement du compartiment électrique (convertisseurs et consommation des auxiliaires) : il prélève à pleine charge 25 % de la puissance produite par le stack, contre près de 40 % pour le RCU-4500. Cette hypothèse suppose une architecture du compartiment électrique simplifiée et l'utilisation d'auxiliaires électriques développés spécifiquement pour cette application, ce qui permet un gain d'efficacité par rapport à ceux du prototype, choisis pour la plupart parmi l'existant. A charge partielle, à cause de certaines consommations constantes, on suppose que ce prélèvement est de 30 %. Cette différence entre rendement du compartiment électrique à pleine charge et à charge partielle, ici 75 % et 70 %, a été observée sur le RCU-4500. Par exemple, pour l'unité de Limoges, ces rendements ont été observés à 59 et 52 %, respectivement pour I_{stack} = 80 A et 40 A (chapitre 2, tableau II.5, p. 64).

Le tableau IV. 18 dresse le bilan du rendement électrique net, du rendement thermique et du rendement global pour le fonctionnement à pleine charge et charge partielle, avec du chauffage basse température (BT) et moyenne température (MT).

	P_{GN}^{in} (kW)	P_{stack} (kW)	P_{NET} (kW)	r_{brut} (%)	r_{NET} (%)	chauf--fage	T^{CH}/T^{FR} (°C)	Q_{VAL} (kW)	r_{therm} (%)	r_{global} (%)	ΔF_{H2O} (L/j)
pleine charge	14,9	5,8	4,3	38,8	29,1	BT	40/30	9,8	66,2	95,3	+ 3,0
						MT	60/50	9,2	62,0	91,1	- 3,6
charge partielle	7,8	3,3	2,5	42,4	29,7	BT	30,2/25,5	5,0	63,8	93,5	- 0,3
						MT	41,4/36,1	4,8	61,8	91,5	- 2,0

tableau IV. 18 : récapitulatif des puissances, rendements et bilan d'eau

La variante n°1, qui est, au niveau du choix des paramètres de fonctionnement, une extrapolation du prototype étudié, permet déjà d'avoir un assez bon rendement électrique net, près de 30 %. Avec du chauffage basse température, cette variante est satisfaisante, tant au niveau du rendement thermique (66 %) que du bilan d'eau, positif à pleine charge et très proche de l'équilibre à charge partielle. Le rendement global est alors de 95,3 % à pleine charge et 93,5 % à charge partielle.

Avec du chauffage moyenne température, exploité avec T^{CH}/T^{FR} = 60/50 °C, le rendement global reste très élevé, 91 %. Le problème du bilan en eau qui est légèrement négatif peut être résolu facilement, au prix d'une perte minime de rendement thermique avec du refroidissement à l'air ou au prix d'une perte de rendement électrique net par une augmentation de la pression.

Cette variante n'est pas adaptée au chauffage moyenne température, exploité avec T^{CH}/T^{FR} = 75/60 °C. En effet, il se pause alors deux problèmes. D'une part, seulement 30 % de la puissance thermique peut être fournie (I.3.2). D'autre part, le refroidissement du système sera alors difficile à cause de la température de retour élevée. L'utilisation d'un gros ventilateur sur le circuit de refroidissement primaire (à l'image de FAN-2 sur le RCU) sera sans doute nécessaire pour éviter une surchauffe du stack.

II Variante n°2 : ajout d'un stack de l'état de l'art

II.1 Hypothèses pour le stack

La première variante correspond à l'état de l'art de début 2001 (conception du RCU-4500) ; il est logique de s'intéresser à une analyse de système virtuel avec des caractéristiques de stack plus récentes et donc de meilleures performances. Pour que cette deuxième variante soit comparable avec la variante n°1, nous choisissons un stack fournissant la même puissance électrique à pleine charge (5,8 kW) et fonctionnant aux mêmes densités de courant, c'est à dire 320 mA/cm² à pleine charge et 160 mA/cm² à charge partielle. Notons que ces densités de courant sont faibles comparées à celles des caractéristiques d'AME que l'on peut trouver dans la littérature, allant jusqu'à 1 à 1,5 A/cm² [GAST03][GU04]. Faire fonctionner le stack à de faibles densités de courant permet d'avoir de meilleurs rendements (chap. 1, II.2.1). Cette stratégie de gestion est aussi utilisée pour augmenter les durées de vie des cellules [WILK03b]. En revanche, cela implique des surfaces actives plus grandes, des puissances spécifiques plus faibles et donc un encombrement et un prix plus importants.

Pour proposer des valeurs de rendements de stack aux deux densités de courant, nous utilisons les données du constructeur 3M, figure IV. 13.

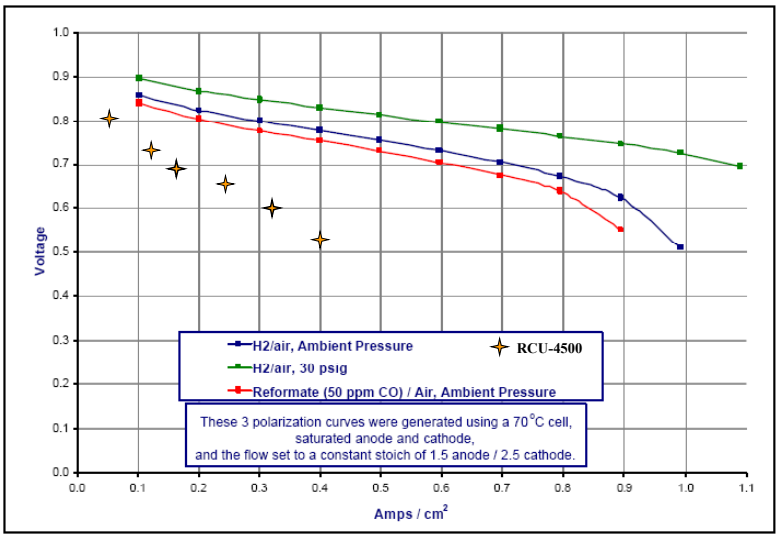


figure IV. 13 : courbe UI d'un AME de 3M [3M_MEA], A = 100 cm²

Sur la courbe de polarisation correspondant à l'utilisation de reformat, à p_{atm}, les tensions de cellule sont 0,77 V à 320 mA/cm² et 0,82 V à 160 mA/cm². Etant donné qu'il s'agit de données du fabricant, obtenues dans des conditions optimales, pour un AME et non un stack, nous faisons l'hypothèse, réaliste, de retirer 5 % à ces tensions pour obtenir les tensions de cellule de la variante n°2.
Les tensions de cellule et rendements de stack qui en sont déduits sont résumés dans le tableau ci-dessous. Par ailleurs, les taux d'utilisation en hydrogène et oxygène de la variante n° 2 sont supposés être identiques à ceux de la variante n°1.

	pleine charge	charge partielle
j (mA/cm²)	320	160
V_{cell} (V)	0,73	0,78
r_{stack} (%)	58,3	62,3
τ_{H2} (%)	85	70
τ_{O2} (%)	50	50

tableau IV. 19 : hypothèses pour le stack de la variante n°2

Notons que ces hypothèses de la variante n° 2 pour les conditions opératoires diffèrent légèrement des données du stack 3M sur la figure IV. 13. Ainsi, les taux d'utilisation en H_2 et O_2 (resp. 85 et 50 %) sont plus élevés (67 et 40 % pour les données de 3M). La température de fonctionnement diffère également : nous supposons que T_{stack} = **80 °C** pour favoriser la valorisation de la chaleur. La pression est proche de la pression atmosphérique, comme pour les données de la figure IV. 13. L'humidité des gaz entrant sera évoquée plus loin.

Par rapport au design du stack de la variante n°1, le même que celui du prototype, comme la tension est plus élevée à la même densité de courant, la densité de puissance est plus élevée : 0,23 W/cm² à pleine charge (vs. 0,19 W/cm² pour la variante n°1). La surface active totale d'un tel stack pour délivrer 5,8 kW est donc plus faible : 24828 cm² (vs. 30000 cm² pour la variante n°1). Deux options de conception sont possibles :

- Garder la même surface active par cellule (A = 250 cm²) et diminuer le nombre de cellules à 100.
- Garder le même nombre de cellule (N_{cell} = 120) et diminuer la surface active à 207 cm².

La différence entre ces deux possibilités est technologique. Un grand nombre de cellules pose le problème de la distribution égale des gaz pour chaque cellule et une surface active trop grande celui de l'homogénéité de la répartition du gaz sur toute la surface active.

A titre d'illustration, le GenSys de Plug Power est équipé d'un stack à 88 cellules, avec une surface active proche de 400 cm². Etant donnée la puissance de stack à pleine charge, 6 à 7 kW, la densité de puissance est de 170 à 200 mW/cm² (vs. 192 mW/cm² pour le stack du RCU à pleine charge). Cela montre que ce constructeur a aussi choisi un fonctionnement à de faibles densités de courants.

Du choix du couple (N_{cell}, A) dépend le couple (V_{stack}, I_{stack}). En revanche, ce choix n'affecte pas le débit de H_2 nécessaire en entrée d'anode pour alimenter le stack avec τ_{H2} = 85 %, ni les débits et compositions des gaz de sortie. **On choisira par exemple N_{cell} = 100 et A = 250 cm².**

Notons qu'à charge partielle, la puissance de stack sera différente de celle de la variante n°1 puisque la forme de la caractéristique est différente. Avec les hypothèses retenues, la puissance de stack à charge partielle (160 mA/cm²) est de 3,1 kW (vs. 3,3 kW pour la variante n°1).

Le débit volumique de H_2 en entrée d'anode nécessaire pour faire fonctionner le stack dans les conditions correspondant aux hypothèses du tableau IV. 19 est donc $F_{H2}^{an\ in}$ = 65,60 NL/min à pleine charge et $F_{H2}^{an\ in}$ = 39,83 NL/min à charge partielle.

En première approximation, le coefficient de partage de l'eau dans le stack (α), est supposé de 20 %, comme pour la variante n°1.

II.2 Système complet

L'architecture du système est quasiment la même que celle de la variante n°1 (figure IV. 1). La seule différence, outre le stack, est le remplacement du séparateur sortie de la roue d'enthalpie (SEPA 2) par un condenseur refroidi par le circuit secondaire (qui a donc trois branches en parallèle), nommé COND 3.

Concernant les paramètres de fonctionnement, seuls les débits totaux varient, proportionnellement à ceux de la variante n°1 puisque les taux d'utilisation (τ_{H2} et τ_{O2}), ratios (S/C, O_2/CO, GN_{fuel}/GN_{tot}) et autres conditions de fonctionnement (températures, pressions) sont conservés. Le facteur de proportion, noté K, vaut :

$$K = F_{H2}^{an_in}(\text{variante n°2}) / F_{H2}^{an_in}(\text{variante n°1}) = N_{cell}(\text{variante n°2}) / N_{cell}(\text{variante n°1}) \quad (5)$$

Ce facteur a la même valeur à pleine charge et à charge partielle.

	pleine charge	charge partielle
P_{stack}	5,84	3,12
I_{stack}	80	40
$F_{H2}^{an\ in}$ (var. n°1)	78,72	47,79
$F_{H2}^{an\ in}$ (var. n°2)	65,60	39,83
d'où K :	**0,8333**	
et les débits des gaz en entrée (NL/min) :		
$F_{GN\ feed}$	18,21	10,92
$F_{GN\ tot}$	20,79	10,92
F_{air}^{br}	77,05	44,50
F_{air}^{cath}	269,0	134,5

tableau IV. 20 : paramètre de proportionnalité entre les deux variantes et débits de la variante n°2

Du fait de cette proportionnalité, la configuration optimale est la même que celle de la variante n°1. Les principaux paramètres de fonctionnement et rendements sont donnés ci-dessous.

	τ_{H2}	S/C	GN_{fuel}/GN_{tot}	$r_{reformage}$	r_{stack}	r_{brut}	r_{NET}
charge partielle	70 %	3,2	0	77,0 %	62,3 %	48,0 %	33,6 %
pleine charge	85 %	3,0	12,4 %	80,9 %	58,3 %	47,2 %	35,4 %

tableau IV. 21 : résumé des principaux paramètres et rendements de la variante n° 2

La puissance de stack étant la même que pour la variante n°1, le gain de rendement brut se voit avec la puissance entrant dans le système : 12,4 kW à pleine charge (vs. 14,9 kW) et 6,51 kW à charge partielle (vs.7,81 kW).
Pour obtenir le rendement net, la même hypothèse sur le rendement du compartiment électrique est effectuée : r_{CE} = 75 % à pleine charge et r_{CE} = 70 % à charge partielle.

II.3 Valorisation thermique et bilan d'eau

La démarche d'analyse des différents cas (basse température et moyenne température, pleine charge et charge partielle) est identique à celle de la variante n°1. En particulier les courbes de chauffe de la figure IV. 6 sont utilisées. Grâce à la température de stack plus élevée, une utilisation à 75 °C peut être envisagée, c'est à dire le chauffage moyenne température à sa puissance maximale (75/60 °C).

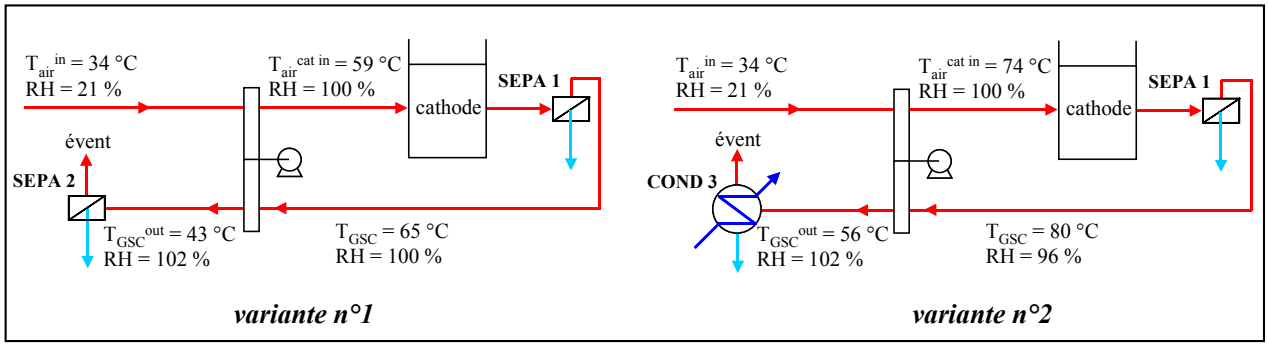


figure IV. 14 : températures et humidités relatives en entrée et sortie de la roue d'enthalpie pour les deux variantes

Une légère modification est apportée à cette variante pour la valorisation thermique et la récupération de l'eau procédé. En effet, comme la température du stack est de 80 °C (vs. 65 °C pour la variante n°1), la roue d'enthalpie fonctionne à des températures plus élevées (figure IV. 14). En particulier, le

GSC déshumidifié et froid en sortie est à 56 °C (vs. 43 °C, variante 1). L'utilisation d'un condenseur (COND 3) à la place du séparateur SEPA 2 peut s'avérer utile avec du chauffage BT (retour à 30 °C).

II.3.1 Valorisation basse température

	pleine charge		charge partielle	
	variante n°2	rappel var. n°1	variante n°2	rappel var. n°1
T^{CH}/T^{FR}	40/30	40/30	30,9/25,5	30,2/25,2
Q (COND 1)	0,79	0,36	0,46	0,22
Q (COND 2)	0,49	0,67	0,32	0,57
Q (COND 3)	0,98	-	0,47	-
Q (COND tot)	2,26	1,02	1,25	0,79
Q_{COGEN}	4,88	8,81	2,61	4,18
TOTAL (Q_{VAL})	**7,14**	**9,84**	**3,86**	**4,98**
rendement thermique	**57,3**	**66,2**	**59,4**	**63,8**

tableau IV. 22 : puissances thermiques échangées pour le chauffage basse température (BT)

Les résultats du tableau IV. 22 montrent que la puissance thermique récupérée au niveau de l'échangeur COGEN est nettement plus basse que pour la variante n°1. Cette différence est due à un rendement électrique de stack plus élevé (donc moins de chaleur dégagée) mais aussi au niveau de température plus élevé (80 vs. 65 °C). Cet écart de 15 °C entre les températures de stack des deux variantes implique une différence de 1,8 kW de chaleur latente de vaporisation/condensation de l'eau dans le stack. Parallèlement, la puissance thermique récupérée aux condenseurs COND 1 et COND 3 (T_{COND} = 40 °C) est beaucoup plus élevée pour la variante n°2 que pour la variante n°1.

A charge partielle, on suppose aussi que la température de fonctionnement du stack est légèrement plus basse qu'à pleine charge, soit ici, 75 °C. Les niveaux de température chaude et froide du chauffage sont légèrement différents puisque la chaleur valorisée représente ici 55 % de la pleine charge (vs. 50 % pour la variante 1). Pour la même puissance électrique produite, il est possible d'envisager un fonctionnement avec une demande encore plus faible, en by-passant un condenseur, voire les trois. Ils deviennent alors de simples séparateurs. Le rendement thermique est alors dégradé (40 % contre 59,4 %) mais cela permet de continuer à faire fonctionner le système alors que la demande thermique est très faible, 2,6 kW, soit 36 % du chauffage à pleine charge. Cela correspond, avec la courbe de chauffe de la figure IV. 6 (dr.), à une température extérieure de l'ordre de 10 °C. Lors d'un fonctionnement la nuit où la demande de chauffage est plus faible, ou lors d'une période de température relativement élevée pour la saison, le système doit pouvoir fonctionner à un régime "plancher" ou être arrêté. Ce mode de fonctionnement a un inconvénient : il défavoriser le bilan d'eau procédé. Cela impose de dé-ioniser des débit importants d'eau de ville ou d'utiliser un dispositif de refroidissement à l'air, tel que celui mentionné en I.3.3.2, p. 134.

II.3.2 Valorisation moyenne température

Le problème pausé ici est légèrement différent de celui de la variante n°1. En effet, la température de 80 °C du circuit de refroidissement interne permet d'envisager de fournir toute la puissance thermique pour un couple T^{CH}/T^{FR} = 75/60 °C. Ce cas permet de mettre en lumière les choix de dimensionnement qui doivent être effectués pour une micro-cogénération. Elle peut être dimensionnée pour couvrir la totalité des besoins en chauffage quelles que soient les conditions ou être prévue pour satisfaire les besoins de base c'est à dire "dans la majorité des cas" et garder la possibilité d'utiliser une chaudière d'appoint. Dans le cas de notre étude et avec la courbe de chauffe de la figure IV. 6 (g.), cela se traduit par deux options, résumées dans le tableau IV. 23.

	option "base "		option "totalité du besoin "	
	pleine charge	charge partielle	pleine charge	charge partielle
T^{CH}/T^{FR} (°C)	60/50	44,6/38,4	75/60	54,7/45,4
Q_{VAL} (kW)	5,67	3,6	8,6	5,3
$r_{thermique}$ (%)	45,8	54,9	43,0	50,7
P_{GN}^{IN} (kW)	12,4	6,5	19,9	10,5
P_{stack} (kW)	5,8	3,1	9,4	5,0
$r_{élec}^{br}$ (%)	47,2	48,0	47,2	48,0
$r_{therm} + r_{élec}^{br}$	92,9	102,9	90,2	98,7
T_{ext} (°C)	- 3	+ 8	- 15	+ 1

tableau IV. 23 : deux options de dimensionnement par rapport aux besoins du chauffage MT

L'option "base" est le système de la variante n°2 à pleine charge (P_{stack} = 5,8 kW) avec une configuration de chauffage à "charge partielle" (puisque T^{CH}/T^{FR} = 60/50 °C), c'est à dire une configuration semblable à celle de la variante n°1. Notons que le rendement thermique est nettement plus faible qu'avec la variante n°1 : 46 % vs. 62 %. Cette baisse n'est que partiellement compensée par le rendement électrique plus élevée de cette variante-ci puisque la somme des rendements électrique brut et thermique vaut 92,9 % contre 100,8 % pour la variante n°1 avec la même température de retour. Ce résultat, qui peut sembler paradoxal, s'explique dans la perte de chaleur latente plus importante dans le GSC en sortie de la roue d'enthalpie. En effet, ce gaz sort saturé en eau à 56 °C pour la variante n°2 (le condenseur COND 3 est alors utilisé comme un simple séparateur) et à 43 °C pour la variante n°1. Cet écart représente une perte de 0,9 kW, soit près de 6 points de rendement thermique.

L'option "totalité du besoin" correspond à une cogénération dimensionnée pour couvrir la totalité des besoins de chauffage à la pleine charge du chauffage (T_{ext} = -15 °C, T_{int} = 20 °C). Pour la même courbe de charge, le système doit donc être plus gros, il délivre une puissance thermique de 8,6 kW.

Pour la suite, nous optons pour l'option qui satisfait les besoins de base, c'est à dire un couple 60/50 °C à pleine charge. En effet, la présence d'une chaudière d'appoint est de toutes façons inévitable puisqu'il faut produire de l'eau chaude sanitaire, que la cogénération fonctionne ou non. Cette chaudière peut donc être utilisée en cas de grand froid. D'autre part, l'option "base" correspond à un système plus petit que l'option "totalité du besoin". Ce léger sous-dimensionnement permet de faire fonctionner le système sur une plus large gamme de besoins et donc de températures extérieures comme l'illustre les résultats du tableau IV. 23. A charge partielle, l'option "base" correspond aux besoins de chauffage pour T_{ext} = 8 °C alors que l'option "totalité du besoin" correspond à T_{ext} = 1 °C.

Enfin, un cas non évoqué jusqu'à maintenant est celui de la "relance" (cf. annexe 7), qui implique un besoin de puissance supérieure à celle du régime permanent. Pour satisfaire à cette relance dans les conditions de température minimale (-15 °C), la micro-cogénération devrait donc être surdimensionné de 10 à 15 % alors que l'utilisation ponctuelle d'une chaudière est plus facile.

Remarquons que lorsque le chauffage est réglé à sa puissance maximale (T^{CH}/T^{FR} = 75/60 °C), la variante n°2 peut préchauffer l'eau de 60 à 70 °C, la chaudière d'appoint s'occupant du tiers restant. Avec la variante n°1, ce cas était plus problématique puisque le niveau de température du circuit de refroidissement interne n'est que de 65 °C.

II.3.3 Bilan d'eau procédé et niveaux de température

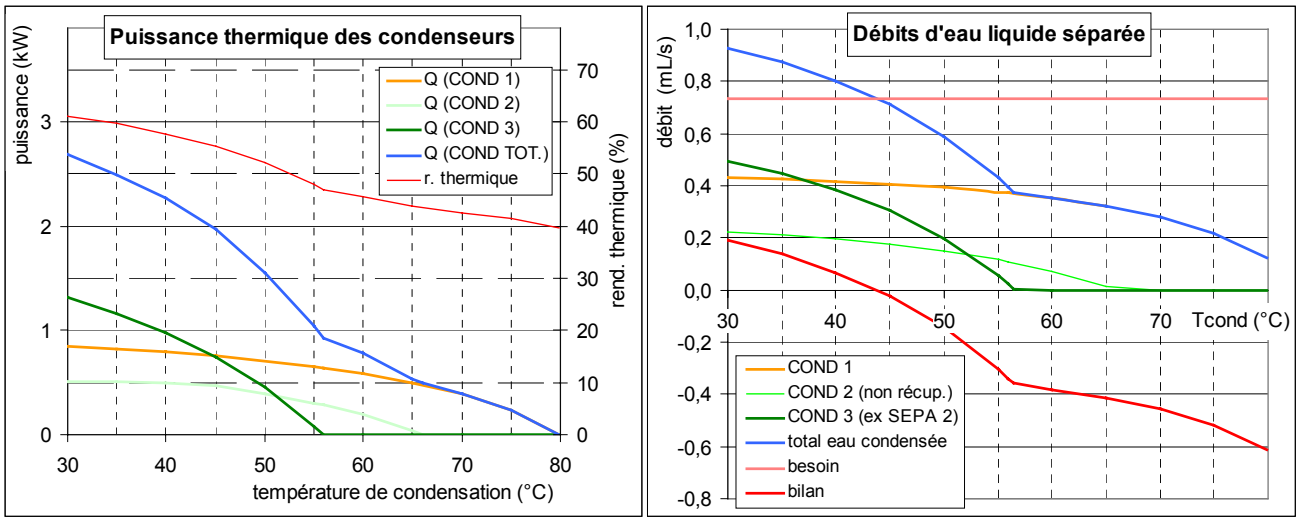


figure IV. 15 : puissances échangées aux condenseurs (g.) et bilan d'eau (dr.) en fonction de la température de condensation

A cause de légères différences avec la variante n°1, le bilan d'eau en fonction de la température de condensation est légèrement moins favorable que pour la variante n°1. En effet, la température de condensation pour laquelle le bilan d'eau est nul est ici de 44 °C (vs. 52 °C, variante n°1). Pour le chauffage basse température (T_{cond} = 40 °C), le bilan d'eau est donc positif comme pour la variante 1.

Cela met en lumière l'influence de la pression aux points de condensation et séparation. En effet, la pression dans COND 3, situé en aval dans la roue d'enthalpie, est évaluée à 20 mbar de moins qu'en amont (documentation constructeur), soit 1,03 bar. Une étude de sensibilité a été menée sur l'influence de la pression dans le stack aux trois condenseurs. Comme précédemment, les pertes de charge sont supposées de 50 mbar dans le stack et 20 mbar dans la roue d'enthalpie.

Le tableau IV. 24 dresse une comparaison de l'effet d'une légère augmentation de la pression dans le stack sur les variantes n°1 et n°2 avec du chauffage moyenne température (T_{cond} = 60 °C).

	variante n°1		variante n°2	
pression absolue entrée stack (bar)	1,10	1,25	1,10	1,25
débits d'eau (mL/s) :				
entrée anode	0,3562	0,3562	0,3562	0,3562
entrée cathode	0,8965	0,7696	2,1510	1,7853
sortie anode	0,5355	0,5355	0,5355	0,5355
sortie cathode	1,6135	1,4866	2,8681	2,5023
liq. COND 1 OUT	0,4235	0,4403	0,4235	0,4403
liq. SEPA 1 OUT	0,4168	0,4798	0	0,0276
liq. (SEPA 2/COND 3) OUT	0,0001	0	0,0280	0
total liquide	0,8404	0,9201	0,4514	0,4679
besoin	0,8818	0,8818	0,8818	0,8818
bilan (total – besoin)	-0,0414	0,0383	-0,4303	-0,4139
pertes en phase vapeur :				
vap. COND 1 OUT	0,1120	0,0952	0,1120	0,0952
vap. (SEPA 2/COND 3) OUT	0,3433	0,2814	0,7323	0,7326
T_{GSC}^{OUT} (°C)	42,6	54,5	56,0	59,1

tableau IV. 24 : comparaison des deux variantes pour deux pressions d'entrée du stack, chauffage MT

Dans le tableau IV. 24, les débits de la variante n°2 sont modifiés pour faciliter la comparaison avec la variante n°1 : les débits des gaz secs (reformat primaire, air, GSA et GSC) sont pris égaux à ceux de la variante n°1.

Notons que la température du gaz en sortie de cathode sortant de la roue d'enthalpie étant inférieure à 60 °C, le condenseur COND 3 joue le rôle d'un simple séparateur.

Comme cela est indiqué en II.1.3.3, pour la variante n°1, une légère augmentation de la pression permet d'avoir un bilan d'eau positif. Pour la variante n°2, le bilan d'eau est trop loin de l'équilibre pour qu'une petite augmentation de pression y change quelque chose. Le tableau IV. 24 permet de comprendre la différence de comportement entre les deux variantes vis à vis du bilan d'eau : les pertes de vapeur dans le GSC en sortie de la roue d'enthalpie sont plus élevées pour la variante n°2 que pour la variante n°1, ceci à cause de la température plus élevée (56,0 °C vs. 42,6 °C). Le fonctionnement du stack à plus haute température (80 °C vs. 65 °C) impose l'utilisation de plus d'eau pour humidifier l'air en entrée de cathode. Dans les deux cas, l'air est humide à 100 % à la température $T_{stack} - \Delta T^{HUM}$ soit 59 °C pour la variante n°1 et 74 °C pour la variante n°2.

Ces résultats illustrent aussi l'importance de "l'efficacité" de la roue d'enthalpie, caractérisée par ΔT^{HUM}, pris égal à 6 °C dans cette étude. Un dispositif légèrement plus performant, avec par exemple ΔT^{HUM} = 4 °C, permettrait de diminuer la température de GSC en sortie (T_{GSC}^{OUT}) de 56 °C à 54,6 °C et d'augmenter l'humidité relative de l'air à T_{stack} (85 % vs. 78 %). Cela aurait un effet sur la puissance thermique dégagée par le stack et donc la puissance thermique totale valorisée, Q_{VAL}. Cette dernière passerait alors de 5,7 kW à 6,3 kW pour du chauffage MT (soit r_{therm} = 50,5 % vs. 45,8 %). Notons que faire fonctionner le stack à une température légèrement plus basse, par exemple 75 °C au lieu de 80 °C, aurait des effets similaires sur la valorisation thermique, avec r_{therm} = 50,0 %.

II.3.4 Utilisation pour de l'eau chaude sanitaire

Evoquer comme utilisation de la chaleur la production d'eau chaude sanitaire (ECS) implique nécessairement de considérer le problème de la légionellose à cause des niveaux de température à respecter. La bactérie responsable de cette maladie (légionelle) se développe et se multiplie pour des températures de 25 à 43 °C et peut survivre jusqu'à 50 °C [CSHPF01]. Sa prolifération est par ailleurs favorisée par la présence de tartre ou de résidus métalliques (fer, zinc). A 60 °C, 90 % des bactéries meurent en moins de deux minutes. Il s'en suit des recommandations et obligations relatives à la conception des installations collectives d'ECS. Pour les modes de production sans stockage (échangeur à plaques), une température supérieure à 50 °C en tout point du réseau de distribution est exigée. Dès lors qu'un ballon est utilisé, la température de l'eau qu'il délivre doit toujours être supérieure à 55 °C, et la totalité du ballon doit être supérieure à 60 °C au moins une fois par jour.

Compte tenue de la puissance thermique du système considéré ici, 5 à 7 kW selon l'utilisation, il concerne une utilisation particulière (grosse maison) ou du "petit collectif" (2 à 4 appartements). Dans les deux cas, il est supposé que le système est géré comme une installation particulière. Pour le collectif "moyen" et le tertiaire, le problème est différent puisque l'ECS doit être produite près du lieu de consommation, faute de quoi, un circuit de bouclage de l'ECS est nécessaire pour maintenir l'eau en température dans tout le circuit.

La production instantanée d'eau chaude nécessite une puissance assez importante. Par exemple, chauffer de l'eau pour un douche, de 18 à 38 °C, à un débit de 10 à 15 L/min nécessite une puissance de 14 à 21 kW. Etant donnée la puissance thermique maximale disponible ici (7 kW), l'utilisation d'un stockage d'eau chaude est donc incontournable (il évite de plus la douche écossaise !). Un ballon à stratification associé à un échangeur à plaques externe[2] permet d'assurer une température élevée en

[2] Méthode utilisée par les systèmes compacts avec chaudière à condensation (ecoCOMPACT de Vaillant) ou ceux utilisant le solaire thermique à température de la source chaude relativement basse (60 à 80 °C).

tête de ballon, là où l'eau chaude est prélevée, alors qu'il est rechargé en eau froide par le bas (cf. figure IV. 16, gauche). Un exemple de schéma hydraulique est proposé figure IV. 16 ; les deux échangeurs COGEN et ECS sont connectés en parallèle sur le circuit primaire (branches 1 et 2). Une troisième branche permet le by-pass pour ajuster le débit dans chaque échangeur. Ce branchement à trois branches implique l'utilisation de deux vannes de répartition (trois voies), de façon analogue au branchement de la figure IV. 9.

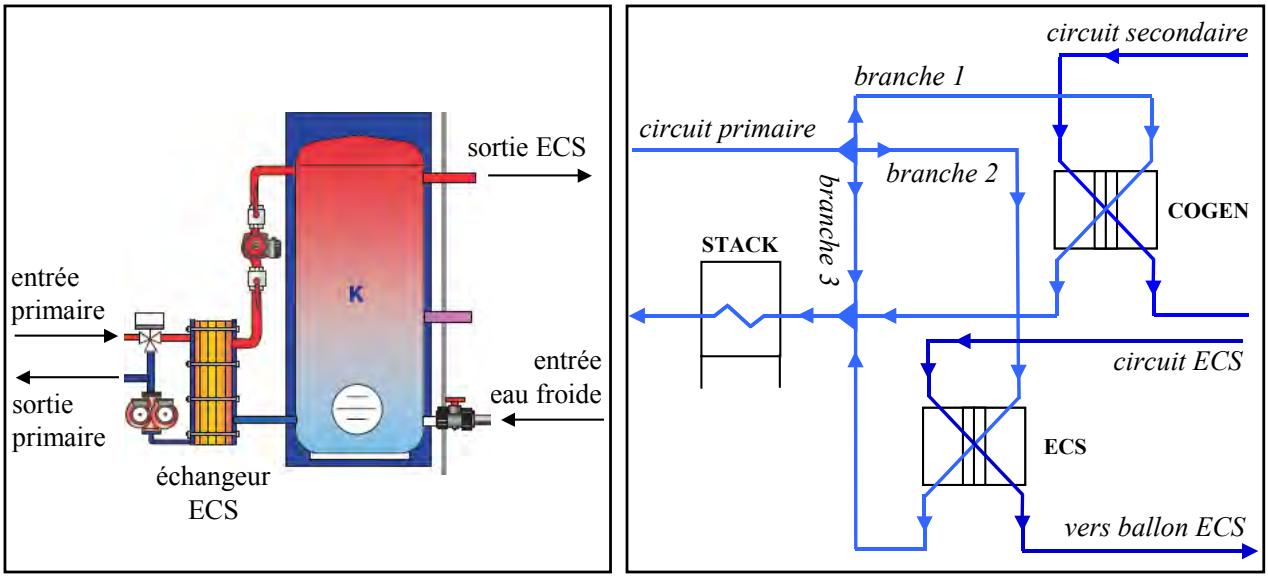


figure IV. 16 : exemple de ballon stratifié avec échangeur à plaques externe (g.), schéma hydraulique (dr.)

Grâce à la température élevée du circuit primaire en sortie de stack, l'échangeur d'eau chaude sanitaire (ECS) peut délivrer une eau jusqu'à près de 75 °C au ballon de stockage. Cela assure une température supérieure à 60 °C dans l'ensemble du ballon, même dans la partie basse, qui constitue une niche potentielle à légionnelle. Cette "recharge" du ballon doit être effectuée intégralement au moins une fois par jour, conformément aux recommandations du Conseil supérieur d'hygiène publique de France [CSHPF01]. La gestion thermique de l'ECS est effectuée en accord avec les besoins de chauffage, par exemple la nuit, où ceux ci sont plus faibles voire nuls. Le tableau IV. 25 donne les durées de recharge de ballon pour les deux régimes de fonctionnement et pour deux volumes de ballons de stockage.

régime de la micro-cogénération	puissance thermique disponible (kW)	volume ballon (L)	300	500
		énergie (kWh)	17,4	29,0
pleine charge	4,88	durée (heures)	3,6	6,0
charge partielle	2,61	durée (heures)	6,7	11,1

tableau IV. 25 : durée de recharge d'un ballon de 20 à 70 °C ; pour les deux régimes de fonctionnement

Le volume des ballons considérés (300 et 500 L) correspond à un besoin journalier en ECS pour 5 à 12 personnes. Notons que si la limite basse de température de départ de l'ECS (55 °C) est atteinte, rehausser la température moyenne du ballon de 10 °C ne prend que 40 à 70 min avec un fonctionnement à pleine charge.

Cette utilisation, qui complique les branchements hydrauliques (d'autant plus qu'un autre moyen de produire de l'ECS doit être présent) présente l'avantage de pouvoir faire fonctionner le système sans l'arrêter pendant les périodes de faible demande de chauffage.

L'utilisation pour l'ECS n'a pas d'impact sur le bilan d'eau du système puisqu'il dépend des niveaux de températures aux condenseurs alors que l'échangeur ECS est connecté au circuit primaire.

III Variante n°3 : stack haute température refroidi par évaporation d'eau

III.1 Hypothèses pour le stack

On considère ici un stack fonctionnant à "haute température", c'est à dire plus de 100 °C. Les membranes "classiques" (perfluorées et similaires) ne peuvent alors pas être utilisées puisque leur fonctionnement impose qu'elles soient gorgées d'eau (liquide). Selon [WAIN03], les membranes échangeuses de protons les mieux adaptées à de telles conditions sont du type PBI (polybenzimidazole), dopées à l'acide phosphorique. Les principaux acteurs pour ce type de membrane sont l'Université de Case Western Reserve (US), qui est l'acteur historique [WAINR95], et Plug Power Inc. [STAUD04] en association avec PEMEAS GmbH sur ce développement [BELAC05].

L'intérêt des fabricants et intégrateurs pour des cellules fonctionnant à haute température vient de l'application transport et des problèmes de refroidissement. En effet, la taille du radiateur à air est trop importante pour un stack fonctionnant à 70-80 °C. Augmenter la température de fonctionnement et donc l'écart de température avec l'extérieur permet de diminuer d'autant la surface d'échange.

Dans le cas d'une application stationnaire pour la micro-cogénération, un stack fonctionnant à une température supérieure à 100 °C présente d'autres avantages : une bien plus grande tolérance au CO et la possibilité d'un refroidissement du stack par évaporation d'eau. On peut également s'attendre à une valorisation de la chaleur plus facile que pour un stack "basse température".
Le dispositif de refroidissement du stack par évaporation est mentionné dans la littérature ("evaporative cooling") pour des PEMFC fonctionnant à 70-80 °C. Dans la plupart des cas, l'eau liquide est introduite avec les gaz dans le compartiment cathodique ou anodique [WOOD98]. Cette méthode est aussi développée par le laboratoire de Los Alamos, pour la "pile à combustible adiabatique" [WILS00]. Une seule communication relate un système de refroidissement par évaporation d'eau (mélangée au gaz naturel) dans un compartiment séparé, dédié au refroidissement du stack, il s'agit d'un brevet de IFC (joint venture UTC/Toshiba) [COHEN91].
Concernant l'effet de la température sur l'adsorption du CO sur des catalyseurs de platine, il a été quantifié par [LI03]. Pour considérer que l'effet de ce gaz est négligeable sur le bon fonctionnement de la cellule, les auteurs prennent comme critère une baisse de tension de cellule inférieure à 10 mV. Ils établissent que pour des densités de courant inférieures à 300 mA/cm², une cellule peut supporter un reformat avec une fraction de 0,1 % de CO à 125 °C, 1 % à 150 °C et 3 % à 175 °C.

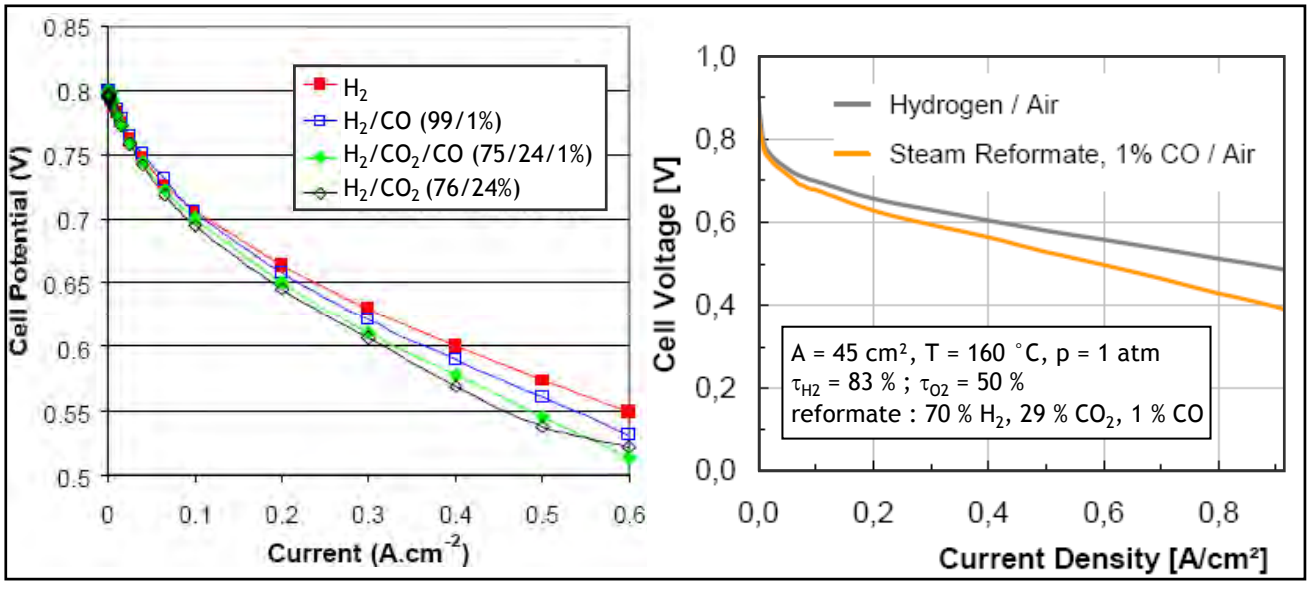


figure IV. 17 : exemples de courbes de polarisation de cellules avec une membrane de type PBI

La figure IV. 17 illustre cette propriété de tolérance au CO, avec deux séries de courbes de polarisation issues de communications récentes [SAVIN02][BELAC05]. Dans les deux cas, les conditions expérimentales sont la pression atmosphérique et une température de 170 et 160 °C. Les courbes de la partie gauche de la figure IV. 17 [SAVIN02] concernent un fonctionnement avec de l'oxygène pur à la cathode et différents gaz à l'anode. Surface active, taux d'utilisation et humidités ne sont pas indiqués.

Les deux courbes de polarisation de droite [BELAC05] sont celles d'un AME (Celtec-P®), de surface active 45 cm², avec de l'air à la cathode et de l'hydrogène ou un reformat à l'anode. Le catalyseur est à base de platine, côté cathode et anode, l'alliage Pt/Ru n'est plus nécessaire. Les auteurs revendiquent de plus un fonctionnement sans humidification, ni à l'anode, ni à la cathode. Les taux d'utilisation (τ_{H2} = 83% ; τ_{O2} = 50 %) sont quasiment les mêmes que ceux des deux variantes précédentes. Nous retiendrons donc ces taux pour l'étude de la variante n°3.

	pleine charge	charge partielle
j (mA/cm²)	320	160
r_{stack} (%)	50	55
V_{cell} (V)	0,627	0,689
V_{stack} (V)	75,2	82,7
I_{stack} (A)	80	40
P_{stack} (kW)	6,0	3,3
τ_{H2} (%)	85	85
τ_{O2} (%)	50	50
α (%)	0	0
$F_{H2}^{an\ in}$ (NL/min)	78,72	39,36

tableau IV. 26 : hypothèses de fonctionnement du stack

Le tableau IV. 26 résume les hypothèses faites pour le stack de la variante n°3. Elles sont assez proches de celles de la variante n°1 (tableau IV. 1) en dehors de la température de fonctionnement qui est supposée de 150 °C (température de sortie des gaz). Comme pour les variantes n°1 et 2, la surpression est minimale par rapport à la pression atmosphérique, soit une pression absolue de 1,10 bar en entrée et 1,05 bar en sortie, pour les deux électrodes. La surface active et le nombre de cellules sont également les mêmes (A = 250 cm² et N_{cell} = 120).

Par soucis de pouvoir comparer cette variante avec les deux précédentes, la densité de courant retenue pour le fonctionnement à pleine charge est 320 mA/cm². A cette densité de courant, les caractéristiques de la figure IV. 17 montrent une tension de cellule de 0,60 à 0,62 V pour le reformat. Pour la variante n°3, le rendement électrique du stack est donc supposé de 50 % à pleine charge (j = 320 mA/cm², V_{cell} = 0,627 V) et de 55 % à charge partielle (j = 160 mA/cm², V_{cell} = 0,689 V).

Notons que les performances d'une cellule concernant le couple intensité/tension sont moins bonnes que celle avec une membrane perfluorée à basse température, essentiellement à cause des surtensions plus élevées, dès le fonctionnement en circuit ouvert.

III.2 Système complet

III.2.1 Schéma de procédé

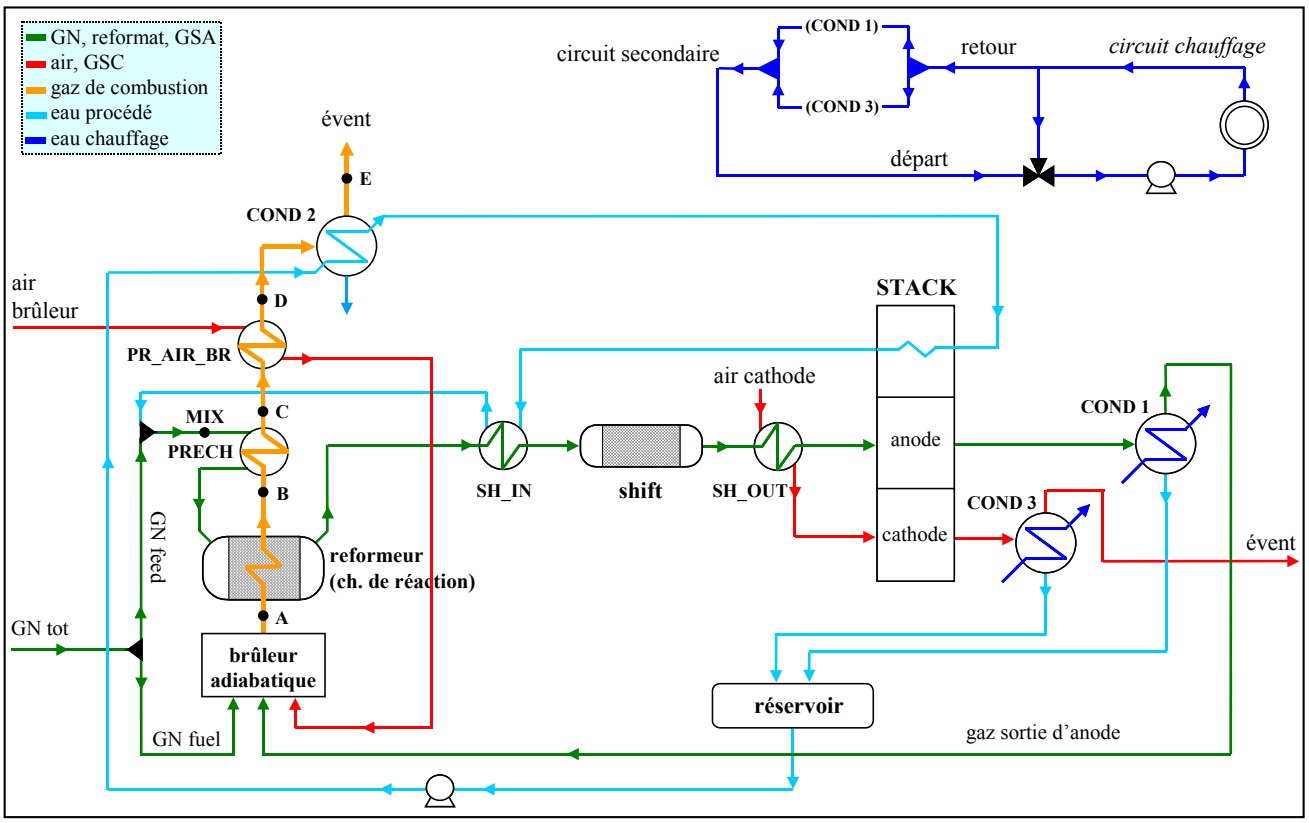


figure IV. 18 : schéma de procédé de la variante n°3

Le fait d'utiliser un stack "haute température" a des conséquences notables sur le schéma de procédé de la variante n°3. Celui-ci est beaucoup moins complexe que celui des deux variantes précédentes (tableau IV. 1) tant pour le circuit gaz (reformat, air cathode, GSC et GSA) que le circuit des fumées. Comme indiqué ci-dessus, la plus grande tolérance au CO permet de s'affranchir de la présence d'un réacteur Prox. Le shift peut fonctionner en mode adiabatique et n'a plus besoin d'être refroidi. Le stack est refroidi avec le circuit d'eau procédé, ce qui permet de réduire le nombre de circuits d'eau de deux à un. La chaleur est valorisée au circuit secondaire par deux condenseurs, au lieu de deux (voire trois) condenseurs et un échangeur de cogénération (COGEN). La possibilité de faire fonctionner le stack avec de l'air sec permet de ne pas utiliser de roue d'enthalpie. L'échangeur en sortie de shift (SH_OUT) sert à préchauffer l'air cathode et à refroidir le reformat, les deux gaz entrent ainsi dans le stack entre 130 et 150 °C. Cet échangeur est différent de son équivalent pour les variantes précédentes puisqu'il s'agit d'un échange gaz/gaz et non plus gaz/liquide. Concernant le circuit des fumées, il comporte quatre échangeurs (reformeur, préchauffage du mélange, préchauffage de l'air brûleur et préchauffage de l'eau) au lieu de cinq. Le condenseur COND 2 ne sert plus à la valorisation thermique mais au préchauffage de l'eau de refroidissement du stack qui rentre à une température de 120 à 130 °C. Notons que cette eau de refroidissement du stack est bien séparée du reformat et de l'air à la différence de la plupart des méthodes de refroidissement par évaporation mentionnés dans la littérature.

Ce mode de refroidissement du stack par évaporation permet de faire l'économie de l'apport de puissance thermique au bouilleur. Par exemple, pour la variante n°2 à pleine charge, cette puissance vaut près de 0,3 kW par kilowatt produit par le stack. La température de vaporisation est déterminée par la pression, que nous supposons de 3,5 bar dans le vaporisateur, soit T^{VAP} = 139 °C.

III.2.2 Recherche de la configuration optimale

III.2.2.1 Méthode et hypothèses

Comme pour les variantes précédentes, le but est de maximiser le rendement électrique brut en minimisant la consommation de GN pour une puissance électrique de stack donnée, puis d'optimiser la valorisation de la chaleur. L'architecture du système (figure IV. 18), en particulier l'utilisation du refroidissement du stack par évaporation de l'eau de procédé, a été conçue dans cette optique.

De même que pour l'étude de la variante n°1, la température du vapo-reformeur ($T_{ref}^{réac_out}$) est supposée imposée grâce à l'apport thermique des fumées et plusieurs valeurs sont testées.

Contrairement aux variantes précédentes, le ratio S/C n'est pas un paramètre que l'on peut choisir a priori car il est imposé par le fait que le circuit de refroidissement interne et le circuit d'eau procédé ne font qu'un. En effet, la chaleur à évacuer du stack détermine le débit d'eau à évaporer. En pratique, cela donne des valeurs du ratio S/C très élevées (8 à 10), ce qui déplace le point de fonctionnement optimal par rapport aux variantes n°1 et 2. D'autre part, le fait que la vaporisation de l'eau soit "gratuite" rend différents les points de pincements de la ligne des fumées.

De plus, les températures du réacteur shift ($T_{ref}^{shift_in}$ et $T_{ref}^{shift_out}$) ne sont plus supposées fixées à 200 °C ; elles varient en fonction de $T_{ref}^{réac_out}$ et de S/C.

Enfin, la température du reformat secondaire en sortie de shift et le dimensionnement de l'échangeur SH_OUT déterminent la température d'entrée de l'air dans le stack et donc la chaleur à évacuer de celui-ci (Q_{stack}).

Cette chaîne de dépendance rend un peu plus complexe la gestion du système, par rapport aux variantes 1 et 2 où les apports de chaleur (ligne des fumées) et les besoins (ligne gaz) étaient supposés relativement bien séparés. Le débit de GN feed nécessaire pour avoir le bon débit d'hydrogène en entrée d'anode (78,72 NL/min à pleine charge) dépend de $T_{ref}^{réac_out}$, S/C mais aussi de la température de réaction dans le schift ($T_{ref}^{shift_out}$). Le système est donc bouclé, ce qui impose de procéder par itérations et de caler en permanence le débit d'eau procédé pour être à l'équilibre.

Outre la température du stack (150 °C), certains paramètres de fonctionnement sont fixés. Une fois la température de la chambre de réaction supposée, les hypothèses suivantes sont faites :

- Le reformat entre à l'anode à 140 °C et le modèle calcule la température d'entrée de l'air à la cathode avec l'échangeur SH_OUT en mode dimensionnement, puis la chaleur à évacuer du stack.
- L'équilibre liquide-vapeur de l'eau dans le compartiment de refroidissement du stack est supposé établi à 3,5 bar / 139 °C. La vapeur sort légèrement surchauffée, entre 140 et 150 °C.
- Le mélange {GN + H_2O^{vap}} entre dans le réacteur de vapo-reformage à la température $T_{ref}^{réac_out}$.
- Concernant les écarts minimum de température dans les échangeurs, les mêmes hypothèses que celle du tableau IV. 3 sont faites. En particulier, la vapeur surchauffée dans l'échangeur entre le reformeur et le shift (SH_IN) sort à la température $T_{ref}^{réac_out}$ - 20 °C ; la fumée au point C, en sortie de l'échangeur de préchauffage du mélange ne peut être à une température inférieure à T^{MIX} + 20 °C. Dans les trois condenseurs, la température de condensation est celle du fluide froid plus 10 °C.
- L'air du brûleur est préchauffé par les fumées dans l'échangeur (PR_AIR_BR), avec une puissance de 0,6 kW à pleine charge et 0,3 kW à charge partielle.
- Le facteur d'air du brûleur est identique aux variantes précédentes : $\lambda = 1,2$.

Compte tenu de ces hypothèses, le modèle calcule la température du reformat en entrée et sortie de shift ($T_{ref}^{shift_in}$ et $T_{ref}^{shift_out}$), la température des fumées aux points A, B, C, D et E ainsi que la composition des gaz (reformat, GSA). Le débit du circuit d'eau est calé pour évacuer exactement la puissance thermique du stack Q_{stack}.

La recherche de la configuration optimale passe donc par une étude paramétrique sur le système pour comprendre et quantifier les relations entre les grandeurs de fonctionnement : Q_{stack}, F_{H2O}, S/C, $T_{ref}^{réac_out}$, $T_{ref}^{shift_in}$ et $T_{ref}^{shift_out}$.

III.2.2.2 Etude paramétrique à pleine charge

Une fois supposées la température de fonctionnement du stack (150 °C) et son rendement électrique (50 %), la chaleur à évacuer varie légèrement en fonction de la température d'entrée des réactifs. La première étape consiste donc à évaluer le ratio S/C nécessaire pour refroidir le stack, compte tenu du fait que Q_{stack} varie légèrement.

$$Q_{stack} = Q^{réaction}_{(150\,°C)} - F_{ref}^{an\ in}.Cp_{ref}.(T_{stack} - T_{ref}^{an\ in}) - F_{air}^{cat\ in}.Cp_{air}.(T_{stack} - T_{air}^{cat\ in}) \quad (6)$$

où $Q^{réaction}_{(150\,°C)}$ est la puissance thermique dégagée par la réaction électrochimique à 150 °C.

A pleine charge (I_{stack} = 80 A, P_{stack} = 6,02 kW) et compte tenu de l'hypothèse sur le rendement (50 %), $Q^{réaction}_{(150\,°C)}$ = 6077 W. Les deux autres termes de (6), dus à la différence de température entrée l'entrée et la sortie sont des contributions relativement faibles :

$F_{ref}^{an\ in}.Cp_{ref}.(T_{stack} - T_{ref}^{an\ in})$ = 65 W pour $T_{ref}^{an\ in}$ = 140 °C (7a)

$F_{air}^{cat\ in}.Cp_{air}.(T_{stack} - T_{air}^{cat\ in})$ = - 214 à + 213 W pour $T_{air}^{cat\ in}$ entre 120 et 180 °C (7b)

Q_{stack} est donc compris entre 5800 et 6230 W.

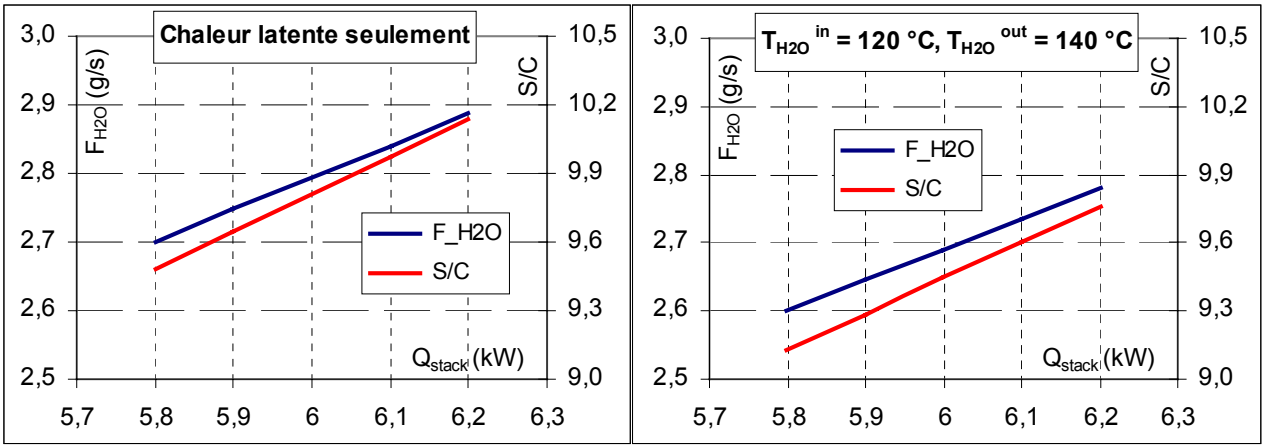


figure IV. 19 : débit du circuit d'eau en fonction de Q_{stack}, pour deux écarts de température

La figure IV. 19 donne les différents débits du circuit d'eau en fonction de la puissance thermique à évacuer du stack. Sur le premier graphe, l'eau entre et sort à sa température de vaporisation (138,87 °C) si bien que seule la vaporisation de l'eau refroidit le stack. Le second graphe considère un cas plus vraisemblable où l'eau liquide entre à 120 °C et la vapeur sort, à peine surchauffée, à 140 °C. Dans les deux cas, il s'agit d'un fonctionnement avec F_{GNfeed} fixé à 21,18 NL/min et une température de vapo-reformage de 570 °C.

La deuxième étape consiste à quantifier l'efficacité du vapo-reformeur pour la conversion du méthane sur une large plage de températures du vapo-reformeur, en fixant le ratio S/C à 9,4 ; puis de regarder si les températures dans le réacteur shift sont conformes à son bon fonctionnement. En effet, comme pour les variantes précédentes, nous supposons que le contrôle de la température du vapo-reformeur peut se faire par l'apport thermique des fumées et le dimensionnement des échangeurs de préchauffage et de chauffage du lit catalytique. Par contre, la température en entrée du réacteur shift n'est pas supposée à priori fixée puisque dans l'échangeur SH_IN, c'est la température de sortie du fluide froid (vapeur surchauffée) qui est fixée, à $T_{ref}^{réac_out}$ – 20 °C.

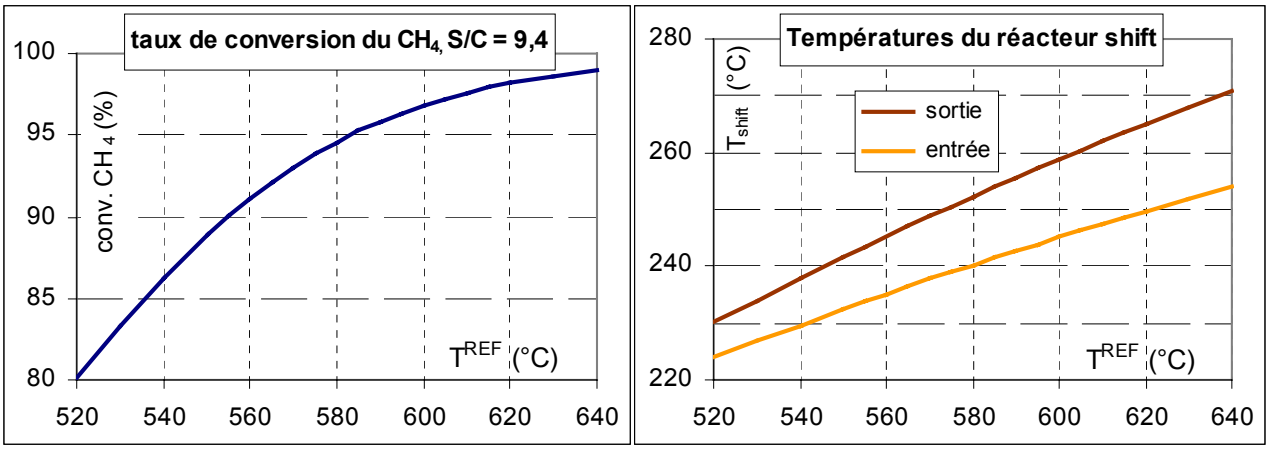


figure IV. 20 : influence de la température du vapo-reformeur sur le taux de conversion du méthane (g.) et sur les températures du réacteur shift (dr.)

La figure IV. 20 (g.) montre l'évolution du taux de conversion du méthane en fonction de la température du vapo-reformeur, avec S/C = 9,4. Remarquons que grâce à un ratio S/C très élevé, le réacteur de vapo-reformage fonctionne avec un taux de conversion supérieur à 80 % dès une température de réaction de 520 °C, alors que 640 °C sont nécessaires avec S/C = 3.

La partie de droite donne les températures du reformat en entrée et sortie de shift. L'écart entre ces deux températures, 6 à 17 °C, traduit l'avancement de la réaction shift. Cet avancement est plus faible pour les basses températures de vapo-reformage puisqu'une partie de la réaction shift a déjà lieu dans ce premier réacteur. Pour la gamme de températures T^{REF} considérée, la température du réacteur shift est toujours comprise entre 220 et 270 °C. Ceci assure un bon fonctionnement avec le même lit catalytique que celui du RCU-4500. En effet, la température de réaction (température de sortie) doit être comprise entre 200 et 300 °C. La limite basse garantit une bonne cinétique de réaction et la limite haute est indispensable pour ne pas dégrader les catalyseurs. Notons que pour le RCU, la température limite qui met l'unité en arrêt est de 316 °C (cf. liste des "shutdown", annexe 1, erreur n°26).

A partir de ces constats, nous avons réalisé une étude plus fine, avec $T_{ref}^{réac_out}$ entre 550 et 600 °C, pour trouver la configuration optimale, c'est à dire celle qui consomme le moins de GN tout en assurant le bon débit d'H_2 en entrée d'anode. Pour chaque température de la chambre de réaction du vapo-reformeur considéré, les débits de GN feed et GN fuel sont calés et le ratio S/C est ajusté pour évacuer exactement la puissance thermique Q_{stack}.

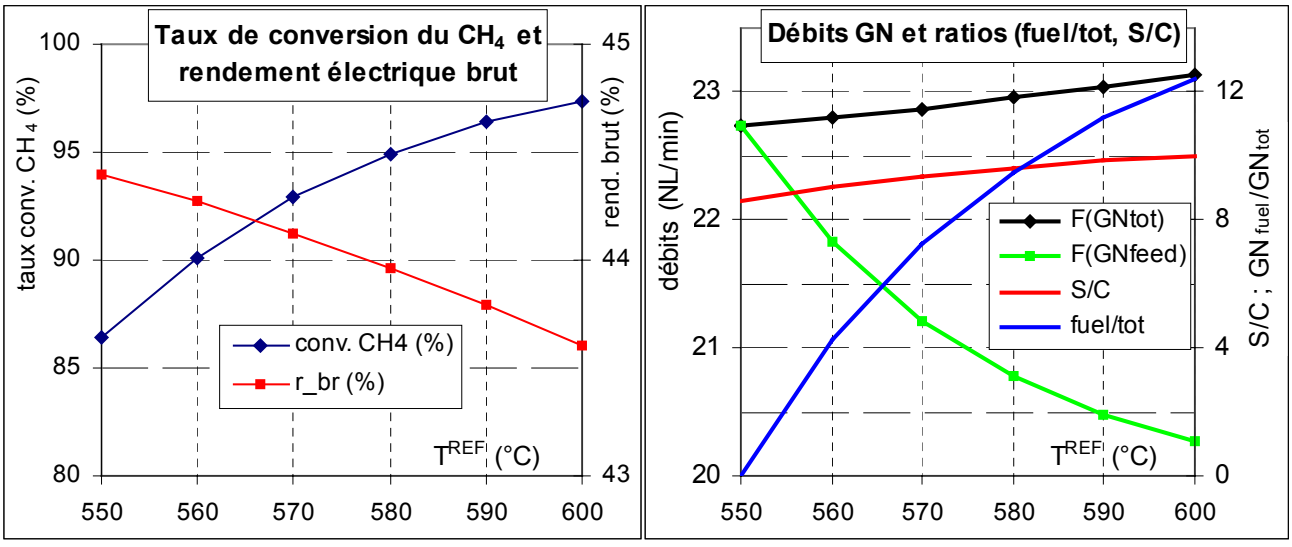


figure IV. 21 : rendement brut, taux de conversion (g.), débits et ratios en fonction de T^{REF} (dr.)

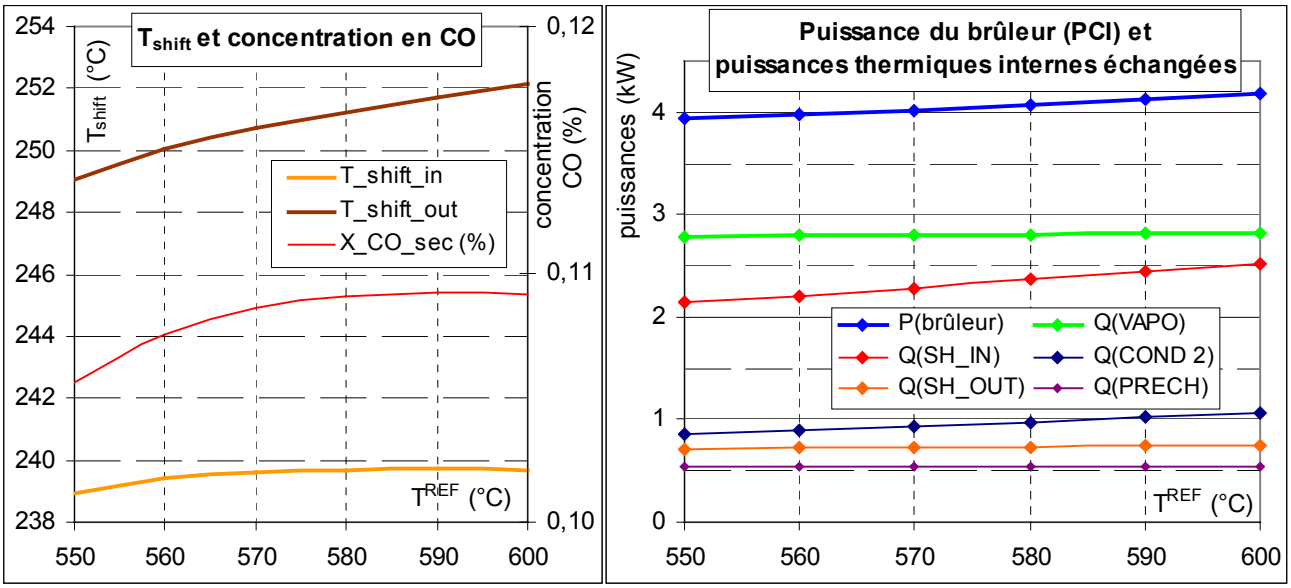


figure IV. 22 : températures d'entrée et sortie du shift (g.) et puissances échangées dans le procédé (dr.)

La figure IV. 21 et la figure IV. 22 rassemblent les principales données de fonctionnement du système en divers points pour la plage de température T^{REF} étudiée. Comme pour les variantes précédentes, plus la température de vapo-reformage est élevée, moins le débit de GN feed est grand. La différence réside ici dans le ratio S/C qui varie de 8,6 à 10. Contrairement à l'étude paramétrique de la variante n°1, le débit de GN fuel est directement calé pour ajuster l'écart de température au point de pincement à sa valeur minimale : $\Delta T(C) = T_{fum}^{C} - T^{MIX} = 20$ °C.

La figure IV. 22 (g) montre que la température d'entrée du réacteur shift varie très peu avec l'augmentation de la température du vapo-reformeur, contrairement à la courbe de la figure IV. 20 (dr.) où elle augmente de 13 °C sur la même plage. Cette "auto-régulation" due à l'augmentation en parallèle du ratio S/C (figure IV. 21, dr.), illustre l'intérêt du préchauffage de la vapeur avec le reformat primaire. D'autre part, grâce au ratio S/C élevé et à la faible température de shift, le reformat secondaire contient très peu de CO.

Le rendement maximal est obtenu pour la température du vapo-reformage de 550 °C, où le ratio GN_{fuel}/GN_{tot} est nul. En effet, pour des températures de reformage plus élevées, la baisse du débit de GN feed est accompagnée d'une telle hausse de GN fuel que le débit total de GN est augmenté (figure IV. 21, dr.) et le rendement légèrement diminué (figure IV. 21, g.). Pour une température inférieure à 550 °C, le débit de GN feed devra être plus élevé et le rendement sera plus faible.

En comparaison avec l'étude paramétrique de la variante n°1, la puissance du brûleur est nettement plus faible (près de 4 kW vs. 5,8 kW), ceci grâce à l'économie de la puissance à fournir au bouilleur (2 à 2,5 kW) et à une puissance de préchauffage de 0,5 kW (vs. 1,5 kW variante n°1). En effet, le mélange entrant dans l'échangeur PRECH est déjà à une température T^{MIX} de 470 à 520 °C puisque la vapeur est surchauffée dans l'échangeur SH_IN.

III.2.2.3 Configuration optimale

La configuration avec le rendement électrique brut le plus élevé, 44,4 % est obtenu avec S/C = 8,6, F_{GNfeed} = 22,74 NL/min, GN_{fuel}/GN_{tot} = 0 (soit P_{GN}^{IN} = 13,55 kW).

	reformat primaire (sortie vapo-ref.)		reformat secondaire (sortie shift)		*reformat secondaire (variante n°1)*		gaz sortie anode (après condenseur)	
	x_i (%)	F_i (NL/min)	x_i (%)	F_i (NL/min)	*x_i (%)*	*F_i (NL/min)*	x_i (%)	F_i (NL/min)
H_2	29,5	76,5	30,4	78,7	*62,0*	*79,2*	31,3	11,8
CO_2	6,78	17,7	7,64	19,8	*15,5*	*19,8*	52,4	19,8
H_2O	61,5	159,4	60,6	157,1	*20,4*	*26,1*	7,03	2,66
CH_4	1,15	2,98	1,15	2,98	*1,51*	*1,93*	7,88	2,98
N_2	0,16	0,41	0,16	0,41	*0,31*	*0,39*	1,08	0,41
CO	0,91	2,35	0,04	0,11	*0,20*	*0,25*	0,29	0,11
total	100	259,2	100	259,15	*100*	*127,7*	100	37,8

tableau IV. 27 : composition et débit des gaz en trois points et comparaison avec la variante n°1 (reformat secondaire)

Le tableau IV. 27 rassemble la composition du reformat primaire et secondaire, du GSA et compare le reformat secondaire de la variante n°1 (extrait du tableau IV. 5).

Notons que le sous-système de reformage de la variante n°3 possède des caractéristiques de fonctionnement assez proches de celles du prototype, c'est à dire un ratio S/C très élevé (S/C = 6,5 à pleine charge et S/C = 8,7 à charge partielle, observé pour le mode de fonctionnement de référence) et une température de vapo-reformage relativement basse ($T_{ref}^{réac_out}$ = 580 °C observée pour le mode de fonctionnement modifié). Cela permet d'affirmer que, pour ce sous-système, cette variante est très "vraisemblable".

A charge partielle, compte tenu des hypothèses du tableau IV. 26, la configuration optimale est obtenue avec $T_{ref}^{réac_out}$ = 560 °C et GN_{fuel}/GN_{tot} = 0.

	τ_{H2}	S/C	F_{GNfeed}	GN_{fuel}/GN_{tot}	$r_{reformage}$	r_{stack}	r_{brut}
charge partielle	85 %	7,9	11,39 NL/min	0 %	88,6 %	55,0 %	48,7 %
pleine charge	85 %	8,6	22,74 NL/min	0 %	88,8 %	50,0 %	44,4 %

tableau IV. 28 : résumé des principaux paramètres et rendements en charge partielle et pleine charge

L'intérêt de cette variante vis à vis du rendement se voit avec le rendement de la partie reformage, qui est très élevé, plus de 88 % (vs. 77 à 81 % pour les variantes précédentes), grâce à l'économie de la chaleur de vaporisation de l'eau procédé.

La limite de cette configuration est essentiellement technologique : il existe pas, à notre connaissance, de stacks munis d'un tel dispositif de refroidissement par évaporation d'eau pure dans un compartiment séparé.

D'autre part, le démarrage d'un tel système peut poser un problème puisque le stack doit fonctionner pour que de la vapeur soit produite, alors que la production de vapeur vient avant la mise en route du stack dans une procédure de démarrage.

III.2.2.4 Procédé sans réacteur shift

Nous avons analysé la possibilité de simplifier encore le schéma de procédé en supprimant le réacteur shift, tous les autres composants restant les mêmes. Le principal effet de cette modification est une nette augmentation de la fraction de CO du reformat en entrée de stack, qui passe de 0,1 % à plus de 2 %. Ce seuil est acceptable pour un stack fonctionnant à plus haute température, par exemple 175 °C. Après plusieurs itérations, la configuration optimale pour le rendement électrique brut s'avère être assez proche de celle avec shift, citée ci-dessus. La comparaison est résumée dans le tableau IV. 29.

configuration	T_{stack}	F_{GNfeed}	Q_{stack}	S/C	GN_{fuel}/GN_{tot}	$T_{ref}^{réac\ out}$	$x_{CO}^{ref\ an\ in}$	r_{brut}
avec shift	150 °C	22,74 NL/min	5,9 kW	8,62	0	550 °C	0,1 %	44,39 %
sans shift	175 °C	22,70 NL/min	5,6 kW	8,14	0	570 °C	2,9 %	44,46 %

tableau IV. 29 : comparaison des configurations optimales, avec le réacteur shift et sans celui-ci

Le même rendement électrique brut est atteint, avec les hypothèses et contraintes définies dans le tableau IV. 26, moyennant de petites modifications des paramètres de fonctionnement. La légère baisse de la chaleur à évacuer du stack Q_{stack}, et donc du débit d'eau procédé, est due à l'écart de température entre fluides entrant et sortant plus important. Retirer le réacteur shift enlève une étape d'enrichissement du reformat en H_2 ; le même débit d'hydrogène en entrée d'anode est obtenu par une légère augmentation de la température du vapo-reformeur et donc du taux de conversion du méthane (de 86,4 à 89,9 %).

Cependant, ce mode de fonctionnement nous apparaît comme peu acceptable vis à vis du bon fonctionnement du stack, pour les raisons suivantes :

- La fraction sèche de CO dans le reformat en entrée de stack est de 2,92 %, ce qui est très proche de la limite (3 %) établie par [LI03]. L'utilisation d'un réacteur shift garantit une fraction sèche de CO très basse, calculée à 0,1 % (tableau IV. 27) et mesurée à 0,21 % (chap. 3, tableau III. 12).
- L'écart de température important, près de 50 °C, entre les fluides en entrée de stack ($T_{ref}^{an\ in}$ = $T_{air}^{cat\ in}$ = 140 °C et T_{H2O}^{in} = 120 °C) et en sortie (175 °C) risque de créer des contraintes mécaniques dans les plaques bipolaires ainsi que des "points froids" où l'effet de l'adsorption du CO sera exacerbée et l'activité catalytique de la zone concernée sera réduite.

Même si supprimer le réacteur shift peut sembler tentant avec l'utilisation d'un stack "haute température", sa fonction de protection du stack et son utilisation peu contraignante (réacteur adiabatique et large plage de températures acceptable) nous semblent des raisons nécessaires pour le conserver.

III.2.2.5 Cas d'un stack avec les rendements électriques de la variante n°2

Dans le cas, complètement prospectif, où le rendement électrique de stack atteint 58 % à pleine charge, c'est à dire les mêmes performances que le stack de la variante n°2, un rendement électrique brut très élevé peut être atteint : 52 % à pleine charge. Les caractéristiques de fonctionnement sont alors : P_{stack} = 5,8 kW, P_{GN}^{in} = 11,2 kW, GNfuel = 0, S/C = 7,3, T^{REF} = 572 °C, τ_{H2} = 84,7%. Avec l'hypothèse d'un rendement de compartiment électrique de 75 %, le rendement électrique net est de 39 %.

III.3 Valorisation thermique et bilan d'eau

La valorisation de la chaleur se fait exclusivement au niveau des condenseurs COND 1 et COND 3 qui deviennent donc des éléments centraux du système de récupération.

T^{CH}/T^{FR}	T_{COND}	Q (COND 1)	Q (COND 3)	Q (COND TOT)	r_{therm}	$r_{therm} + r_{élec}^{br}$	F_{sec}
(°C)	(°C)	(kW)	(kW)	(kW)	(%)	(%)	(mL/s)
40/30	40	5,52	2,44	7,97	58,8	103,2	190
60/50	60	5,15	0,82	5,97	44,1	88,5	143
75/60	70	4,85	0,64	5,50	40,6	85,0	87,5

tableau IV. 30 : puissance récupérée aux deux condenseurs pour les trois couples T^{CH}/T^{FR} considérés

Le tableau IV. 30 rassemble les puissances récupérées aux deux condenseurs pour les trois couples T^{CH}/T^{FR} considérés ainsi que le débit du circuit secondaire pour assurer exactement l'élévation de température souhaitée. Pour le chauffage basse température le rendement thermique est très proche de celui des variantes précédentes (resp. 66,2 et 57,3 % pour les variantes n° 1 et 2).

Le fait que la valorisation de la chaleur se fasse complètement dans les condenseurs (absence d'échangeur COGEN) pause le problème de la hausse de température du fluide froid (circuit secondaire) dans ceux-ci. Pour les variantes précédentes, cette hausse était négligeable (1 à 3 °C) puisque Q_{COND} ne représentait que 10 à 30 % de Q_{VAL}. Pour cette variante, elle est de 10 à 15 °C si l'installation est dimensionnée pour couvrir la totalité du besoin pour du chauffage basse température (40/30 °C) ou moyenne température (75/60 °C). De ce fait, il est toujours possible de supposer a priori que $T_{COND} = T^{FR} + 10$ °C (comme dans le tableau IV. 30) mais il faut revenir aux hypothèses du tableau IV. 3. Le condenseur peut être séparé en deux zones d'échange : gaz/eau et (mélange diphasique avec condensation)/eau. Il faut donc supposer qu'en tout point de la première zone (gaz/eau), la différence de température entre fluide chaud et fluide froid est de 15 °C et que dans la seconde zone (condensation/eau), elle est de 10 °C.

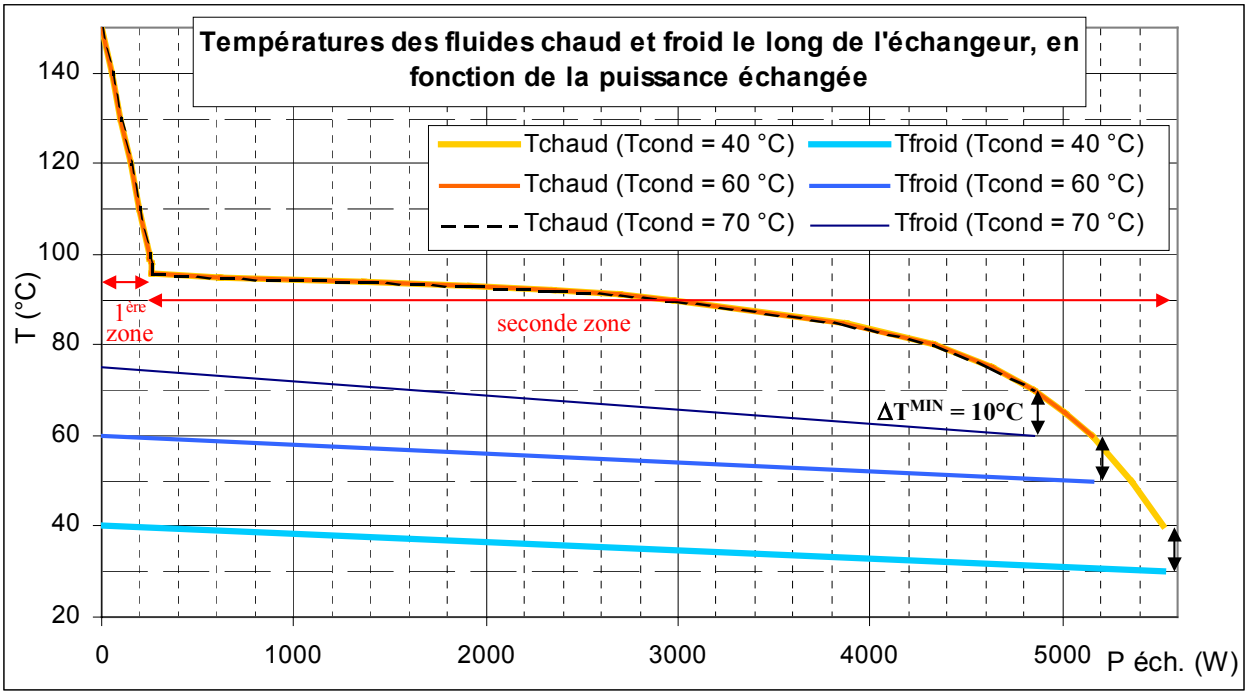


figure IV. 23 : courbe flux d'enthalpie vs. température du condenseur COND 1

La figure IV. 23 présente la courbe flux d'enthalpie vs. température du condenseur COND 1 (le plus important pour la puissance échangée) pour trois températures de condensation, qui correspondent aux trois couples T^{CH}/T^{RF} du tableau IV. 30. Le débit du circuit secondaire est ajusté pour avoir l'élévation de 30 à 40 °C, de 50 à 60 °C puis de 60 à 75 °C. Puis le débit dans chaque condenseur est ajusté proportionnellement à la puissance thermique qui y est valorisée.

Le point de cassure de la courbe de refroidissement du fluide chaud, entre les zones 1 et 2 correspond au début de la condensation. Il s'avère qu'au niveau de ce point, l'écart de température est supérieur à sa valeur minimum (15 °C), même dans le cas le plus défavorable. En effet pour la production d'eau chaude à 75 °C, cet écart est de 22 °C, ceci grâce à la très forte teneur en eau du GSA (82 %), ce qui fait que son point de condensation est proche de celui de l'eau pure (96 °C vs. 101 °C à 1,05 bar).

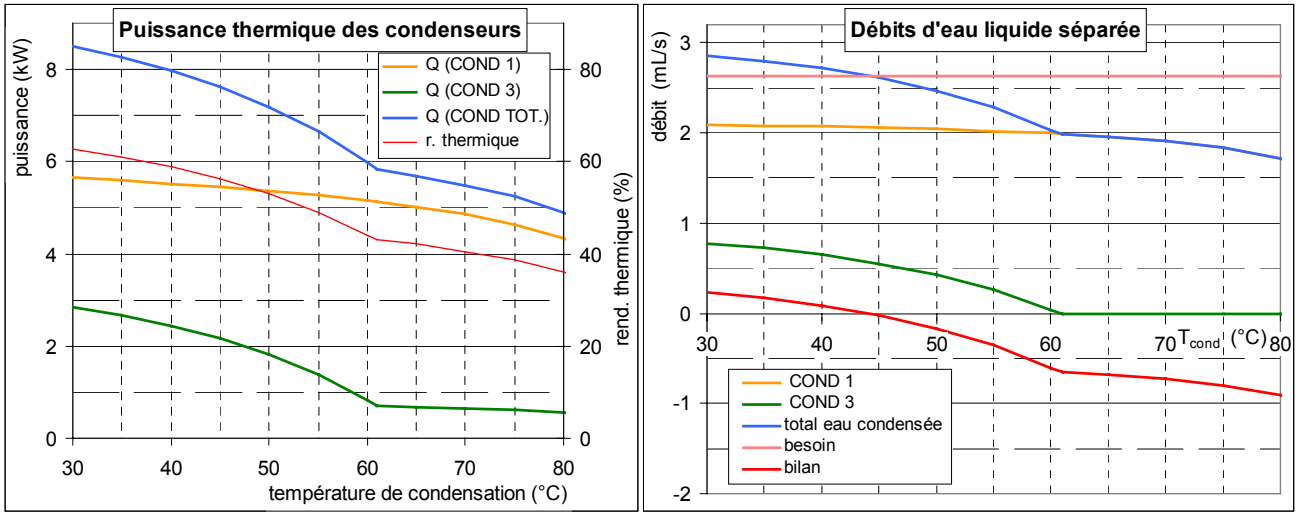


figure IV. 24 : valorisation thermique et bilan d'eau en fonction de la température de condensation

La figure IV. 24 (g.) présente l'influence de la température de condensation sur la puissance thermique valorisée ($Q_{VAL} = Q_{COND\ TOT}$) et sur le bilan d'eau du système (dr.).

La variante n°3 peut être adaptée aux deux niveaux de chauffage, mais au prix d'une forte baisse de son rendement thermique. En effet, pour le chauffage moyenne température, la température de condensation est de 60°C (voire 70 °C) ce qui fait que la condensation n'a pas lieu dans COND 3, ce qui a pour effet de beaucoup diminuer le rendement thermique, contrairement aux variantes précédentes où 70 à 90 % de la puissance thermique valorisée ne dépendaient pas des niveaux de température du circuit secondaire.

Concernant le bilan d'eau, il est positif pour du chauffage BT, comme les variantes 1 et 2, et négatif dès que la température de condensation est supérieure à 45 °C. Avec du chauffage MT (60/50 °C), le déficit en eau est de 52 L/j à pleine charge (contre 33 L/j et 3,4 L/j respectivement pour les variantes 2 et 1), ce qui commence à être conséquent.

IV Conclusion du chapitre

IV.1 Comparaison des rendements

Le tableau IV. 31 résume les performances de chaque variante à pleine charge, en les comparant au prototype (cas de référence et cas modifié). Pour comparer le rendement thermique des trois variantes avec ceux du prototype, le chauffage MT (T^{CH}/T^{FR} = 60/50 °C) est choisi, une température de retour proche de 50 °C ayant été observée lors des essais sur l'unité de Sophia Antipolis en mars 2005. Le rendement électrique choisi pour cette comparaison est le **rendement brut** puisque ce travail porte sur la partie fluidique. Le rendement net repose sur le rendement du compartiment électrique et donc sur des considérations de consommations électriques des auxiliaires, c'est à dire des hypothèses difficiles à justifier.

	grandeur	F_{GNtot}	P_{GN}^{in}	P_{stack}	r_{ref}	r_{stack}	$\mathbf{r_{brut}}$	Q_{VAL}	$\mathbf{r_{therm}}$	r^{global}_{br}
	unité	NL/min	kW	kW	%	%	**%**	kW	**%**	%
prototype	référence	35,2	23,3	5,74	51,6	47,8	**24,7**	6,5	**28**	53
	modifié	28,4	18,8	5,70	64,0	47,5	**30,4**	6,5	**35**	65
variantes	variante 1	25,0	14,9	5,77	80,8	48,0	**38,8**	9,2	**62,0**	100,8
	variante 2	20,8	12,4	5,84	80,8	58,3	**47,2**	5,7	**45,8**	92,9
	variante 3	22,7	13,6	6,0	88,8	50	**44,4**	6,0	**44,1**	88,5

tableau IV. 31 : résumé des performances du prototype et des 3 variantes, à pleine charge, chauffage MT

Ces résultats montrent que les plus gros progrès sont à faire sur la partie reformage du système. Son rendement peut être augmenté de 52 à 81 % voire 89 % avec le système de refroidissement évaporatif du stack.

Au sujet du rendement de stack à pleine charge, **considérée dans ce chapitre à j = 320 mA/cm²**, l'état de l'art actuel (variante n°2) permet d'envisager la valeur très élevée de 58 %, d'où un rendement brut de 47 %. En cas de fonctionnement à plus haute densité de courant, par exemple 600 mA/cm², la chute de tension ramène le rendement de stack à 52 %, soit un rendement brut de 42 %. Compte tenu des coûts proportionnels à la surface active relativement importants, la stratégie de gestion consistant à fonctionner à faibles densité de courant ne sera peut être pas viable. En particulier, le prix du platine, déjà élevé aujourd'hui[3], sera amené à augmenter en cas de développement de la technologie de la PEMFC, et sans doute à occuper une part de plus en plus importante dans le coût d'un AME.

Concernant le rendement thermique des trois variantes, il décroît paradoxalement avec la température du stack ($r_{them}^{var\ 1} > r_{them}^{var\ 2} > r_{them}^{var\ 3}$). La notion de "rendement global brut", r^{global}_{br}, somme du rendement électrique brut et rendement thermique, est utilisée pour faire la comparaison avec une base commune, c'est à dire le cas idéal où les entrées et sorties du système sont à 25 °C (r^{global}_{br} = 111 %). Ce rendement est indépendant de l'efficacité électrique du système puisque la chaleur dégagée, en particulier par le stack, est supposée intégralement récupérée. La hiérarchie des rendements reste la même, ceci à cause des pertes de chaleur latente plus importantes dans les variantes 2 et 3. Pour du chauffage basse température (40/30 °C), le rendement global brut est sensiblement le même pour les trois variantes (104 % +/- 1%).

[3] 940 $/once (12/10/05) soit 33 $/g et 140 $/kW avec les performances de la variante n°2 à pleine charge et 1 mg(Pt)/cm², soit 4,28 g(Pt)/kW.

IV.2 Et si il n'y a pas de demande électrique ?

En cas d'impossibilité momentanée de revendre le surplus d'électricité au réseau, nous avons recensé deux solutions pour convertir la micro-cogénération en "simple" chaudière, l'espace de quelques heures, voire quelques jours, pour éviter de l'éteindre. La première consiste à consommer le surplus d'électricité dans une résistance chauffante. La seconde consiste à faire fonctionner toute la partie production et traitement du combustible et à court-circuiter le stack afin de maintenir en température les lits catalytiques. Dans les deux cas, cette augmentation de la chaleur produite implique de réajuster le régime de fonctionnement du système pour ne pas produire plus de chaleur que le besoin.

La première solution présente l'avantage de ne pas perturber le fonctionnement du système lui même et à reporter le problème sur l'automate de gestion de la demande/fourniture de puissance thermique. Cependant, elle a pour inconvénient de diminuer le rendement thermique global puisque toute l'unité continue de fonctionner et tout se passe comme si la chaleur était produite par la résistance chauffante avec un rendement de 75 %, à cause de la consommation des auxiliaires.

La seconde solution permet de garder les lits catalytiques des trois réacteurs en température afin de remettre en route rapidement le générateur d'électricité. Cette solution n'est pas adaptée à la variante n°3 puisque le stack est le générateur de vapeur. Dans le cas des variantes 1 et 2, cette solution permet de ne plus utiliser le compresseur d'air du stack, qui consomme près de la moitié de la puissance électrique des auxiliaires. En revanche, la gestion thermique de l'ensemble risque d'être compliquée et un gros déficit en eau apparaîtra en raison de la non production d'eau par le stack. Notons que faire circuler du gaz naturel sans vapeur d'eau dans le vapo-reformeur en température n'est pas possible car cela risque de produire de la suie dans le lit catalytique (chapitre 1, figure I. 11, p. 34).

Notons que ce cas risque de se présenter lorsque l'unité fonctionne à charge partielle. En effet, pendant les périodes de grand froid, donc de demande thermique élevée, la demande électrique nationale est toujours importante, ce qui laisse présager la possibilité de revendre la production électrique.

IV.3 Quelle est la meilleure variante ?

La meilleure variante est la n°2, grâce à son rendement électrique très élevé, un bon rendement thermique, même pour du chauffage MT (contrairement à la variante n°3) et à la possibilité de produire de l'eau chaude sanitaire à 70 °C (contrairement à la variante n°1). De plus, en diminuant la température de stack de 80 °C à 75 °C ; le rendement thermique est augmenté de près de 4 points, tout en maintenant la possibilité de produire de l'eau chaude sanitaire.
La principale faiblesse de cette variante reste la tolérance au CO du stack qui impose la présence d'un réacteur Prox et des précautions de gestion. En particulier, les changements de régime peuvent entraîner des pics de concentration de CO dans le reformat [MURTH01][BECK04]. Une utilisation en continu, voire momentanée, d'air bleed peut palier à cette faiblesse.

CONCLUSION

Ce travail a permis d'évaluer en profondeur un produit précommercial destiné à la micro-cogénération et alimenté en gaz naturel, le RCU-4500. Il est clair que compte tenu de sa complexité et de son coût, ses rendements électrique et thermique sont très en dessous de ce qu'ils devraient être. Par exemple, un moteur à combustion interne (CI), plus simple et beaucoup moins cher présente un rendement électrique net de 25 % et un rendement thermique de 65 %.

Cela ne remet cependant pas en cause l'utilisation de cette technologie comme moyen de produire de l'électricité et de la chaleur sur site et à très petite échelle. En effet, ce travail de thèse a permis de proposer des schémas de procédé où un rendement électrique brut élevé est atteint, grâce à une utilisation optimale de l'énergie introduite, le gaz naturel, en tous les points du système. Cela a été fait sur le prototype lors d'essais qui se sont avérés fructueux puis de façon virtuelle, avec une modélisation associée à des hypothèses réalistes. Rappelons que pour obtenir le rendement électrique net, le rendement du compartiment électrique a été supposé de 75 % à pleine charge contre 50 à 60 % pour le prototype, valeurs très faibles à cause de la complexité de ce compartiment et d'auxiliaires électriques non optimisés en terme de consommation.

Une première variante qui reprend les performances du stack du RCU-4500, mais avec une architecture du système fluidique différente, permet d'atteindre un rendement électrique net de 29 % et un rendement global de 95 %, avec du chauffage basse température. Cette variante s'appuie sur une optimisation du rendement du sous-système de reformage et de l'intégration thermique.

Une seconde variante, avec un stack ayant une courbe de polarisation de l'état de l'art et fonctionnant avec des densités de courant relativement faibles, 300 mA/cm², permet d'atteindre un rendement net de 35 % et un rendement global de 93 %. Une température de stack plus élevée permet plus de souplesse pour la valorisation thermique, en particulier pour le chauffage moyenne température et l'eau chaud sanitaire, mais ne permet pas d'améliorer le rendement thermique.

Enfin, une troisième variante, avec un stack muni de membranes "haute température" de type PBI, fonctionnant à une température de 150 à 160 °C et ayant les performances de l'état de l'art, et une architecture originale de procédé, permet d'obtenir un rendement net de 33 % et un rendement global de 92 %. Cette variante risque cependant d'impliquer des complications pour le démarrage, puisque la vapeur est produite grâce à la chaleur dégagée par le stack en fonctionnement.

La meilleure variante pour le rendement électrique est la variante n°2. Par rapport à une pile haute température (variante n°3), son inconvénient est sa vulnérabilité au CO dans le reformat en entrée d'anode. Ce problème, qui peut s'avérer pénalisant surtout dans les régimes transitoires peut être résolu avec une utilisation intermittente d'air bleed.

Notons que les systèmes avec une membrane "haute température" sont actuellement en développement et font partie des objectifs des principaux fabricants de petits systèmes stationnaires tels que Plug Power.

Une mise en perspective de la PEMFC par rapport aux technologies concurrentes sur le créneau de la micro-cogénération est à effectuer pour conclure ce travail. Le tableau ci-dessous dresse une comparaison des rendements de micro-cogénérations utilisant une PEMFC actuellement en phase de démonstration avec d'autres systèmes, utilisant une pile à combustible à oxydes solides (SOFC), un moteur Stirling ou un moteur à combustion interne (CI). En termes de rendement électrique net, les systèmes PEMFC montrent les meilleures performances.
Quant aux systèmes virtuels développés dans cette thèse, ils permettent d'envisager un rendement électrique net de 30 à 35 %. Leur puissance thermique valorisée, Q_{VAL}, est donnée pour un chauffage basse température (40/30 °C), et leur rendement global est supérieur à 90 %.

technologie	**produits commerciaux, précommerciaux** *modèle*, constructeur	**P_{NET} (kW)**	**r_{NET} (%)**	**Q_{VAL} (kW)**	**r_{global} (%)**
PEMFC	*RCU-4500*, H Power	4	18	6,5	50
PEMFC	*GenSys 5C*, Plug Power	5	28 [1]	9	65
PEMFC	*Avanti*, Nuvera	4,6	33 et 22[2]	7	80
PEMFC	*LIFUEL,* Ebara Ballard et Tokyo Gas	1	34	1,5	93
SOFC	*HXS 1000 PREMIERE*, Sulzer Hexis	1	30	2,5	85
moteur Stirling[3]	*SOLO STIRLING 161*, Solo	2 à 9,5	24	8 à 26	99
moteur CI	*Ecopower*, Marathon Engine Systems	2 à 4,7	25	6 à 12	90
	systèmes virtuels du quatrième chapitre				
PEMFC	*variante n° 1*	4,3	29,1	9,8	95,3
PEMFC	*variante n° 2*	4,4	**35,4**	7,1	93,0
PEMFC	*variante n° 3*	4,5	33,0	8,1	92,2

Puissances électrique et thermique, rendements à pleine charge (PCI) de différentes micro-cogénération au gaz naturel, donnée constructeur sauf mention du contraire

Rappelons que les chiffres de rendement électrique fournis par les fabricants de systèmes pile à combustible sont à prendre avec précautions puisqu'ils peuvent être surévalués par rapport au rendement mesuré en début de vie, puis que ce rendement décroît dans le temps (chapitre 1).

Malgré son fonctionnement à haute température et la possibilité d'un reformage interne, la SOFC ne présente pas de rendement sensiblement meilleur que la PEMFC sur l'application de la micro-cogénération.

Concernant le rendement global, il est lié au système de valorisation de la chaleur, au niveau de température de l'utilisation mais aussi à l'efficacité du compartiment électrique. En effet, les pertes dans ce compartiment, constituées essentiellement des consommations électriques des auxiliaires, ne sont pas récupérables sous forme de chaleur dans un circuit secondaire. Sur ce point, le moteur Stirling est imbattable parmi les systèmes existants, avec 99 % de rendement global. L'entreprise Ebara Ballard annonce un rendement global "jusqu'à 93 %" pour son unité de cogénération résidentielle. Ce chiffre élevé est obtenu grâce à de faibles consommations électriques des auxiliaires et un rendement thermique élevé. Ce dernier est dû à une bonne intégration thermique, un ballon d'eau chaude sanitaire imposant et une température froide très basse. Le rendement global du GenSys 5C est relativement faible ; celui de son équivalent européen, l'EURO 2 (Plug Power/Vaillant), optimisé pour la cogénération atteint 88 % (chap. 1). Les trois variantes de systèmes virtuels permettent d'atteindre des chiffres assez élevés, respectivement 95 %, 93 % et 92 % (chauffage BT).

[1] à charge partielle (50 %), en régime stabilisé, mesuré à Saratoga Spring (chap. 1, I.2.1.1), début de vie du stack

[2] chiffre du constructeur et valeur moyenne mesurée sur la durée de l'expérimentation (chap. 1, I.2.1.3)

[3] données pour une température de départ de 50 °C, source : www.stirling-engine.de

Notons par ailleurs que le moteur à combustion interne et la PEMFC profitent de synergies avec le secteur automobile. Les développements réalisés pour les transports, où les contraintes de fiabilité et de coûts sont extrêmement sévères ont conféré au moteur CI le statut de technologie mature. Ces développements pour les transports ont été relancés en 1987 sur la PEMFC, jusque là cantonnée au domaine spatial. Depuis vingt ans, ce secteur tire les performances de la PEMFC avec l'implication de presque tous les grands constructeurs automobiles. Ces synergies ne semblent par exister pas pour le moteur Stirling.

La comparaison de ces différentes technologies en termes de prix d'achat, sans même parler des frais de maintenance, est extrêmement difficile puisqu'elles ne sont pas encore toutes réellement commercialisées. Ainsi, à la fin de l'année 2004, 23 000 micro-cogénérations utilisant un moteur CI avaient été vendues dans le monde contre 800 moteurs Stirling et 2300 piles à combustible[4], ces dernières étant surtout installées dans le cadre de programmes d'expérimentation. Cela illustre l'avance indéniable des moteurs CI sur les piles.
Deux chiffres récents en provenance du Japon peuvent donner une idée des prix pratiqués par les deux principaux gaziers du pays pour une micro-cogénération de 1 kWé. La micro-cogénération basée sur un moteur, ecowill, lancée fin 2003 par Osaka Gas, est vendue 730 000 yens (5 250 €), installation comprise. Celle utilisant une PEMFC, commercialisée début 2005 par Tokyo Gas, est louée pour 10 ans à 1 000 000 yens (7 200 €), installation non comprise. L'écart est sensible. Cependant, ces prix de lancement ne reflètent sans doute pas les coûts de conception et de fabrication.

Plus compétitifs que les PEMFC, les moteurs CI peuvent néanmoins être désavantagés par le taux élevé de CO qu'ils émettent, à cause de leur fonctionnement avec un facteur d'air très proche de l'unité. Par exemple, les fumées de l'ecopower ont une concentration de CO de 400 mg/m^3 (5 % O_2), soit près de 400 mg/kWh. La valeur de la norme allemande DIN 4702 pour les chaudières à gaz est 100 mg/kWh, valeur qui est aussi celle de l'ordonnance suisse Opair. Par comparaison, le RCU-4500 a des émissions de CO de 15 à 30 mg/kWh, hors régime de transition du brûleur. Les chiffres des émissions de NO_X sont moins contrastés : 70 mg/m^3 (5 % O_2) pour l'ecopower et de 20 à 50 mg/m^3 (5 % O_2) pour le RCU-4500. Les valeurs annoncées par Plug Power pour le GenSys sont encore plus faibles. De façon générale, les émissions polluantes d'un système pile à combustible sont celles de son brûleur. C'est pourquoi elles peuvent atteindre des niveaux très bas grâce aux développements de brûleurs performants réalisés pour les chaudières, même si le combustible au brûleur est un peu différent.

C'est sur la production d'électricité que se différencient les micro-cogénération puisqu'il s'agit d'une forme d'énergie plus chère que la chaleur. Son prix augmentera pendant les fortes périodes de demande, à cause des tensions que créera la mise en concurrence des producteurs d'électricité. Il est probable que vendre sur le marché sera alors intéressant. Cette augmentation a déjà été observée en Europe depuis 2003 [PREVO04].

Pour se faire une place significative sur le marché de la micro-cogénération, les systèmes PEMFC devront donc avoir un rendement électrique net largement supérieur à celui des moteurs pour compenser un prix qui restera très vraisemblablement plus élevé. Ce travail de thèse a montré qu'un rendement net de 35 % est atteignable.
De plus, si les normes de pollutions concernant les émissions de CO viennent à être durcies, cela avantagera les technologies pile à combustible au détriment des moteurs, puisque leurs taux d'émissions sont très bas.

Les développements de la PEMFC pour la micro-cogénération sont assez récents et des marges d'amélioration pour d'autres aspects que les rendements, durée de vie, fiabilité, coûts, existent et sont à réaliser. Ces aspects peuvent difficilement faire l'objet de modélisation et sont abordés sur des prototypes réels développés et testés, par améliorations successives.

---

[4] source : Cabinet britannique BSRIA, www.bsria.co.uk

Références bibliographiques

[3M_MEA] 3M, Product bulletin, *document commercial de l'entreprise 3M*, disponible sur : www.3m.com/…./probull.fdf

[ADAMS04] K-A. ADAMSON, D. JOLLIE, Fuel Cell Market Survey : Small Stationary Applications, *Fuel Cell Today*, novembre 2004.

[AHMED02] S. AHMED, J. KOPASZ, R. KUMAR et M. KRUMPELT, Water balance in a polymer electrolyte fuel cell system, *J. Power Sources*, vol. 112, p. 519-530, 2002.

[ALBRI99] N. ALBRIEUX, Utilisation du modèle "RFC SimSys" pour la simulation d'un système de stockage d'énergie à module électrolyseur / pile à combustible réversible (H_2 et O_2 purs), *rapport de stage, Ecole des Mines de Paris*, 1999.

[AMPHL95] J.C. AMPHLETT et al., Performance modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc*, vol. 142. n°1, 1995.

[BAHAR99] B. BAHAR, C. CAVALCA et al, Effective selection and use of advanced membrane electrode power assemblies, *J. of New Mat. for the Elec. Systems*, 2, p. 179-182, 1999.

[BAKER04] A. BAKER, D. JOLLIE, Fuel Cell Market Survey : Large Stationary Applications, *Fuel Cell Today*, 06 octobre 2004.

[BECK04] P. BECKHAUS, A. HEINZEL, J. MATHIAK et J. ROES, Dynamics of H_2 production by steam reforming, *J. Power Sources,* vol. 127 (1-2), p. 294-299, 2004.

[BELAC05] J. BELACK et I. KUNDLER, High Temperature PEM Fuel Cell Technology : Celtec-P Membrane-Electrode-Assemblies for Reformed Hydrogen Fuel Cells (RHFC) Applications, *Proc. 3rd European PEFC Forum, Lucerne*, 2005.

[BERG05] J. BERG, FP5 Project "Virtual Fuel Cell Power Plant" and outlook next steps, *présentation au European Hydrogen & Fuel Cell Technology Platform - Second Annual Event, 2005.* disponible sur www.hfpeurope.org

[BINDE01] M.J. BINDER et al., Experience with the DOD fleet of 30 fuel cell generators, P*roc. 2001 international gas research conference*, Amsterdam, 2001.

[BONT94] A. BONTEMPS et al., Échangeurs de chaleur – Définitions et architecture générale, *Techniques de l'Ingénieurs*, B 2 340, 1994.

[BRUIJN02] F.A. DE BRUIJN, D.C. PAPAGEORGOPOULOS, E.F. SITTERS et G.J.M. JANSSEN, The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes, *J. Power Sources,* vol. 110 (1) p. 117-124, 2002.

[BUSQU04] S. BUSQUET, C-E. HUBERT, J. LABBE, D. MAYER, R. METKEMEIJER, A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell, *J. Power Sources,* vol. 134 (1) p. 41-48, 2004.

[CHAN00] S.H.CHAN, H.M.WANG, Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 25, p. 441-449, 2000.

[CHOI03] Y. CHOI et H.G. STENGER, Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen, *J. Power Sources,* vol. 124, p. 432-439, 2003.

[CLEG03] S. CLEGHORN, J. KOLDE et W. LIU, Catalyst coated composite membranes, *Handbook of Fuel Cells, Volume 3, chap. 44, Wiley*, 2003.

[COHEN91] R. COHEN, Fuel cell evaporative cooling using fuel as a carrier gas, *Brevet U.S. n° 4,994,331. date du brevet : 1991*

[COLEL03] W.C. COLELLA, Modelling results for the thermal management sub-system of a combined heat and power (CHP) fuel cell system (FCS), *J. Power Sources*, vol. 118, p. 129-149, 2003.

[CROPP02] M. CROPPER, Fuel Cell Market Survey : Residential Applications, *Fuel Cell Today*, février 2002.

[CSHPF01] CONSEIL SUPERIEUR D'HYGIENE PUBLIQUE DE FRANCE, Gestion du risque lié aux légionnelles, *Rapport du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France,* 2001. disponible sur www.sante.gouv.fr

[DELAG03] J. DELAGRANDANNE, Etat de l'art, Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC)*, rapport de stage, Gaz de France, diffusion interne*, 2003.

[DIPPE04] R. DIPPEL, Das Viessmann Brennstoffzellenheizgerät, Stand der Entwicklung, *Internationaler Brennstoffzellen-Technologietag*, Aachen, 10-11-2004.

[DODFC] www.dodfuelcell.com/pafc (PAFC) et www.dodfuelcell.com/res (PEM) - *site web du programme du ministère de la défense américain "DoD Fuel Cell"*.

[ECHIG03] M. ECHIGO et T. TABATA, A study of CO removal on an activated Ru catalyst for polymer electrolyte fuel cell applications, *Appl. Catal.* A 251, p. 157, 2003.

[ECHIG04] M. ECHIGO, N. SHINKE, S. TAKAMI et T. TABATA, Performance of a natural gas fuel processor for residential PEFC system using a novel CO preferential oxidation catalyst, *J. Power Sources*, vol. 132, p. 29-35, 2004.

[FCHAN00] EG&G SERVICES PARSONS INC., Fuel-Cell Handbook, 5ème edition, *US Department of Energy*, 2000.

[FEITE05] A. S. FEITELBERG et al., Reliability of Plug Power GenSys™ fuel cell systems, *J. Power Sources*, vol. 147, p. 203-207, 2005.

[FOWLE02] M.W. FOWLER, R.F. MANN, J.C. AMPHLETT, B.A. PEPPLEY et P.R. ROBERGE, Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell, *J. Power Sources*, vol. 166, p. 274-283, 2002.

[FREY04] H. FREY, M. EDEL, A. KESSLER et W. MÜNCH, Stationary fuel cells at EnBW, *Proc. 2nd France-Deutschland Conference*, Belfort, 2004.

[GAST03] H.A. GASTEIGER et al, Beginning-of-life MEA performance - Efficiency loss contributions, *Handbook of Fuel Cells, Volume 3, chap. 46, Wiley*, 2003.

[GEIGE03] S. GEIGER, M. CROPPER, Fuel Cell Market Survey : Small Stationary Applications, *Fuel Cell Today*, juillet 2003.

[GICQU01] R. GICQUEL, Systèmes Énergétiques, *Les presses de l'Ecole des Mines*, Paris, 2001.

[GIGLI04] G. GIGLIUCCI, L. PETRUZZI, E. CERELLI, A. GARZISI et A. LA MENDOLA, Demonstration of a residential CHP system based on PEM fuel cells, *J. Power Sources*, vol. 131, p. 62-68, 2004.

[GU04] T. GU, W.-K. LEE, J.W. VAN ZEE et M. MURTHY, Effect of Reformate Components on PEMFC Performance, *J. Electrochem. Soc*, vol. 151, (12), p. A2100-A2105, 2004.

[GULZ00] E. GULZOW et al., Dry layer preparation and characterisation of polymer electrolyte fuel cell components, *J. Power Sources*, vol. 86, p. 352–362, 2000.

[GUNES01] M.B GUNES, Investigation of a fuel cell based Total Energy System for residential applications, *rapport de "Master of Science" de l'Université d'état de Virginie, USA*, 2001.

[HEINZ02] A. HEINZEL, B. VOGEL et P. HUBNER, Reforming of natural gas – hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems, *J. Power Sources*, vol. 105, p. 202-207, 2002.

[HOLC03] F. H. HOLCOMB, Plug Power fuel cell demonstration project at the Watervliet arsenal, *Interim Final Project Report*, 2003, disponible sur www.dodfuelcell.com

[HSIEH05] S.-S. HSIEH, S.-H. YANG, J.-K. KUO, C.-F. HUANG et H.-H. TSAI, Study of operational parameters on the performance of micro PEMFCs with different flow fields, *Energy Conversion and Management*, article in press, 2005.

[HUBER04] C-E. HUBERT, P. ACHARD et R. METKEMEIJER, Study of a small heat and power PEM fuel cell system generator, *Proc. 2nd France-Deutschland Conference*, Belfort, 2004.
retenu pour une sélection dans J. of Power Sources, "article in press" au 15/12/2005

[IDAT05] IDATECH LLC., IdaTech 2003 PEM Demonstration Program in Rappahannock, VA with Fort AP Hill/Rappahannock Electric Cooperative, *Midpoint Progress Report - FY03*, 2005, disponible sur www.dodfuelcell.com

[INAKA02] H. INAKA et al., The development of effective heat and power use technology for residential in a PEFC co-generation system, *J. power sources,* vol. 106, p. 60-67, 2002.

[JACUB98] I. JACUBOWIEZ, Dénitrification des gaz de combustion, *Techniques de l'Ingénieurs*, J 3 922, 1998.

[JANS01] G. J. M. JANSSEN et M. L. J. OVERVELDE, Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell : measurements of the effective drag coefficient, *J. Power Sources,* vol. 101, p. 117-125, 2001.

[KIM95] J. KIM, S.M. LEE, S. SRINIVASAN, C.E. CHAMBERLIN, Modeling of PEMFC with an empirical equation, *J. Electrochem. Soc*, vol. 142, n°8, p. 2670-2674, 1995.

[KREUT00] T. G. KREUTZ, J. M. OGDEN, Assessment of hydrogen-fueled proton exchange membrane fuel cells for distributed generation and cogeneration, *Proceedings of the 2000 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, 2000.

[LACAS03] S. LACASSAGNE et P. SCHILKEN, Les outils de planification énergétique territoriale - Bonnes pratiques de villes européennes. *Rapport pour le compte de l'ADEME*, 2003.

[LEE03] W-K. LEE, S. SHIMPALEE et J.W. VAN ZEE, Verifying Predictions of Water and Current Distributions in a Serpentine Flow Field Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc*, vol. 150 (3), A341-A348, 2003.

[LENOC05] D. LENOC, Rapport annuel d'avancement du projet EPACOP. Période du 11/2003 au 11/2004. *document interne au projet,* 2005.

[LI03] Q. LI, J. O. JENSEN, R. HE, N. J. BJERRUM, New polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C - approaches and recent progress, *Proc. 1st European Hydrogen Energy Conference,* Grenoble, 2003.

[LINNH83] B. LINNHOFF, E. HINDMARSH, The Pinch Design Method of Heat Exchanger Networks, *Chemical Engineering Sc.,* Vol. 38, n° 5, p. 745-763, 1983.

[LIPMA04] T. LIPMAN, J. EDWARDS et D. KAMMEN, Fuel cell system economics: comparing the costs of generating power with stationary and motor vehicle PEM fuel cell systems, *Energy Policy,* vol. 32, p. 101-125, 2004.

[LIU02] Z.-W. LIU, K.-W. JUN, H.-S. ROH ET S.-E. PARK, Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperatures, J. Power Sources, vol. 111 (2), p. 283-287, 2002.

[LOMBA04] Ch. LOMBARD, Analyse et performance du système de traitement du combustible des unités RCU 4500 de la société H Power, *Rapport final de la contribution du LSGC au projet EPACOP*, 2004.

[LUTZ03] A. E. LUTZ, R. W. BRADSHAW, J. O. KELLER, D.E. WITMER, Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming, *Int. J. Hydrogen Energy,* vol. 28, p. 159-167, 2003.

[MANN00] R.F. MANN, J.C. AMPHLETT et al., Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell, *J. Power Sources*, vol. 86, p. 173-180, 2000.

[MATHI04] J. MATHIAK, A. HEINZEL, J. ROES, TH. KALK, H. KRAUS et H. BRANDT, Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kWel PEM fuel cell, *J. Power Sources*, vol. 131, p. 112-119, 2004.

[METKE94] R. METKEMEIJER, Contribution à l'étude des possibilités de réalisation et caractérisation partielle d'un générateur d'électricité constitué d'une pile à combustible alcaline alimentée avec un mélange hydrogène azote issu du reformage de l'ammoniac, *rapport de thèse, Ecole des mines de Paris*, 1994.

[MING02] Q. MING, T. HEALEY, L. ALLEN et P. IRVING, Steam reforming of hydrocarbon fuels, *Catal. Today,* vol. 77, p. 51-64, 2002.

[MOHTA03] R. MOHTADI, W.-K. LEE, S. COWAN, J. W. VAN ZEE et M. MURTHYB, Effects of Hydrogen Sulfide on the Performance of a PEMFC, *J. Electrochem. Soc*, vol. 6 (12), p. A272-A274, 2003.

[MORIS01] O. MORISOT et al., Évaluation et analyse technico-économique des systèmes Piles à combustible. *Rapport final du projet EASYPAC, réseau PACO*, 2001.

[MURTH01] M. MURTHY, M. ESAYIAN, A. HOBSON, S. MACKENZIE, W-K LEE et J. W. VAN ZEE, The performance of a PEM Fuel Cell exposed to transient CO concentrations*, J. Electrochem. Soc*., vol. 148 (10), A1141-A1147, 2001.

[MURTH03] M. MURTHY, M. ESAYIAN, W-K LEE et J. W. VAN ZEEB, The effect of temperature and pressure on the performance of a PEMFC exposed to transient CO concentrations, *J. Electrochem. Soc*, vol. 150 (1), A29-A34, 2003.

[NGUYE93] T.V. NGUYEN et al., A water and heat management model for PEMFC, *J. Electrochem. Soc*, vol. 140, n°8, p. 2178-2186, 1993.

[NGUYE03] T.V. NGUYEN et W. HE, Interdigitated flow field design, *Handbook of Fuel Cells, Volume 3, chap. 28, Wiley*, 2003.

[NIELS03] M. P. NIELSEN et S. K. KAER, Modelling a PEM fuel cell natural gas reformer, *ECOS conferenc,DTU, Copenhagen,* 2003.

[NIST] National Institute of Standards and Technology*, agence fédérale US qui développe des technologies, la métrologie et des standards de concert avec l'industrie,* données thermodynamiques des fluides disponibles sur : webbook.nist.gov/chemistry/fluid/

[OHARA04] H. OHARA et al. Operation Characteristics and Results of the 5 kW PEFC Co-Generation System, *IHI Engineering Review*, vol. 37, n°1, 2004.

[PERRY97] Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7ème édition, 1997.

[PICOT98] D. PICOT, Étude numérique et expérimentale des écoulements dans une pile à combustible PEM adaptable aux applications embarquées*, rapport de thèse, Ecole des Mines de Paris,* janvier 1998.

[POKOJ04] M. POKOJSKI, Die erste 250 kW PEM Brennstoffzelle in Europa - Betriebserfahrungen, *rapport de projet de la campagne d'essais de Bewag*, 2004

[PLUG04] PLUG POWER Inc, PEM Fuel Cell Demonstration, United States Naval Support Unit (NSU) - Saratoga Springs, NY, *Final Project Report, FY02*, 2004, disponible sur www.dodfuelcell.com

[PREVO04] H. PREVOT, B. DE JUVIGNY, F. LEHMANN, M. LOUVOT et CH. IZART, Rapport d'enquête sur les prix de l'électricité, *Rapport pour le Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie*, 2004, disponible sur www.industrie.gouv.fr

[PURMA02] M. PURMANN et Z. STYCZYNSKI, Influence of operating parameters on the efficiency of PEM fuel cells in stationary applications, *Proc. 1st France-Deutschland Conference*, Forbach-Saarbrücken, 2002.

[ROSSO05] I. ROSSO et al., Effect of impurities of a reformate gas on PEMFC membrane electrode assemblies, *Proceedings of the Hysydays*, Turin, 2005.

[ROSTR03] J.R. ROSTRUP-NIELSEN et K. AASBERG-PETERSEN, Steam reforming, ATR, partial oxidation : catalysts and reaction engineering, *Handbook of Fuel Cells,* vol. 3, chap. 14, Wiley & Sons, 2003.

[ROUVE98] L. ROUVEYRE, Contribution a l'optimisation d'un système de génération d'électricité comprenant une pile à combustible pour le véhicule électrique, *rapport de thèse, Ecole des Mines de Paris,* avril 1998.

[RT2000] Réglementation thermique 2000, disponible sur : www.rt2000.net

[SAVIN02] R.F. SAVINELL, M.H. LITT, J.S. WAINRIGHT, High temperature polymer electrolyte for PEM fuel cells, *présentation au Symposium "Honoring Huk Cheh", Columbia University, New York, 2002,* disponible sur : www.cwru.edu/.../Columbia502.pdf

[SCHIL01] P. SCHILKEN, Les actions de villes européennes sur l'utilisation des nouvelles technologies de petite cogénération. *État de l'Art pour le compte de l'ADEME*. contrat n° 99/07.071. 2001.

[SEO02] Y.-S. SEO, A. SHIRLEY et S. T. KOLACZKOWSKI, Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies, *J. Power Sources*, vol. 108, p. 213-225, 2002.

[STAUD04] R. STAUDT et J. BOYER, Developments of Polybenzimidazole-based, High Temperature Membrane and Electrode Assemblies for Stationary and Automotive Applications, *présentation au 2004 DOE Hydrogen, Fuel Cells, & Infrastructure Technologies Program Review.* disponible sur www.eere.energy.gov

[STELL] STELLISMODUL, e.l.m. leblanc (groupe Bosch), Notice technique et d'installation, Chaudières murales à gaz à condensation. disponible sur www.elmleblanc.fr/…/Stellis_modul.pdf

[STEVE00] P. STEVENS, F. NOVEL-CATTIN, A. HAMMOU, C. LAMY, M. CASSIR, Piles à Combustible, *Techniques de l'Ingénieurs*, D 3 340, 2000.

[SUISS00] SUISSE ENERGIE, Dimensionnement des chaudières à mazout et à gaz, *document de l'Office fédéral de l'énergie, 2000*. disponible sur www.energie-schweiz.ch/…/.6.pdf

[TEKIN04] M. TEKIN, D. HISSEL, M.C. PERA et J.M. KAUFFMANN, Energy consumption reduction of a PEM fuel cell motor-compressor group thanks to efficient control laws, *Proc. 2nd France-Deutschland Conference*, Belfort, 2004.

[UMIC05] UMICORE FUEL CELLS, Brochure d'information, *Fuel cell expo*, Tokyo, 2005.

[URBAN05] R. URBANCZYK et N. YALNIZ, Development, construction and tests of a dynamic natural gas fuelled steam reformer (on the basis of metal foams) for hydrogen rich gas production as fuel for polymer membrane fuel cells (PEMFC), *Proceedings of the Hysydays*, Turin, 2005.

[VAILL03] VAILLANT GmbH, Das Vaillant Brennstoffzellen-Heizgerat, Stand der Entwicklung und Feldtests, *Présentation du constructeur,* 2003.

[VIESS] VIESSMANN GmbH, Les chaudières à condensation, *Dossier technique du constructeur*. disponible sur www.viessmann.fr/…/fr-brennwerttechnik.pdf

[WAINR95] J.S. WAINRIGHT, J-T. WANG,.D. WENG, R.F SAVINELL et M.H. LITT, Acid-Doped Polybenzimidazoles, A New Polymer Electrolyte, *J. Electrochem. Soc*, vol. 142, L121-L123, 1995

[WAIN03] J.S. WAINRIGHT, M.H. LITT et R.F. SAVINELL, High-temperature membranes, *Handbook of Fuel Cells, Volume 3, chap. 34, Wiley*, 2003.

[WAN03] L. WANG, A. HUSAR, T. ZHOU et H. LIU, A parametric study of PEM fuel cell performances, *Int. J. Hydrogen Energy*, n°28, p. 1263-1272, 2003.

[WHITE04] M.K. WHITE et al., DOD Residential Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell, Demonstration Program, Volume I – Summary of the Fiscal Year 2001. disponible sur www.dodfuelcell.com. 2004.

[WILK03A] D.P. WILKINSON et O. VANDERLEEDEN, Serpentine flow field design, *Handbook of Fuel Cells, Volume 3, chap. 27, Wiley*, 2003.

[WILK03b] D.P. WILKINSON et J. SAINT-PIERRE, Durability, *Handbook of Fuel Cells, Volume 3, chap. 47, Wiley*, 2003.

[WILS00] M.S. WILSON, C. ZAWODZINSKI, G. BENDER, T.A. ZAWODZINSKI et D.N. BUSICK, PEMFC stacks for power generation, *Proc. du "DOE Hydrogen program review" 2000.* disponible sur www.eere.energy.gov

[WOOD98] D.L. WOOD, J.S. YI et T.V. NGUYEN, Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta*, vol. 43, n° 24, p. 3795-3809, 1998

[XU89a] J. XU et G.F. FROMENT, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I - Intrinsic Kinetics, *AIChE Journal*, vol. 35, n°1, 1989.

[XU89b] J. XU et G.F. FROMENT, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: II. Diffusional limitations and reactor simulation, *AIChE Journal*, vol. 35, n°1, 1989.

[YI98] J.S. YI et T.V. NGUYEN, An along the channel model for PEMFC, *J. Electrochem. Soc*, vol. 145, n°4, p. 1149-1159, 1998.

[ZALC02] J.M. ZALK et D.G. LOFFLER, Fuel processing for PEM fuel cells : transport and kinetic issues of system design, *J. Power Sources*, vol. 111, p. 58-64, 2002.

Sommaire des annexes

ANNEXE 1 Organigrammes de programmation du RCU, liste des erreurs provoquant l'arrêt de l'unité ("shutdown"), plan constructeur du RCU, circuits électriques

ANNEXE 2 Description de la modélisation pour les classes externes

ANNEXE 3 Transferts d'eau à travers la membrane

ANNEXE 4 Les 65 voies de données disponibles dans les fichiers utilisateur du RCU-4500

ANNEXE 5 Liste des paramètres réglables par l'utilisateur ("Settings") du RCU-4500 de la pile de Sophia Antipolis et de celle de la Mairie de Petite Synthe

ANNEXE 6 Le contrôle-commande du RCU-4500.
Première partie : régulation électrique
Seconde partie : commande des auxiliaires

ANNEXE 7 Les types de chauffage, leur dimensionnement et leur gestion

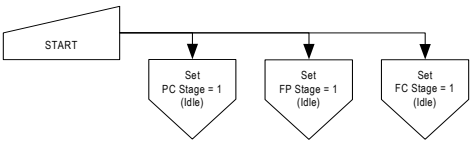
ANNEXE 8 Expression de la relation de dépendance entre le coefficient global et les débits des fluides dans un échangeur à plaques

ANNEXE 9 Publications

ANNEXE 10 Toutes les analyses de gaz réalisées les 16 et 17 mars 2005 sur l'unité de Sophia Antipolis

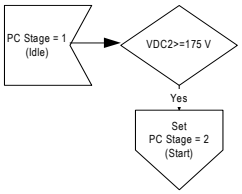
ANNEXE 1

MAIN

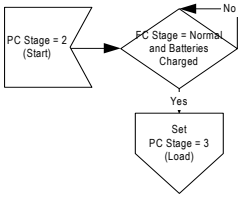


Main (PC)

1: Idle

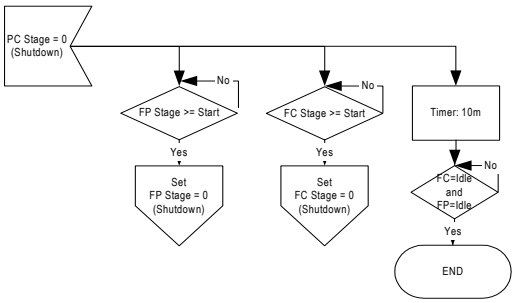


2: Start



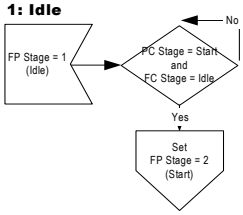
3: Load

0: Shutdown

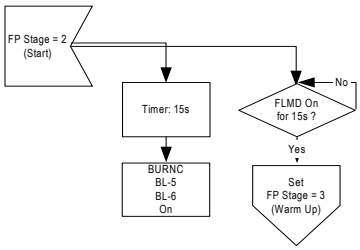


Fuel Processor (FP)

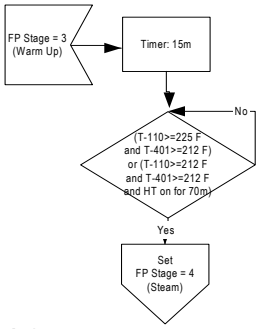
1: Idle



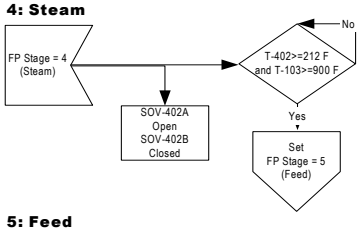
2: Start



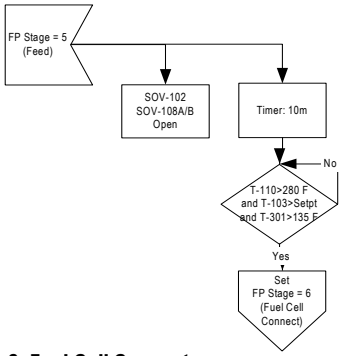
3: Warm Up



4: Steam

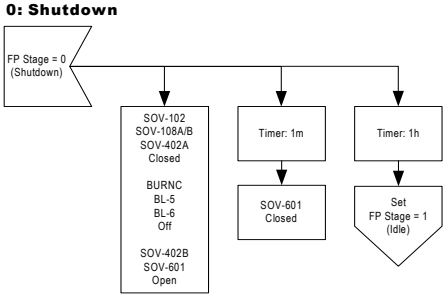


5: Feed



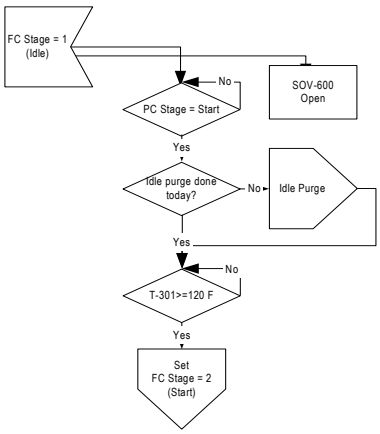
6: Fuel Cell Connect

0: Shutdown

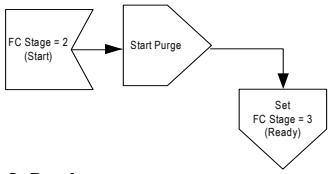


Fuel Cell (FC)

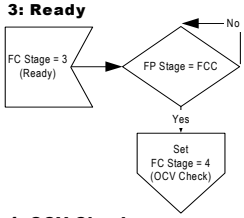
1: Idle



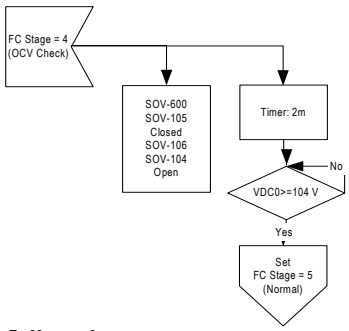
2: Start



3: Ready

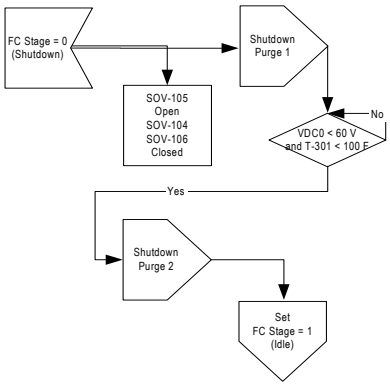


4: OCV Check

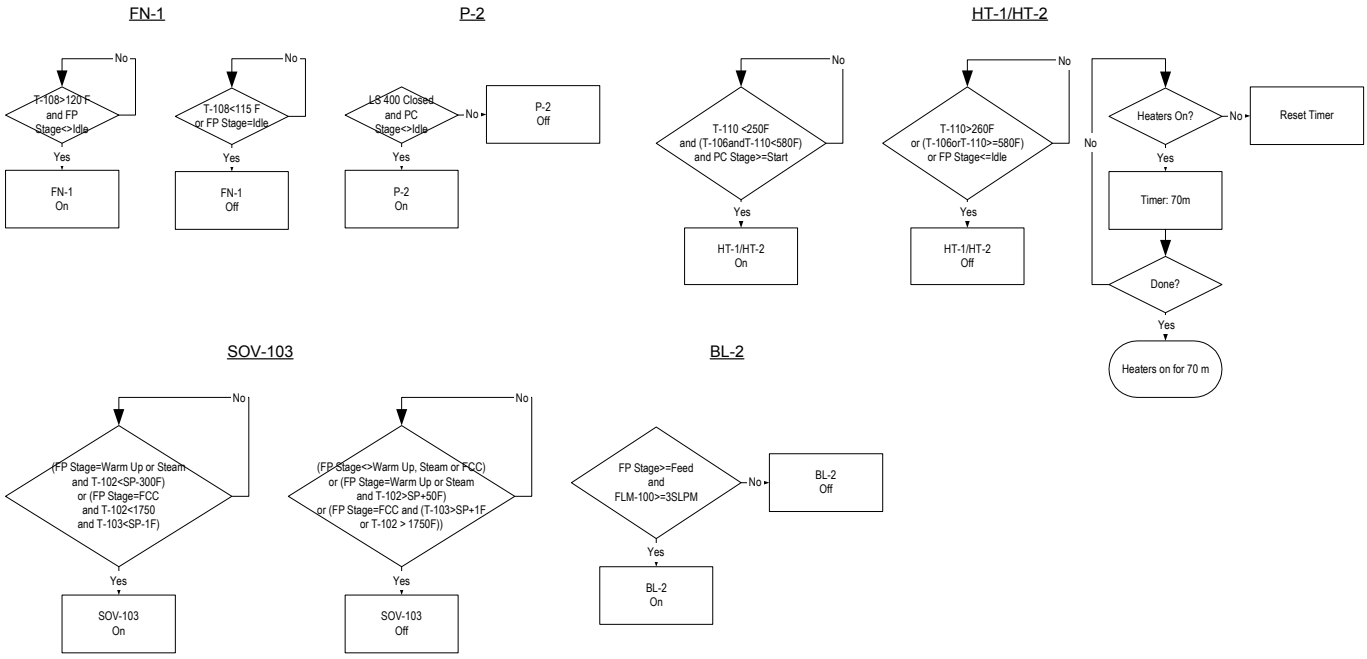


5: Normal

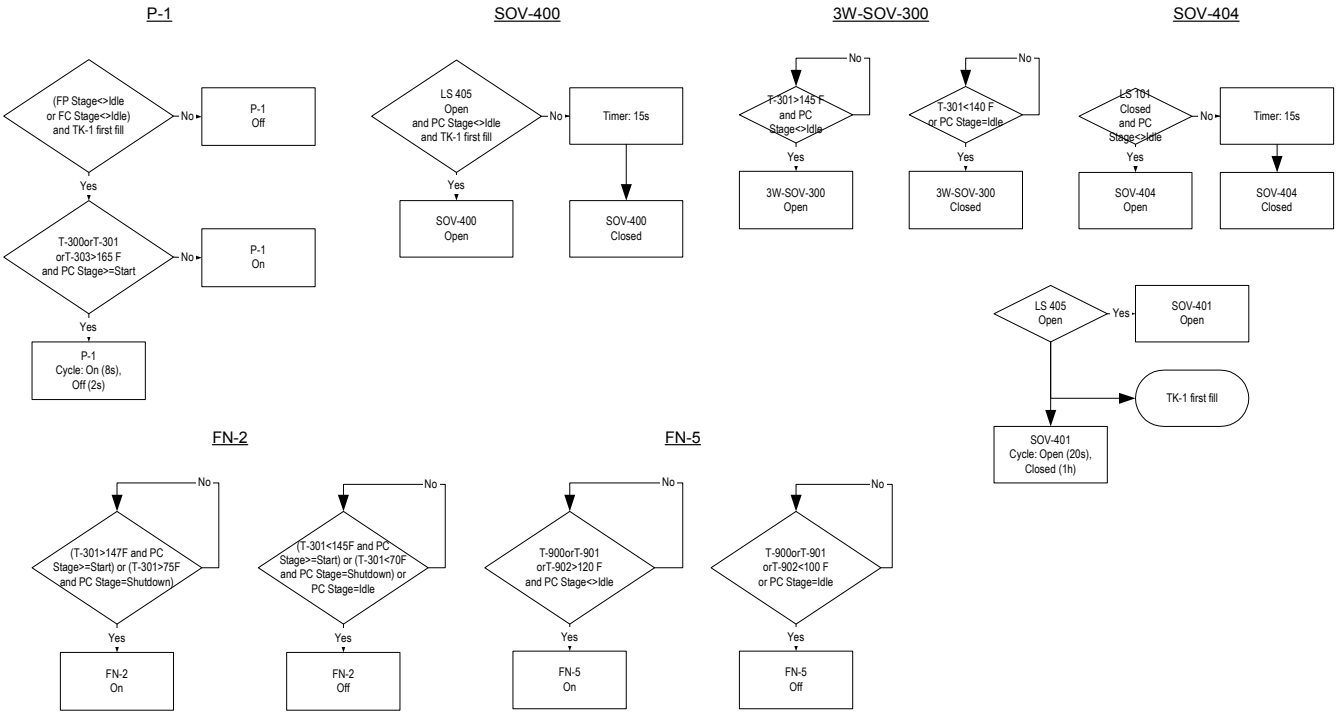
0: Shutdown



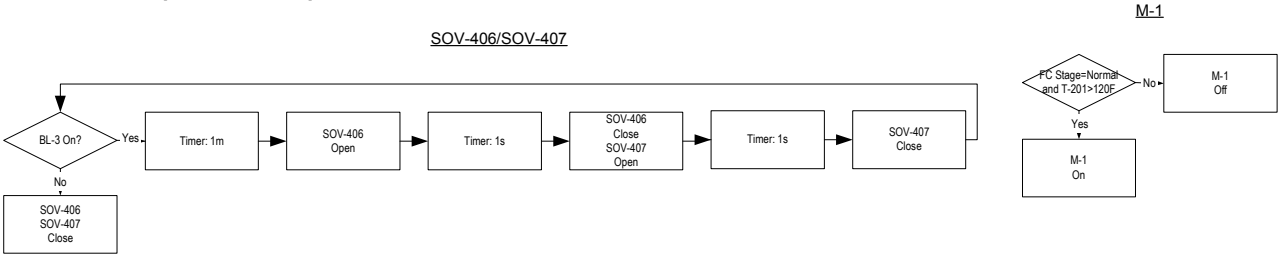
FUEL PROCESSOR (Auxiliaries)



MAIN (Auxiliaries)

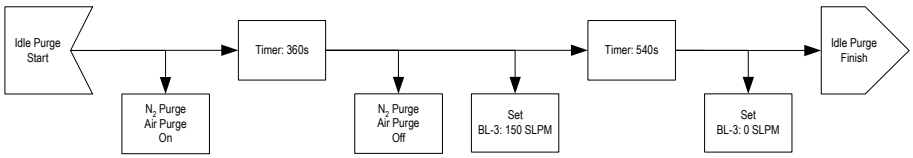


FUEL CELL (Auxiliaries)

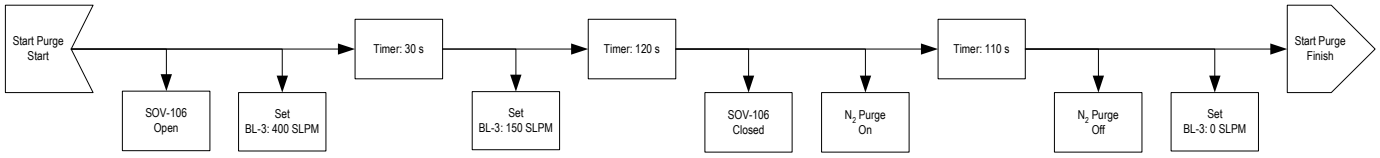


Fuel Cell Purges

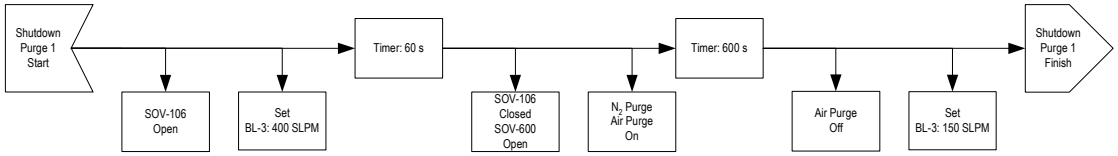
Idle Purge



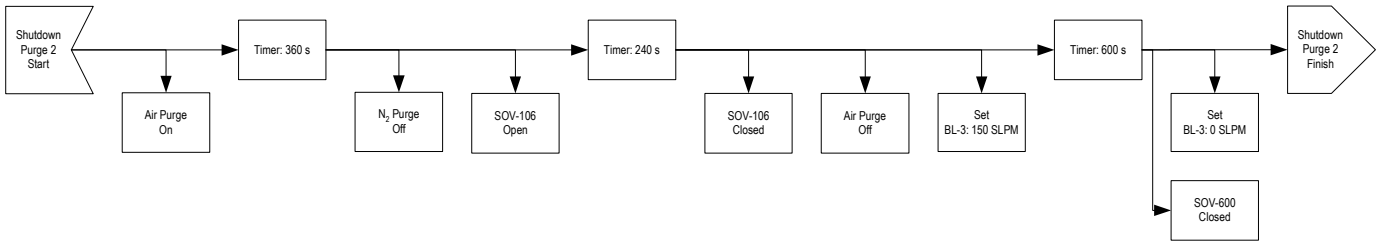
Start Purge



Shutdown Purge 1



Shutdown Purge 2



Shutdown Conditions

Main (PC)			
Number	**Message**	**Shutdown Condition**	**PC Stages**
1	LOW BATTERY ALARM 1	PC Stage = Idle for 30 s	Idle
2	LOW BATTERY ALARM 2	VDC2 30 s average < 165 V for 30 s	>= Start
3	T-300 HIGH ALARM	T-300 or T-301 or T-303 > 165 F for 30 s after first fill of TK-1	>= Start
4	TK-1 ALARM 1	TK-1 low for 30 m during first fill	>= Start
5	V-3 ALARM	V-3 high for 15 m	>= Start
6	TK-1 ALARM 2	TK-1 low for 15 m after first fill	>= Start
7	LS 900 ALARM	LS 900 open for 1 s	>= Start
8	T-900 HIGH ALARM	T-900 or T-901 or T-902 > 160 F for 1 s	>= Start
9	SSR/H2 900 ALARM	SSR/H2 900 on for 1 s	>= Start
10	SSR/HC 900 ALARM	SSR/HC 900 on for 1 s	>= Start
11	PCS CONTACTOR ALARM	ISLIM > PCS contact voltage + 0.1 V and VDC0 > 110 V for 0.5 s	>= Start

Fuel Processor (FP)			
Number	**Message**	**Shutdown Condition**	**FP Stages**
20	PT-400 HIGH ALARM	PT-400 > 18 psi for 1 s	>= Start
21	FP WARM UP ALARM	Heaters are ON for over 90 m	>= Idle
22	FLMD ALARM	BURNC is on and FLMD is off for 2 s	>= Start
23	FP STEAM ALARM	FP Stage = Steam for 30 m	Steam
24	T-103 HIGH ALARM	T-103 > 1425 F for 30 s	>= Start
25	T-401 HIGH ALARM	T-401 > 425 F for 30 s	>= Start
26	T-110 HIGH ALARM	T-110 > 600 F for 30 s	>= Start
27	T-109 HIGH ALARM	T-109 > 160 F for 30 s	>= Start
28	T-103 LOW ALARM	T-103 < 1150 F for 30 s	FCC
29	T-402 LOW ALARM	T-402 < 200 F for 20 s	>= Feed
30	BOILER LOW ALARM	Boiler level is low for 40 m after first fill of TK-1	>= Start
31	BOILER HIGH ALARM	Boiler level is high for 45 m	>= Start
32	T-102 HIGH ALARM	T-102 > 2000 F for 30 s	>= Start

Fuel Cell (FC)			
Number	**Message**	**Shutdown Condition**	**FC Stages**
40	PT-200 HIGH ALARM	PT-200 > 12 psig for 1 s	>= Idle
41	T-202 HIGH ALARM	T-202 > 165 F for 1 s	>= Idle
42	OCV LOW ALARM	FC Stage = OCV for 3 m	OCV
43	VDC0 LOW ALARM	VDC0 < 60 V for 3 s in first 2 m of FC Stage = Normal or VDC0 < f (IDC0) for 3 s after 2 m of FC Stage = Normal	Normal
44	M-1 ALARM	M-1 is on and T-201 - T-200 > 40 F for 30 s, after 5m of FC Stage = Normal	Normal

	MODIFICATIONS	Date	Initial
01	REPLACE CONNECTION TO INJECTOR WITH 1/4".	March/01/02	M-E. M
02	ADD HV-103.	March/01/02	M-E. M
03	ADD BL-6.	March/01/02	B.B
04	ADD BL-5.	March/01/02	B.B
05	ADD CYCLONE.	March/01/02	M-E. M
06	REMOVE SOV-900.	April/11/02	M-E. M
07	REMOVE CHEK-900.	April/11/02	M-E. M
08	REPLACE FN-4 BY FN-6.	April/23/02	M-E. M
09	RELOCATE FLM 100 MOUNT CHCK 100 VERTICALLY ADD. SEPARATOR; MODIFY ELEC.	Aug/15/02	A.L.

FN-3 I/O BOARD ENCLOSURE FAN

FN-5 ENCLOSURE TEMPERATURE CONTROL FAN

T-900 T-901 T-902 LSH-900 SSRV-HC-900 SSRV-H2-900

HV

D-1 ION EXCHANGE DEMINERALIZER

FL-6 FINE FILTER

HV

TK-2 COOLANT LOOP EXPANSION TANK

LSH-300

E-7 COOLANT LOOP HEAT EXCHANGER

T-303

FN-2 COOLANT LOOP FAN

SOV-401

HV-302

D-1

CITY WATER

3WSOV-305

HV-300

T-305

T-306

E-5 COGEN HEAT EXCHANGER

HV-301

TO WATER HEATER

P-3 COGEN WATER PUMP

FROM WATER HEATER

DV-302 TO DRAIN

CUSTOMER SITE

P-1 COOLANT PUMP

SOV-600

DV-300 MAIN DRAIN VALVE

FL-8 COOLANT FILTER

CHCK 600

FUEL CELL STACK

WC-1 F.C. COOLING

A-1 ANODE

C-1 CATHODE

T-300 T-202 T-301

PT-200

ANODE OFF GAS TO BURNER

T-200 T-201

SOV-106

CHCK 105

PR-900

N_2 PV-1

SOV-900

CHCK 901

V-1B DESULFURIZER

V-1A DESULFURIZER

FL-7 NAT. GAS FEED FILTER

CHCK 100

CHCK 103

FL-XX

BL-4 NAT. GAS COMPRESSOR

SOV-102

SOV-101

SOV-100

HV-100

HV-101

PR-101

HT-3 ENCLOSURE HEATER

NATURAL GAS

PR-100

SOV-103

SOV-107

BL-6 FUEL COMPRESSOR

TO PILOT BURNER

TO INJECTOR

HV-102

PR-102

PRT-101 T-108

R-2 HT-1 MTS HT-2

T-110

E-4 REFORMATE COOLER

T-107

FL-2 PROX AIR FILTER

AIR

BL-2 PROX AIR BLOWER

SOV-108

CHCK 800

SOV-104

CHCK 102

FL-3 CATHODE AIR FILTER

AIR

BL-3 CATHODE AIR BLOWER

H-1 AIR HUMIDIFIER

M-1 ENTHALPY WHEEL MOTOR

VT-2 CATHODE AIR VENT

TO VENT

CYCLONE

FN-1 REFORMATE CONDENSER FAN

E-6 REFORMATE CONDENSER HEAT EXCHANGER

REFORMATE CONDENSER SEPARATOR

V-3

PLG-110 T-106

LSH-101

PRT-102 T-109 PRT-103

R-4 PROX

PLG-104

SOV-402A

SOV-402B

T-402

VT-1 FLUE GAS VENT

TO VENT

T-401

CAP

PT-400

E-1 FUEL/STEAM PRE-HEATER

LS-400

FLUE GAS STEAM V-2 BOILER REFORMATE FLUE GAS R-1 REFORMER

T-102

T-103

PB-1

IGN-100 FLM-100

PILOT AIR BLOWER BL-5

AIR

FL-1

BL-1 BURNER AIR BLOWER

CHCK 400

P-2 FEED WATER PUMP

SEPARATOR

TRAP1

VT-3 H2/ REFORMATE GAS VENT

TO VENT

SOV-108B

STR-400

LSH-405

TK-1 PROCESS WATER RESERVOIR

SOV-105

CHCK 106

H2 FROM ANODE

TO DRAIN

SOV-401

SOV-402

PCS

ELECTRIC COMPARTMENT

FC VDC0 IDC0

START/STOP EMG STOP

DC/DC CONVERTER

DC POWER SUPPLY

T-500

BAT CB FUSE

BATTERY BANK DRAWERS

VDC2 IDC2

T-501

SMD CONTACTOR BOX

SMD

VAC1 IAC1

DC/AC INVERTER

CB

TRANSFORMER

LINE NEUT EARTH TO LOAD

GRID NEUT EARTH TO GRID

CB TO BL3, BL-4

CB TO AUX

FN-6 ELECTRICAL ENCLOSURE VENTILATION FAN

Confidential

H POWER CORP. RESERVES ALL RIGHTS WITH RESPECT TO THIS DRAWING. THIS DRAWING MAY NOT BE REPRODUCED IN PART OR IN IT'S ENTIRETY UNDER ANY FORM WITHOUT A WRITTEN AUTHORIZATION FROM H POWER CORP. THIS DRAWING REMAINS THE PROPERTY OF H POWER CORP.

Notes:

Approved By: Dingrong Bai

Drawn/Modified By: A.C.

Date: 15 Aug, 2002

H POWER ENTERPRISES OF CANADA INC.

CUSTOMER: RCU-4500 V-2 NAT. GAS

Title: PROCESS FLOW AND INSTRUMENTATION DIAGRAM

Drawing No.: RCU 4500-V2_20366

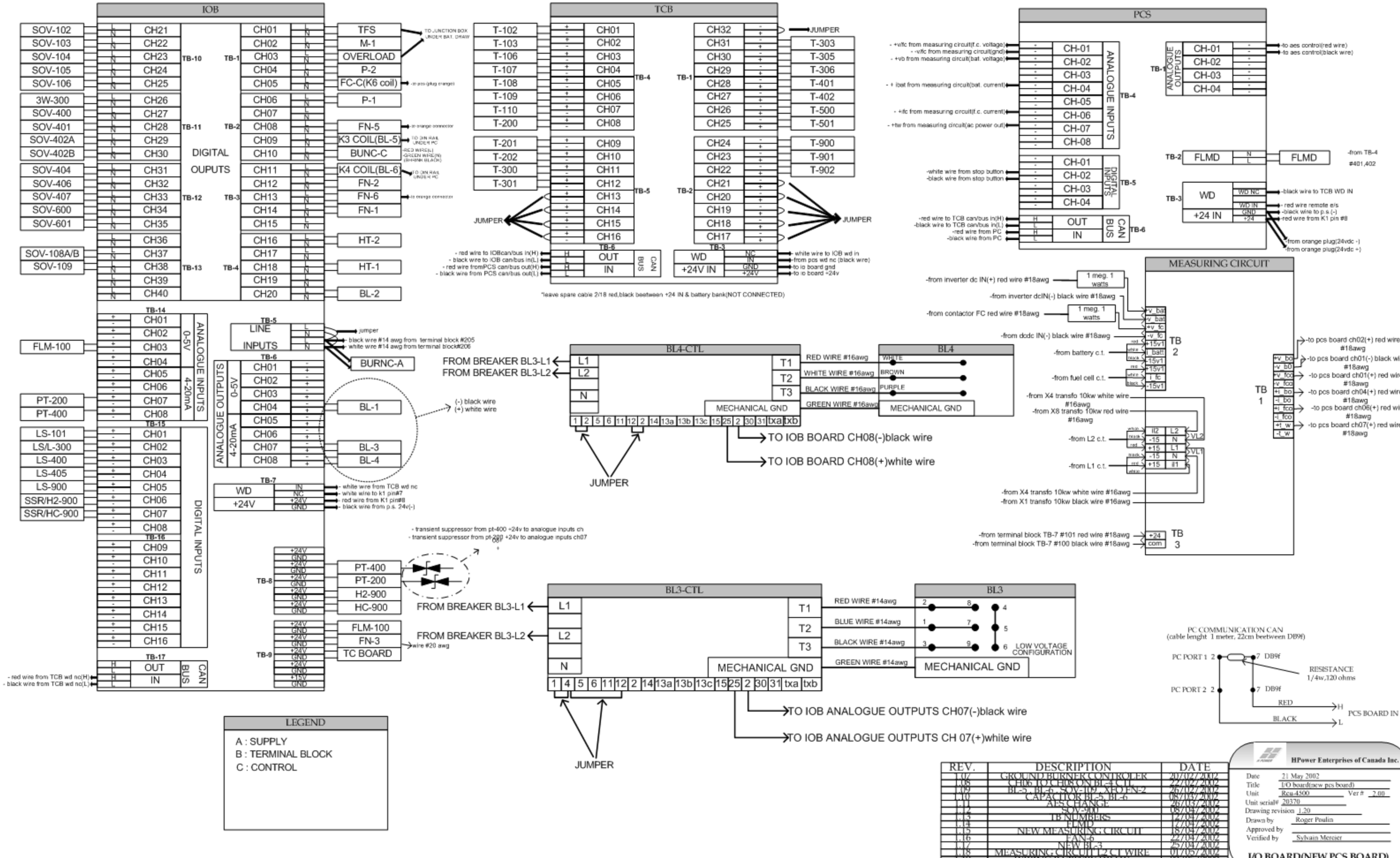
Sheet: 1 of 1

Scale: N/A

Project #: 20366

Rev. No.: R7

I/O BOARD



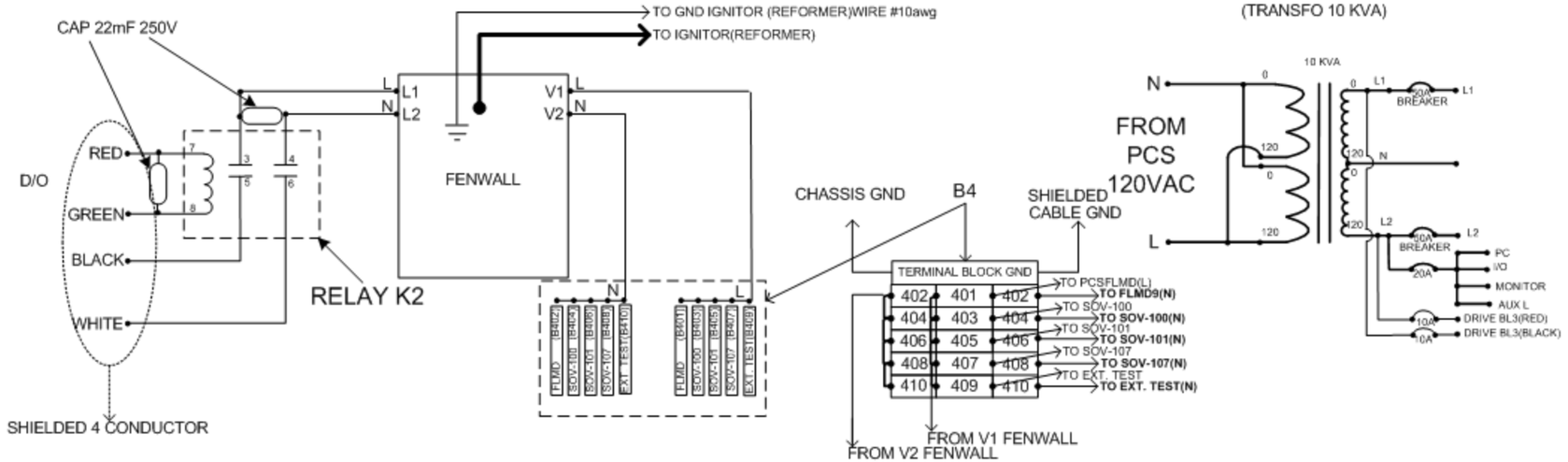
REV.	DESCRIPTION	DATE
1.07	GROUND BURNER CONTROLER	20/02/2002
1.08	CH06 TO CH08 ON BL-4 CTL	22/02/2002
1.09	BL-2, BL-6, SOV-107, XEO FN-2	26/02/2002
1.10	CAPACITOR BL-5, BL-6	08/03/2002
1.11	AES CHANGE	26/03/2002
1.12	SOV-500	08/04/2002
1.13	TB NUMBERS	12/04/2002
1.14	FLMD	17/04/2002
1.15	NEW MEASURING CIRCUIT	18/04/2002
1.16	FAN-6	22/04/2002
1.17	NEW BL-3	25/04/2002
1.18	MEASURING CIRCUIT2 CT WIRE	01/05/2002
1.19	WIRING, BATTERY DRAW	03/05/2002
1.20	AES DC-OUT	16/05/2002

HPower Enterprises of Canada Inc.

Date 21 May 2002
Title I/O board(new pcs board)
Unit Rcu-4500 Ver # 2.00
Unit serial# 20370
Drawing revision 1.20
Drawn by Roger Poulin
Approved by
Verified by Sylvain Mercier

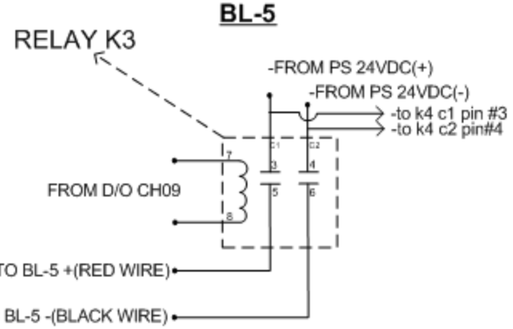
I/O BOARD(NEW PCS BOARD)

BURNER CONTROLER

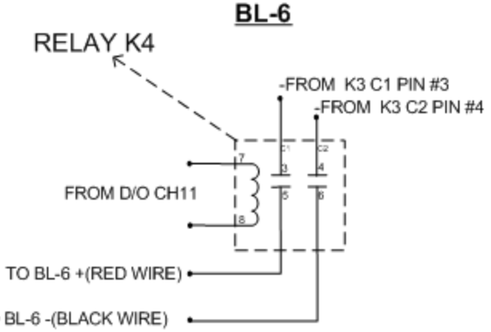


POWER SUPPLY
(TRANSFO 10 KVA)

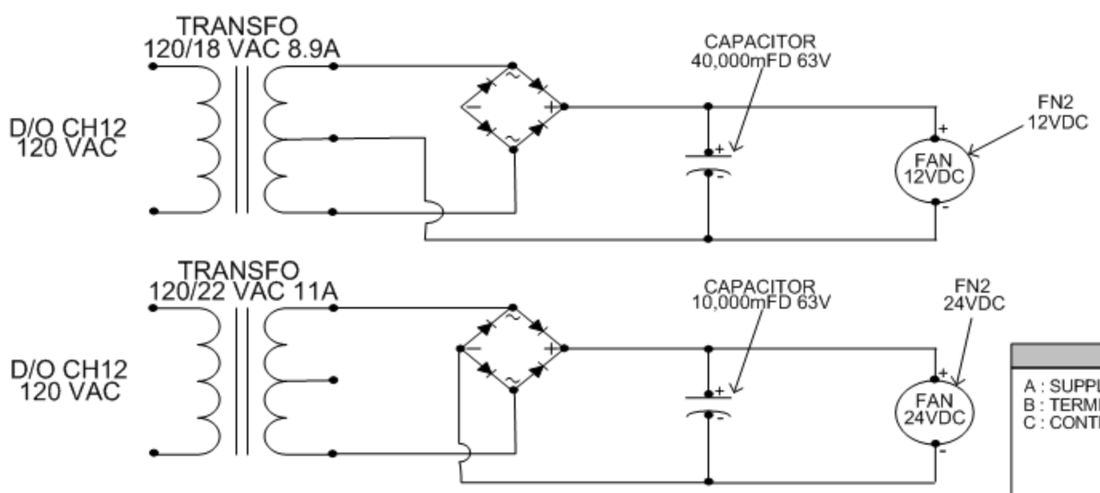
BL-5

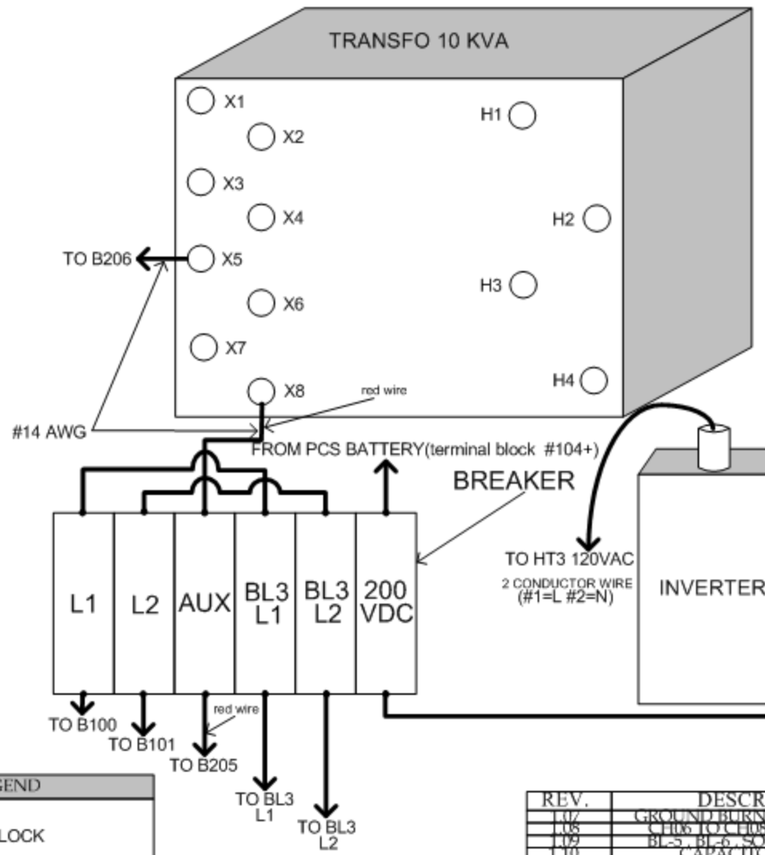


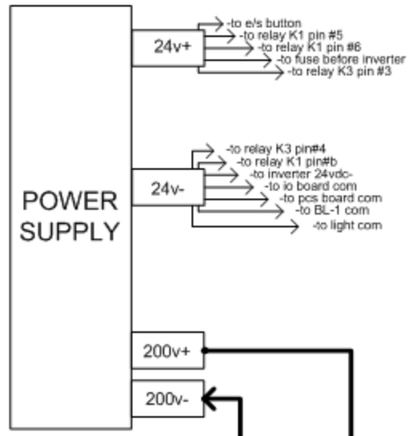
BL-6



CONNECTION FAN2







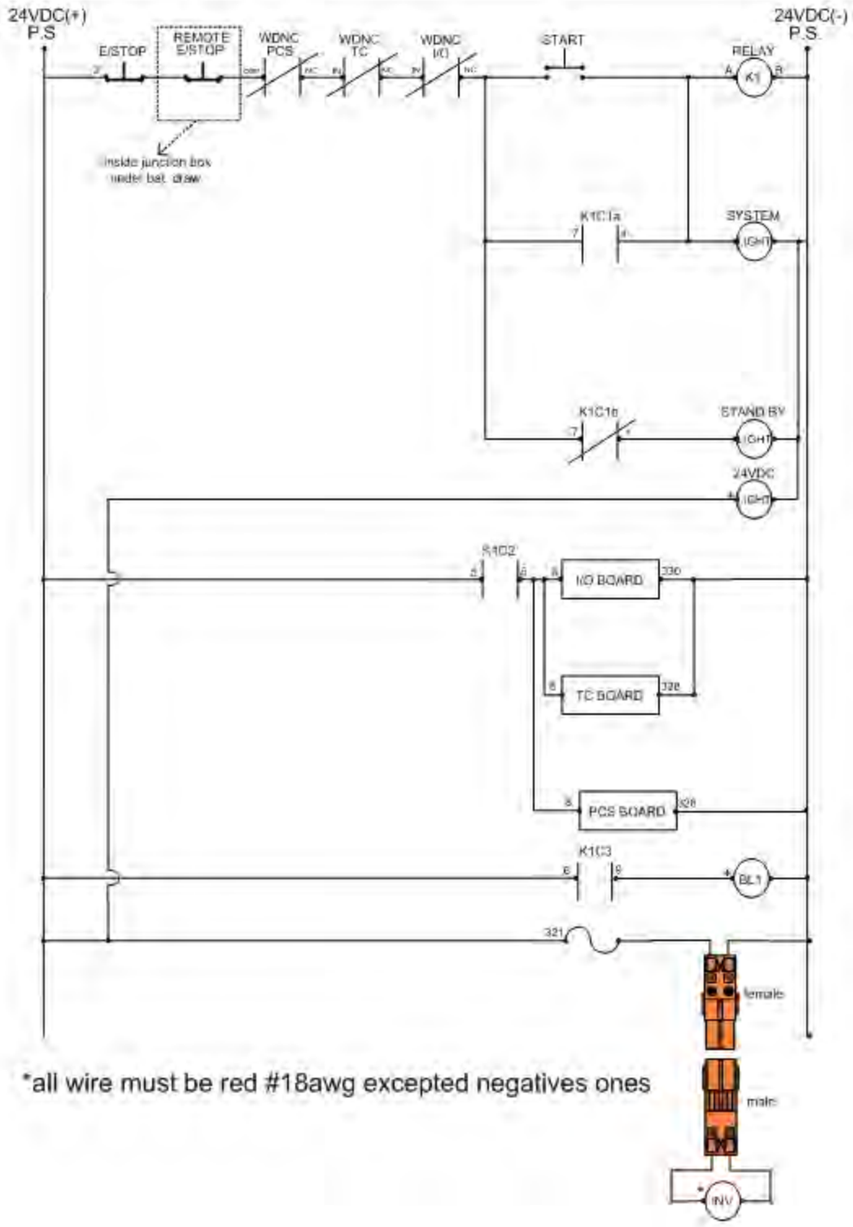
LEGEND
A : SUPPLY
B : TERMINAL BLOCK
C : CONTROL

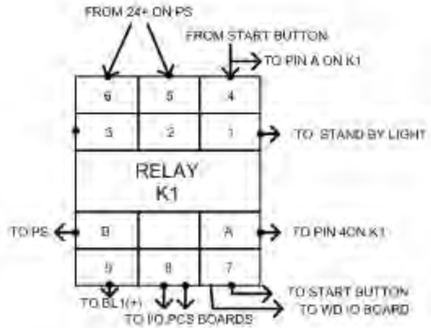
REV.	DESCRIPTION	DATE
1.07	GROUND BURNER CONTROLER	20/02/2002
1.08	CH06 TO CH05 ON BL-4 CTL	22/02/2002
1.09	BL-5 , BL-6 , SOV-102 , AUTO FN-2	26/02/2002
1.10	CAPACITOR BL-5, BL-6	08/03/2002
1.11	AES CHANGE	26/03/2002
1.12	SOV-900	08/04/2002
1.13	TB NUMBERS	12/04/2002
1.14	FLMD	17/04/2002
1.15	NEW MEASURING CIRCUIT	18/04/2002
1.16	FAN-6	22/04/2002
1.17	NEW BL-3	25/04/2002
1.18	MEASURING CIRCUIT/2 CI WIRE	01/05/2002
1.19	WIRING BATTERY DRAW	03/05/2002
1.20	AES DC-OUT	16/05/2002

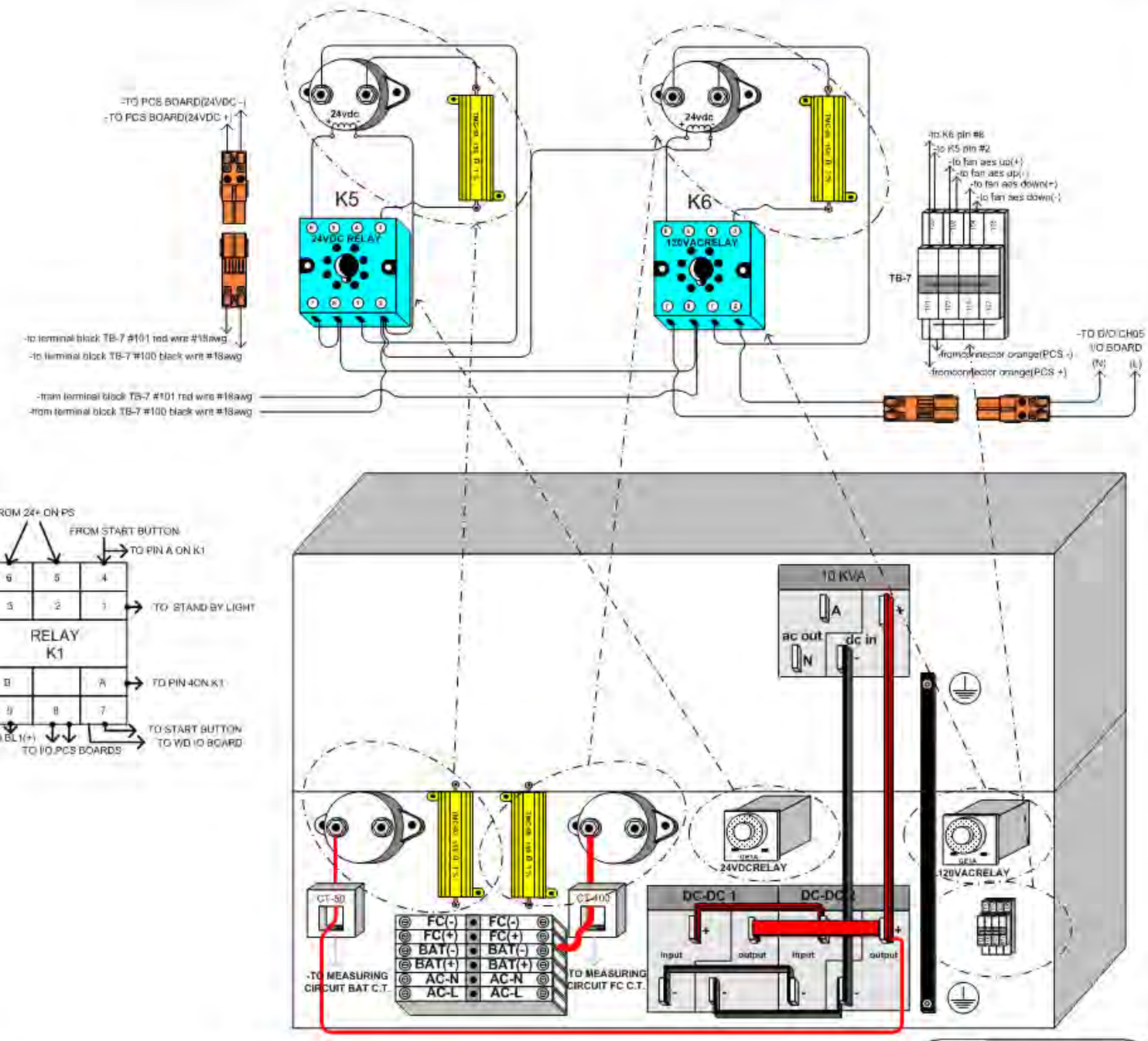
HPower Enterprises of Canada Inc.

Date	21 May 2001
Title	Electric control
Unit	Rcu-4500 Ver # 2.00
Unit serial#	20370
Drawing revision	1.20
Drawn by	Roger Poulin
Approved by	
Verified by	Sylvain Mercier

ELECTRIC CONTROL







LEGEND
A : SUPPLY
B : TERMINAL BLOCK
C : CONTROL

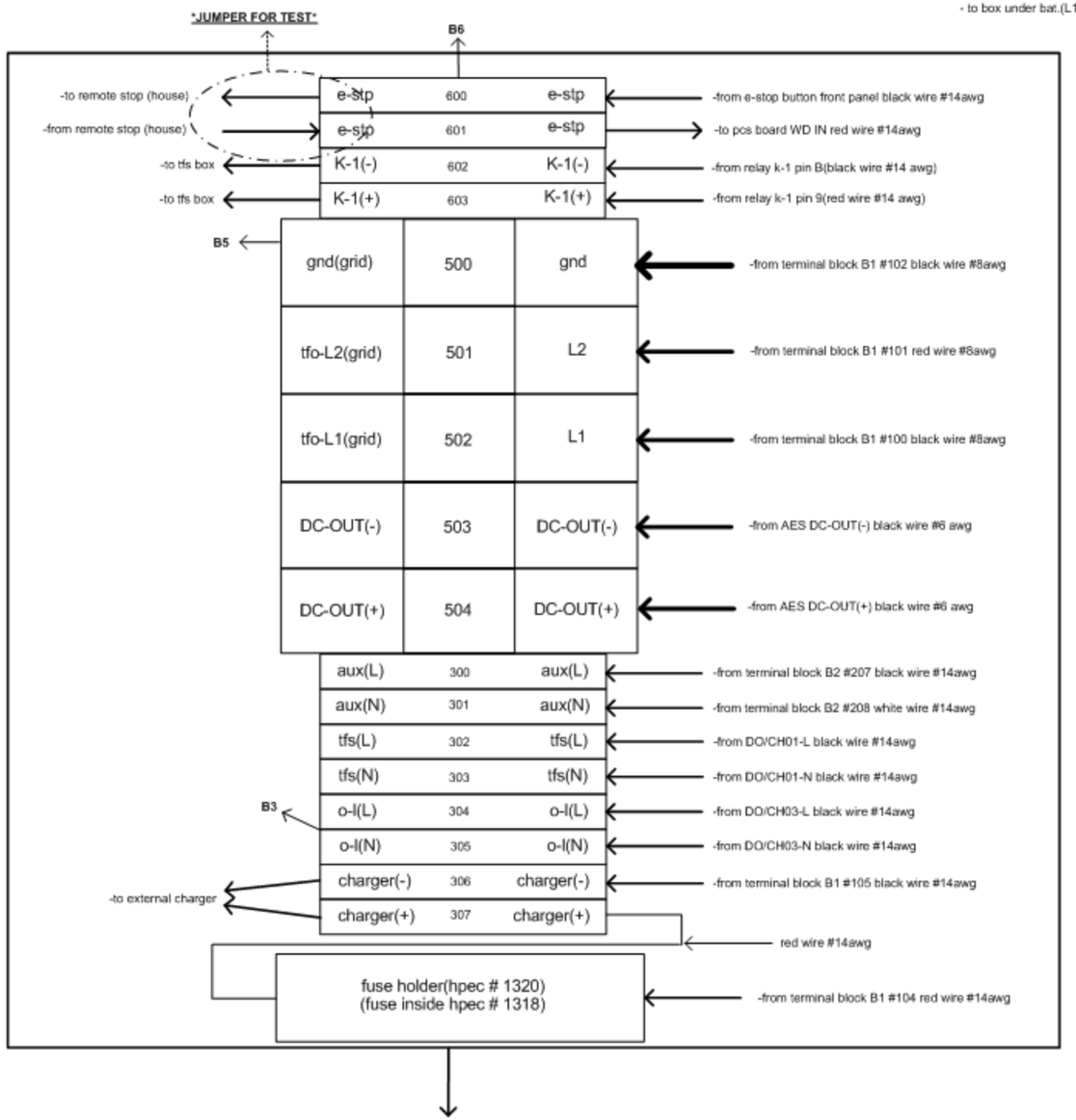
REV.	DESCRIPTION	DATE
1.07	GROUND BURNER UNIT SOLER	21/05/2002
1.08	CHG TO CTS ON BL-2 CIL	22/05/2002
1.09	BL-2, BL-6, SOV-DP, AEQ EN-2	26/05/2002
1.10	CAPACITOR BL-2, BL-6	05/06/2002
1.11	AES CHANGE	28/05/2002
1.12	SOV-2/0	05/06/2002
1.13	TB NUMBERS	12/06/2002
1.14	FUSES	12/06/2002
1.15	NEW MEASURING CIRCUIT	18/06/2002
1.16	FAN-6	22/04/2002
1.17	NEW BL-3	25/06/2002
1.18	MEASURING CIRCUIT 2 CT WIRE	01/05/2002
1.19	WIRING BATTERY DRAW	03/05/2002
1.20	AES DC OUT	16/05/2002

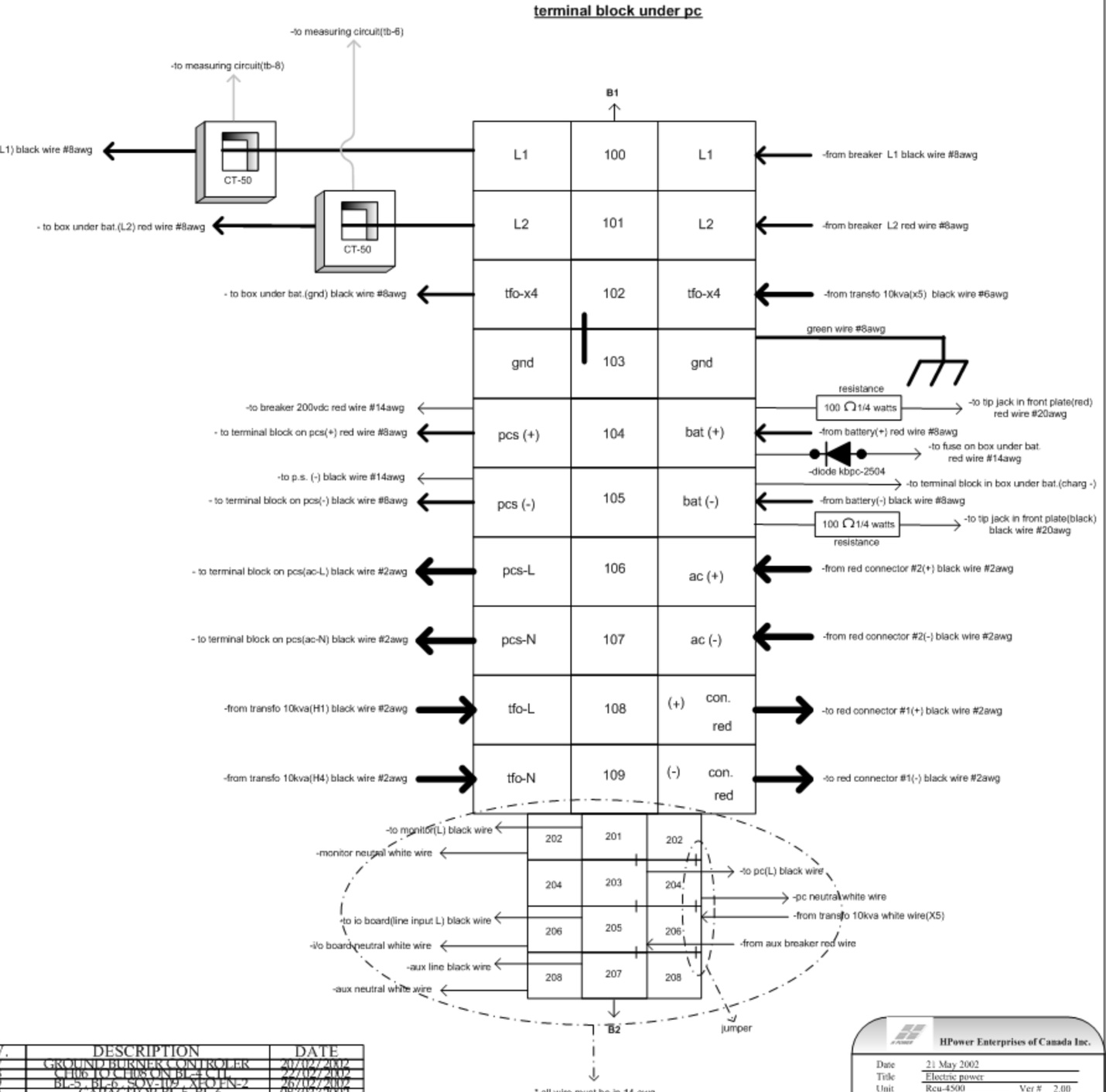
HPower Enterprises of Canada Inc.

Date: 21 May 2002
Title: Buttons/lights control
Unit: Rev 1.50U Ver+ 2.00
Unit serial#: 203720
Drawing revision: 1.20
Drawn by: Roger Fenlon
Approved by:
Verified by: Software Manager

BUTTONS/LIGHT CONTROL

TERMINAL BLOCK





REV.	DESCRIPTION	DATE
1.02	GROUND BURNER CONTROLER	20/02/2002
1.08	CH06 TO CH08 ON BL-4 CTL	22/02/2002
1.09	BL-5 , BL-6 , SOV-109 , XFO-FN-2	26/02/2002
1.10	CAPACITOR BL-5, BL-6	08/03/2002
1.11	AES CHANGE	26/03/2002
1.12	SOV-300	05/04/2002
1.13	TB NUMBERS	12/04/2002
1.14	FLMD	17/04/2002
1.15	NEW MEASURING CIRCUIT	18/04/2002
1.16	FAN-6	22/04/2002
1.17	NEW BL-3	25/04/2002
1.18	MEASURING CIRCUIT L2 CT WIRE	01/05/2002
1.19	WIRING BATTERY DRAW	03/05/2002
1.20	AES DC-OUT	16/05/2002

HPower Enterprises of Canada Inc.

Date	21 May 2002
Title	Electric power
Unit	Rcu-4500 Ver # 2.00
Unit serial#	20370
Drawing revision	1.20
Drawn by	Roger Poulin
Approved by	
Verified by	Sylvain Mercier

TERMINAL BLOCK

TRANSFO 10KVA

-to measuring circuit tb-9 L1(black wire #16awg)
TO L1 BREAKER
-to measuring circuit tb-7 N and tb-9 N(white wire #16awg)
WIRE # 8awg
TO B102
WIRE # 6awg
-to terminal block B206 white wire #14awg
TO L2 BREAKER
X1 X2 X3 X4 X5 X6 X7 X8
H1 H2 H3 H4
-to terminal block under pc(#108 TFO-L)
WIRE #6awg
-to terminal block under pc(#109 TFO-N)
-to measuring circuit tb-7 L2(red wire #16awg)
-to aux breaker 20 amp (red wire #14awg)

-from terminal block under pc(#109 RED CON)
-from terminal block under pc(#108 RED CON)
(RED PLASTIC CONNECTOR HPEC#001655)
WIRE #2awg
LPM
-to terminal block under pc(#106 AC)
-to terminal block under pc(#107 AC)

TO FUEL CELL STACK
(YELLOW PLASTIC CONNECTOR HPEC# 001652)
LPM
-to terminal block B5 #503
-to terminal block B5 #504
-from terminal block under pc(#105 bat)
-from terminal block under pc(#104 bat)
-from terminal block under pc(#107 pcs)
-from terminal block under pc(#106 pcs)

10 KVA
A
ac out
N
dc in
CT-50
CT-100
DCO(-) DCO(-)
DCO(+) DCO(+)
FC(-) FC(-)
FC(+) FC(+)
BAT(-) BAT(-)
BAT(+) BAT(+)
AC-N AC-N
AC-L AC-L
DC-DC 1
DC-DC 2
input output input output

REV.	DESCRIPTION	DATE
1.07	GROUND BURNER CONTROLER	20/02/2002
1.08	CHG TO CHROM BLACK	27/02/2002
1.09	BL-5, BL-6, SOV-109, NEO PN-2	26/02/2002
1.10	CAPACITOR BL-5, BL-6	08/03/2002
1.11	AES CHANGE	26/03/2002
1.12	SOV-901	08/04/2002
1.13	TB NUMBERS	12/04/2002
1.14	FLOW	17/04/2002
1.15	NEW MEASURING CIRCUIT	18/04/2002
1.16	FAN-6	22/04/2002
1.17	NEW BL-3	25/04/2002
1.18	MEASURING CIRCUIT L2 CT WIRE	01/05/2002
1.19	WIRING BATTERY DRAW	07/05/2002
1.20	AES DC OUT	16/05/2002

HPower Enterprises of Canada Inc.
Date: 31 May 2002
Title: Electric power
Unit: Bus 45(i) Ver#: 2.00
Unit serial#: 20130
Drawing revision: 1.20
Drawn by: Roger Poulin
Approved by:
Verified by: Sylvain Mercier

ELECTRIC POWER

BATTERY DRAW 1

THERMOCOUPLE TERMINAL TYPE K

TO TC BOARD CH25(FEMALE CONNECTOR ON WIRE)

THERMOCOUPLE WIRE TYPE K

B-01

B-02

B-03

B-04

B-05

B-06

B-07

WIRE #8awg

WIRE #8awg

FUSE 200VDC 100 AMPS

-FROM CONNECTOR 4B(-)

-TO CONNECTOR 5A(-)

CONNECTOR # 3B

LPM

CONNECTOR # 3A

(GRAY PLASTIC CONNECTOR HIPEC# 001685)

BATTERRY

-CD TECHNOLOGIES BATTERY
-DEEP CYCLE SERIES
-MODEL DCS-33
-12 VDC/33 AH

-TO TERMINAL BLOCK B1 #104

-TO TERMINAL BLOCK B1 #105

CONNECTOR # 5B

CONNECTOR # 3B

LPM

CONNECTOR # 5A

CONNECTOR # 4B

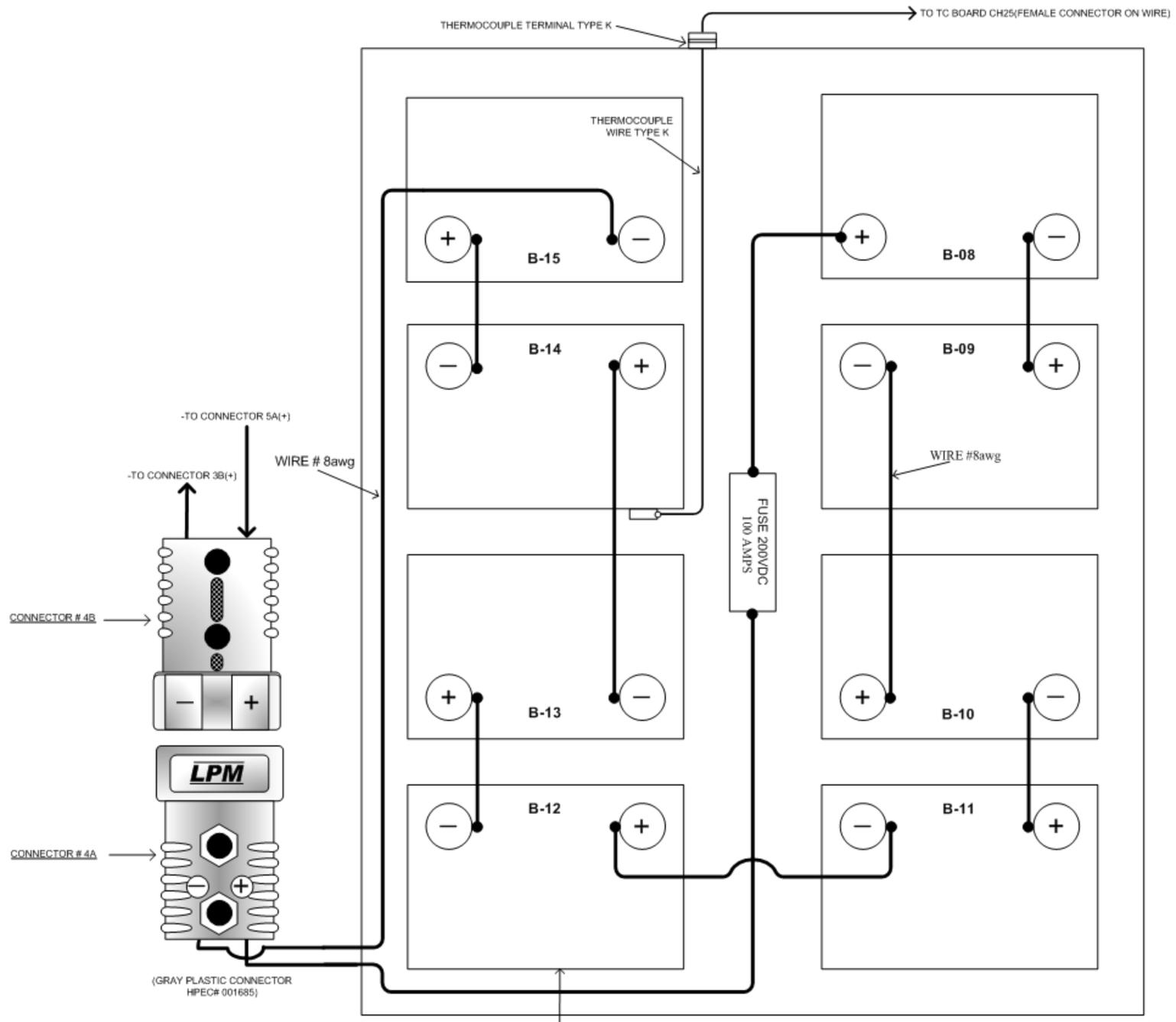
REV.	DESCRIPTION	DATE
1.07	GROUND BURNER CONTROLER	20/02/2002
1.08	CH06 TO CH05 ON BL-4 CJT	22/02/2002
1.09	BL-5, BL-6, SOV-102, XEOPEN-2	26/02/2002
1.10	CAPACITOR BL-5, BL-6	05/03/2002
1.11	AES CHANGE	26/03/2002
1.12	SOV-900	08/04/2002
1.13	IB NUMBERS	12/04/2002
1.14	FLMD	17/04/2002
1.15	NEW MEASURING CIRCUIT	18/04/2002
1.16	FAN-6	22/04/2002
1.17	NEW BL-3	25/04/2002
1.18	MEASURING CIRCUIT 2 CT WIRE	01/05/2002
1.19	WIRING BATTERY DRAW	04/05/2002
1.20	AES DC-OUT	16/05/2002

HPower Enterprises of Canada Inc.

Date 21 May 2002
Title Battery draw 1
Unit Rcu-4500 Ver # 2.00
Unit serial# 20370
Drawing revision 1.20
Drawn by Roger Poulin
Approved by
Verified by Sylvain Mercier

BATTERY DRAW 1

BATTERY DRAW 2



BATTERRY

-CD TECHNOLOGIES BATTERY
-DEEP CYCLE SERIES
-MODEL DCS-33
-12 VDC/33 AH

REV.	DESCRIPTION	DATE
1.07	GROUND BURNER CONTROLER	20/02/2002
1.08	CH06 TO CH05 ON BL-4 CTL	22/02/2002
1.09	BL-5 , BL-6 , SOV-109 , AEO FN-2	26/02/2002
1.10	CAPACITOR BL-5, BL-6	08/03/2002
1.11	AES CHANGE	26/03/2002
1.12	SOV-900	08/04/2002
1.13	TB NUMBERS	12/04/2002
1.14	H MD	12/04/2002
1.15	NEW MEASURING CIRCUIT	18/04/2002
1.16	FAN-6	22/04/2002
1.17	NEW BL-3	25/04/2002
1.18	MEASURING CIRCUIT 2 CT WIRE	01/05/2002
1.19	WIRING BATTERY DRAW	03/05/2002
1.20	AES DC-OUT	16/05/2002

HPower Enterprises of Canada Inc.

Date 21 May 2002
Title Battery draw 2
Unit Rcu-4500 Ver # 2.00
Unit serial# 20370
Drawing revision 1.20
Drawn by Roger Poulin
Approved by
Verified by Sylvain Mercier

BATTERY DRAW 2

ANNEXE 2

Description de la modélisation pour les classes externes

Modélisation d'un bloc reformeur (vapo-reformage) 2
Modélisation d'un réacteur Shift 8
Modélisation d'un réacteur PROX 10
Modélisation d'un stack de type PEM 12
Modélisation d'un système d'humidification par dessiccation ("roue d'enthalpie") 18
Modélisation d'un séparateur de condensats 22
Modélisation d'un condenseur-séparateur sur mélange humide 23

Modélisation d'un bloc reformeur (vapo-reformage)

modèle physique : C-E Hubert, résolution mathématique et écriture en Java : R. Gicquel

Au niveau fonctionnel, le bloc reformeur du système étudié est composé d'une chambre de réaction, d'un brûleur (chambre de combustion) et de deux échangeurs.

Il s'agit d'un réacteur cylindrique, avec, au centre, la chambre de combustion, entourée de la chambre de réaction constituée de plusieurs tubes remplis d'un lit de catalyseurs la plus souvent à base de Nickel. La bouilloire est située entre le passage des fumées et celui du reformat primaire chaud.

Les deux chambres sont séparées par une paroi si bien que la chambre de combustion est refroidie par le contact de la chambre de réaction et sa température est fortement décroissante dans la direction radiale. Pour le calcul, on suppose que la chambre est combustion est adiabatique, à température uniforme, et que les fumées refroidissent ensuite en chauffant la chambre de réaction (cf. fig. 2).

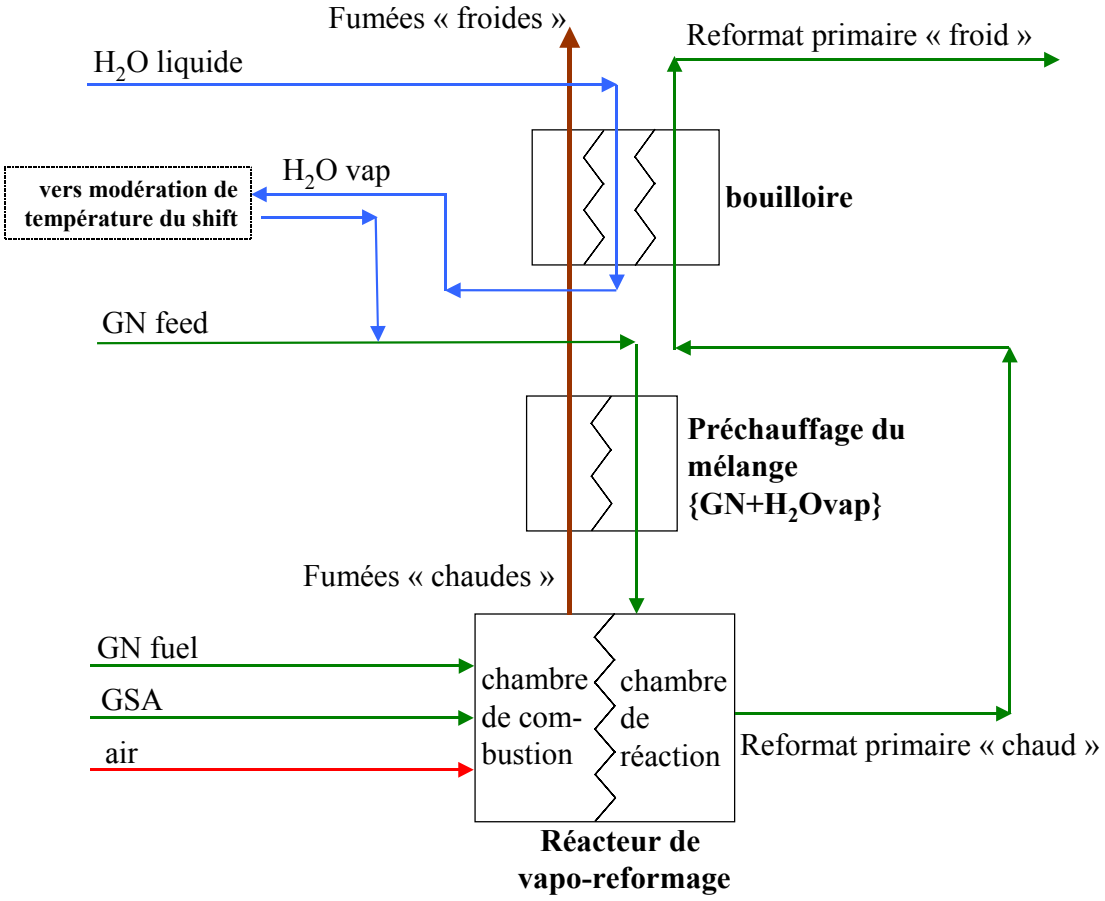


Figure 1 : vue éclatée de l'ensemble du bloc reformeur, constitué de réacteur de vapo-reformage, du préchauffage du mélange réactif et de la bouilloire à deux fluides chauds

Ce document détail la classe "reformeur", qui permet de calculer la chambre de réaction. Celle-ci est reliée à la sortie de la chambre de combustion par un thermocoupleur, qui est un échangeur particulier, entre un réacteur et une transfo échange (et non entre deux transfo échange). L'échangeur de préchauffage est un couplage classique entre deux transfo échange. La bouilloire à deux fluides chaud a fait l'objet d'un développement à part. La chambre de combustion (supposée adiabatique) est rapidement décrite ; pour plus d'information, se reporter à la documentation de Thermoptim [GICQU01].

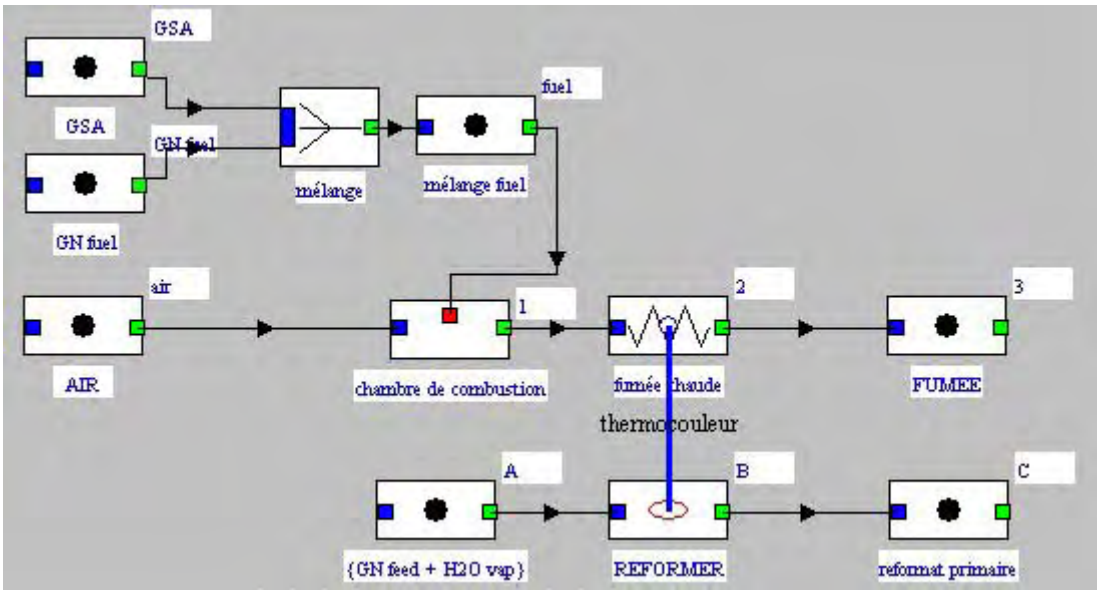


Figure 2 : La chambre de réaction (REFORMER), la chambre de combustion et le thermocoupleur (échangeurs de préchauffe et bouilloire non représentés).

LA CHAMBRE DE REACTION

Les entrées et sorties

L'entrée est un mélange de gaz naturel et de vapeur d'eau surchauffée, à la température T_{in}.

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures (méthane, éthane, propane, butane pentane, hexane), de dioxyde de carbone et de di-azote.

On note S/C le rapport entre le débit molaire de vapeur d'eau et le débit molaire du carbone des hydrocarbures du gaz naturel ("steam to carbon ratio") :

$$S/C = F_{H2O} / (F_{CH4} + 2.F_{C2H6} + 3.F_{C3H8} + 4.F_{C4H10} + 5.F_{C5H12} + 6.F_{C6H14})$$

La sortie, nommée "reformat primaire", est un mélange gazeux composé de H_2 ; CO_2 ; CO ; CH_4 ; H_2O et N_2.

Réactions :

Pour le calcul, on considère que deux séries de réactions on lieu successivement.

➢ Les hydrocarbures autres que le méthane réagissent de façon totale avec l'eau suivant les équations du type (0i) :

$$\mathbf{C_iH_{2i+2} + i.H_2O \rightarrow \quad i.CO + (2i+1).H_2} \qquad \mathbf{(0i)}$$

Enthalpies standard de réaction (1 bar, 25°C) :

$\Delta H°_{0\,(i=2)} = +346{,}4\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta H°_{0\,(i=3)} = +498{,}6\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta H°_{0\,(i=4)} = +540{,}3\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta H°_{0\,(i=5)} = +582{,}2\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta H°_{0\,(i=6)} = +623{,}4\ kJ.mol^{-1}$

➢ Puis un équilibre thermochimique s'établit, guidé par deux réactions :

$CH_4 + H_2O$	→	$CO + 3.H_2$	avancement = x	**(1)**
$CO + H_2O$	→	$CO_2 + H_2$	avancement = y	**(2)**

$\Delta H°_1 = +206{,}2\ kJ.mol^{-1}$
$\Delta H°_2 = -41{,}2\ kJ.mol^{-1}$

Hypothèses

- Les réactions (0i), (1), et (2) se déroulent dans la chambre de réaction où la température est supposée stationnaire et uniforme. Cette température, notée T_{cr}, est fixée par l'utilisateur.
- La pression totale, p, supposée uniforme est fixée par la conception du réacteur et les conditions opératoires. Une perte de charge peut être considérée. Les équilibres sont calculés avec la pression d'entrée.
- L'avancement des réactions des réactions (1) et (2), qui sont couplées, est tel que l'équilibre thermochimique est atteint.
- Une fois ce calcul effectué, on peut introduire un facteur χ lors du calcul des débits et fractions des produits en fonction de x et y. Ce coefficient d'approche de l'équilibre thermochimique simule le non-équilibre de la réaction (1) dû à la cinétique (équilibre atteint à 95 % par exemple). La réaction (2) est supposée atteindre l'équilibre [ROSTR03].

Déroulement des calculs :

❖ Calcul des bilans de matière :

On note :

$F_{CH4}°$, $F_{CO}°$, $F_{CO2}°$, $F_{H2}°$, $F_{H2O}°$, $F_{N2}°$ les débits molaires des composants du mélange après les réactions (0i).

F_{tot} le débit molaire total à l'équilibre.

F° le débit de gaz sec : $F° = F_{tot} - F_{H2O}°$

La température du mélange en entrée de réacteur est T^{in}, la température de réaction est T_{cr}.
La pression de réaction est p.

Équilibre chimique des réactions (1a) et (1). F_x est le débit de l'espèce x à l'équilibre :

$K_1(T_{cr}) = p^2 . (F_{H2}^3.F_{CO}) / (F_{CH4}.F_{H2O}.F_{tot}^2)$

$K_2(T_{cr}) = (F_{CO2}.F_{H2}) / (F_{CO}.F_{H2O})$

avec :

$F_{H2} = 3x + y + F_{H2}°$
$F_{CO2} = F_{CO2}° + y$
$F_{CO} = x + F_{CO}° - y$
$F_{CH4} = F_{CH4}° - x$
$F_{H2O} = F_{H2O}° - x - y$
$F_{tot} = F_{tot}° + 2x$
$F_{N2} = F_{tot} - F_{H2} - F_{CO} - F_{CH4} - F_{H2O} - F_{CO2}$

et :

$K_1(T_{cr}) = \exp [-\Delta G_1°(T_{cr}) / (R.T_{cr})]$

$K_2(T_{cr}) = \exp [-\Delta G_2°(T_{cr}) / (R.T_{cr})]$

Les valeurs K_1 et K_2 en fonction de la température sont des corrélations calées sur les valeurs obtenues à partir des enthalpies et entropie de réaction du *National Institute of Standards and Technology* [NIST].

$$\ln(K_1) = 31{,}0152 - 28357{,}7 / T + 610573 / T^2$$

Écart relatif avec les données du NIST inférieur à 0,2 % entre 550 et 1000 °C, inférieur à 0,02 % entre 600 et 700 °C.

$$\ln(K_2) = -3{,}57414 + 3642{,}48 / T + 292593 / T^2$$

Écart relatif inférieur à 3 % entre 550 et 1000 °C, inférieur à 0,05 % entre 600 et 700 °C.

On obtient un système à deux équations, deux inconnues (x ; y) :

$$K_1(T_{cr}) = p^2 . [(3x+y+F_{H2}°)^3 . (x+F_{CO}°-y)] / [(F_{CH4}°-x) . (F_{CO2}°+y) . (F_{H2O}°-x-y) . (F_{tot}°+2x)^2]$$

$$K_2(T_{cr}) = [(F_{CO2}° + y).((3x + y + F_{H2}°)] / [(x + F_{CO}°- y).(F_{H2O}° - x - y)]$$

Résolution mathématique : La seconde équation est un polynôme du second degré avec une seule des deux racines qui correspond à la réalité physique, on peut donc exprimer formellement et de façon unique une variable en fonction de l'autre : y=f(x) ou x=g(y) selon le sens par lequel on prend cette équation. D'autre part, on constate que x est une fonction croissante de y. Une recherche de solution par dichotomie peut donc être effectuée :

- calcul de la valeur maximale possible de y, correspondant à $x_{max} = F_{CH4}°$: $y_{max} = f(F_{CH4}°)$
- essai d'une solution de la première équation pour $y = y_{max}/2$ et $x = g(y_{max}/2)$
- selon que le résultat est supérieur ou inférieur à $K_{1a}(T_{cr})$, essai d'une solution pour le couple $[(y_{max}/4) ; y_{max}/4]$ ou $[g(3.y_{max}/4) ; 3.y_{max}/4]$
- etc.

❖ Calcul de la chaleur à fournir par la chambre de combustion :

$$Q = [\Sigma_i (\xi_i.\Delta H°_{0i}) + x.\Delta H°_1 + y.\Delta H°_2] + F_{produits}.[H_{produits}(T_{cr}) - H_{produits}(25°C)] + F_{réactifs}.[H_{réactifs}(25°C) - H_{réactifs}(T_{cr})] + F_{réactifs}.[H_{réactifs}(T_{cr}) - H_{réactifs}(T_{in})]$$

où ξ_i sont les avancements des réactions (0i), totales, donc : $\xi_2 = F_{C2H6}$; $\xi_3 = F_{C3H8}$ etc.

Le premier terme correspond à toutes les enthalpies standard de réaction. Les deuxième et troisième termes corrigent l'effet de la température (les réactions se déroulent à T_{cr} et non à 25 °C). Le dernier terme traduit la chaleur à apporter (ou à extraire), si les réactifs entrent avec un température T_{in} différente de T_{cr}.

❖ Calcul des débits et composition des produits en fonction des paramètres initiaux et calculés :

$$F_{H2} = 3.x.\chi + 5.w + y$$
$$F_{CO2} = y + d.F°$$
$$F_{CO} = x.\chi + 2.w - y$$
$$F_{H2O} = S/C.F - x.\chi - 2.w - y$$
$$F_{CH4} = a.F° - x.\chi$$
$$F_{tot} = (1+S/C).F° + 2.x.\chi + 4.w$$
$$F_{N2} = F_{tot} - F_{H2} - F_{CO2} - F_{CO} - F_{H2O} - F_{CH4}$$

LA CHAMBRE DE COMBUSTION

Entrées : GN fuel + GSA + Air
Le gaz en sortie d'anode (GSA) est composé de di-hydrogène, dioxyde de carbone, de vapeur d'eau, de di-azote et de méthane $\{x_{H2}, x_{CO2}, x_{H2O}, x_{N2}, x_{CH4}\} = \{e ; f ; g ; h ; i\}$.

On note λ le facteur d'air, c'est à dire le rapport F_{air} / $F_{air,\ conditions\ stœchiométriques}$.

Sorties : fumées composée de N_2 ; CO_2 ; O_2 et H_2O.
Le CO, les NOx (etc.) sont négligés puisque en proportions très faibles et non calculables, (sauf pour le CO, en cas de sous stœchiométrie en air, i.e. $\lambda<1$).

réactions :

$$\mathbf{CH_4 + 2.O_2 \rightarrow CO_2 + 2.H_2O} \quad \textbf{(3a)}$$

et pour i >1 :

$$\mathbf{C_iH_{2i+2} + ½.(3.i+1).O_2 \rightarrow i.CO_2 + (i+1).H_2O} \quad \textbf{(3b)}$$

$$\mathbf{H_2 + 0{,}5.O_2 \rightarrow H_2O} \quad \textbf{(4)}$$

Un rendement de la chambre, ρ, traduisant d'éventuelles fuites thermiques, peut être introduit. Calcul de la température de combustion, T_c (qui est la température adiabatique si le rendement de chambre est égal à l'unité).

Calcul de la composition des fumées.

Débit massique conservé.

Ces calculs sont effectués dans la transfo « combustion » du noyau de Thermoptim.

TRANSFERT DE CHALEUR DE LA CHAMBRE DE COMBUSTION VERS LA CHAMBRE DE RÉACTION :

Le thermocoupleur permet de calculer la température de sortie des fumées Ts, initialement à Tc, connaissant la chaleur Q à fournir, calculée dans la classe "reformeur".

On vérifie a posteriori la température de sortie des fumée, T_s est être supérieure à la température de la chambre de réaction,T_{cr}, d'au moins 20 °C.

Application numérique

Entrées :

$F° = 0{,}0185\ mol.s^{-1}$; $S/C = 6$; $\{x_{CH4} ; x_{C2H6} ; x_{N2} ; x_{CO2}\} = \{0{,}92 ; 0{,}06 ; 0{,}01 ; 0{,}01\}$;

$Tcr = 650\ °C$; $T^{in} = 620\ °C$, $p = 1{,}59$ bar ; $\chi = 0{,}95$

$F_{GN_fuel} = 0{,}0081\ mol.s^{-1}$; $F_{GSA} = 0{,}0453\ mol.s^{-1}$; $F_{air} = 0{,}3453\ mol.s^{-1}$;

composition GSA : $\{x_{H2}, x_{CO2}, x_{H2O}, x_{N2}, x_{CH4}\} = \{0{,}44 ; 0{,}40 ; 0{,}08 ; 0{,}07 ; 0{,}01\}$

paramètres : $T_{GSA} = 50\ °C$; $T_{GN_fuel} = 15\ °C$; $T_{air} = 15\ °C$; $p = 1$ bar ; $\rho = 1$

Résultats :

$x = 0{,}01633$; $w = 0{,}00111$; $y = 0{,}01305$; $F_{tot} = 0{,}1665\ mol.s^{-1}$

$Q = 3{,}80\ kW$

$T_c = 935\ °C$; $T_s = 661\ °C$

composition du reformat primaire :

nom du composant	fraction molaire
H2	0,3907659
CO2	0,07621633
H2O	0,4902888
CH4 ` méthane	0,009232936
N2	0,001122126
CO	0,03237393

composition des fumées :

nom du composant	fraction molaire
CO2	0,06964861
H2O	0,1049965
O2	0,11575
N2	0,7016161
Ar	0,007988787

Modélisation d'un réacteur Shift

modèle physique, résolution mathématique et écriture en Java : R. Gicquel
adaptation au problème et modifications : C-E Hubert

Le réacteur où se déroule la réaction de gaz à l'eau (dit "réacteur Shift") est un réacteur catalytique à lit fixe, légèrement refroidi par de la vapeur d'eau. On le modélise par un réacteur adiabatique dont les produits ("reformat secondaire") sont ensuite refroidis par le circuit d'eau de refroidissement.

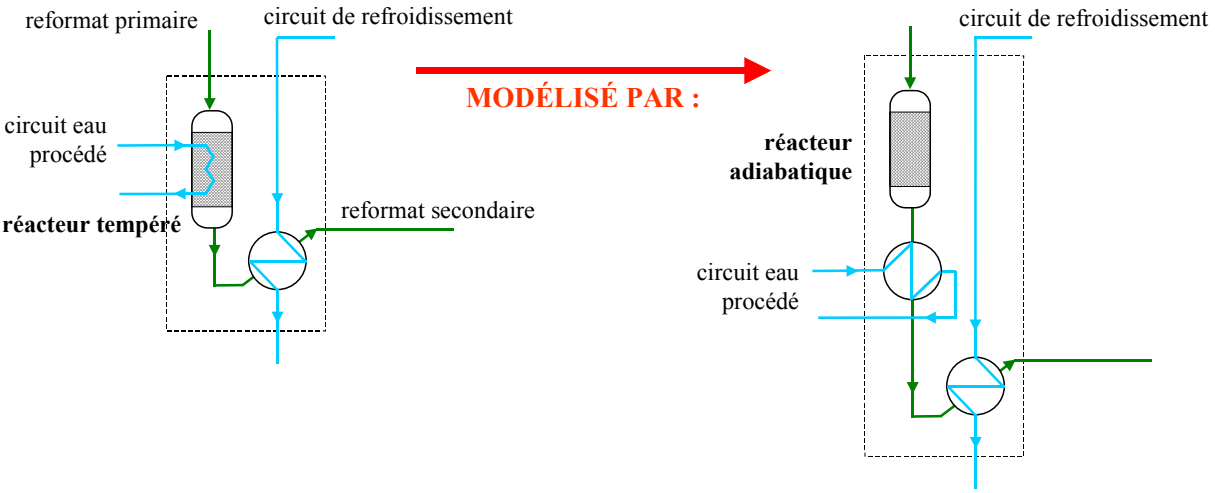


Figure 1 : modélisation du réacteur shift par un réacteur adiabatique

La conversion du CO en CO_2 se fait selon la réaction d'équilibre (1), monophasique et équimolaire, et donc non influencée par la pression.

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad (1)$$

Cette réaction montre qu'à la stœchiométrie, il faut une mole de H_2O par mole de CO. On note z son taux d'avancement. Il s'agit d'une réaction exothermique.

$\Delta H°(25°C) = -41{,}2$ kJ/mol

$\Delta H°(200°C) = -40{,}058$ kJ/mol

$$K(T) = \exp\left[-\Delta G_2°(T) / (R.T)\right] \qquad (2)$$

$$= (F_{CO2}.F_{H2}) / (F_{CO}.F_{H2O}) \qquad \text{à l'équilibre}$$

$$= [(F_{CO2}^{in} + z).(F_{H2}^{in} + z)] / [(F_{CO}^{in} - z).(F_{H2O}^{in} - z)] \qquad (3)$$

La valeur de la constante d'équilibre K en fonction de la température est une corrélation calée sur la valeur calculée suivant (2) à partir des enthalpies et entropie de réaction disponibles sur le site du *National Institute of Standards and Technology* [NIST]. Les trois coefficients sont obtenus par minimisation de l'écart quadratique entre 170 et 230 °C.

$$\ln(K) = -3{,}40234 + 3578{,}21 / T + 292592{,}4 / T^2 \qquad (4)$$

Écart relatif inférieur à 2 % entre 150 et 300 °C, inférieur à 0,2 % entre 170 et 230 °C.

Hypothèses

- Le réacteur est adiabatique.
- L'équilibre thermodynamique est atteint en sortie de réacteur.

Déroulement des calculs

Le reformat primaire entre dans le réacteur à la température T^{in} et avec la composition $\{x_{H2}^{in} ; x_{CO2}^{in} ; x_{H2O}^{in} ; x_{CH4}^{in} ; x_{CO}^{in}\}$.
Il s'agit d'une dichotomie sur l'avancement $z' = z / F_{CO}^{in}$ compris entre 0 et 1.

- Début à z'=0,5
  - Calcul de la composition du reformat secondaire
  - Calcul de K(T)
  - Calcul de T_r, la température de réaction par inversion de la relation (4)
  - Calcul de la chaleur dégagée par la réaction : $Q = z.\Delta H°(200°C)$
  - Calcul de l'enthalpie totale des réactifs = $H_{réactifs}(T^{in}) + Q$
  - Calcul de T^{out}, la température de sortie, par inversion de l'enthalpie totale
  - Comparaison de T_r et T^{out}
- Si $T^r > T^{out}$: réitération avec z'=0,75
  Si $T^r < T^{out}$: réitération avec z'=0,25
- etc.
- Arrêt lorsque l'écart entre deux valeurs successives de z' est inférieur à 10^{-4}.

Application numérique

entrées :

La pression et le débit molaire total, qui sont conservés, n'ont pas d'incidence sur les résultats.

T^{in} = 200 °C

composition du reformat primaire :

nom du composant	fraction molaire
H2	0,3907659
CO2	0,07621633
H2O	0,4902888
CH4 ` méthane	0,009232936
N2	0,001122126
CO	0,03237393

résultats :

T^{out} = 226 °C

composition du reformat secondaire :

nom du composant	fraction molaire
H2	0,4224287
CO2	0,1078792
H2O	0,458626
CH4 ` méthane	0,009232936
N2	0,001122126
CO	0,0007110593

Modélisation d'un réacteur PROX

modèle physique et écriture en Java : C-E Hubert

Le réacteur d'oxydation préférentielle (dit réacteur "PROX") est constitué d'un lit fixe de catalyseur, traversé par le mélange de réactifs (air + "reformat secondaire"). Du fait de l'exothermicité des réactions, il est refroidi par un circuit d'eau. On le modélise par un réacteur adiabatique où mes réaction sont quasi totale (95 à 100 %) et dont les produits constituant le "reformat tertiaire" sont refroidis en aval.

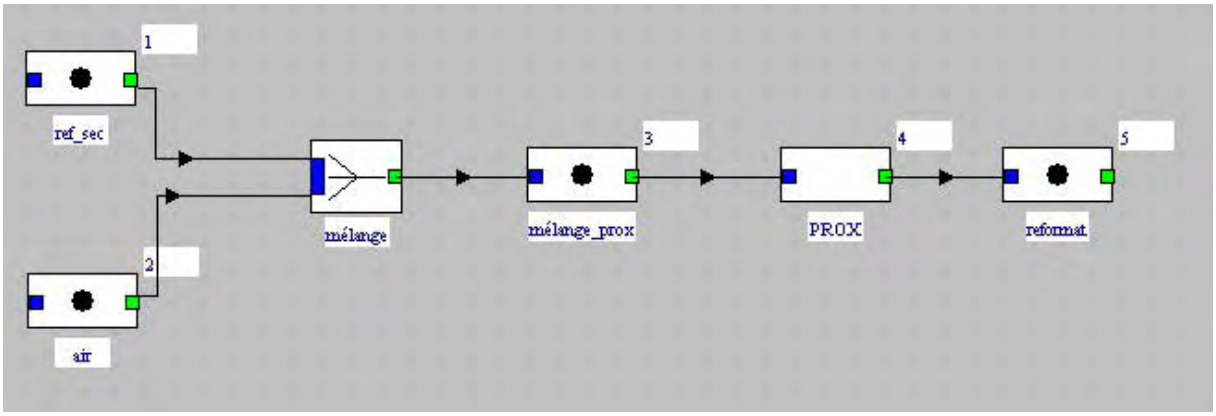


Figure 1 : schéma du composant PROX et de son environnement sous Thermoptim

Réactions considérées

$\mathbf{CO + ½\ O_2 \rightarrow CO_2}$ $\quad \Delta_r H(25\ °C) = -283{,}0$ kJ/mol (1)

$\mathbf{H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O^{vap}}$ $\quad \Delta_r H(25\ °C) = -241{,}8$ kJ/mol (2)

Hypothèses

- Le réacteur est adiabatique.
- La réaction (1) a lieu en premier (d'où le nom d'oxydation préférentielle), avec l'avancement xi1 (défini par rapport au CO). La réaction (2) a ensuite lieu, avec l'avancement xi2 (défini par rapport au di-oxygène restant après la réaction (1)). Cette sélectivité est due au catalyseur et non à la thermodynamique.
- Les valeurs de xi1 et xi2 (comprises entre 0 et 1) sont entrées comme paramètres, contrairement au modèles de vaporeformeur et de réacteur shift où les avancements des réaction sont calculés par les équilibres termochimiques. En effet, ces avancements sont déterminés par la cinétique des deux réactions, toutes deux totales au niveau thermodynamique.

Déroulement des calculs

❖ Bilans de matière

Entrée : mélange (air + reformat secondaire) de débit total F°, composé de H_2 ; CO_2 ; H_2O ; CH_4 ; N_2 ; CO ; O_2 (fractions molaires x_i).

Calcul des débits molaires : $F_i^{in} = F° \,.\, x_i^{in}$
Conditions de bon fonctionnement : F_{O2}^{in} et F_{CO}^{in} sont non nuls et $F_{O2}^{in} \geq ½\ F_{CO}^{in}$

$$F_{H2}^{out} = F_{H2}^{in} - 2.\ xi2\ .\ (F_{O2}^{in} - \tfrac{1}{2}\ xi1\ .\ F_{CO}^{in})$$

$$F_{CO2}^{out} = F_{CO2}^{in} + xi1\ .\ F_{CO}^{in}$$

$$F_{H2O}^{out} = F_{H2O}^{in} + 2.\ xi2\ .\ (F_{O2}^{in} - \tfrac{1}{2}\ xi1\ .\ F_{CO}^{in})$$

$F_i^{out} = F_i^{in}$ pour i = CH_4 et N_2

$F_{CO}^{out} = F_{CO}^{in} . (1 - xi1)$

$F_{O2}^{out} = (F_{O2}^{in} - \frac{1}{2} xi1 . F_{CO}^{in}) . (1 - xi2)$

$F_{tot}^{out} = \sum F_i^{out}$

puis $x_i^{out} = F_i^{out} / F_{tot}^{out}$

- ❖ Calcul de la température de sortie

- Calcul de la chaleur dégagée :

$Q = F_{CO}^{in} . xi1 . \Delta_r H_1(T^{in}) + (F_{O2}^{in} - \frac{1}{2} xi1 . F_{CO}^{in}) . xi2 . \Delta_r H_2(T^{in})$

où T^{in} est la température des gaz en entrée de réacteur

- Calcul de l'enthalpie totale des réactifs = $H_{réactifs}(T) + Q$
- Calcul de T^{out}, la température de sortie, par inversion de l'enthalpie totale

Application numérique

xi = 0,99 et xi2 = 0,98

Entrées :

Débit massique du mélange {reformat secondaire + air} = 2,94 g/s
température = 60 °C, pression proche de 1 atm (sans influence)

Composition en entrée de réacteur :

nom du composant	fraction molaire
H2	0,3866086
CO2	0,0985711
H2O	0,4937788
CH4 ` méthane	0,002209655
N2	0,01457441
CO	0,0006618088
O2	0,003595617

Résultats :

Composition en sortie :

nom du composant	fraction molaire
H2	0,3815502
CO2	0,09957783
H2O	0,5019562
CH4 ` méthane	0,002217483
N2	0,01462604
CO	0,000006641534
O2	0,00006559198

soient 6,7 ppm de CO.

température sortie = 87,4 °C

Remarque : Pour des raisons de reconnaissance des deux fluides en entrée du nœud "PEMFC in", le reformat tertiaire (gaz en entrée d'anode) ne doit pas contenir de O_2. On prendra donc par la suite xi2 = 1.

Modélisation d'un stack de type PEM

C-E Hubert et R. Metkemeijer

Cette modélisation d'une pile à combustible de type PEM peut s'utiliser de deux façons : comme un outil de bilans de matière et de puissance (ie. avec un rendement énergétique imposé) ou en ajoutant un modèle électrique empirique.

Dans sa première utilisation, il s'agit d'un modèle énergétique qui permet de calculer les débits et compositions des mélanges en sortie ainsi que la puissance thermique dissipée par une PEMFC à partir d'un gaz riche en hydrogène et d'air, connaissant les débits en entrée, l'intensité demandée et le rendement énergétique (et donc la puissance électrique fournie).

Dans sa seconde utilisation, le rendement n'est pas imposé mais calculé, connaissant la densité de courant. Le modèle calcule la tension puis la puissance électrique, le rendement énergétique puis les bilans de matière et de puissance.

L'architecture de cette modélisation est la même que la modélisation d'une SOFC réalisée par R. Gicquel, c'est à dire deux nœuds externes (classes Java PEMFCentree et PEMFCsortie) synchronisés et reliés par une "transfo point" jouant un rôle passif, à la différence que le second nœud est relié à un thermocoupleur alors que le modèle de SOFC est adiabatique.

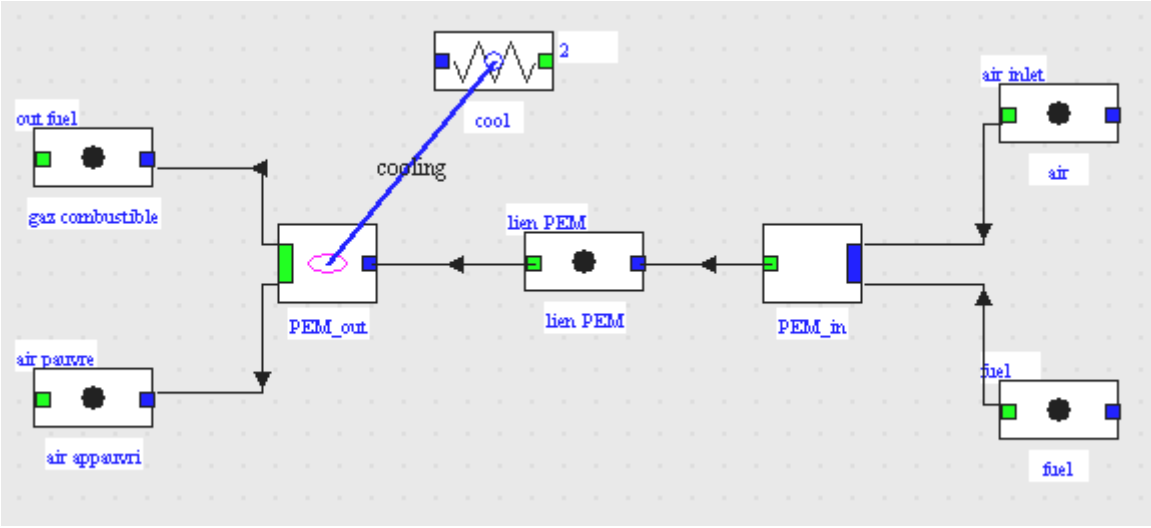


Figure 1 : schéma du composant PEMFC sous Thermoptim, avec ses quatre entrées-sorties

Description du modèle

Sept paramètres sont définis dans les nœuds PEMFC_entree et PEMFC_sortie. Les entrées "physiques" (débit, composition, pression et température des deux mélanges entrant) sont définies dans les transfo en entrée du nœud PEMFC_entree ("air" et "fuel" sur la figure 1).

Pour que cela fonctionne, les fluides entrant doivent être un mélange de gaz contenant de l'hydrogène en entrée d'anode et un mélange de gaz contenant de l'oxygène[1] en entrée de cathode. De plus, pour que la classe PEMFC_entree reconnaisse les fluides à l'anode et à la cathode, l'un des deux fluides entrant doit contenir de l'O_2, l'autre non. Il en est de même pour les fluides en sortie. Les composants admis sont O_2, N_2, H_2O à la cathode et H_2, CO_2, N_2, CH_4, H_2O, CO à l'anode.

[1] Ou à défaut, un gaz défini comme un mélange sous Thermoptim, même s'il ne contient qu'un seul composé.

Selon l'utilisation que l'on souhaite faire de ce modèle (première ou seconde utilisation), les sept paramètres définissant la géométrie du stack et son utilisation sont légèrement différents.

Première utilisation :

Dans PEMFC_entree (4 paramètres) : nombre de cellules (N_{cell}), consigne des taux d'utilisation en H_2 et O_2 (τ^{SP}_{H2} et τ^{SP}_{O2}), intensité demandée (I). La surface active est prise arbitrairement égale à zéro, ce qui permet au logiciel de reconnaître qu'il s'agit effectivement de la première utilisation.

Dans PEMFCsortie (3) : température de sortie (T^{out}), rendement énergétique (ε) et coefficient de partage de l'eau produite (α).

Seconde utilisation :

Dans PEMFC_entree (5 paramètres): nombre de cellules (N_{cell}), consigne des taux d'utilisation en H_2 et O_2 (τ^{SP}_{H2} et τ^{SP}_{O2}), intensité demandée (I) et surface active (A).

Dans PEMFCsortie (2): température de sortie (T^{out}) et coefficient de partage de l'eau produite (α).

En réalité, le modèle électrique lui-même est aussi paramétré, mais ses coefficients sont dans le code de la classe et ne sont pas accessibles comme les paramètres "utilisateur".

Définitions des paramètres I, τ^{SP}_{H2}, τ^{SP}_{O2}, T^{out}, ε et α

- I : l'intensité délivrée par le stack est une contrainte extérieure, choisie par l'utilisateur. Elle dépend du circuit électrique branché à la pile.
- *Consigne du taux d'utilisation de l'hydrogène* τ^{SP}_{H2} :

Le taux d'utilisation réel en hydrogène vaut : $\tau_{H2} = I.N_{cell}.F_{H2}^{in}/(2.\mathcal{F})$, où $\mathcal{F}$ est la constante de Faraday et F_{H2}^{in} le débit d'hydrogène en entrée d'anode. Ce n'est pas un degré de liberté dès lors qu'un débit d'hydrogène en entrée d'anode est imposé et qu'une intensité est demandée. τ^{SP}_{H2}, la consigne du taux d'utilisation, qui dépend de la géométrie du stack, de l'intensité et de la concentration en H_2 dans le mélange à l'anode, est la valeur maximale du taux d'utilisation compte tenu du fait qu'une concentration en H_2 en surface de membrane trop faible augmente la surtension anodique est diminue la tension de cellule (loi de Tafel avec l'hypothèse de Berger).

- *Consigne du taux d'utilisation de l'oxygène* τ^{SP}_{O2} : idem avec O_2.
- T^{out} : cette température, qui est souvent assimilée à la température du stack, est la température des mélanges en sortie d'anode et de cathode, supposée égale. En pratique, elle est souvent très proche de la température de l'eau de refroidissement en sortie de stack.
- *rendement énergétique* ε ("conversion efficiency") : $\varepsilon = P_{élec} / (\tau_{H2} . F_{H2}^{in} . \Delta H_r°)$

Il s'agit du rendement de la conversion électrochimique de l'hydrogène. C'est la puissance électrique (DC) ramenée au flux d'enthalpie de la réaction (1) dans les conditions standard de température et de pression (1 atm, 25 °C), pour l'hydrogène réagissant uniquement.

- *coefficient de partage de l'eau produite*, α (cf. détails et valeurs en annexe 6) :

Il caractérise le flux net d'eau à travers la membrane. Il est défini par Picot [PICOT98] :

$$\alpha = \frac{\text{Quantité d'eau produite récupérée dans le compartiment anodique}}{\text{Quantité d'eau produite par la réaction électrochimique}}$$

Modèle électrique (seconde utilisation)

Il permet de calculer la tension de cellule V_{cell} connaissant l'intensité et la surface active. Il s'agit du modèle électrique développé au Cenerg [BUSQU04]. Son équation électrique est :

$$V_{cell}(J) = E + \frac{b}{\ln(J/J_d) - 2} + \left(\frac{b}{4J_d} - \Delta\right)J$$

où : J = I/A est l'intensité de courant (intensité divisée par la surface active A), en mA/cm^2

E, J_d, b et Δ sont quatre paramètres dépendant a priori de la température de stack et de la pression en hydrogène, en A, mA/cm^2, V et $k\Omega.cm^2$.

E est la tension de cellule en circuit ouvert (intensité nulle). C'est le seul paramètre qui a une signification physique. Les trois autres sont purement mathématiques. J_d est l'intensité au point d'inflexion de la courbe. Δ est la pente de la courbe $V_{cell}(J)$ au point (J_d, $Vcell(J_d)$).

Les quatre paramètres sont entrés dans le code de la classe, et sont calés sur le fonctionnement du RCU-4500 en fonctionnement "normal". Une amélioration peut être effectuée pour considérer l'influence de la température et de la pression partielle en H_2 sur chaque paramètre K :

$K = K_1 + K_2.T + K_3.\ln(p_{H2})$.

La tension totale, puissance électrique et rendement énergétique sont ensuite calculés :

$V_{tot} = N_{cell}.V_{cell}$

$P_{élec} = I.\ V_{tot}$

$\varepsilon = P_{élec} / (\tau_{H2}\ .\ F_{H2}^{in}\ .\ \Delta H_r°)$

La suite des calculs est commune aux deux utilisations.

Déroulement des calculs

Réaction globale : $\mathbf{H_2 + ½\ O_2 \rightarrow\ \ H_2O^{vap}}$ **(1)**

$\Delta H°(25\ °C) =$ - 241,8 kJ/mol (exothermique)

Hypothèses

- La pression de sortie est supposée égale à la pression d'entrée, pour chacune des deux branches. Une perte de charge pourrait cependant aisément être introduite.
- L'eau est produite à la cathode.
- Le rendement faradique est supposé égal à 100 % (H_2 ne traverse pas la membrane). Picot a mesuré un rendement faradique de 99,5 % pour une membrane Nafion [PICOT98]. C'est à dire que pour un débit F_{H2}^{in} d'hydrogène entrant, $\tau_{H2}.F_{H2}^{in}$ réagit électrochimiquement et $(1-\tau_{H2}).\ F_{H2}^{in}$ ressort du compartiment anodique.

On note ci-après τ_{H2} le taux d'utilisation en hydrogène réel compte tenu de l'intensité demandée et du débit entrant en H_2 : $\tau_{H2} = I.N_{cell}.F_{H2}^{in}/(2.\mathcal{F})$.
Si ce taux d'utilisation est supérieur à la consigne, τ_{H2}, le stack ne fonctionne pas dans le domaine optimal c'est à dire qu'il risque d'y avoir un manque d'hydrogène au bout du canal de distribution. Un message d'erreur s'affiche. Il en est de même si le taux d'utilisation en oxygène, $I.N_{cell}.F_{O2}^{in}/(4.\mathcal{F})$, est supérieur à sa consigne τ_{O2}.
En régime permanent, tous les protons traversant la membrane réagissent avec l'oxygène, les taux d'utilisation réels en H_2 et O_2 sont donc liés : $\tau_{O2} = ½\ .\ \tau_{H2}.\ F_{H2}^{in} / F_{O2}^{in}$

Bilans de matière

à l'anode

$F_{H2}^{out} = F_{H2}^{in}.(1-\tau_{H2})$

$F_i^{out} = F_i^{in}$ pour i = N_2, CO_2, CO ou CH_4

$F_{H2O}^{an\ out} = F_{H2O}^{an\ in} + \alpha.\tau_{H2}.F_{H2}^{in}$

à la cathode

$F_{O2}^{out} = F_{O2}^{in} - \frac{1}{2}.\tau_{H2}.F_{H2}^{in}$

$F_{N2}^{out} = F_{N2}^{in}$ (= 3,7847.F_{O2}^{in} pour de l'air)

$F_{H2O}^{cat\ out} = F_{H2O}^{cat,\ in} + \tau_{H2}.F_{H2}^{in}.(1 - \alpha)$

Bilans de puissances

Puissance électrique produite : $P_{elec} = \varepsilon.\tau_{H2}.F_{H2}^{in}.\Delta H_r°$

Pour le bilan thermique, le "chemin" suivant a été choisi : entrée des réactifs sous forme gazeuse ; éventuellement, vaporisation de l'eau si l'une des entrée est sur-saturée ; refroidissement des réactifs de T^{in} à 25 °C, réaction à 25 °C ; réchauffage des produits jusqu'à la température T^{out}, condensation éventuelle d'une partie de l'eau dans les conditions de sortie. Ce qui donne :

$Q = \Delta H^{réactifs}_{Tin->25°C} + (1-\varepsilon).\tau_{H2}.F_{H2}^{in}.\Delta H_r° + \Delta H^{produits}_{25°C->Tout} - Q_{cond}^{an} - Q_{cond}^{cat}$

où :

- $(1-\varepsilon).\tau_{H2}.F_{H2}^{in}.\Delta H_r°$ est la puissance thermique libérée par la réaction (1) dans les CSTP.
- $\Delta H^{réactif}_{Tin->25°C}$ est la différence d'enthalpie des réactifs entre T^{in} et 25 °C.
- $\Delta H^{produits}_{25°C->Tout}$ est la différence d'enthalpie des réactifs entre 25 °C et T^{out}.
- Q_{cond}^{an} est la chaleur sensible de condensation coté anodique à (T^{out}, $p^{an\ out}$).
- Q_{cond}^{cat} est la chaleur sensible de condensation coté cathodique à (T^{out}, $p^{cat\ out}$).

Expression de la chaleur de condensation coté anodique

$Q_{cond}^{an} = F_{H2O,liq}^{an\ out} . L°(T^{out})$ où L° est l'enthalpie de condensation de l'eau à la température T^{out}:

$L°(T^{out}) = 42542,4 - 41,883.(T^{out} - 60)$

$F_{H2O,liq}^{an\ out} = F_{tot}^{an\ out}. (x_{H2O}^{an\ out} - p_{sat}/p^{out})/(1 - p_{sat}/p^{out})$

$p_{sat}(T^{out}) = 0,048187678.exp(0,032365412.T^{out}) - 0,033025595 - 0,001724773.T^{out}$

$F_{H2O,liq}^{an} = 0$ si $p_{sat}/p^{out} \geq x_{H2O}^{an\ out}$ (le gaz en sortie d'anode n'est pas saturé).

Remarque

En réalité, l'eau est produite à la cathode sous forme **liquide**. Il y a donc en fait évaporation de cette eau (et non condensation). Cependant, d'un point de vue macroscopique, le résultat est le même pour le calcul de la chaleur dégagée en considérant l'enthalpie de la réaction :

$\mathbf{H_2 + ½\ O_2 \rightarrow\ H_2O^{LIQ}}$ **(1bis)**

$\Delta H°$**(1bis)** = - 285,8 kJ/mol

$Q= (1 - \varepsilon).\tau_{H2.}F_{H2}^{in}.\Delta H°$**(1bis)** $- Q_{vaporisation}^{an} - Q_{vaporisation}^{cat} + \Delta H^{réactifs}_{Tin->25°C} + \Delta H^{produits}_{25°C->Tout}$

Il a été choisi de considérer l'équation (1) et non la (1bis) parce que, sous Thermoptim, les calculs d'enthalpie sont effectués pour des mélanges gazeux. L'évaluation du terme $\Delta H^{produits}_{25°C->Tout}$ serait par exemple faux dans le cas ou l'on supposerait pour les calculs que l'eau est produite sous forme liquide. Les bilans de chaleur sont donc réalisés pour des mélanges gazeux, la condensation est ensuite considérée et calculée à la température T^{out}.

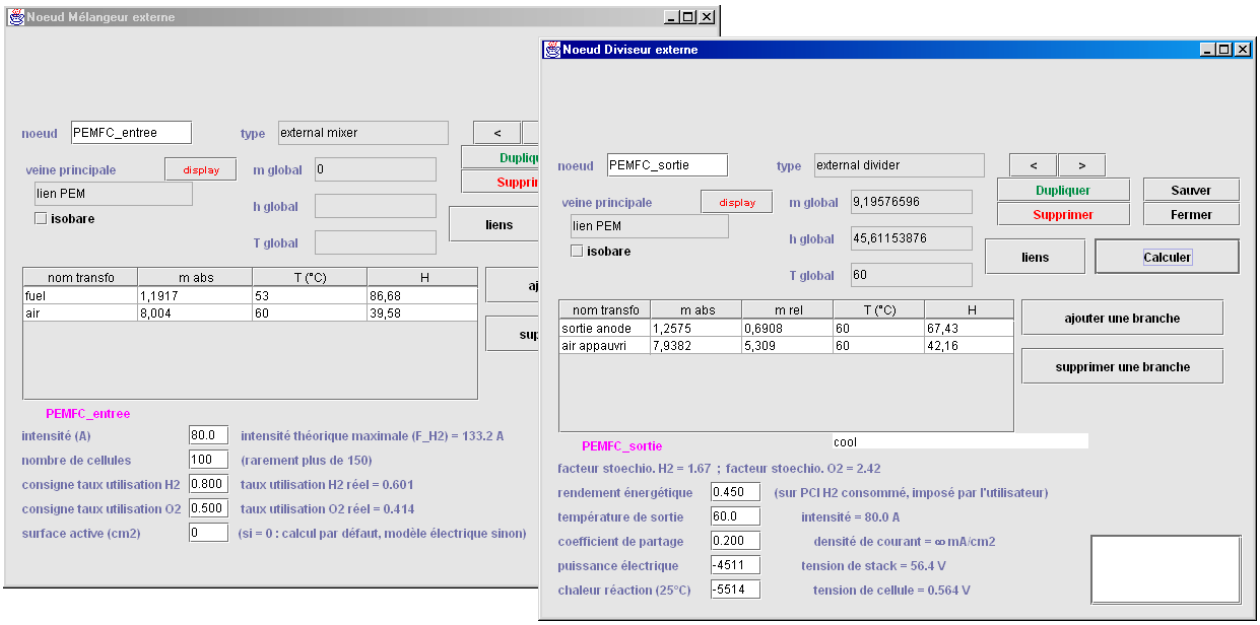


Figure 2 : aspect des écrans des classes PEMFCentree et PEMFCsortie pour la première utilisation

Application numérique (première utilisation)

- Entrées

  - Entrées physiques

F_{H2}^{in} = 0,069 mol.s^{-1} ; $F_{tot}^{an\ in}$ = 0,1 mol.s^{-1}

F_{O2}^{in} = 0,050 mol.s^{-1} ; F_{air}^{in} = 0,3 mol.s^{-1}

T_{an}^{in} = 53 °C

T_{cat}^{in} = 60 °C

$p^{an\ in}$ = 1,06 bara

$p^{cat\ in}$ = 1,02 bar

Composition du reformat tertiaire en entrée d'anode :

nom du composant	fraction molaire
H2	0,6901319
CO2	0,1801957
H2O	0,09929661
CH4 ` méthane	0,003686496
N2	0,02667766
CO	0,00001160749

Composition air humide en entrée de cathode (saturé en eau) :

nom du composant	fraction molaire
H2O	0,2
N2	0,6328
O2	0,1672

- Paramètres

I = 80 A

N_{cell} = 100

T^{out} = 60 °C

τ^{SP}_{H2} = 0,8

τ^{SP}_{O2} = 0,5

ε = 0,45

α = 0,2

➢ **Résultats**

taux d'utilisation réel en H_2 : τ = 0,601

$P_{élec}$ = - 4511 kW, V_{tot} = 56,4 V

$Q^{réaction}(25°C)$ = - 5514 W

Q = - 103 - 5514 + 418 - 296 - 1696 = 7191 W

$F^{anode\ out}$ = 0,0668 $mol.s^{-1}$

$F^{cathode\ out}$ = 0,3124 $mol.s^{-1}$

Composition fuel en sortie d'anode et de cathode :

Composition du gaz out_fuel

La première colonne de chiffres à gauche indique si la saisie est faite en variables molaires ou massiques

nom du composant	fraction molaire	fraction massique
H2	0,4123033	0,04417368
CO2	0,2696159	0,6306335
H2O	0,2726314	0,2610351
CH4 ` méthane	0,005515881	0,004703012
N2	0,03991617	0,05942878
CO	0,00001736758	0,00002585478

Composition du gaz air_pauvre

La première colonne de chiffres à gauche indique si la saisie est faite en variables molaires ou massiques

nom du composant	fraction molaire	fraction massique
O2	0,09419939	0,118637
N2	0,6076102	0,6699298
H2O	0,2981904	0,2114332

Modélisation d'un système d'humidification par dessiccation ("roue d'enthalpie")

modèle physique et écriture en Java : C-E Hubert

Ce dispositif permet de récupérer la chaleur sensible et la chaleur latente du gaz en sortie de cathode pour chauffer et humidifier l'air entrant. Il joue à la fois le rôle d'humidificateur et de la batterie froide d'un condenseur. La vapeur d'eau contenue dans l'air humide et chaud est absorbée par un matériau céramique poreux puis restituée à l'air sec par desorption grâce à la rotation d'une roue à la vitesse appropriée.

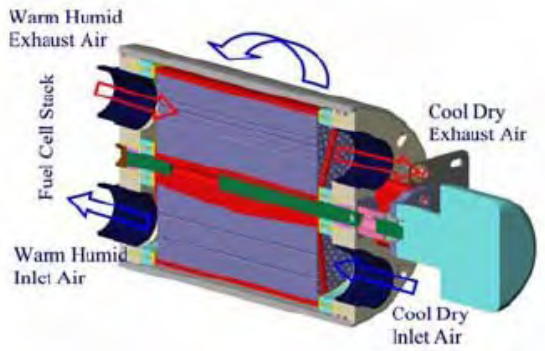


Fig. 1 : schéma issu de la documentation constructeur

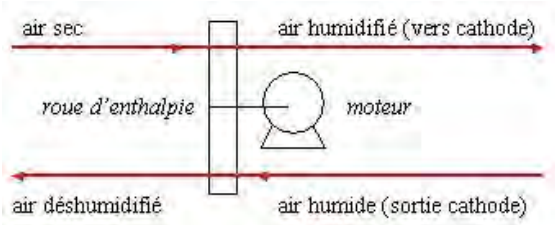


Fig. 2 : schéma élément dans le plan H Power

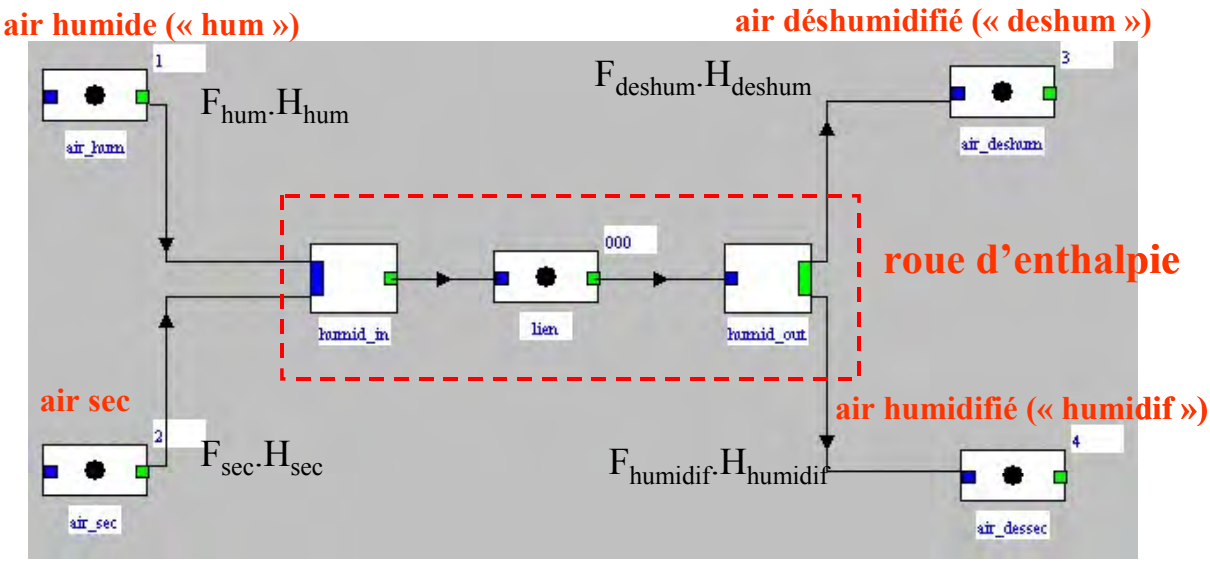


Figure 3 : schéma du composant et de son environnement sous Thermoptim

Description du modèle et hypothèses

- L'architecture de la modélisation de la roue d'enthalpie sous Thermoptim est similaire à celle du stack, à savoir un quadripôle composé de deux nœuds, un mélangeur et un diviseur, appelés ici "humid_in" et "humid_out". Les quatre fluides sont l'air humide (gaz en sortie de cathode), l'air sec (en provenance de l'extérieur), l'air déshumidifié (vers sortie) et l'air humidifié (entrée cathode). L'appellation « air » pour le gaz en sortie de cathode est un abus de langage (hérité de la climatisation) puisqu'il s'agit plutôt d'air appauvri en oxygène, nommé GSC dans le document.

- L'oxygène et l'azote ne traversent pas le matériau céramique, autrement dit, il y a conservation du débit d'air sec pour les deux branches :
$F_{sec}.(1-x_{H2O}^{sec}) = F_{humidif}.(1-x_{H2O}^{humidif})$
$F_{hum}.(1-x_{H2O}^{hum}) = F_{deshum}.(1-x_{H2O}^{deshum})$

- L'air humide et l'air sec entrant dans l'humidificateur (i.e. au nœud "humid_in") ont une température, pression et composition connues (resp. T_{hum}, p_{hum}, x_i^{hum}, T_{sec}, p_{sec}, x_i^{sec}).

- L'air humide peut être sur-saturé en eau.

- La pression de saturation en fonction de la température est donnée par la relation :
$p_{sat}(T) = 0{,}048187678.\exp(0{,}032365412.T) - 0{,}001724773.T - 0{,}033025595$ (1)

- Les quatre coefficients sont calés à partir des données du NIST. L'écart relatif entre la pression issue de la corrélation (1) et les données du NIST est inférieur à 0,5 % entre 30 et 90 °C.

- La grandeur paramétrable par l'utilisateur est l'écart de température entre la température de l'air humidifié et la température de l'air humide : $\Delta T^{HUM} = T_{humidif} - T_{hum}$. Cette grandeur est appelée *température d'approche du point de rosée* dans la documentation technique du constructeur ("dew point approach temperature").

- L'air humidifié ("humidif") est supposé sortir de la roue saturé en eau (humidité relative de 100 %)

- L'ensemble est supposé adiabatique si bien qu'on a la conservation du flux enthalpique :
$F_{hum}.H_{hum} + F_{sec}.H_{sec} = F_{humidif}.H_{humidif} + F_{deshum}.H_{deshum}$ (2)

Cette relation ne considère que les mélanges de gaz si bien que si une phase liquide est présente, des réitérations devront être effectuées. En particulier, s'il y a condensation du côté de l'air déshumidifié, cela est pris en compte dans un second temps pour le recalcul de H_{deshum}.

- La perte de charge lors de la traversée de la roue d'enthalpie est négligée ; d'après les données du constructeur, elle est inférieure à 3 mbar : $p_{deshum} = p_{hum}$ et $p_{humidif} = p_{sec}$

- Pour que la classe "humid_in" reconnaisse le fluide chaud et le froid, leur température doit être de part et d'autre de 55 °C.

Déroulement des calculs

Air humidifié ("humidif") :

$T_{humidif} = T_{hum} - \Delta T^{HUM}$ (3)

$x_{H2O}^{humidif} = p_{sat}(T_{humidif})/p_{humidif}$; où $p_{sat}(T_{humidif})$ est donnée par (1)

La conservation du débit de gaz sec et la conservation du x_{N2}/x_{O2} donne :

$x_{O2}^{humidif} = x_{O2}^{sec} . (1- x_{H2O}^{humidif})/(1 - x_{H2O}^{sec})$ (4a)

$x_{N2}^{humidif} = x_{N2}^{sec} . (1- x_{H2O}^{humidif})/(1 - x_{H2O}^{sec})$ (4b)

Le débit total est le débit d'air sec plus l'eau ajoutée :

$F_{desssec} = F_{ssec} . [1+ (x_{H2O}^{humidif} - x_{H2O}^{sec})/(1- x_{H2O}^{humidif})]$ (5)

La composition, pression et température de l'air humidifié étant complètement connues, $H_{humidif}$ est connue (méthode *getSubstProperties*).

Air déshumidifié ("deshum") :

Conservation du débit total :

$$F^{deshum} = F^{hum} + F^{sec} - F_{desssec} \quad (6)$$

La conservation des débits en O_2 et N_2 donne :

$$x_{O2}^{deshum} = x_{O2}^{hum} \cdot F^{hum} / F^{deshum} \quad (7a)$$

$$x_{N2}^{deshum} = x_{N2}^{hum} \cdot F^{hum} / F^{deshum} \quad (7b)$$

puis :

$$x_{H2O}^{deshum} = 1 - x_{O2}^{deshum} - x_{N2}^{deshum}$$

La relation (2) permet d'obtenir H_{deshum} et par suite T_{deshum}

Calcul de l'humidité relative : $RH_{deshum} = 100 \cdot x_{H2O}^{deshum} \cdot p_{hum}/p_{sat}(T_{deshum})$ (8)

Si RH > 100, il y a eu condensation du côté de l'air déshumidifié et il faut recalculer son enthalpie :

$$H_{deshum} = H_{deshum} + F_{H2O_liq}^{deshum} \cdot L°(T_{deshum}) / F_{deshum} \quad (9)$$

où $F_{H2O_liq}^{deshum}$ est l'eau condensée au cours de la transformation :

$$F_{H2O_liq}^{deshum} = F^{deshum}.(x_{H2O}^{deshum} - p_{sat}(T_{deshum})/p_{hum}).(1 - p_{sat}(T_{deshum})/p_{hum}) - F_{H2O_liq}^{hum} \quad (10)$$

$$F_{H2O_liq}^{hum} = F^{hum} \cdot (x_{H2O}^{hum} - p_{sat}(T_{hum})/p_{hum}) \quad (11)$$

$$L°(T_{deshum}) = 42542,4 - 41,883.(T_{deshum} - 60) \quad (12)$$

Cette chaleur dégagée implique un nouveau bilan d'enthalpie (2) et donc une nouvelle valeur de H_{deshum}. T_{deshum} est recalculée avec la méthode d'inversion *getTfromhp* ce qui fournit une seconde valeur de cette température, distincte leurs distinctes pour T_{deshum}. L'écart entre les deux valeurs de T_{deshum} calculées des deux façons est réduit à moins de 0,01 °C en procédant par dichotomie sur les équations (9) à (12).

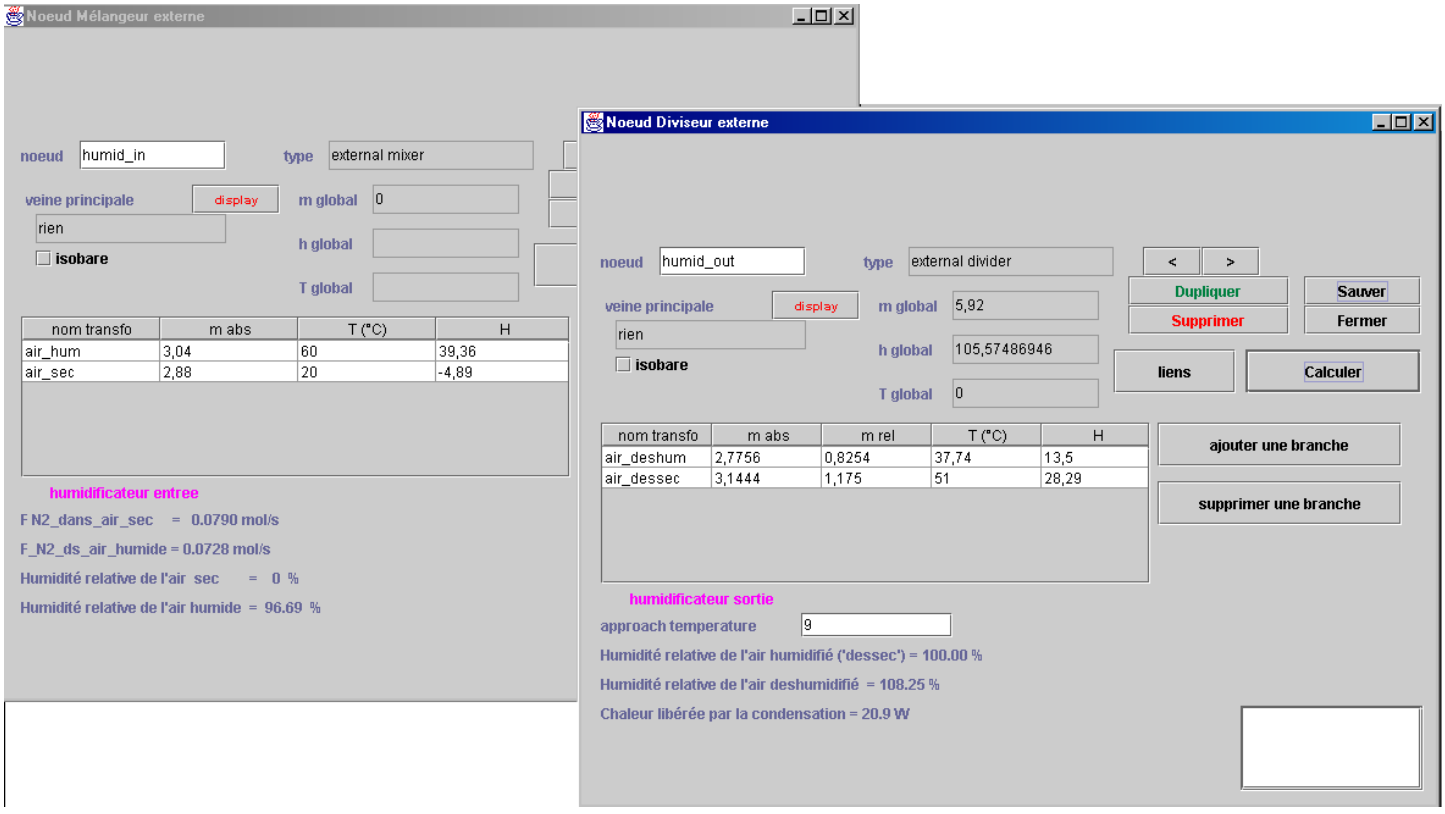


Figure 4 : aspect des écrans des deux nœuds externes "humid_in" et "humid_out"

Application numérique

Entrées :

air humide : $F^{hum} = 0{,}1135\ mol.s^{-1}$; $T_{hum} = 60\ °C$; $p_{hum} = 1{,}015\ bar$, $RH^{hum} = 96{,}7\ \%$ ($x_{H2O}{}^{hum} = 0{,}190$)

air sec : $F^{sec} = 0{,}0998\ mol.s^{-1}$; $T_{sec} = 20\ °C$; $p_{sec} = 1{,}015\ bar$, $RH^{sec} = 0\ \%$

paramètre : $\Delta T^{HUM} = 9\ °C$ (ΔT^{HUM} vaut de 3 à 10 °C d'après la documentation du constructeur)

Résultats :

air déshumidifié : $F^{deshum} = 0{,}0988 mol.s^{-1}$; $T_{deshum} = 37{,}7\ °C$; $RH^{deshum} = 108{,}3\ \%$ ($x_{H2O}{}^{deshum} = 0{,}070$)

air humidifié : $F^{humidif} = 0{,}1145\ mol.s^{-1}$; $T_{humidif} = 51\ °C$; $RH^{humidif} = 100\ \%$ ($x_{H2O}{}^{humidif} = 0{,}128$)

L'humidité relative de l'air déshumidifié peut être supérieure à celle de l'air humide et être supérieure à 100 %, d'où la nécessité d'un séparateur (cyclone) en sortie de la roue d'enthalpie.

Modélisation d'un séparateur de condensats

Cette classe permet de modéliser la séparation des condensats pour un mélange diphasique, avec une efficacité de 100 % (toute l'eau liquide est séparée). Il s'agit de bilans matières, sans échanges de chaleur.

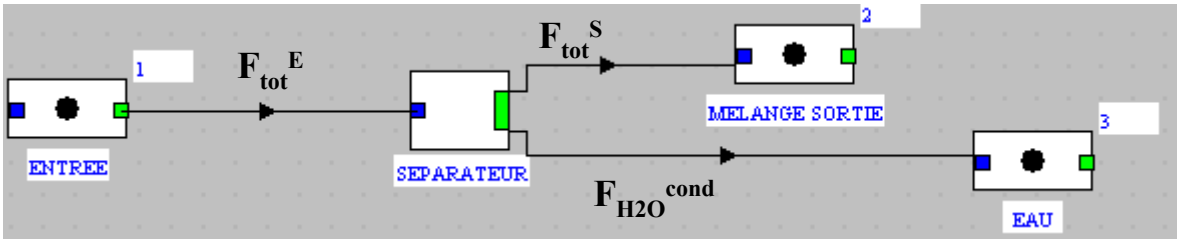


Figure 1 : schéma du composant avec les notations de débits molaires

Notations

F_{tot}^{E} (F_{tot}^{S}) : débit molaire total du mélange entrant, connu (respectivement sortant)

F_{H2O}^{cond} : débit molaire du condensat

$F_{H2O}^{liq,E}$: débit molaire d'eau liquide dans le mélange entrant

F_{vap}^{E} : débit molaire de la phase vapeur entrant

x_{H2O}^{E} (x_{H2O}^{S}) : fraction molaire d'eau dans le mélange entrant, connu (resp. sortant)

$x_{H2O}^{vap,E}$ ($x_{H2O}^{vap,S}$) : fraction de vapeur d'eau **dans la phase gazeuse** du mélange entrant (resp. sortant)

Hypothèses

- Transformation à température constante T et pression constante p ; pas de transfert de chaleur.
- L'eau liquide occupe un volume négligeable si bien que la fraction de vapeur d'eau dans la phase vapeur est la même en entrée et en sortie : $x_{H2O}^{vap,E} = x_{H2O}^{vap,S} = x_{H2O}^{vap}$

Calculs

Calcul du débit molaire d'eau liquide entrant : $F_{H2O}^{liq,E} = x_{H2O}^{E} . F_{tot}^{E} - x_{H2O}^{vap,E} . F_{vap}^{E}$

avec $F_{vap}^{E} = F_{tot}^{E} - F_{H2O}^{liq,E}$, d'où : $\mathbf{F_{H2O}^{liq,E} = F_{tot}^{E}.(x_{H2O}^{E} - x_{H2O}^{vap,E})/(1 - x_{H2O}^{vap,E})}$

$x_{H2O}^{vap,E} = p_{sat}(T)/p$ si le mélange est effectivement saturé en eau, $x_{H2O}^{vap,E} = x_{H2O}^{E}$, sinon.

La pression de saturation en fonction de la température est donnée par la relation :

$p_{sat}(T) = 0{,}048188.exp(0{,}0323654.T) - 0{,}00172477.T - 0{,}0330256$

Cette corrélation est calée à partir des données du NIST. L'écart relatif entre la pression issue de la corrélation (1) et les données du NIST est inférieur à 0,5 % entre 30 et 90 °C. Domaine d'utilisation (écart relatif inférieur à 5 %) : températures de 20 à 150 °C et pressions de 0,9 à 5 bar.

Le séparateur étant parfait, le débit d'eau séparée est le débit d'eau liquide dans le mélange entrant : $F_{H2O}^{cond} = F_{H2O}^{liq,E}$.

Le débit molaire du mélange sortant vaut : $F_{tot}^{s} = F_{tot}^{E} - F_{H2O}^{cond}$

Composition du mélange sortant :

Le mélange sortant est à la saturation : $x_{H2O}^{S} = x_{H2O}^{vap,E}$

La conservation de la phase sèche donne : $F_{tot}^{E}.(1 - x_{H2O}^{E}) = F_{tot}^{S}.(1 - x_{H2O}^{S})$

D'où la fraction molaire de chaque composé incondensable i :

$xi^{S} = xi^{E}.(1 - x_{H2O}^{S})/(1 - x_{H2O}^{E})$

Modélisation d'un condenseur-séparateur sur mélange humide

modèle physique et écriture en Java : C-E Hubert

Cette classe permet de modéliser le refroidissement, la condensation et séparation d'un mélange humide, saturé ou non.

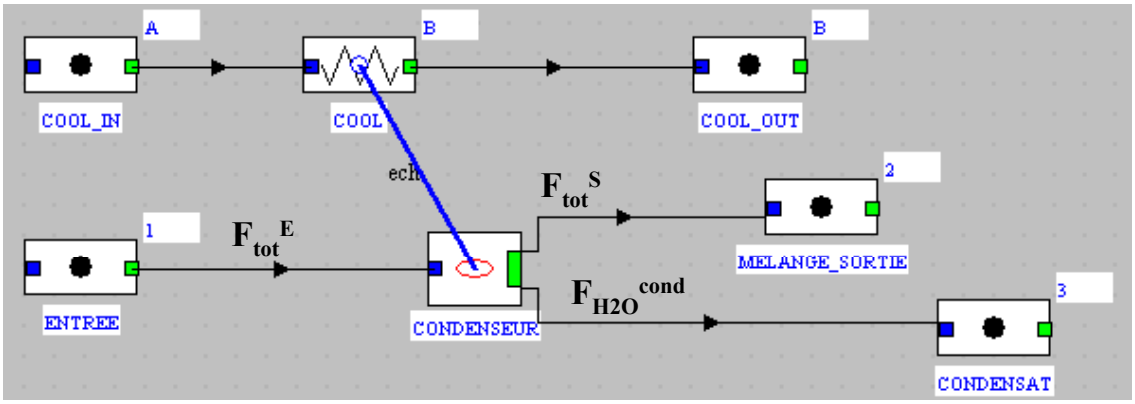


Figure 1 : écran du composant CONDENSEUR et de son environnement sous Thermoptim

Notations

Les notations sont les mêmes que pour la classe séparateur.

Hypothèses

- Le mélange humide entre à la température T^{in}. Il est refroidi jusqu'à la température T^{cond}. La condensation se fait complètement à la température T^{cond}. Les deux fluides sortent du condenseur à la température T^{cond}.
- Cette transfo se fait à pression constante : $p_E = p_S = p_{H2O}^{liq} = p$
- Le mélange humide entrant peut être monophasique (humidité relative inférieure à 100 %) ou diphasique (car sursaturé en eau). L'éventualité des deux cas doit être prise en compte pour le calcul de la chaleur dégagée.
- Le condenseur transmet toute sa chaleur dégagée au fluide froid.

Bilans de matière

Les bilans matières sont les mêmes que pour la classe séparateur, avec une différence : la température de sortie n'est pas la même que la température d'entrée.

Bilan de puissances

Chaleur latente de condensation ($J.mol^{-1}$) en fonction de la température T^{cond} :

$$L°(T^{cond}) = 42542,4 - 41,883.(T^{cond}-60)$$

Corrélation calée sur les données du NIST, précise à 0,02 % près entre 0 et 100 °C.

Puissance dégagée et transmise au thermocoupleur (fluide entrant monophasique):

$$Q = F_{tot}^{E}.[H_E(T^{in}) - H_E(T^{cond})] + L°(T^{cond}).F_{H2O}^{liq}$$

Où H(T) est l'enthalpie molaire du mélange entrant, sous sa forme vapeur, à la température T.

Dans le cas où le mélange entrant est sursaturé en eau ($x_{H2O}^{E} > x_{H2O}^{sat}(T^{in})$), la puissance est légèrement modifiée du fait de la présence d'eau liquide dans le mélange entrant :

$$Q = (F_{tot}^{E}-F_{H2O}^{liq,E}).[H_E(T^{in}) - H_E(T^{cond})] + L°.(F_{H2O}^{liq} - F_{H2O}^{liq,E}) + F_{H2O}^{liq,E}.Cp(H2O).(T^{in}-T^{cond})$$

$$\text{avec : } F_{H2O}^{liq,E} = F_{tot}^{E}.[x_{H2O}^{E} - x_{H2O}^{sat}(T^{in})]/[1 - x_{H2O}^{sat}(T^{in})]$$

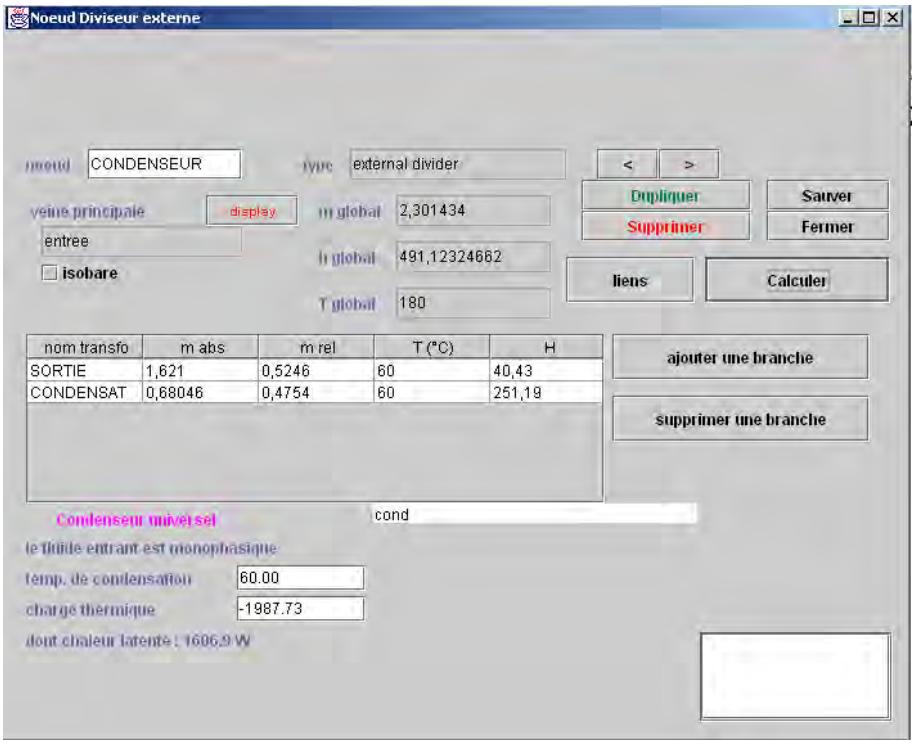


Figure 2 : aspect de l'écran de la classe CONDENSEUR

Application numérique

Entrées

$T^{in} = 180$ °C
$T^{cond} = 60$ °C
p = 1,015 bar
$F_{tot}^{E} = 0{,}1$ mol.s^{-1}

Composition du mélange en entrée : $x_{N2} = 0{,}5$; $x_{H2O} = 0{,}5$

Résultats

$F_{tot}^{S} = 0{,}0622$ mol.s^{-1}
$F_{H2O}^{cond} = 0{,}0378$ mol.s^{-1}

Composition du mélange en sortie : $x_{N2} = 0{,}8034876$; $x_{H2O} = 0{,}1965124$

Puissance thermique dégagée :
Q = 1988 W (dont 1607 W de chaleur latente)

ANNEXE 3

Transferts de l'eau à travers la membrane

Pour un bon transfert des protons de l'anode vers la cathode, la membrane doit être humide. L'eau est produite par la réaction électrochimique à la cathode, sous forme liquide, et elle est entraînée vers la sortie par le gaz en sortie de cathode. Une partie de l'eau traverse la membrane sous l'effet combiné de deux phénomènes : l'électro-osmose et la diffusion (au sens de la loi de Fick). L'électro-osmose est l'entraînement de molécules d'eau avec les protons qui traversent la membrane. La diffusion est simplement due à la différence de concentration en eau dans le "solvant" solide qu'est la membrane polymère.

Le coefficient de partage, α, est défini comme le rapport entre l'eau produite qui récupérée à l'anode et la quantité d'eau totale produite par la réaction électrochimique [PICOT98].

$\alpha = (F_{H2O}^{an\ out} - F_{H2O}^{an\ in})/F_{H2O}^{prod}$

où $F_{H2O}^{an\ in}$ et $F_{H2O}^{an\ out}$ sont les débits molaires en eau en entrée et sortie d'anode et F_{H2O}^{prod} l'eau produite, à la cathode. Ce coefficient vaut zéro quand la diffusion compense exactement l'électro-osmose.

Ce coefficient ne doit pas être confondu avec le "coefficient de transfert en eau" ("net drag coefficient") utilisé par [JANS01], défini comme le ratio entre la différence d'eau en entrée et sortie d'anode ramené à l'intensité : $r = (F_{H2O}^{an\ in} - F_{H2O}^{an\ out}).\mathcal{F}/I = - 0,5.\alpha$

La valeur du coefficient de partage, essentielle pour établir le bilan en eau d'un système pile à combustible, dépend du type de membrane mais aussi des conditions de fonctionnement : pression, température, humidité des gaz entrant et taux d'utilisation à l'anode et la cathode. Elle a été largement mesurée dans différentes conditions, pour les membranes de type de Nafion, beaucoup moins pour les Gore Select.

Le tableau ci-dessous rassemble quelques mesures du coefficient de partage pour de l'hydrogène pur coté anode et de l'air côté cathode (sauf pour [GERB96] : H_2/O_2).

source	type de membrane	épaisseur (µm)	pressions abs (bar). p^{an}/p^{cath}	T (°C)	j (mA/cm²)	taux d'utilisation τ_{H2}/τ_{O2}	humidité. relative (%) RH_{H2}/RH_{O2}	**α (%)**
[PICOT98]	Nafion 117	175	toutes conditions					**0**
	Nafion 115	125	3,7/4,0	60	277	0,54/0,43	80/80	**35**
[GERB96]	Nafion 112	50	4/4	60	400	0,5/0,5	100/100	**20**
					800			**22**
				80	400			**30**
					800			**39**
[JANS01]	Nafion 112	50	1,5/1,5	60	400	0,67/0,5	100/100	**20**
						0,25/0,5	100/100	**20**
						0,67/0,5	0/0	**8**
						0,25/0,5	0/0	**36**
						0,67/0,5	100/0	**- 10**
						0,25/0,5	100/0	**- 10**
[LEE03]	GoreSelect (AME : Primea 5000)	50	1,1/1,1	55	0,47	0,50/0,28	190/0	**- 31**
				65	0,59	0,62/0,35	120/0	**- 37**
				75	0,31	0,32/0,19	80/0	**- 83**

Tendances observées à partir de ces données

Effet de l'humidité

Celui-ci est bien visible : l'eau a tendance à migrer du côté le plus humide vers le plus sec.

Effet de l'épaisseur de la membrane

Les résultats avec trois épaisseurs de membrane Nafion montrent qu'on ne peut pas dégager de tendance entre l'épaisseur et le coefficient de transfert.
Avec une membrane Nafion 112, qui a la même épaisseur que les membranes Gore Select, le coefficient de partage vaut 20 % lorsque l'hydrogène et l'air en entrée d'anode et de cathode sont saturés en eau et a densité de courant "moyenne" (400 mA/cm²). Cette valeur, rapportée par deux publications, [GERB96] et [JANS01], est retenue comme hypothèse dans ce document.

Nature de la membrane

Une seule publication présente des résultats pour une membrane Gore Select, mais avec des conditions opératoires assez particulières : l'air est sec et l'hydrogène est humidifié, voire sur-saturé. Cette forte dissymétrie entraîne un coefficient de transfert fortement négatif, c'est à dire que l'eau migre de l'anode vers la cathode.

Effet du taux d'utilisation et de la nature des gaz

Lorsque les gaz entrants sont humides, l'effet du taux d'utilisation en hydrogène n'est pas visible (deux première lignes de [JANS101]). On peut donc supposer que remplacer de l'hydrogène par un reformat a peu d'influence sur le coefficient de transfert. En effet, vis à vis des débits entrant et sortant de l'anode, un mélange à 70 % d'H_2 avec une taux d'utilisation de 70 % peut être assimilé, vis à vis du bilan en eau à de l'hydrogène pur avec un taux d'utilisation de 50 %.
Par ailleurs, [GERB96] et [JANS01] obtiennent la même valeur de α alors que le gaz à la cathode est différents dans les deux cas (resp. O_2 pur et air).

Effet de la pression

De même, [GERB96] et [JANS01] obtiennent la même valeur de α pour deux couples de pressions différents, respectivement 4/4 bar et 1,5/1,5 bar.

Effet de la température

[GERB96] montre que pour des gaz humides à 100 %, une l'augmentation de la température de stack entraîne une augmentation de α.

ANNEXE 4

Les 65 voies de données disponibles dans les fichiers utilisateur du RCU-4500

Une journée complète contient 4320 lignes (une données toutes les vingt secondes)

Dénomination programme	**description du paramètre**	**unité**
T-102	température dans la chambre de combustion	°F
T-103	température reformat primaire sortie chambre de réaction	°F
T-106	température shift (entrée)	°F
T-107	température reformat sortie de l'échangeur sous le shift.	°F
T-108	température du condenseur V-3	°F
T-109	température du réacteur Prox	°F
T-110	température shift (milieu ou sortie)	°F
T-200	température air entrée cathode	°F
T-201	température air sortie cathode	°F
T-202	température paroi externe du stack	°F
T-300	température circuit de refroidissement entrée stack	°F
T-301	température circuit de refroidissement sortie stack	°F
T-902	température du caisson du RCU-4500	°F
T-901	température du caisson du RCU, sonde placée en haut.	°F
T-900	température du caisson du RCU-4500	°F
T-501	température du 1er banc de batteries	°F
T-500	température du 2nd banc de batteries	°F
T-402	température du mélange {GN+vapeur}, entrée reformeur	°F
T-401	température eau en sortie du bouilleur	°F
T-306	température eau secondaire, sortie échangeur cogénération	°F
T-305	température eau secondaire, entrée changeur cogénération	°F
T-303	température de l'eau dans l'échangeur E-7	°F
PT-200	pression entrée anode	psig
PT-400	pression vapeur dans le bouilleur	psig
Feed SP	consigne du débit de GN feed (FLM100) en mode automatique	SLPM
FLM-100	débit de GNfeed	SLPM
Feed	quantité cumulée de GNfeed en entrée de reformeur (calculé)	L(standard)
H_2 stoichio.	facteur stœchiométrique en hydrogène (calculé)	
Air stoichio.	facteur stœchiométrique en oxygène (calculé)	
Air Flow	débit d'air envoyé à la cathode (calculé)	SLPM
ISLIM SP	point de consigne du courant que le cœur de pile doit atteindre en mode automatique	A
ISLIM	consigne manuelle du courant traversant le cœur de pile	A
IDC0	intensité délivrée par le stack	A
VDC0	tension stack	V
IDC2	intensité batterie	A
VDC2	tension des batteries	V
VDC2 (average)	tension moyenne (sur 30 s) des batteries	V
WAC1	puissance appelée (charge électrique)	W
Battery Charge	charge cumulée des batteries (calculé)	Ah
Battery Discharge	décharge cumulée des batteries (calculé)	Ah
Battery	niveau de charge des batteries (calculé)	Ah

Load	charge électrique cumulée (calculée)	Wh
IAC1	intensité charge électrique (non exploitable, nulle)	A
VAC1	tension charge électrique (non exploitable, nulle)	V
Cogen	chaleur valorisée en cogénération (calculé, faux)	Wh
Runtime	durée de fonctionnement de la pile à combustible	s
FP Runtime	durée de fonctionnement du transformateur de combustible	s
FC Runtime	durée de fonctionnement du cœur de pile	s
H_2 Runtime	durée de production d'hydrogène	s
Longest Run	durée de fonctionnement la plus longue, sans arrêt	s
Error Count	nombre d'erreurs enregistrées par le système	
Error Number	numéro de l'erreur responsable du SD, le cas échéant	
Stop Count	nombre de Stop actifs	
FP Stage	étape suivie dans le module transformation du combustible	
FC Stage	étape suivie dans le module cœur de pile	
PC Stage	étape suivie dans le module "conditionneur de puissance"	
Year	année	
Month	mois	
Day	jour	
Hour	heure	
Minute	minute	
Second	seconde	
MOV-100/BL-4	tension aux bornes du compresseur BL-4	V
SOV-103	tension aux bornes de la vanne SOV-103	V
FN-2	tension aux bornes du ventilateur FN-2	V

Données calculées :

Load = intégrale au court du temps de WAC1

Feed = intégrale au court du temps de FLM-100

Cogen = intégrale au cours du temps de [(T-306-T-305)*458,8) SI vanne trois voies ouverte]. Cette relation a été calée avec un débit du circuit secondaire vraisemblablement supérieur à ceux des utilisateurs du projet EPACOP et surestime donc beaucoup la chaleur valorisée par cogénération. Celle-ci est mesurée par ailleurs (cf. II.1.2)

Air Flow = 4,82747 . *IDC0*

H_2 stoichiometry = $(-0{,}011959 * (\text{FLM-100})^2 + 4{,}335 * \text{FLM-100}) / \text{IDC0}$

Air stoichiometry = 0,478969 * Air Flow / IDC0 (constant puisque par définition le rapport Air Flow / IDC0 est constant)

Battery Charge = integration de IDC2 < 0 (grandeur negative)

Battery Discharge = integration de IDC2 > 0 (grandeur positive)

Battery = 0,81* Battery Charge + Battery Discharge (positive, parfois remise à Zéro)

Remarque sur les unités anglo-saxonnes utilisées :

°F : degré farenheit. T(°C) = (T(°F) – 32) / 1,8

SLPM : unité de débit : litres standard (70° F ; 1 atm) par minute. 1 SLPM = 0,9283 NL/min

psig (unité de pression relative) : livre par pouce carré au-dessus de la pression atmosphérique. 1 bar = 14,504 psi

Ces unités utilisées dans les fichiers de données ne sont par reprises dans le corps du présent document mais apparaissent dans les considérations sur la régulation (annexe 6).

ANNEXE 5

Réglages ("Settings") des unités du projet EPACOP

n° variable	nom de la variable	Sophia Antipolis	Mairie Petite-Synthe	Nancy	Limoges
50	(1)C3H8 (2)CH4	2	2	2	2
51	T-103 SP	1200	1200	1200	1200
52	T-301 SP	147	147	147	147
53	FLM-100 Scaling a	1	1	1	1
54	FLM-100 Scaling b	0	0	0	0
55	BL-1 Scaling a	0,035	0,007	0,0649	0,0412
56	BL-1 Scaling b	2,0638	2,064	0,8636	2,1992
57	BL-1 Min Voltage	2,4	2,1	2,1	2,7
58	BL-1 Ign Voltage	2,7	2,3	2,5	2,7
59	ISLIM Scaling a	0,036	0,0033	0,0327	0,036
60	ISLIM Scaling b	0	0,04	0,0355	0,0313
61	VBATT Scaling a	1	23,34	23,3	1
62	VBATT Scaling b	0	-140,31	-140,31	0
63	BL-3 Scaling a	0,00862	0,009	0,00864	0,000862
64	BL-3 Scaling b	0,1876	0,188	0,188	0,1876
65	VDC0 Scaling a	31,124	30,939	30,197	31,272
66	VDC0 Scaling b	0,8046	0,066	1,942	-0,367
67	VDC2 Scaling a	49,597	49,597	34,182	51,57
68	VDC2 Scaling b	6,3	8	60,998	2,0506
69	IAC1 Scaling a	1	1	1	1
70	IAC1 Scaling b	0	0	0	0
71	IDC2 Scaling a	19,781	19,781	20,208	19,781
72	IDC2 Scaling b	-48,694	-48,694	-49,497	-46,694
73	VAC1 Scaling a	1	1	1	1
74	VAC1 Scaling b	0	0	0	0
75	IDC0 Scaling a	25,14	24,198	24,631	24,207
76	IDC0 Scaling b	0	-0,274	0,029	-0,0614
77	WAC1 Scaling a	6000	5750	6350	6400
78	WAC1 Scaling b	100	0	0	0
79	ISLIM contact	1,18	1,18	1,18	1,18
80	Air Stoich Setpoint	2,3	2,3	2,3	2,3
81	Battery Charge Eff	81	81	81	81

Remarque : l'unité du Poste Central de Trafic a les mêmes réglages que l'unité de la mairie de Petite Synthe.

ANNEXE 6

Le contrôle-commande du RCU-4500

Première partie : régulation électrique

La figure 1 détaille l'algorithme qui fixe la consigne d'intensité.

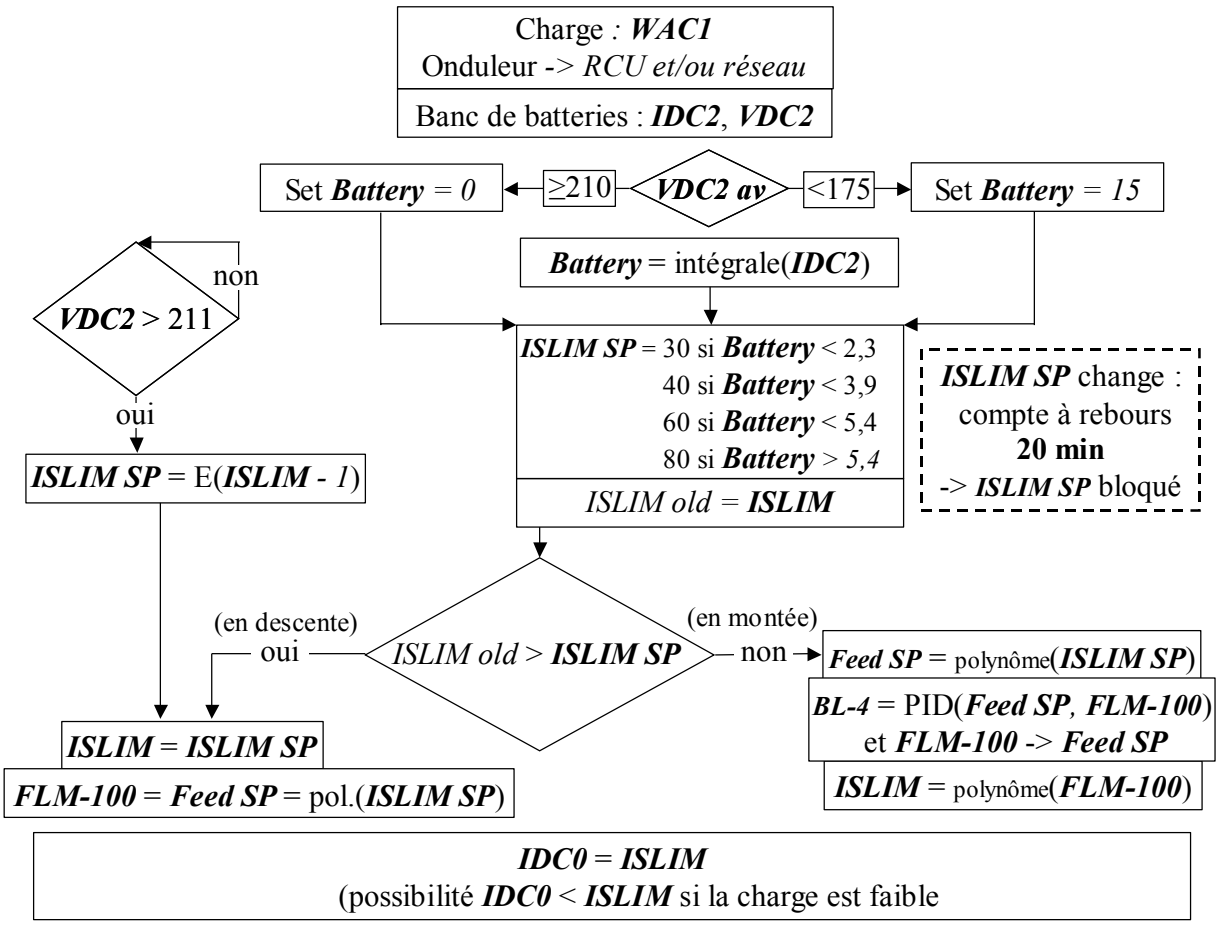


Figure 1 : diagramme du processus d'obtention de l'intensité délivrée par le stack

Selon les sollicitations de la charge via le SMD et l'intensité fournie par le stack, les batteries fournissent du courant (*IDC2* >0) ou se rechargent (*IDC2* <0). Deux grandeurs en résultent et sont prises en compte par le logiciel : la tension totale du banc de batterie, *VDC2*, comprise entre 165 et 211 V et la charge des Batteries, en Ampère-heure, appelée *Cumulative Battery* ou simplement *Battery*. Cette grandeur est calculée par intégration (somme au cours du temps) de *IDC2* en séparant *IDC2* > 0 et *IDC2* < 0 :

$$Battery = \int IDC2>0 + 0{,}81.\int IDC2<0 \qquad (1)$$

Le coefficient de 0,81, qui traduit l'efficacité de charge des batteries, peut être modifié dans la page de réglages ("Settings").

***Premier niveau de consigne** : ISLIM SP*

Lorsque les batteries sont « normalement » chargées, c'est à dire que leur tension est supérieure à 175 V et ne dépasse pas 211 V, la consigne d'intensité *ISLIM SP* est fixée en fonction du niveau de *Battery*. Par exemple, ISLIM SP = 60 pour 3,9 ≤ *Battery* < 5,4. La consigne de 100 A, qui devait correspondre à *Battery* > 7 Ah, a été retirée par Gaz de France sur les cinq unités pour ménager le cœur de pile. La grandeur *Battery* est remise à zéro dès que *VDC2 av* (moyenne sur 30 s. de *VDC2*)

dépasse 210 V. En conséquence, lorsque les batteries sont trop chargées, le courant fourni par la pile baisse à sa consigne minimum (30 A) et celles-ci se déchargent en fournissant, 5 à 15 A pendant au moins 20 minutes. En effet, dès que *ISLIM SP* change, elle est bloquée pendant 20 minutes part le biais d'un compte à rebours. A l'autre extrême, *Battery* est fixée à 15 Ah lorsque *VDC2* av passe sous 175 : lorsque les batteries sont trop déchargées, la courant fournit par la pile remonte à son maximum.
En parallèle, un deuxième phénomène fixe la consigne *ISLIM SP* (partie de gauche du schéma) : lorsque VDC2 dépasse 210 V, *ISLIM SP* baisse de un ampère. Cela peut se produire jusqu'à plusieurs fois d'affilée dans une seconde et donc faire baisser l'intensité assez rapidement.

***Second niveau de consigne** : ISLIM*

ISLIM est, soit directement égal à *ISLIM SP*, soit calculé à partir du débit de GN feed réellement fourni et mesuré (*FLM-100*). Ceci se fait via *ISLIM Old*, une variable intermédiaire qui est la dernière valeur de *ISLIM SP* avant changement.
En pratique, lorsque *ISLIM SP* baisse, *ISLIM* prend directement la valeur de *ISLIM SP* ; quand *ISLIM SP* augmente, *ISLIM* augmente progressivement en suivant l'augmentation de *FLM-100* qui dépend du régime du compresseur *BL-4*. *BL-4* est commandé par un PID qui dépend de la consigne de débit, *Feed SP*, elle-même calculée à partir de *ISLIM SP*, est de la différence [Feed SP – FLM-100].
La relation polynomiale qui lie la consigne de débit (Feed SP) à la première consigne d'intensité (ISLIM SP) est compartimentée en trois :

- pour $ISLIM\ SP < 25$:

$Feed\ SP = 13$ SLPM

- pour $25 <= ISLIM\ SP <= 50$:

$$Feed\ SP = 2{,}64.10 - 4\ .\ ISLIM\ SP^3 - 0{,}0396\ .\ ISLIM\ SP^2 + 2{,}059.\ ISLIM\ SP - 17{,}811 \qquad (2)$$

- pour $ISLIM\ SP > 50$:

$$Feed\ SP = 0{,}0022\ .\ ISLIMSP^2 + 0{,}0165\ .\ ISLIMSP + 12{,}653$$

***Comment est fixée l'intensité délivrée par le stack** : IDC0*
(extrait de [LENOC05], contribution du GREEN)

La commande de l'intensité de stack se fait par le convertisseur DC/DC (hacheur) associé à un contrôle par une mesure interne de I_{stack}.

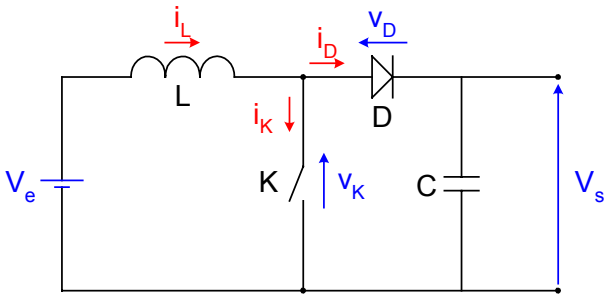


Figure 2 : schéma de principe du hacheur élévateur

L'interrupteur commandé K s'ouvre et se ferme avec une période T et avec un rapport cyclique α, défini comme la durée relative de conduction de l'interrupteur sur sa période. La modélisation du DC/DC réalisée par le GREEN a montré que la relation entre sa tension moyenne de sortie ($V_s = V_{batt}$) et d'entrée ($V_e = V_{stack}$) s'écrit :

$$V_{stack} = (1-\alpha).V_{bat}$$

La commande de la tension de stack s'effectue donc à partir de la tension du bus continu, imposé par les batteries, et l'ajustement de α par le DC/DC. Un contrôle est effectué par une mesure du courant de stack pour réajuster α et avoir I_{stack} = ISLIM. La sonde de courant du DC/DC est différente celle installée par H Power (mesure IDC0). Un écart de mesure entre les deux sondes explique la petite différence entre ISLIM et IDC0, observée sur les unités du projet.
Notons que le courant i (i_L sur la figure 2) délivré par le stack et traversant l'inductance L oscille autour de sa valeur moyenne (I_{stack}) avec l'amplitude $\Delta I = V_{stack}.\alpha.T/L$.

Dans certains cas, *IDC0* peut aussi être nettement inférieure à *ISLIM*. Cela a été observé lorsque la charge baisse brutalement alors que les batteries sont déjà chargées et que la consigne de courant ISLIM n'a pas encore eu le temps de diminuer.

Seconde partie : commande des auxiliaires

Air entrée cathode

Le compresseur air entrée cathode est à régime variable. Sa tension de commande (0 à 5 V) est une fonction affine de l'intensité et de trois paramètres de réglage (page "settings" annexe 5)

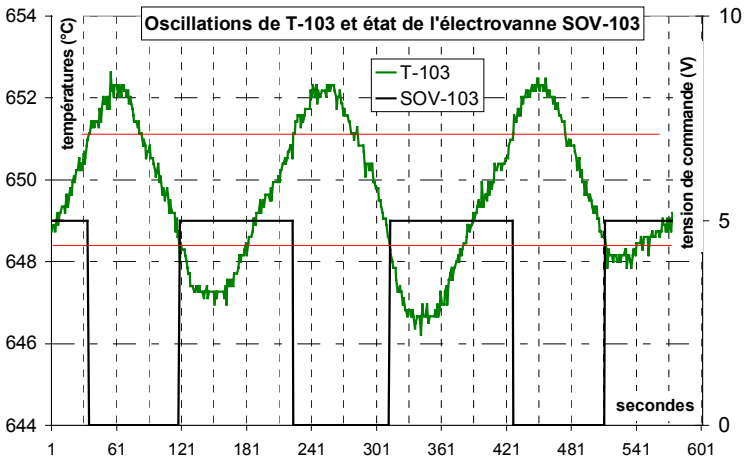
BL-3 = 2,09 . (BL-3 scaling a) . (Air Stoich SetPoint) . IDC0 + (BL-3 scaling b) (3)

(BL-3 scaling a) et (*BL-3 scaling b)* sont des paramètres fixés.

(Air Stoich SetPoint) est la consigne du facteur stœchiométrique de l'air cathode (en fait, de l'oxygène). Sa valeur par défaut est 2,3, ce qui correspond à un taux d'utilisation en oxygène de 43 %.

GN fuel et Air brûleur

Le compresseur de GN fuel (BL-6) n'a qu'un seul point de fonctionnement. La quantité de GN fuel est régulée en "tout ou rien" par l'électrovanne SOV-103 commandée par la température du reformat primaire (T-103).



SOV-103 :

- s'ouvre quand T-103 < 648,3 °C
- se ferme quandT-103 > 651,1 °C

(hystérésis)

Le graphe ci-contre illustre cette régulation.

Figure 3 : commande de SOV-103 par la température du vapo-reformeur

Le compresseur air du brûleur a une commande plus complexe puisqu'elle dépend du régime de fonctionnement, via FLM-100 et se décline sous deux modes de fonctionnement en fonction de la température T-103 (également hystérésis).

- Lorsque *T-103* < *T-103 SP* + 2 (et reste ainsi tant que *T-103* < *T-103 SP* +20)

BL-1 = *BL-1 min Voltage*, SI [(*FLM-100*.(*BL-1 Scaling a*)+(*BL-1 Scaling b*)) ≤ *BL-1 min Voltage*]

BL-1 = (FLM-100*(BL-1 Scaling a)+(BL-1 Scaling b)), SINON (4)

où *T-103 SP*, *BL-1 min Voltage*, *BL-1 Scaling a*, *BL-1 Scaling b* sont définis dans la page de "settings"

- Lorsque *T-103* > *T-103 SP* + 20 (c'est à dire 669 °C, très rare en pratique)

BL-1 = 32,5.(*BL-1 Scaling a*) + (*BL-1 Scaling b*)

Les paramètres *BL-1 Scaling a* et *BL-1 Scaling b* ont été calés pour chaque pile, lors de leur installation par Gaz de France, de façon à minimiser le taux de CO rejeté dans les fumées.

Ce système assure d'une part un niveau minimum de fonctionnement du compresseur (*BL-1 min Voltage*) et d'autre part, permet de refroidir le réacteur de reformage si la température du reformat augmente trop.

Température et humidité du reformat secondaire en entrée de Prox

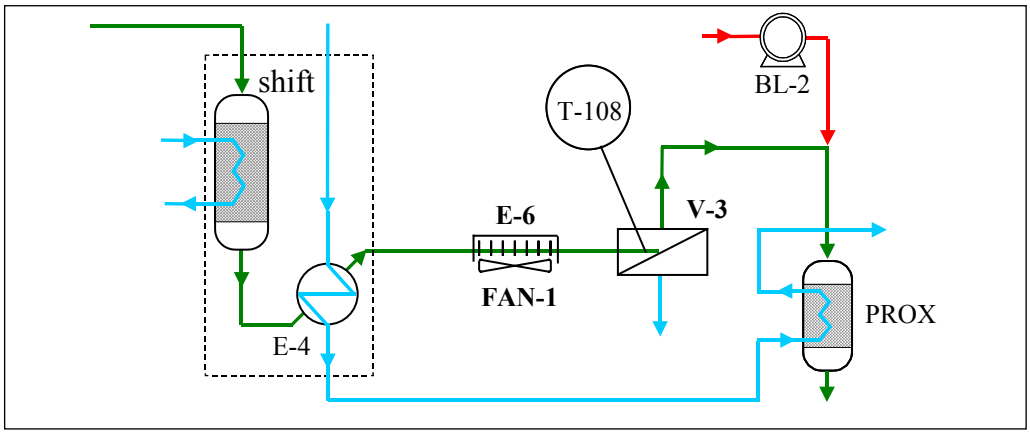


Figure 4 : extrait du schéma de procédé

La régulation de la température et de l'humidité relative du reformat en entrée du réacteur Prox se fait "en tout ou rien" avec le déclenchement du ventilateur FN-1, commandé par la valeur de la température du séparateur V-3 (T-108).

- FN-1 ON pour T-108 > 48,88°C
- FN-1 OFF pour T-108 < 46,11°C

Valorisation de la chaleur et régulation de la température du stack

Cette régulation est en "tout ou rien", par l'ouverture et la fermeture de la vanne trois voies 3WSOV et à la mise en route du ventilateur FAN-2.

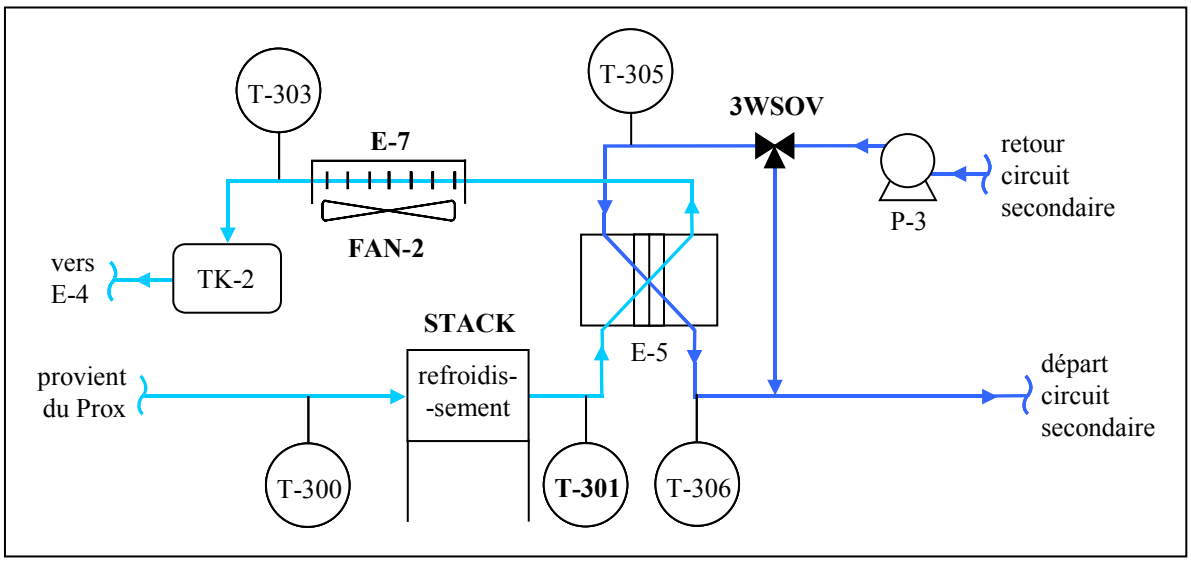


Figure 5 : schéma du circuit de refroidissement au niveau du stack et du circuit secondaire

Ces deux auxiliaires sont commandés par le niveau de température du circuit de refroidissement en sortie de stack (T-301) :

- 3WSOV ON (eau circuit secondaire vers l'échangeur de cogénération E-5) pour T-301 > 62,78 °C
- 3WSOV OFF (by-pass de l'échangeur E-5) pour T-301 < 60 °C
- FN-2 ON pour T-301 > 63,88 °C
- FN-2 OFF pour T-301 < 62,78 °C

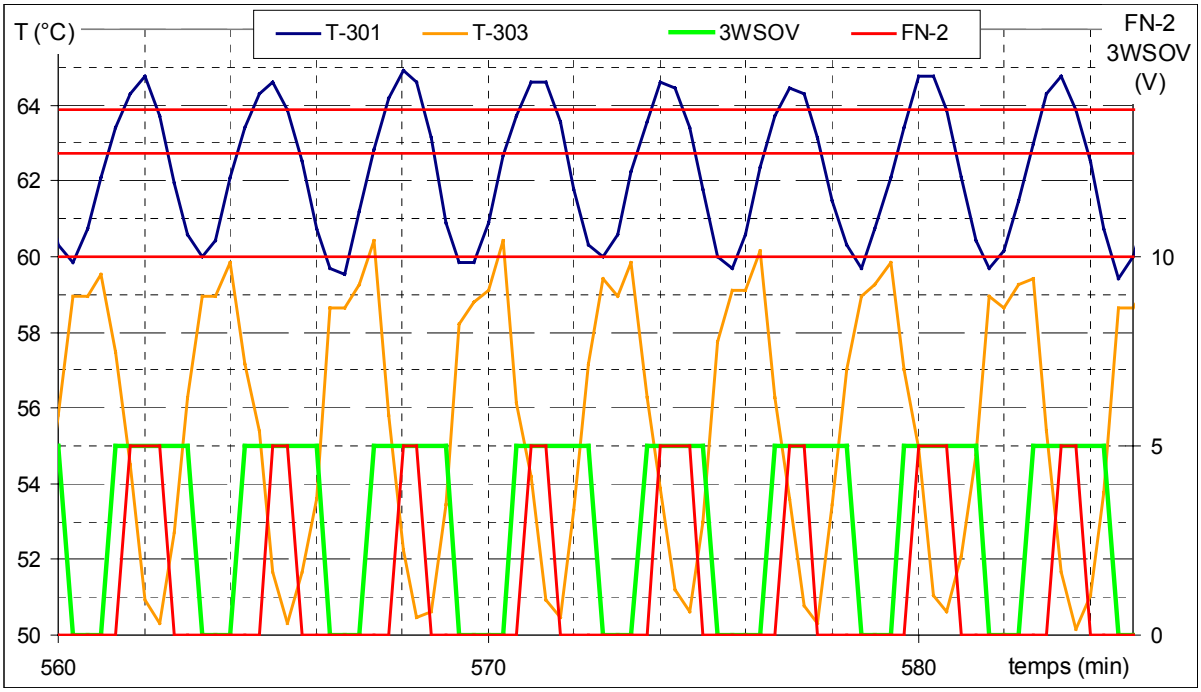


Figure 6 : commande de T-301 sur FAN-2 et 3WSOV et effet sur la température en aval (unité de Sophia Antipolis, pleine charge)

La figure 6 illustre la commande ON/OFF de ces deux auxiliaires par le niveau de T-301, avec les trois seuils de déclenchement des changements (60 °C, 62,8 °C et 63,9 °C) et trois états de fonctionnement correspondant, que nous qualifions de "réchauffage", "valorisation" et "évacuation".

- L'état de "réchauffage" où FN-2 est OFF et 3WSOV by pass l'échangeur de cogénération : le procédé n'évacue pas de chaleur par son circuit primaire, qui, par conséquent se réchauffe.
- L'état de "valorisation" où une puissance thermique est transmise au circuit secondaire via cet échangeur et FN-2 est OFF. Il s'agit de l'état optimum où le stack est à la bonne température et où la chaleur est effectivement valorisée.
- L'état d'"évacuation", FN-2 est ON pour palier à l'augmentation de température du circuit primaire, du à une valorisation de la chaleur insuffisante dans l'échangeur de cogénération.

On peut observer que les effets des changements d'état sont immédiats sur T-303, qui baisse par exemple dès la mise en route du FAN-2 etc. En revanche, l'effet du passage à l'état "valorisation" sur T-301 est différé de près de 40 s, ceci à cause du fait que cette température en prise en amont de l'échangeur de cogénération et tout le circuit de refroidissement, dont le réservoir TK-2, source d'inertie thermique, est parcouru. A cause de ce décalage, T-301 dépasse le seuil de 63,9 °C avant d'avoir eu le temps de baisser à nouveau, ce qui provoque la mise en route du ventilateur (état "évacuation").

Ce phénomène est la cause de la présence simultanée des trois états pour un régime de fonctionnement donné, alors que les états "réchauffage" et évacuation" doivent logiquement s'exclure. En effet, si l'échangeur de cogénération valorise trop de puissance thermique au secondaire par rapport à celle disponible dans le primaire, l'état d'évacuation n'a pas lieu d'être, et réciproquement. Cette incohérence est l'une des causes d'un rendement thermique médiocre. Baisser la température du seuil d'ouverture de 3WSOV de 62,8 °C à 61 °C (par exemple) devrait suffire à diminuer la durée de l'état de réchauffage et d'éliminer l'état d'évacuation, au profit de l'état de valorisation et donc du rendement thermique.

Le mode de gestion en tout ou rien tel qu'il est réglé pour le RCU-4500 joue bien son rôle de régulation de la température du stack, puisque celle-ci a toujours été observée entre 58 °C et 65 °C, quels que soient les régimes de fonctionnement et les unités. Il conduit cependant à l'incohérence mentionnée ci-dessus. Cette régulation n'est donc pas efficace en terme de rétroaction sur la grandeur observée.

ANNEXE 7

Les types de chauffage, leur dimensionnement et leur gestion

Les trois types de chauffage

Le problème de l'utilisation de la chaleur réside dans les niveaux de températures chaude et froide[1] (T^{CH}/T^{FR}) d'un dispositif de chauffage dépendent de sa conception et du niveau de charge auquel il est utilisé. On peut distinguer trois types de chauffage :

- le chauffage "classique" qui nécessite des températures élevées, classiquement un couple 90/70 °C à pleine charge.
- le chauffage intermédiaire, ou "moyenne température" (MT), du type 75/60 °C, qui correspond à des radiateurs plus grands pour la même puissance.
- le chauffage "basse température" (BT), du type plancher chauffant avec un couple de l'ordre de 40/30 °C.

Le chauffage "classique" n'est pas analysé dans cette étude, la tendance générale étant de diminuer les niveaux de températures pour diminuer les pertes dans les conduits et augmenter les rendements grâce à l'utilisation de chaudières à condensation[2]. Nous considérons du chauffage moyenne température et basse température dont des exemples de courbes de chauffe sont présentées ci-dessous.

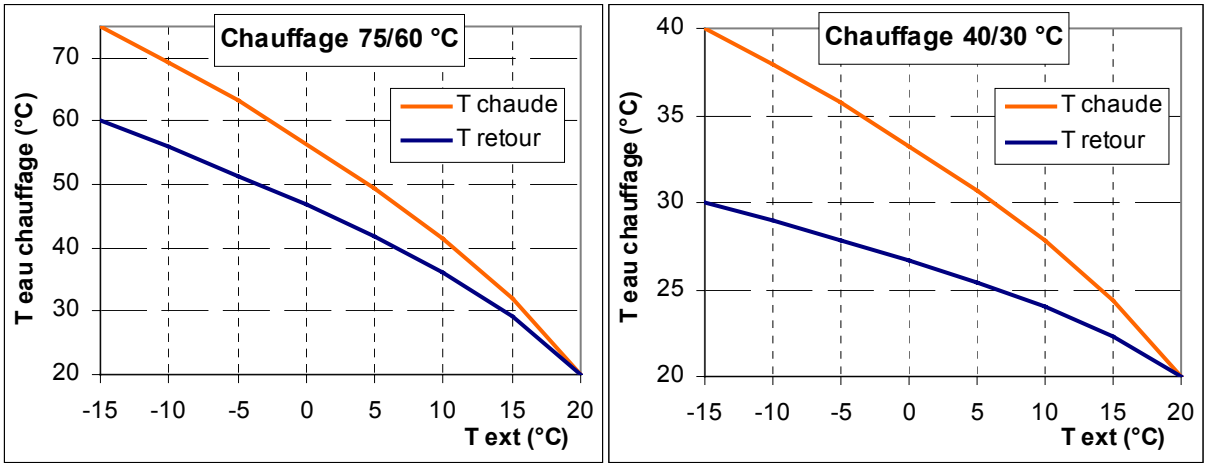


Fig. a et b : Courbes de chauffe pour 75/60 °C et 40/30 °C avec T_{int} = 20 °C [VIESS]

Notons ici que pour le chauffage, le terme de "pleine charge" désigne le fonctionnement avec la température extérieure la plus froide connue dans la région, prise ici à – 15 °C.

Dimensionnement d'un système de chauffage

Le débit d'eau dans le circuit de chauffage, $F_{CH.}$, étant constant, la puissance thermique émise dans le bâtiment ou puissance utile de chauffage (P_{th}^{utile}) est proportionnelle à la différence de température obtenue par la courbe de chauffe :

$$P_{th}^{utile} = F_{CH}.c_p.(T^{CH}-T^{FR}) \qquad [1]$$

[1] Les termes de température de départ et de retour ne sont pas utilisés ici puisqu'ils ont été choisis pour désigner les températures du circuit secondaire, différentes de celles du circuit de chauffage.

[2] Il s'agit même d'une loi dans plusieurs cantons de Suisse : pour favoriser l'utilisation des chaudières à condensation, la température de départ d'un système de chauffage neuf ne doit pas dépasser 70 °C [SUIS00].

En régime permanent, cette puissance sert à combler les déperditions thermiques du bâtiment, paramétrées par le facteur de transfert global du bâtiment, $U_{bât}$ [RT2000], exprimé en $W/m^2/K$, qui tient compte des pertes par conduction à travers l'enveloppe du bâtiment de surface A_{env} (murs, sol et toit) mais aussi le renouvellement de l'air et les fuites.

$$P_{th}^{utile} = P_{déperditions} = U_{bât} \,.\, A_{env} \,.\, (T_{intérieur} - T_{extérieur}) \qquad [2]$$

La valeur de $U_{bât}$ dépend de la qualité de l'isolation du bâtiment. D'après une étude menée sur un échantillon de bâtiments RT2000, $U_{bât}$ vaut entre 0,42 et 1,3 $W/m^2/K$ pour le logement collectif et entre 0,36 et 1,16 $W/m^2/K$ pour le tertiaire (source : ADEME).
Un exemple de dimensionnement du générateur de chaleur avec cette relation est donné en annexe 7.

Des apports gratuits internes (personnes, appareils électriques) et externes (soleil) devraient compléter la relation [2], ce qui n'est pas fait ici par souci de simplicité. De plus, l'effet du vent, qui augmente le coefficient de transfert par convection aux parois extérieures et donc les déperditions, peut ne pas être négligeable. Ces facteurs doivent être pris en compte au moment du dimensionnement de l'installation de chauffage et de la micro-cogénération. En pratique, un système de chauffage moderne inclut une sonde de température interne qui permet une rétroaction sur la puissance utile de chauffage en fonction du besoin.

Les trois modes de gestion du chauffage

La gestion du chauffage d'un bâtiment est généralement divisée en trois phases : le mode "jour", le mode "nuit" et le mode "relance". Le premier mode correspond à une température intérieure de l'ordre de 20 °C, c'est à dire les courbes de chauffe des figures a et b. Le mode "nuit" s'appuie sur un fonctionnement avec une consigne de température plus faible, 16 à 17 °C, ce qui implique une puissance thermique nettement plus faible, de 25 % pour $T_{ext} = 0°C$, selon la relation [2]. Le mode relance a lieu le matin lorsque la consigne de température passe de celle de la nuit à celle du jour. Le besoin de puissance dépend de l'inertie du système complet (chauffage + bâtiment) et de la vitesse de mise en température du bâtiment souhaitée. La surpuissance due à la relance peut aller de 10 % [SUISS00] à près de 25 % [LACAS03].

ANNEXE 8

Expression de la relation de dépendance entre le coefficient global et les débits des fluides dans un échangeur à plaques

D'une manière générale, l'inverse du coefficient d'échange global (résistance thermique) entre deux fluides, C et F, séparés par une plaque plane est composé de trois termes :

$$1/U = 1/h_C + e/\lambda + 1/h_F \quad (1)$$

- h_i : coefficient d'échange convectif entre le fluide i et la paroi (W/m²/K)
- e : épaisseur de la plaque (m)
- λ : conductivité thermique de la plaque (W/m/K)

Le calcul qui suit est effectué dans le cas où le terme conductif au niveau de la plaque peut être négligé. Par exemple, une plaque en acier inoxydable de 0,4 mm d'épaisseur avec une conductivité $\lambda = 20$ W/m²/K a une résistance thermique de 2.10^{-5} K.m²/W. Pour un coefficient de transfert à la paroi, relativement élevé (par exemple 5000 à 1000W/m²/K), la résistance thermique correspondante vaut 10^{-4} à 2.10^{-4} K.m²/W soit 5 à 10 fois plus.

Le coefficient d'échange convectif du fluide i s'exprime en fonction du nombre de Nusselt, Nu, de la conductivité thermique du fluide et de la distance caractéristique de la convection.

$$h_i = \lambda_C.Nu_i / d_i \quad (2)$$

D'après [PERRY97], pour un échangeur à plaques, le nombre de Nusselt est relié au nombre de Reynolds, Re et au nombre de Prandtl, Pr, par la relation empirique :

$$Nu = 0{,}28.Re^{0,65}.Pr^{0,4} \quad (3)$$

avec $Re = L.u/\upsilon$ et $Pr = \upsilon/a$

L : longueur caractéristique de l'écoulement (m)
u : vitesse moyenne de l'écoulement (m/s)
υ : viscosité cinématique (m²/s)
a : diffusivité thermique (m²/s)

Le nombre de Reynolds caractérise l'écoulement. Le nombre de Prandtl, qui dépend seulement de la nature du fluide, est tabulé pour différentes températures.

Pour mettre en avant l'influence éventuelle de la température, la relation (3) peut s'écrire :

$$Nu = 0{,}28 \; . \; L. \; u^{0,65}. \; (Pr^{0,4}/\upsilon^{0,65}) \quad (4)$$

Pour de l'eau, le terme $(Pr^{0,4}/\upsilon^{0,65})$ varie de près de 4% avec un écart de température de 10 °C.

Pour l'air ou de la vapeur d'eau, il varie de près de 10 % avec un écart de température de 50 °C (dans la zone 300 – 500 °C).

Lors d'un changement de régime (passage d'un régime « a » à un régime « b »), la variation des débits modifie le coefficient d'échange et donc les niveaux de températures. On suppose que les variations de températures sont suffisamment faibles (inférieures à 50 °C pour un gaz et 10 °C pour l'eau) pour que leur influence soit négligeable sur le terme $(Pr^{0,4}/\upsilon^{0,65})$.

Avec cette hypothèse, les relations (2) et (3) permettent de conclure que le coefficient d'échange convectif du fluide C (resp. F) au régime "a" ne dépend que du débit de ce fluide, avec la relation :

$h_{Ca} = K_C.m_{Ca}^{0,65}$ (resp. $h_{Fa} = K_F.m_{Fa}^{0,65}$) (5)

où K_C (resp. K_F) est un facteur qui ne dépend que de la nature du fluide et des caractéristiques géométriques de l'écoulement ; m_i est le débit massique du fluide i.

Le coefficient d'échange global du régime "a" peut donc s'exprimer :

$1/U_a = 1/(K_C.m_{Ca}^{0,65}) + 1/(K_F.m_{Fa}^{0,65})$ (6)

En supposant $K_C = K_F = K$, la relation (5) devient :

$1/U_a = K\ .\ (m_{Ca}^{0,65} + m_{Fa}^{0,65}) / (m_{Ca}.m_{Fa})^{0,65}$ (7)

La même relation pour le régime "b" permet de déduire le coefficient d'échange du régime "b" lorsqu'il est connu pour le régime "a" :

$U_b = U_a\ .\ [(m_{Cb}.m_{Fb}) / (m_{Ca}.m_{Fa})]^{0,65}\ .\ [(m_{Ca}^{0,65}+m_{Fa}^{0,65}) / (m_{Cb}^{0,65}+m_{Fb}^{0,65})]$ (8)

Lorsque les débits des fluides chauds et froids varient de façon proportionnelle entre les régimes a et b, la relation (8) est vrai même si $K_C \neq K_F$.

Si ce n'est pas le cas, on peut vérifier numériquement que l'hypothèse $K_C = K_F$ n'introduit pas d'erreur "trop grande".

Exemple : Le fluide froid est de l'eau à 20 °C (Pr = 7), le fluide chaud de l'air (Pr = 0,7).

$Pr_{eau}/Pr_{air} = 10$ et $(Pr_{eau}/Pr_{air})^{0,4} = 2,5$ soit $C_F = 2,5.C_C$

$m_{Fb} = 0,5.m_{Fa}$ et $m_{Cb} = 0,8.m_{Ca}$

L'erreur relative introduite l'hypothèse $K_F = K_C$ est de 1 à 4 %, selon la valeur du rapport m_C/m_F (de 0,01 à 100).

ANNEXE 9

Articles publiés

Journal of Power Sources 134 (2004) 41–48

A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell

S. Busquet*, C.E. Hubert, J. Labbé, D. Mayer, R. Metkemeijer

CENERG/E.N.S.M.P., Rue Claude Daunesse, Les Lucioles-BP 207, Sophia Antipolis Cedex 06904, France

Received 27 May 2003; received in revised form 11 February 2004; accepted 16 February 2004

Available online 1 Jun 2004

Abstract

In terms of fuel cell steady-state performance modelling, many electrical models have been developed either from a theoretical point of view or from an empirical point of view. The model described in this article is from the empirical point of view approach. This model enables to simulate both fuel cells and electrolysers *V–J* curves (cell voltage versus current density) in typical conditions. This model is particularly adapted to regenerative fuel cell (RFC) simulation. It is a four degree-of-freedom model and it is convergent near zero current. It depends on the stack temperature and the oxygen partial pressure. The regions where mass transfer limitations occur have not been modelled, because they are usually avoided for efficiency or thermal reasons. The parameters have been fitted with a 4 kW_e proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) and a 3.6 kW_e electrolyser. The electrical equations and the experimental data are well correlated.
© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Fuel cell; Electrolyser; Regenerative fuel cell; Empirical model; Convergence

Journal of Power Sources 156 (2006) 64–70

Study of a small heat and power PEM fuel cell system generator

Charles-Emile Hubert *, Patrick Achard, Rudolf Metkemeijer

CEP, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, France

Abstract

A micro-cogenerator based on a natural gas reformer and a PEMFC is studied in its entirety, pointing out the links between different sub-systems. The study is conducted within the EPACOP project, which aims at testing PEMFC systems on user sites to evaluate development and acceptance of this technology for small stationary applications. Five units were installed from November 2002 to May 2003 and have been operated until now, in real life conditions. They deliver up to 4 kW of AC power and about 6 kW of heat.

Center for Energy and Processes (CEP), one of the scientific partners, processes and analyses the experimental data from the five units, running in different regions of France. This database and the study of the flowsheet enable to propose changes to enhance the efficiency of the system composed of a steam reforming, a shift and a preferential oxidation reactor, a fuel cell stack and heat exchangers. The steady state modelling and optimisation of the system is done with Thermoptim®, a software developed within CEP for applied thermodynamics.

At constant power, main targets are to decrease natural gas consumption, to increase heat recovery and to improve the water balance. This study is made using the pinch point analysis, at full load and partial load.

Main results of this study are different system configurations that allow improvement of gross electrical and thermal efficiency and enable to obtain a positive water balance.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Cogeneration of heat and power; Fuel processor; Fuel cell system; Modelling; Natural gas; PEMFC

ANNEXE 10

Toutes les analyses de gaz des 17 et 18 mars 2005

Fonctionnement à pleine charge (I_{stack} = 80 A), mode de référence

Entrée du réacteur shift

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	10:36:35	77,6	15,6	0,938	0,190	5,66	0,01	100,0
2ème analyse	10:38:22	78,3	15,2	0,627	0,301	5,94	0,04	100,4
3ème analyse	10:43:46	78,0	15,5	0,698	0,188	5,82	0,01	100,2
4ème analyse	10:46:48	78,3	14,9	0,968	0,193	6,24	0,01	100,6
Moyenne		78,0	15,3	0,808	0,218	5,91	0,014	100,3

Entrée du réacteur Prox

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	10:52:50	77,9	20,7	0,718	1,80	0,087	0,461	101,7
2ème analyse	10:56:53	78,1	20,5	0,887	1,84	0,101	0,473	102,0
3ème analyse	11:01:59	77,8	20,6	0,971	1,86	0,098	0,480	101,8
Moyenne		78,0	20,6	0,859	1,83	0,095	0,471	101,8

Sortie du réacteur Prox (entrée anode)

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	11:10:27	78,2	21,3	0,610	1,86	0	0,029	102,0
2ème analyse	11:13:30	78,5	21,4	0,668	1,88	0	0,029	102,5
3ème analyse	11:20:06	78,9	21,1	0,777	1,89	0	0,029	102,7
Moyenne		78,5	21,3	0,685	1,87	0,0	0,029	102,4

Sortie anode

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	11:23:26	59,0	40,1	1,65	3,95	0,005	0,067	104,8
2ème analyse	11:28:36	58,7	40,2	1,88	3,99	0	0,061	104,8
3ème analyse	11:30:56	59,6	40,4	1,21	3,83	0,003	0,059	105,1
4ème analyse	11:35:46	57,6	41,0	1,99	4,07	0,002	0,062	104,8
Moyenne		58,7	40,4	1,68	3,96	0,003	0,062	104,9

Fonctionnement à pleine charge (I_{stack} = 80 A), mode modifié

Entrée du réacteur shift

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	14:46:56	75,1	14,6	6,03	0,29	5,99	0,01	102,0
2ème analyse	14:48:43	74,8	14,3	6,54	0,25	6,23	0,01	102,2
Moyenne	-	75,0	14,5	6,29	0,27	6,11	0,01	102,1

Entrée du réacteur Prox

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	14:50:52	73,6	19,1	6,09	3,06	0,22	0,81	102,8
2ème analyse	14:52:50	74,0	19,3	5,69	2,89	0,20	0,76	102,9
Moyenne	-	73,8	19,2	5,89	2,97	0,21	0,78	102,9

Sortie du réacteur Prox (entrée anode)

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	14:55:02	74,1	20,1	5,65	3,06	0,000	0,05	102,9
2ème analyse	14:56:59	74,6	20,1	5,39	2,96	0,000	0,05	103,1
Moyenne	-	74,3	20,1	5,52	3,01	0,000	0,05	103,0

Sortie anode

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	15:01:55	36,3	47,40	14,2	7,68	0,000	0,11	105,6
2ème analyse	15:04:06	36,7	47,44	13,8	7,61	0,000	0,11	105,6
3ème analyse	15:06:07	36,3	47,36	14,3	7,49	0,000	0,11	105,6
Moyenne	-	36,4	47,4	14,1	7,59	0,000	0,11	105,6

Fonctionnement à charge partielle (I_{stack} = 40 A), mode de référence

Entrée du réacteur shift

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	10:11:44	77,9	16,5	0,26	0,30	4,40	0,03	99,4
2ème analyse	10:14:35	78,2	16,7	0,32	0,42	4,39	0,06	100,1
3ème analyse	10:16:38	78,8	16,6	0,14	0,18	4,46	0,01	100,2
Moyenne	-	78,3	16,6	0,24	0,30	4,42	0,03	99,9

Entrée du réacteur Prox

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	10:19:19	76,7	20,5	0,12	2,82	0,04	0,77	101,0
2ème analyse	10:21:30	76,9	20,3	0,14	2,82	0,04	0,76	101,0
3ème analyse	10:23:27	77,1	20,2	0,11	2,81	0,04	0,76	101,1
Moyenne	-	76,9	20,4	0,12	2,82	0,04	0,76	101,0

Sortie du réacteur Prox (entrée anode)

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	10:30:05	77,6	21,0	0,11	2,95	0,000	0,05	101,7
2ème analyse	10:31:48	77,5	21,0	0,15	2,95	0,000	0,05	101,6
3ème analyse	10:33:25	77,3	21,2	0,10	2,99	0,000	0,04	101,6
Moyenne	-	77,4	21,1	0,12	2,96	0,000	0,04	101,6

Sortie anode

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	10:40:16	65,8	32,2	0,20	4,78	0,003	0,08	103,0
2ème analyse	10:42:25	65,6	32,4	0,22	4,77	0,005	0,08	103,1
3ème analyse	10:44:55	65,6	32,3	0,25	4,85	0,004	0,08	103,1
Moyenne	-	65,7	32,3	0,22	4,80	0,004	0,08	103,1

Fonctionnement à charge partielle (I_{stack} = 40 A), mode modifié

Entrée du réacteur shift

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	14:17:20	77,5	17,6	3,57	0,19	3,07	0,01	101,9
2ème analyse	14:21:16	77,2	18,0	4,10	0,18	2,61	0,01	102,1
3ème analyse	14:29:21	77,0	17,7	4,14	0,18	2,85	0,01	101,9
Moyenne	-	77,2	17,8	3,94	0,19	2,84	0,01	101,9

Entrée du réacteur Prox

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	14:37:29	74,2	19,5	3,10	3,33	0,04	0,91	101,2
2ème analyse	14:40:18	73,8	19,3	3,69	3,44	0,04	0,93	101,2
3ème analyse	14:43:10	74,1	19,4	3,43	3,36	0,04	0,91	101,2
Moyenne	-	74,0	19,4	3,40	3,38	0,04	0,92	101,2

Sortie du réacteur Prox (entrée anode)

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	14:46:02	74,4	20,0	3,54	3,51	0,000	0,05	101,7
2ème analyse	14:48:12	74,3	20,3	3,52	3,52	0,000	0,05	101,7
3ème analyse	14:50:05	74,7	20,3	3,15	3,49	0,000	0,05	101,7
Moyenne	-	74,5	20,2	3,40	3,51	0,000	0,05	101,7

Sortie anode

	heure	H_2	CO_2	CH_4	N_2	CO	O_2	somme
1ère analyse	14:54:02	56,8	32,2	7,0	6,4	0,016	0,14	102,5
2ème analyse	15:00:36	57,4	33,1	6,0	6,1	0,004	0,09	102,7
3ème analyse	15:05:42	58,7	33,0	5,2	5,9	0,010	0,09	102,9
Moyenne	-	57,6	32,7	6,08	6,10	0,010	0,11	102,7

ETUDE DU FONCTIONNEMENT ET OPTIMISATION DE LA CONCEPTION D'UN SYSTEME PILE A COMBUSTIBLE PEM EXPLOITE EN COGENERATION DANS LE BATIMENT

Résumé

La pile à combustible à membrane polymère (PEMFC) est une technologie prometteuse pour la micro-cogénération et pourrait voir son marché se développer au moment de la libéralisation du marché européen de l'énergie, portée par des incitations fiscales grâce à sa relative vertu environnementale.
Cette thèse vise à étudier le comportement et la conception d'une PEMFC alimentée par un mélange riche en hydrogène obtenu par reformage de gaz naturel, en situation réelle dans un bâtiment, exploitée en cogénération d'électricité et de chaleur. L'étude et l'optimisation de ce système sont menées en s'appuyant sur le fonctionnement d'un prototype réel, le RCU-4500 (4 kW électriques, 6 kW thermiques), expérimenté dans le cadre d'un projet de recherche national.
En premier lieu, l'analyse approfondie du fonctionnement du prototype installé permet de comprendre qualitativement et quantitativement un exemple de ce type de système, en le situant dans son contexte technologique. Des mesures de consommation, de puissance électrique produite et de puissance thermique valorisée sont effectuées et une analyse du contrôle-commande est dressée. Une modélisation en régime permanent est développée et validée grâce aux nombreuses données expérimentales fournies par le projet.
En second lieu, l'utilisation prédictive du modèle permet de proposer trois variantes de systèmes virtuels avec une nouvelle architecture et stratégie de gestion. Cela est fait en optimisant le rendement électrique puis la valorisation de la chaleur et la récupération de l'eau pour avoir un dispositif globalement autosuffisant en eau. Ces variantes s'appuient aussi sur des améliorations réelles de fonctionnement, réalisées avec succès lors d'essais sur l'une des cinq unités du projet.
L'appréhension du procédé dans son ensemble, en tenant compte des interactions entre les différents sous-systèmes, est une nouveauté par rapport aux autres travaux publiés sur ce type de système.

Mots clés : PEMFC, reformage, gaz naturel, cogénération, rendement, modélisation thermique, couplage réseaux électrique et thermique

STUDY OF THE OPERATION AND OPTIMISATION OF THE DESIGN OF A PEM FUEL CELL BASED SMALL COGENERATION

Abstract

The Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEMFC) is an attractive technology for small cogeneration of heat and power. It could be widely spread at the time of opening European market of energy, supported by public funds owing to its environmentally friendly properties.
This PhD thesis aims at studying both the operation and the design aspects of a PEMFC, fed by a hydrogen rich gas obtained by reforming of natural gas, operated as a cogeneration, in real life conditions in a building. The study and optimisation of this system are done thanks to experimental data of a prototype, the RCU-4500 (4 kW of AC power, 6 kW of heat), tested in the frame of a French research project.
Firstly, a complete analysis of the operation of the unit tested allows to understand and evaluate this type of system as a small cogeneration unit; comparing it to similar ones. Measurements of inputs and outputs of the unit are done. An analysis of the control is performed. A steady-state model is developed and validated thanks to the numerous experimental data.
Secondly, three cases of a redesigned system are developed with the model. This is done by optimising electrical efficiency, thermal efficiency and process water recovery, in order to reach a water self-sufficient system. Some of these virtual cases are inspired by the results of the tests carried out on the prototype to improve its efficiency, with operating conditions different from the designed ones.
This analysis and optimisation of the whole process, pointing out the links between different sub-systems, is new compared to the publications found on this type of system.

Key words : PEMFC, fuel processing, natural gas, cogeneration of heat and power, efficiency, thermal modelling, grid connexion

Laboratoire d'accueil : Centre Energétique et Procédés - Ecole des Mines de Paris
Rue Claude Daunesse - B.P. 207 - F-06904 Sophia Antipolis Cedex
Thèse présentée par : HUBERT Charles-Emile **le :** 6 décembre 2005
Discipline : "Energétique" - Ecole des Mines de Paris