

Analyse exergetique du couple pile à combustible SOFC/récupérateur de chaleur

Alexandre VAUDREY^{1*}, Philippe BAUCOUR¹, François LANZETTA¹, Raynal GLISES¹

¹ Institut FEMTO-ST, Departement ENISYS, Parc technologique, 2. av. Jean Moulin, 90 000 Belfort.

* (auteur correspondant : alexandre.vaudrey@femto-st.fr)

Résumé - Nous proposons ici l'utilisation d'un récupérateur de chaleur dans un système pile SOFC afin de confier aux gaz d'échappement le chauffage des gaz d'admission, l'exergie thermique importante rejetée par la pile peut alors être préservée en vue d'une utilisation dans le cadre d'un cycle combiné avec un moteur thermique. Une fois le mode de fonctionnement du couple pile/récupérateur déterminé, une analyse exergetique est menée, qui permet la mise en évidence du gain potentiel issu d'un tel choix.

Nomenclature

C_p	chaleur spécifique molaire, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	\dot{W}	puissance électrique, W
\dot{C}	débit thermique, $W \cdot K^{-1}$	w	travail molaire, $J \cdot mol^{-1}$
c	débit thermique molaire, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	x	fraction molaire
ex	exergie molaire, $J \cdot mol^{-1}$		<i>symboles grecs</i>
E	tension électrique, V	ε	efficacité d'un échangeur thermique
F	constante de Faraday	ν	coefficient stœchiométrique
h	enthalpie molaire, $J \cdot mol^{-1}$	Θ	facteur de Carnot
I	courant électrique, A	ξ	vitesse réactionnelle, $mol \cdot s^{-1}$
N	quantité de matière, mol		<i>Indices</i>
NUT	nombre d'unités de transfert de chaleur	c	chaud
p	pression, Pa	d	détruite
\dot{Q}	puissance thermique, W	e	entrée de la pile
q	chaleur molaire, $J \cdot mol^{-1}$	f	froid
R	rapport des débits thermiques	∞	milieu ambiant
s	entropie molaire, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	p	pile
T	température, $^{\circ}C$	r	réaction chimique
U	facteur d'utilisation	rev	réversible

1. Introduction

Du fait de sa température élevée de fonctionnement, une pile à combustible *SOFC* nécessite pour fonctionner dans des conditions optimales, que l'on chauffe ses réactifs (carburant et air) préalablement à leurs admissions. Ceci permet de préserver le caractère isotherme du système en évitant la naissance d'hétérogénéités de température dommageables aux matériaux le constituant. Lorsque la pile ne peut disposer d'une source de chaleur autre qu'elle même, les réactifs doivent être chauffés directement à son contact, consommant une partie de la puissance thermique qu'elle produit. Cependant, étant donnée la température élevée à laquelle elle opère, ce procédé de chauffage induit la destruction d'une grande quantité d'exergie, qu'il pourrait être intéressant de transformer partiellement en travail utile à l'aide d'un cycle combiné.

Afin de limiter le gaspillage de cette exergie thermique, un mode alternatif de chauffage des réactifs peut être envisagé, basé sur l'utilisation de la chaleur sensible contenue dans les gaz d'échappement de la pile. Le transfert de la chaleur entre les gaz s'échappant de la pile et ceux qui l'alimentent peut être assuré par un échangeur thermique spécifique, le *récupérateur de chaleur*. Supposant dans un premier temps que ce dernier est un simple échangeur contre-courant, nous déduirons des conditions de fonctionnement de la pile le nombre d'unités de transfert de chaleur (NUT) nécessaire. Plusieurs configurations d'alimentation seront étudiées

et celle qui semble répondre le mieux aux différentes contraintes techniques sera finalement analysée d'un point de vue exergetique.

2. La pile à combustible SOFC

2.1. Présentation

La pile à oxydes solides est, de toutes les piles à combustible, celle qui fonctionne dans la plage de température la plus élevée, typiquement entre 700°C et 1 000°C [1]. Son mode de fonctionnement est basé sur l'oxydation, à son anode, du carburant par des anions O^{2-} ; des électrons étant libérés à cette occasion. Les ions en question ont préalablement traversé l'électrolyte après avoir été produits par la combinaison du comburant (le dioxygène) avec les électrons issus de l'anode. Ainsi, quel que soit le carburant utilisé, la demi-réaction électrochimique à la cathode de la pile va induire une consommation de dioxygène :



Une pile de ce type est généralement alimentée en air, le dioxygène nécessaire en étant directement extrait. Différents carburants peuvent être utilisés, dont par exemple le dihydrogène, oxydé selon la demi-réaction suivante :



le principal produit de réaction synthétisé à l'anode est de la vapeur d'eau. Il est par ailleurs possible d'utiliser comme carburant du méthane extrait de gaz naturel ou de produits de la biomasse, que celui-ci soit ou non généré par un réformeur situé en amont de la pile.

2.2. Bilan exergetique

En tant que système ouvert échangeant des puissances électrique et thermique avec son milieu extérieur, tout en hébergeant une réaction chimique exothermique, la pile à combustible peut-être représentée par les bilans d'énergie et d'entropie suivants [2] :

$$\dot{W} = -\Delta_r h(T_p) \cdot \dot{\xi} - \dot{Q} \quad \Delta_i \dot{S} = \Delta_r s(\mathbf{p}, T_p) \cdot \dot{\xi} + \dot{Q}/T_p \quad [\text{W}] \quad (3)$$

avec \dot{W} et \dot{Q} les puissances électrique et thermique produites par la pile fonctionnant à la température T_p et $\Delta_i \dot{S}$ son taux de production interne d'entropie. $\Delta_r h$ ($\Delta_r s$) est l'enthalpie (entropie) molaire de réaction et $\dot{\xi}$ la vitesse réactionnelle ($\dot{\xi} = (-\dot{N}_j/v_j)_{j \in \mathcal{R}} = (\dot{N}_k/v_k)_{k \in \mathcal{P}}$ avec v les coefficients stœchiométriques de chacun des composants de la réaction). \mathbf{p} est le vecteur des pressions partielles des différents constituants chimiques gazeux présents au sein de la pile.

La combinaison des relations (3) par la température ambiante T_∞ permet d'exprimer le bilan exergetique de la pile [2]. En ramenant les puissances à la vitesse réactionnelle $\dot{\xi}$, on peut écrire que pour chaque mole de dihydrogène consommée, la pile produit le travail électrique [2] :

$$w = -\Delta_r ex(\mathbf{p}, T_p) - q \cdot \Theta_p - T_\infty \cdot \Delta_i s \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (4)$$

avec $\Delta_r ex = \Delta_r h - T_\infty \cdot \Delta_r s$ l'exergie de réaction, $\Theta_p = 1 - T_\infty/T_p$ le facteur de Carnot basé sur la température T_p de la pile et w , q et $\Delta_i s$ les énergies électrique, thermique et le taux de production d'entropie, tous divisés par la vitesse de réaction. Le dernier terme de la relation précédente, $ex_d = T_\infty \cdot \Delta_i s$, est appelé *destruction molaire d'exergie*.

2.3. Exergie de réaction

L'exergie apportée par les réactifs chimiques est représentée par l'exergie de réaction $\Delta_r ex$, dépendante des pressions partielles des différents réactifs et produits, dont les valeurs sont

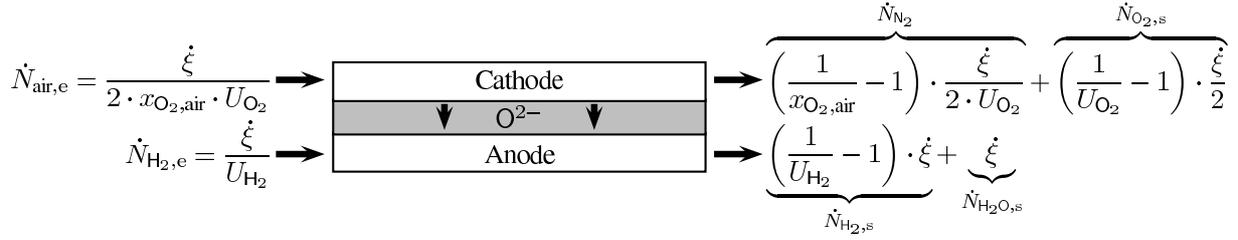


Figure 1: Débits molaires échangés par une pile SOFC alimentée en air et H_2 pur.

déduites des bilans de matières appliqués aux deux électrodes de la pile. On introduit ainsi les *facteurs d'utilisation* du carburant et du comburant U_{H_2} et U_{O_2} , qui représentent le rapport de la quantité de réactif nécessaire à la production de l'intensité électrique I , à la quantité fournie en pratique à la pile. En supposant que la pile en question utilise comme carburant du dihydrogène pur, ce bilan est représenté sur le schéma de la figure 1, sur lequel $x_{O_2,air}$ représente la fraction molaire de dioxygène contenue dans l'air. La fraction molaire moyenne de chacun des réactifs est alors approchée par la moyenne arithmétique des fractions molaires en entrée et sortie de la pile : $\bar{x}_i = \frac{x_{i,e} + x_{i,s}}{2}$. Les enthalpies et entropies molaires de chacun des composants sont alors calculées à l'aide de la température et des fractions molaires moyennes, sur la base des corrélations expérimentales publiées par le *National Institute of Standards and Technology* [3].

2.4. Destruction d'exergie

Outre l'exergie chimique et l'exergie thermique déjà calculées (la quantité de chaleur q rejetée étant directement tirée du bilan d'énergie de (3)), le dernier terme manquant de l'expression (4) est l'exergie molaire détruite ex_d , que l'on peut relier à la surtension électrique aux bornes de la pile. Lorsqu'une pile à combustible est alimentée en réactifs chimiques mais ne produit pas de courant du fait de l'ouverture de son circuit électrique, une tension électrique apparaît à ses bornes, appelée *tension d'équilibre* ou *tension réversible* [1], notée ici E_{rev} . La fermeture du circuit ainsi que la production du courant électrique I fait chuter la tension aux bornes de la pile. La différence $\Pi(I)$ entre la tension d'équilibre E_{rev} et la tension $E(I)$ obtenue est appelée *surtension électrique*. Le croisement des bilans d'énergie et d'entropie (3) permet alors d'exprimer la destruction d'exergie au sein de la pile en fonction de la surtension électrique [4,5]. Rapportée à la vitesse de réaction $\dot{\xi}$, on obtient la destruction molaire d'exergie :

$$ex_d = T_\infty \cdot \Delta_i s = (1 - \Theta_p) \cdot N_e \cdot F \cdot \Pi(I) \quad (5)$$

avec N_e le nombre d'électrons échangés pour chaque molécule de combustible consommée ($N_e = 2$ dans le cas des réactions (1) et (2)). À noter que la relation $E(I)$ entre le courant produit et la tension mesurée aux bornes de la pile est appelée *courbe de polarisation*. La connaissance de cette courbe de polarisation, des débits de réactifs et de la température de la pile permet la détermination de tous les termes présents dans le bilan d'exergie (4).

3. Le récupérateur de chaleur

3.1. Mode de fonctionnement

L'objectif du récupérateur de chaleur est donc, à l'aide d'un ou plusieurs des gaz d'échappement de la pile, de chauffer un ou plusieurs de ses gaz d'admission jusqu'à une température la plus proche possible de T_p . Ceci implique que les *débits thermiques* \dot{C} des écoulements chaud et froid sont répartis de telle manière que le *point de pincement* de l'échangeur se situe du côté de la pile, soit du côté de l'entrée chaude. Le récupérateur étant pour le moment représenté par un échangeur de chaleur contre-courant, cette condition induit l'inégalité $\dot{C}_c > \dot{C}_f$ [6]. Le choix du mode d'alimentation du récupérateur va donc dépendre directement du respect de

cette condition. Les débits molaires d'entrée et de sortie de la pile présentés sur le schéma 1 nous permettent alors d'exprimer les débits thermiques de ces mêmes écoulements, résumés sous forme molaire dans le tableau 1.

	Entrée (froid)	Sortie (chaud)
Anode	$c_{f,\text{anod}} = \frac{\overline{C_{p,\text{H}_2}}}{U_{\text{H}_2}}$	$c_{c,\text{anod}} = \left(\frac{1}{U_{\text{H}_2}} - 1\right) \cdot \overline{C_{p,\text{H}_2}} + \overline{C_{p,\text{H}_2\text{O}}}$
Cathode	$c_{f,\text{cath}} = \frac{\overline{C_{p,\text{O}_2}}}{2 \cdot U_{\text{O}_2}} + \left(\frac{1}{x_{\text{O}_2,\text{air}}} - 1\right) \cdot \frac{\overline{C_{p,\text{N}_2}}}{2 \cdot U_{\text{O}_2}}$	$c_{c,\text{cath}} = \left(\frac{1}{U_{\text{O}_2}} - 1\right) \cdot \frac{\overline{C_{p,\text{O}_2}}}{2} + \left(\frac{1}{x_{\text{O}_2,\text{air}}} - 1\right) \cdot \frac{\overline{C_{p,\text{N}_2}}}{2 \cdot U_{\text{O}_2}}$

Tableau 1: Tableau récapitulatif des valeurs des débits thermiques molaires $c = \dot{C}/\dot{\xi}$.

Les termes $\overline{C_p}$ sont les chaleurs spécifiques molaires à pression constante des composants gazeux, pris en moyenne sur l'intervalle de température $T_\infty \leq T \leq T_p$. Faisant varier les facteurs d'utilisation des réactifs dans les plages $50\% \leq U_{\text{O}_2} \leq 100\%$ et $75\% \leq U_{\text{H}_2} \leq 100\%$ et considérant une pile fonctionnant à $T_p = 750^\circ\text{C}$ dans une ambiance à $T_\infty = 20^\circ\text{C}$, les conductances molaires correspondantes sont tracées sur les graphiques des figures 2 et 3.

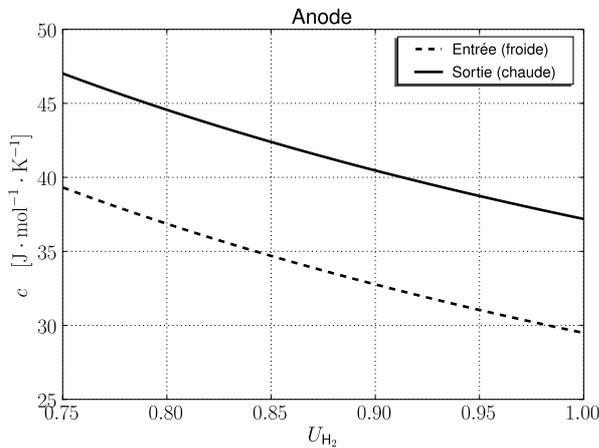


Figure 2 : Débits thermique molaires des écoulements sortant de l'anode.

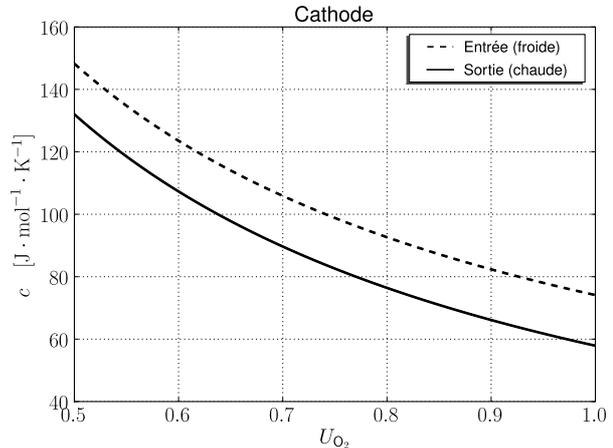


Figure 3 : Débits thermique molaires des écoulements sortant de la cathode.

On constate alors que :

- quelle que soit U_{H_2} , le débit thermique de l'écoulement de sortie de l'anode est supérieur à celui d'entrée : un récupérateur de chaleur peut donc fonctionner seul sur l'anode de la pile ;
- quelle que soit U_{O_2} , le débit thermique de l'écoulement de sortie de la cathode est inférieur à celui d'entrée : un récupérateur de chaleur ne peut pas fonctionner seul sur la cathode ;
- le mélange des débits d'échappement est incapable de chauffer à lui seul les deux gaz d'admission de manière à ce que le point de pincement du récupérateur se trouve du côté de la pile : un au moins des écoulements d'admission devra être chauffé au contact direct de la pile.

Considérant tout cela, nous pouvons en déduire un mode de fonctionnement satisfaisant du couple pile SOFC/récupérateur, basé sur l'utilisation du mélange des deux gaz d'échappements comme fluide chaud servant à chauffer l'air alimentant la cathode de la pile. Le carburant, d'un débit thermique d'entrée moindre que celui du comburant, est quant à lui chauffé directement au contact du corps de la pile.

3.2. Dimensionnement

Une fois le mode de fonctionnement choisi, il est possible de déterminer le nombre d'unités de transfert de chaleur (NUT) du récupérateur permettant de chauffer l'air d'admission de la température de départ T_∞ à la température d'entrée $T_e = T_p - \Delta T$ avec ΔT la valeur du pincement

du récupérateur. Étant donné que $\dot{C}_c > \dot{C}_f$, on a l'efficacité ε de l'échangeur [6] :

$$\varepsilon = \frac{T_{f,s} - T_{f,e}}{T_{c,e} - T_{f,e}} = \frac{T_e - T_\infty}{T_p - T_\infty} = 1 - \frac{\Delta T}{T_p - T_\infty} \quad R = \frac{\dot{C}_f}{\dot{C}_c} = \frac{c_f}{c_c} = \frac{c_{f,cath}}{c_{c,cath} + c_{c,anod}} \quad (6)$$

Les termes c sont les débits thermiques molaires du tableau 1. Ainsi, l'efficacité du récupérateur augmente avec la différence de température $T_p - T_\infty$ et en sens inverse de la valeur du pincement.

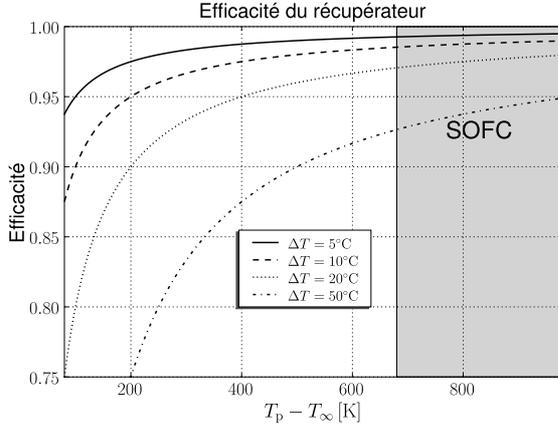


Figure 4 : Efficacité ε nécessaire du récupérateur en fonction de ΔT et de la différence $T_p - T_\infty$.

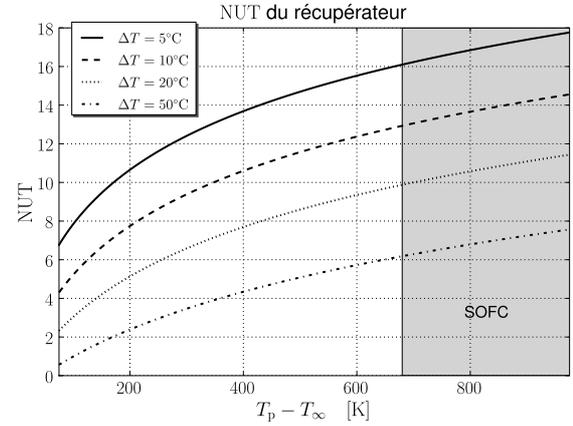


Figure 5 : NUT du récupérateur pour $U_{H_2} = 90\%$, $U_{O_2} = 75\%$.

L'efficacité nécessaire pour assurer le pincement ΔT dans le récupérateur est tracée sur la figure 4 en fonction de $T_p - T_\infty$. Dans la gamme de températures de fonctionnement des piles SOFC, la valeur de ε ne dépend presque plus que de celle du pincement. Une valeur trop faible de ce dernier peut amener à des efficacités trop importantes non réalisables en pratique. Dans les mêmes conditions et en considérant les facteurs d'utilisation $U_{H_2} = 90\%$, $U_{O_2} = 75\%$, nous avons tracé sur la figure 5 la valeur résultante du NUT. Les résultats obtenus sont élevés, mais globalement compatibles avec ceux correspondants à des récupérateurs de chaleur existants, comme ceux utilisés par certaines turbines à gaz [7].

4. Analyse exergetique de l'ensemble

Dans le bilan exergetique (4), nous ne nous sommes intéressés qu'à l'expression de l'énergie électrique utile, l'exergie thermique rejetée par la pile étant supposée perdue. Imaginons maintenant qu'un moteur thermique est utilisé en cycle combiné avec la pile SOFC, transformant en travail mécanique une fraction de l'exergie thermique rejetée par la pile. L'exergie totale que nous allons chercher à maximiser est la somme des deux exergies précédentes, c-a-d $w + q \cdot \Theta_p$, égale d'après le bilan (4) à $-\Delta_r ex(\mathbf{p}, T_p) - ex_d$. Dans le cas où l'un ou l'autre des gaz d'admission est chauffé au contact direct de la pile, la chaleur ainsi prélevée est retranchée du terme q et diminue ainsi la quantité d'exergie thermique transmise au moteur thermique. Les quantités de chaleur nécessaires aux chauffages du carburant et du comburant s'écrivent ainsi :

$$q_{H_2} = \frac{\overline{C}_{p,H_2}}{U_{H_2}} \cdot (T_e - T_\infty) \quad q_{air} = \frac{\overline{C}_{p,air}}{2 \cdot x_{O_2,air} \cdot U_{O_2}} \cdot (T_e - T_\infty) \quad (7)$$

Nous avons considéré une même valeur du pincement pour le processus d'échauffement au contact de la pile et pour le récupérateur de chaleur. Ainsi, alors que sans récupérateur, la quantité d'exergie thermique réellement transmise au moteur n'est plus que $(q - q_{H_2} - q_{air}) \cdot \Theta_p$, elle devient $(q - q_{H_2}) \cdot \Theta_p$ en présence de cet auxiliaire. La figure 6 présente la répartition de ces différentes exergies molaires, pour trois cas distincts. Les résultats présentés sont ceux tirés des

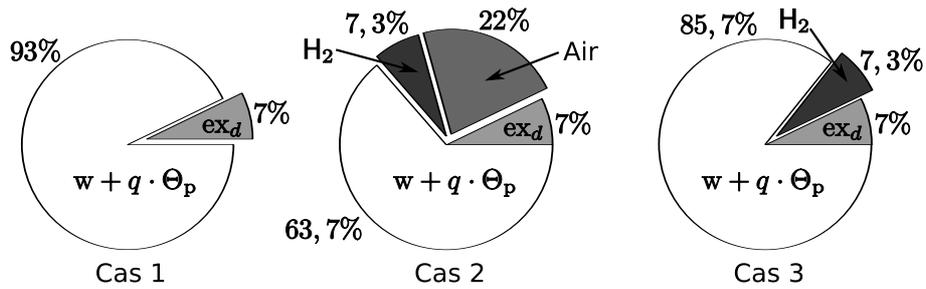


Figure 6 : Répartition de l'exergie chimique. Cas 1 : équilibre thermique entre les gaz entrants et la pile. Cas 2 : chauffage de l'air et du carburant au contact direct de la pile. Cas 3 : utilisation d'un récupérateur de chaleur.

performances d'une pile consommant le couple H_2 /air, fonctionnant à $750^\circ C$ et dont la tension de cellule est $E(I) \simeq 0,7 V$ ($E_{rev} \simeq 1 V$ à cette température). Les deux facteurs d'utilisation et les deux efficacités des processus de chauffage sont inchangés. Le cas 1 représente la situation dans laquelle carburant et comburant sont fournis à la pile à la température T_p . ex_d est très faible car à cette température, la chaleur produite par la dégradation de l'exergie chimique apportée contient une fraction $\Theta_p \simeq 71,3\%$ importante d'exergie thermique. Dans le cas 2, carburant et air sont chauffés au contact de la pile, consommant 29,3% de l'exergie chimique apportée. Le dernier cas est propre à l'utilisation d'un récupérateur de chaleur pour le chauffage de l'air. L'exergie totale produite est alors augmentée de 34,5% par rapport au cas 2.

5. Conclusions

La température de fonctionnement de la pile SOFC lui confère de grandes qualités exergétiques qu'il serait regrettable de ne pas exploiter à l'aide d'un cycle combiné. Pour cela, nous proposons l'utilisation d'un récupérateur de chaleur, représenté pour le moment par un échangeur contre-courant, chauffant les gaz d'admission à l'aide des gaz d'échappement. Un tel processus ne peut néanmoins être efficace que si le point de pincement de l'échangeur se trouve du côté de la pile c'est-à-dire de l'entrée chaude. Prenant en compte cet impératif, nous avons mis en évidence un mode de fonctionnement envisageable, basé sur l'utilisation du mélange des deux écoulements d'échappement pour échauffer l'air entrant à la cathode, le dihydrogène alimentant l'anode étant quant à lui chauffé directement au contact de la pile. Une première estimation du nombre d'unités de transfert de chaleur nécessaire est obtenue et, bien qu'élevée, reste dans la plage de valeur des récupérateurs utilisés dans certaines turbines à gaz. Partant de là, un exemple simple de calcul de l'exergie totale (électrique et thermique) produite par une telle pile avec ou sans récupérateur a permis de mettre en évidence la grande importance de ce dernier dans le cadre du cycle combiné en question. Au regard des résultats présentés ici, les futures réalisations pratiques de systèmes énergétiques combinant piles à combustible haute température et moteurs thermiques devraient idéalement comporter ce type d'organe auxiliaire.

Références

- [1] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy et M. Cassir, Piles à combustible, *Techniques de l'Ingénieur - traité Génie électrique*, D 3 340, (2000).
- [2] A. Bejan, *Advanced Engineering Thermodynamics*, Wiley, New-York (1997).
- [3] M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, American Institute of Physics (2000).
- [4] A. Vaudrey, *Analyse thermodynamique en dimensions finies du système pile à combustible*, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté (2009).
- [5] Y. Zhao, C. Ou et J. Chen, A new analytical approach to model and evaluate the performance of a class of irreversible fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33-15 (2008), 4161 – 4170.
- [6] R. K. Shah et D. P. Sekulić, *Fundamentals of Heat Exchanger Design*, John Wiley & Sons (2003).
- [7] D. Aquaro et M. Pieve, High temperature heat exchangers for power plants : Performance and advanced metallic recuperators, *Applied Thermal Engineering*, 27 (2007), 389 – 400.