

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Batna -2-

Faculté de Technologie

Département de Mécanique



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité: Mécanique

Option: Énergétique

Par

ABDENEBI Hafsia

Thème

Étude Numérique des Champs Thermiques dans une Pile à Combustible SOFC Planaire: Effet des Sources de Chaleur

Soutenue le 20/01/2019

Devant le jury:

Président	RAHAL Samir	Professeur, Université de Batna 2
Rapporteur	ZITOUNI Bariza	Professeur, Université de Batna 1
Examineurs	Si AMEUR Mohammed	Professeur, Université de Batna 2
	KHALDI Fouad	Professeur, Université de Batna 1
	MESSAOUDI Laid	Maitre de conférences, Université de Batna 2
	BOURAS Fethi	Professeur, Université d'El Oued

Remerciements

Cette thèse de doctorat est réalisée sous la responsabilité du Professeur **ZITOUNI Bariza**, département de technologie alimentaire, institut des sciences vétérinaires et des sciences agronomiques, université de Batna 1 et dans le cadre d'un projet de recherche **CNPRU 2014 'Étude des phénomènes de transfert dans les piles à combustible (à méthanol direct, à membrane d'échange de protons et à oxyde solide)**, département génie mécanique, faculté de technologie de l'université de Batna 2.

Cette thèse est le fruit d'un travail d'équipe dont je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance:

- Au Professeur **BEN MOUSSA Hocine** de l'université de Batna 2, le fondateur du groupe de recherche sur les piles à combustible au niveau de l'université de Batna 2. Son aide, ses encouragements et son suivi et sa supervision sont à l'origine des succès de tous les membres de recherche.
- A ma directrice de thèse **ZITOUNI Bariza**, Professeur au département de technologie alimentaire à l'université de Batna 1, qui m'a accordé ce thème et qui m'a assurée la direction scientifique. Je la remercie pour son encadrement, son aide efficace, les précieux conseils et les réflexions avisées qu'elle m'a apportée.
- Je tiens à témoigner particulièrement de la reconnaissance que je porte au Professeur **HADDAD Djamel**, département tronc commun LMD, institut d'hygiène et sécurité industrielle pour le temps qu'il m'a accordé, sa grande aide scientifique efficace dans le domaine des piles à combustible, la programmation Fortran et le code Fluent, sa grande disponibilité et surtout sa patience.

Je remercie, également, l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de contribuer à l'évaluation de ce travail de thèse:

- Le Professeur **RAHAL Samir** de l'université de Batna 2 de nous avoir fait l'honneur de présider le jury.
- Le Professeur **Si AMEUR Mohammed** et le docteur **MESSAOUDI Laid** maître de conférences de l'université de Batna 2;
- le Professeur **KHALDI Fouad** de l'université de Batna 1;
- et le Professeur **BOURAS Fethi** de l'université d'El Oued

qui ont accepté d'examiner ce travail.

Très nombreux sont les gens qui de près ou de loin ont participé à la réalisation de ce travail. Tout en m'excusant auprès d'eux de ne pas les citer. Je leur exprime mes vives et profondes reconnaissances.

Nomenclature.....	
Liste des Figures et des Tableaux.....	
Introduction Générale.....	1

Chapitre 1

Phénomène de Reformage dans les Piles à Combustible du Type SOFC: Étude Bibliographique

Introduction.....	5
I. Présentation de la pile à combustible du type SOFC	5
I.1. Pile à combustible	5
I.2. Différentes technologies de pile à combustible	5
I.3. Pile à combustible à oxyde solide.....	6
I.4. Principe de fonctionnement de la pile SOFC.....	8
II. Phénomène de Reformage	8
III. Pile SOFC fonctionnant sous les conditions du reformage interne direct	10
III.1. Réactions de reformage dans l'anode de la pile SOFC.....	10
III.2. Localisation des réactions dans l'anode/les canaux de la pile SOFC.....	18
III.2.1. Localisation des réactions de reformage dans le canal anodique.....	18
III.2.2. Localisation de la réaction du gaz à l'eau dans l'anode /le canal anodique	20
III.2.3. Localisation des réactions dans les canaux de la pile SOFC.....	20
IV. Pile SOFC fonctionnant sous les conditions du reformage interne progressif	21
V. Pile SOFC fonctionnant sous les conditions du reformage interne indirect	21

Chapitre 2

Sources de Chaleur dans les Piles à Combustible du Type SOFC Alimentées par un Mélange de Gaz

Introduction	24
I. Pile SOFC alimentée par les gaz; hydrogène/air	24
II. Pile SOFC alimentée par les gaz; mélange de gaz/air	26
III. Sources de chaleur dues aux surtensions électriques	27
III.1. Source de chaleur due aux surtensions d'activation.....	27
III.2.. Source de chaleur due aux surtensions ohmiques.....	28
III.3. Source de chaleur due aux surtensions de concentration.....	28
IV. Source de chaleur due aux réactions de reformage	28
IV. 1. Expressions des enthalpies des réactions de reformage.....	29
IV 2. Expressions de la vitesse des réactions de reformage.....	29
V. Source de chaleur due aux réactions électrochimiques	31
V. 1. Expression de la chaleur des réactions électrochimiques.....	32
V. 2. Expressions des enthalpies des réactions électrochimiques.....	34

V. 3. Modèle électrochimique; tension de la pile SOFC.....	35
V.3.1. Expressions du potentiel électrique d'équilibre.....	35
V.3.2. Expressions des pertes électriques.....	36

Chapitre 3

Modélisation et Simulation d'une Pile SOFC Planaire Alimentée par un Mélange de Gaz: Étude Numérique Bidimensionnelle

Introduction.....	42
I. Description du modèle physique.....	42
II. Modèle mathématique.....	43
III. Équations gouvernantes et termes sources dans les composants de la pile SOFC..	46
III. 1. Interconnexions anodique et cathodique.....	46
III. 2. Cathode	46
III. 3. Électrolyte.....	47
III. 4. Anode	47
III. 4. 1. Sources massiques.....	50
1. Sources massiques dérivant des réactions de reformage.....	50
2. Sources massique dérivant des réactions électrochimiques.....	50
III. 4. 2. Sources de chaleur.....	51
1. Source de chaleur due aux surtensions ohmiques.....	51
2. Source de chaleur due aux réactions de reformage.....	51
3. Source de chaleur due aux réactions électrochimiques.....	51
VI. Approche numérique.....	52
VI. 1. Maillage.....	53
VI. 2. Conditions aux limites.....	55
V. Tableaux des données	55

Chapitre 4

Champs Thermiques dans une Pile SOFC Alimentée par un Mélange de gaz et en Présences des Différents Types de Sources de Chaleur

Introduction.....	58
I. Champs thermiques d'une pile SOFC dans le plan transversal	58
I.1. Champs thermiques d'une pile SOFC en absence de la source de chaleur.....	58
I.2. Effets de la température des gaz en présence des différents types de sources de chaleur.....	59
I.2.1. Température minimale des gaz ($T_g = 873[K]$).....	59
I.2.2. Température intermédiaire des gaz ($T_g = 1173[K]$).....	60
I.2.3. Température maximale des gaz ($T_g = 1273[K]$).....	60
I.2.4. Effets de la température des gaz en présence de la source de chaleur des	61

réactions de reformage.....	
I.2.5. Récapitulation et comparaison des résultats.....	61
I.3. Effets de la pression des gaz en présence des différents types de sources de chaleur..	67
I.3. 1. Source de chaleur de la réaction de vaporeformage du méthane.....	67
I.3. 2. Source de chaleur de la réaction du gaz à l'eau.....	68
I.3. 3. Source de chaleur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène.....	68
I.3. 4. Source de chaleur de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.....	68
I.3. 5. Source de chaleur ohmique.....	72
I.3. 6. Source de chaleur totale.....	72
I.4. Effets de la densité de courant en présence des différents types de sources de chaleur.....	77
I.4. 1. Sources de chaleur des réactions de vaporeformage du méthane et du gaz à l'eau.....	77
I.4. 2. Sources de chaleur des réactions électrochimiques globales.....	77
I.4. 3. Source de chaleur ohmique.....	83
I.4. 4. Sources de chaleur totale.....	83
II. Champs thermiques d'une pile SOFC dans le plan longitudinal.....	85
II.1. Champs thermiques d'une pile SOFC en absence de la source de chaleur.....	85
II.2. Effets de la température des gaz en présence des différents types de sources de chaleur.....	85
II.2.1. Température minimale des gaz.....	85
II.2.2. Température intermédiaire des gaz.....	87
II.2.3. Température maximale des gaz.....	87
Conclusion Générale et Perspectives.....	91
Références Bibliographiques.....	94

Symboles latins

Paramètre	Signification	Unité (S.I)
C _p	Chaleur spécifique du fluide à pression constante.	[J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹]
D	Coefficient de diffusion	[m ² .s ⁻¹]
e	Épaisseur de chaque composant	[mm]
E	Énergie d'activation	[J.mol ⁻¹]
F	Constante de Faraday	[C.mol ⁻¹]
i	Densité de courant	[A.m ⁻²]
i ₀	Densité de courant d'échange	[A.m ⁻²]
k	Facteur pré exponentiel	[mol.m ⁻³ .P ⁻² .s ⁻¹]
K	Constante de la vitesse d'une réaction	[mol.m ⁻³ .P ⁻² .s ⁻¹]
K _{eq}	Constante d'équilibre	[Pa ²]
M	Masse molaire	[g.mol ⁻¹]
n	Nombre des électrons	[/]
p	Pression	[Pa]
Q	Chaleur d'une réaction	[J.mol ⁻¹]
R	Constante des gaz parfait	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
	Vitesse volumique d'une réaction	[mol.m ⁻³ .s ⁻¹]
S	Terme source de chaleur	[W.m ⁻³]
	Terme source de masse	[Kg.m ⁻³ .s ⁻¹]
T	Température	[K]
V	Tension de la cellule	[V]
u, v	Composantes du vecteur vitesse	[m.s ⁻¹]
Y	Fraction massique des espèces chimiques	[/]
X	Fraction molaire des espèces chimiques	[/]
ΔG	Variation de l'énergie de Gibbs	[J.mol ⁻¹]
ΔH	Variation de l'enthalpie	[J.mol ⁻¹]
ΔS	Variation d'entropie de formation	[J.mol ⁻¹ .K]

Symboles grecs

Symbole	Signification	Unité (S.I)
δ	Épaisseur de la zone où la chaleur est produite	[mm]
σ	Conductivité électrique	[Ω ⁻¹ .m ⁻¹]
λ	Conductivité thermique	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
η	Surtension	[V]
ε	Porosité	[/]
ρ	Masse volumique	[Kg.m ⁻³]
κ	Perméabilité	[m ²]
μ	Viscosité dynamique	[Pa.s]

Indices et exposants

Indice	Signification	Exposant	Signification
a	anode	0	État standard
c	cathode	+	Réaction directe
e	électrolyte	-	Réaction inverse
in_a	interconnexion anodique		
in_c	interconnexion cathodique		
Ohm	Ohm		
ads	adsorption		
act	activation		
con	concentration		
ref	reformage		
r	réaction de vaporeformage		
s	réaction du gaz à l'eau (shift)		
elect	électrochimique		
oxy_H ₂	oxydation de l'hydrogène		
oxy_CO	oxydation du monoxyde de carbone		
eq	équilibre		
eff	effective		
T	Thermique		
car	carburant		
i	Composants de la cellule		
j	Espèces chimique		
k	Réactions de reformage et électrochimiques		
s	solide		

Abréviations

SOFC	Solid oxide fuel cells	Pile à combustible à oxyde solide
DMFC	Direct methanol fuel cells	Pile à combustible à méthanol direct
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cells	Pile à combustible à membrane d'échange de protons
AFC	Alkaline Fuel Cell	Pile à combustible alcaline
PAFC	phosphoric acid fuel cells	Pile à combustible à acide phosphorique
MCFC	Molten-carbonate fuel cell	Pile à combustible à carbonate fondu
YSZ	yttria-stabilized zirconia	Zircone stabilisée à l'yttrium
LSM	strontium-doped lanthanum manganite	Manganite de lanthane dopé au strontium
Fig.	figure	
eq.	équation	
coef.	Coefficients	

Liste des Figures

Fig. 1.1	Composants d'une pile élémentaire SOFC à anode supportée.	7
Fig. 1.2	Principe de fonctionnement d'une pile SOFC.	8
Fig. 1.3	Reformage Interne dans une pile SOFC [1].	10
Fig. 2.1	Représentation des différentes sources de chaleur d'une pile SOFC à hydrogène.	25
Fig. 2.2	Représentation des différentes sources de chaleur d'une pile SOFC alimentée par un mélange de gaz.	41
Fig. 3.1	Modélisation de la pile SOFC. (a): Coupe transversale de la pile SOFC, (b): Coupe longitudinale de la pile SOFC, (c): Modèle physique (oxy), (d): Modèle physique et terme source de chaleur (ozy), (e): Réactions de reformage et électrochimiques dans l'anode.	44
Fig. 3.2	Maillage de domaine d'étude. (a): plan perpendiculaire à l'écoulement des gaz (oxy), (b): plan parallèle à l'écoulement des gaz (oyz).	53
Fig. 3.3	Présentation des conditions aux limites. (a): Domaine d'étude (oxy) et (b): Domaine d'étude (ozy).	55
Fig. 4.1	Champs thermiques d'une pile SOFC en absence de la source de chaleur. $p_{\text{gaz}}=1[\text{bar}]$, $p_{\text{gaz}}=2[\text{bar}]$, $p_{\text{gaz}}=3[\text{bar}]$, $i=15000 [\text{A.m}^{-2}]$ et $i=20000 [\text{A.m}^{-2}]$.	59
Fig. 4.2	Effet des différents types de source de chaleur sur le champ thermique d'une pile SOFC. Sources de chaleur des réactions; (a): de vaporeformage du CH_4 ' S_r ', (b): du gaz à l'eau ' S_s ', (c): d'oxydation de l' H_2 ' S_{oxy_H2} ', (d): d'oxydation du CO ' S_{oxy_CO} ', (e): source de chaleur ohmique ' S_{ohm} ' et (f): source de chaleur totale ' S_{tot} ' ($T_{\text{gaz}}=873 [\text{K}]$, $p_{\text{gaz}}= 1 [\text{bar}]$ et $i=15000 [\text{A.m}^{-2}]$).	62
Fig. 4.3	Effet des différents types de source de chaleur sur le champ thermique d'une pile SOFC. Sources de chaleur des réactions; (a): de vaporeformage du CH_4 ' S_r ', (b): du gaz à l'eau ' S_s ', (c): d'oxydation de l' H_2 ' S_{oxy_H2} ', (d): d'oxydation du CO ' S_{oxy_CO} ', (e): source de chaleur ohmique ' S_{ohm} ' et (f): source de chaleur totale ' S_{tot} ' ($T_{\text{gaz}}=1173 [\text{K}]$, $p_{\text{gaz}}= 1 [\text{bar}]$ et $i=15000 [\text{A.m}^{-2}]$).	63
Fig. 4.4	Effet des différents types de source de chaleur sur le champ thermique d'une pile SOFC. Sources de chaleur des réactions; (a): de vaporeformage du CH_4 ' S_r ', (b): du gaz à l'eau ' S_s ', (c): d'oxydation de l' H_2 ' S_{oxy_H2} ', (d): d'oxydation du CO ' S_{oxy_CO} ', (e): source de chaleur ohmique ' S_{ohm} ' et (f): source de chaleur totale ' S_{tot} ' ($T_{\text{gaz}}=1273 [\text{K}]$, $p_{\text{gaz}}= 1 [\text{bar}]$ et $i=15000 [\text{A.m}^{-2}]$).	64
Fig. 4.5	Effet de la température des gaz sur le champ thermique de la pile SOFC en	66

Présence de la source de chaleur des réactions de reformage $S_T = S_r + S_s'$. (a): $T_{\text{gaz}}=873$ [K], (b): $T_{\text{gaz}}=1173$ [K], et (c): $T_{\text{gaz}}=1273$ [K]. ($p_{\text{gaz}}=1$ [bar] et $i=15000$ [A.m⁻²]).

- Fig. 4.6** Profils de la variation de température de la pile SOFC sous l'effet des différents types de sources de chaleur à l'interface anode/électrolyte: $T_{\text{gaz}} = 873$ [K], $p_{\text{gaz}} = 1$ [bar] et $i=15000$ [A.m⁻²]. **66**
- Fig. 4.7** Effet de la pression des gaz sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur de la réaction de vaporeformage du méthane (S_r). **69**
- Fig. 4.8** Effet de la pression des gaz sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur de la réaction du gaz à l'eau (S_s). **70**
- Fig. 4.9** Effet de la pression des gaz sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (S_{oxy_H2}). **71**
- Fig. 4.10** Effet de la pression des gaz sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (S_{oxy_CO}). **73**
- Fig. 4.11** Effet de la pression des gaz sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur ohmique (S_{ohm}). **74**
- Fig. 4.12** Effet de la pression des gaz sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur totale ($T_{\text{gaz}} = 873$ [K]). **75**
- Fig. 4.13** Effet de la pression des gaz sur le champ thermique d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur totale ($T_{\text{gaz}}=1173$ [K]). (a): $p_{\text{gaz}} = 1$ [bar], (b): $p_{\text{gaz}} = 2$ [bar] et (c): $p_{\text{gaz}} = 3$ [bar] **75**
- Fig. 4.14** Effet de la pression des gaz sur le champ thermique d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur totale ($T_{\text{gaz}}=1273$ [K]). (a): $p_{\text{gaz}} = 1$ [bar], (b): $p_{\text{gaz}} = 2$ [bar] et (c): $p_{\text{gaz}} = 3$ [bar] **76**
- Fig. 4.15** Effet de la densité de courant sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence des sources de chaleur dues aux réactions: (a): de vaporeformage du méthane (S_r) et (b): du gaz à l'eau (S_s). **79**
- Fig. 4.16** Effet de la densité de courant sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (S_{oxy_H2}). **80**
- Fig. 4.17** Effet de la densité de courant sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (S_{oxy_CO}). **81**
- Fig. 4.18** Effet de la densité de courant sur le profil de la température d'une pile **82**

SOFC en présence de la source de chaleur ohmique (S_{ohm}).

- Fig. 4.19** Effet de la densité de courant sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur totale. (a): $T_{gaz}=873$ [K], (b): $T_{gaz}=1173$ [K] **84**
- Fig. 4.20** Effet de la densité de courant sur les champs thermique d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur totale ($T_{gaz}=1273$ [K]). (a): $i = 15000$ [A.m⁻²], (b): $i = 20000$ [A.m⁻²]. **84**
- Fig. 4.21** Champs thermiques le long d'une pile SOFC ($T_{gaz} = 873$ [K]). (a): absence de la source de chaleur, effet des sources de chaleur des réactions; (b): de vaporeformage du CH₄, (c): du gaz à l'eau, (d): d'oxydation de l'H₂ ' S_{oxy_H2} ', (e): d'oxydation du CO ' S_{oxy_CO} ', (f): source de chaleur ohmique ' S_{ohm} ', et (g): source de chaleur totale ' S_{tot} '. **86**
- Fig. 4.22** Champs thermiques le long d'une pile SOFC ($T_{gaz} = 1173$ [K]). (a): absence de la source de chaleur, effet des sources de chaleur des réactions; (b): de vaporeformage du CH₄, (c): du gaz à l'eau, (d): d'oxydation de l'H₂ ' S_{oxy_H2} ', (e): d'oxydation du CO ' S_{oxy_CO} ', (f): source de chaleur ohmique ' S_{ohm} ', et (g): source de chaleur totale ' S_{tot} '. **88**
- Fig. 4.23** Champs thermiques le long d'une pile SOFC ($T_{gaz} = 1273$ [K]). (a): absence de la source de chaleur, effet des sources de chaleur des réactions; (b): du vaporeformage du CH₄, (c): du gaz à l'eau, (d): d'oxydation de l'H₂ ' S_{oxy_H2} ', (e): d'oxydation du CO ' S_{oxy_CO} ', (f): source de chaleur ohmique ' S_{ohm} ', et (g): source de chaleur totale ' S_{tot} '. **89**

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Types de combustibles.	17
Tableau 1.2	Sources de chaleur.	17
Tableau 2.1	Expressions de la source de chaleur dues aux pertes d'activation.	27
Tableau 2.2	Différentes localisations de la chaleur ohmique.	28
Tableau 2.3	Vitesse volumique des réactions de reformage.	30
Tableau 2.4	Constante de vitesse des réactions de reformage.	33
Tableau 2.5	Constante d'équilibre des réactions de reformage (eqs. 2.4 et 2.5).	34
Tableau 2.6	Constante d'équilibre d'adsorption.	34
Tableau 2.7	Potentiel standard; ' $E_{oxy_H2}^0$ ', ' $E_{oxy_CO}^0$ '	36

Tableau 2.8	Conductivités électriques.	39
Tableau 2.9	Conductivités ioniques.	40
Tableau 3.1	Équations de conservation des espèces chimiques.	48
Tableau 3.2	Sources massiques des réactions de reformage de chaque espèce chimique [10, 16, 28, 33, 62].	50
Tableau 3.3	Sources massiques des réactions électrochimiques de chaque espèce chimique [10, 16, 28, 33, 62].	50
Tableau 3.4	Expressions des sources de chaleur due aux réactions de reformage.	52
Tableau 3.5	Expressions des sources de chaleur dues aux réactions électrochimiques; 'S _{oxy_H2} ' et 'S _{oxy_CO} '.	54
Tableau 3.6	Propriétés physiques de la pile SOFC.	56
Tableau 3.7	Conductivités électriques.	56
Tableau 3.8	Coefficients de la chaleur spécifique des gaz [77].	57
Tableau 3.9	Coefficients de la conductivité thermique des gaz [77].	57
Tableau 3.10	Coefficients de la viscosité dynamique des gaz [77].	57
Tableau 3.11	Propriétés physiques des espèces chimiques [58].	57
Tableau 4.1	Variation de la température d'une pile SOFC en présence des différents types de source de chaleur et aux différentes valeurs de température des gaz. ($p_{\text{gaz}} = 1$ [bar] et $i = 15000$ [A.m ⁻²]).	65
Tableau 4.2	Variation de la température d'une pile SOFC en présence des différents types de source de chaleur et aux différentes valeurs de pression des gaz à l'entrée ($i = 15000$ [A.m ⁻²]).	78
Tableau 4.3	Variation de la température d'une pile SOFC en présence des différents types de source de chaleur et aux différentes valeurs de la densité de courant.	83
Tableau 4.4	Variation de la température de la pile SOFC en présence des différents types de source de chaleur et aux différentes valeurs de température des gaz le long de la pile SOFC. ($p_{\text{gaz}} = 1$ [bar] et $i = 15000$ [A.m ⁻²]).	90

Introduction Générale

De nos jours, la consommation d'énergie est une des plus grandes préoccupations car elle est en augmentation surtout avec une croissance démographique galopante et elle a un grand impact sur notre environnement. Cette situation critique a incité les acteurs du secteur à diversifier et à augmenter les ressources énergétiques et de développer de nouvelles technologies pour subvenir aux besoins de la société tout en préservant l'environnement. Les piles à combustibles occupent une position clé dans ce contexte.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des travaux de recherche sur les piles à combustible 'CNEPRU 2014' '**Étude des phénomènes de transfert dans les piles à combustible (à méthanol direct, à membrane d'échange de protons et à oxyde solide)**' qui se déroule au sein du laboratoire d'étude des systèmes énergétiques industriels (LESEI) au département de mécanique, université de Batna 1.

L'objectif de cette thèse est l'étude numérique des champs thermiques dans une pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) de type planaire alimentée par le méthane. Ce travail est la continuité de mon magister où l'alimentation la pile à combustible était par l'hydrogène.

Dans ce dernier, on a étudié la pile SOFC planaire alimentée par l'hydrogène sous l'effet des différents types de sources de chaleur. Ces dernières sont dues aux gaz d'alimentation, aux surtensions électriques (surtension ohmique, surtension de concentration et surtension d'activation) ou au phénomène exothermique lors de la formation de l'eau. Les paramètres étudiés sont la configuration géométrique: anode supportée et électrolyte supporté, ainsi que les valeurs des températures des gaz: hydrogène/air.

L'avantage majeur des piles à combustible SOFCs est de pouvoir fonctionner avec des combustibles autres que l'hydrogène. Dans cette présente étude, on s'intéresse au type de carburant qui est un mélange de gaz: CH₄, H₂, H₂O, CO₂, CO où on essaye de répondre aux questions suivantes:

- 1- Quels sont les différents types de source de chaleur quand la pile SOFC alimentée par un mélange de gaz; CH₄, H₂, H₂O, CO₂, CO ?
- 2- Quelle est la contribution que porte chaque type de source de chaleur sur le champ thermique de la pile SOFC alimentée par ce mélange de gaz ?

- 3- Quelle est l'influence des paramètres physiques comme la température et la pression des gaz à l'entrée ainsi que la densité de courant sur le champ thermique en présence des différents types de source de chaleur?

La réponse à ces questions est le contenu de cette thèse.

Le premier chapitre est une étude bibliographique afin de voir dans quelle voie sera orienté notre travail pour le rendre original face à la multitude des recherches sur le sujet. Elle nous a permis à présenter le phénomène de reformage dans les piles à combustible, à recenser, à définir et à localiser les différents types de sources de chaleur qui apparaissent lors de fonctionnement de la pile SOFC alimentée par l'air et un mélange de gaz (CH_4 , H_2 , H_2O , CO_2 , CO) coté cathodique et anodique respectivement. En plus, il contient une synthèse des travaux de recherche antécédents en relation avec notre thème.

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes expressions des sources de chaleur, trouvées dans la littérature, produites dans la pile SOFC alimentée par l'hydrogène ou le mélange de gaz coté anodique et l'air coté cathodique.

Afin d'étudier chaque type de source de chaleur, le troisième chapitre englobe le modèle physique, les conditions aux limites et principalement les expressions des différents types de source de chaleur.

La réponse à la deuxième et à la troisième question est le contenu du quatrième chapitre.

Ce travail est aussi le sujet d'une publication internationale dans **le Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences (2015) 17, 82–89.**

Il est à noter que toutes ces parties ont été présentées lors des conférences internationales ICTE 2015 Amman – Jordan, ICCE 2014, Istanbul - Turkey et IRSEC 2013, Ouarzazate, Morocco.

Les travaux scientifiques publiés et communiqués durant la période 2015 – 2009 sont:

- 2015** 1) **Abdenebi Hafsia**, Zitouni Bariza, Ben Moussa Hocine, Haddad Djamel. "Thermal field in SOFC fed by CH_4 : Molar fractions effect". **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences (2015) 17, 82–89.**
- 2) Youcef Sahli, Bariza Zitouni, Hocine Ben Moussa, **Hafsia Abdenebi**. "Three-Dimensional Numerical Study of the Heat Transfer on The Planar Solid Oxide Fuel Cell: Joules Effect". **Chapter, Book: Progress in Clean Energy,**

(2015) 1, 449 - 461.

- 3) **Hafsia Abdenebi**, Bariza Zitouni, Hocine Ben Moussa, Djamel Haddad. "Inlet Methane Temperature Effect at a Planar SOFC Thermal Field Under Direct Internal Reforming Condition". **Chapter, Book: Progress in Clean Energy, (2015) 2, 556 - 581.**
 - 4) **Hafsia Abdenebi**, Bariza Zitouni, Djamel Haddad, Hocine Ben Moussa. "Thermal Study of a SOFC fed by a gas mixture: Effect of Inlet Gas Pressure". **8th International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications. May 18-21, 2015, Amman-Jordan.**
- 2013**
- 1) Haddad Djamel, **Abdenebi Hafsia**, Zitouni Bariza, Ben Moussa Hocine, Oulmi Kafya, "Thermal field in SOFC fed by hydrogen: Inlet gases temperature effect", **International journal of hydrogen energy (2013) 38 8575 – 8583.**
 - 2) **Hafsia Abdenebi**, Bariza Zitouni, Hocine Ben Moussa, Djamel Haddad. "Thermal fields of a planar SOFC fed by methane: Steam reforming and water gas shift reaction effect". **International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), Ouarzazate (2013), pp. 494-498.**
- 2012**
- Hafsia Abdenebi**, Bariza Zitouni, Hocine Ben Moussa, Djamel Haddad.
- 1- " Effect of inlet hydrogen and air temperatures values at temperature distribution in a planar SOFC in presence of electrochemical reactions and over potential heat sources",
 - 2- "Thermal Field in SOFC Fed by CH₄: Reforming Reaction and Gas Temperature Effect".
- 4th International Workshop on Hydrogen (IWH'2012). March 21 – 23, 2012, Sousse, Tunisia.**
- 2011**
- 1) **Abdenebi Hafsia**, Zitouni Bariza, Haddad Djamel, Ben Moussa Hocine, George M. Andreadis, Abdessemed Soumia. " SOFC fuel cell heat production: Analysis. Science Direct Energy Procedia 6 (2011) 643 - 650.
 - 2) **H. Abdenebi**, B. Zitouni, H. Ben Moussa, D. Haddad. "Effet des températures d'hydrogène sur le gradient thermique d'une SOFC planaire à anode supportée". **Revue des Energies Renouvelables (2011) 1457 – 66.**
 - 3) Zitouni Bariza, GM Anreadis, Ben moussa Hocine, **Hafsia Abdenebi**, HADDAD Djamel, Zeroual Mostefa. "Two-dimensional numerical study of temperature field in an anode supported planar SOFC": Effect of the chemical

reaction. **International journal of hydrogen energy 36 (2011) 4228 – 4235.**

- 4) Kafia Oulmi, Bariza Zitouni, Hocine Ben moussa, **Hafsia Abdenebi**, GM Anreadis. "Total polarization effect on the location of maximum temperature value in planar SOFC". **International journal of hydrogen energy 36 (2011) 4236 - 4243.**
- 2010**
- 1) **Abdenebi Hafsia**, Zitouni Bariza, Ben Moussa Hocine , Haddad Djamel , M. Zeroual. "Thermal Gradient at a Planar Anode Supported SOFC: Inequality of Hydrogen and Air Temperatures Values Effect". **10th International Conference on Clean Energy (ICCE). Septembre 15-17, 2010, Famagusta, North Cyprus.**
 - 2) **H. Abdenebi**, B. Zitouni, M. Zeroual, H. Ben moussa, D. Haddad. "Thermal Field in the Planar Electrolyte Supported Solide Oxide fuel Cell". **Second International Conference on Hydrogen Energy (ICHE). May 11th, 2010, Hammamet, Tunisia.**
 - 3) B. Zitouni, H. Ben moussa, , **H. Abdenebi** , D. Haddad. "Thermal gradient at anode supported SOFC: Numerical study". **Second International Conference on Energy conversion and conversion Hammamet May 11th 2010.**
- 2009**
- 1) **H. Abdenebi**, B. Zitouni, H. Ben moussa, D. Haddad. "Étude numérique bidimensionnelle des champs thermiques dans une pile à combustible du type SOFC planaire: Effet de la réaction chimique". **Troisième Workshop International sur l'Hydrogène. Octobre 28 - 30, 2009, Rabat, Maroc.**
 - 2) B. Zitouni, H. Ben moussa, D. Haddad, **H. Abdenebi**, Y Sahli. "Valeur et localisation des températures maximales dans les piles à combustible type SOFC: Effet des surtensions électriques". **Troisième Workshop International sur l'Hydrogène. Octobre 28 - 30, 2009, Rabat, Maroc.**

Chapitre 1

*Phénomène de Reformage
dans les Piles à Combustible
du Type SOFC:
Étude Bibliographique*

Introduction

La température de fonctionnement élevée (700-1000[°C]) des piles à combustible à oxyde solide a un certain nombre de conséquences, dont la plus importante est la possibilité de fonctionner les cellules directement par des combustibles hydrocarbures sans recourir à un reformeur de combustible externe, utilisé à basse température, complexe et coûteux [1].

Au préalable, une présentation sommaire portant sur la pile à combustible en indiquant son fonctionnement et ses différents types s'impose. Puis, une autre partie est entamée qui met en exergue les travaux et les recherches qui se rapportent à l'étude de la pile SOFC fonctionnant sous les conditions de reformage en détaillant les aspects suivants: le type de reformage, le type du combustible et le terme source de chaleur.

I. Présentation de la pile à combustible du type SOFC

I. 1. Pile à combustible

Une pile à combustible est un générateur électrochimique d'énergie permettant de transformer directement l'énergie chimique d'un combustible (hydrogène,...) en énergie électrique et en chaleur suivant la réaction chimique,



La production d'électricité à partir de cette réaction fut découverte par le britannique **William Robert Grove** en **1839**. L'année **1932** est la reprise des études au sujet de la pile à combustible par **Francis T. Bacon**, qui réalisa un premier prototype de 1 [kW] en **1953**, puis 5 [kW] en **1959** qui servit de modèle pour équiper les missions spatiales Apollo [2]. Ainsi que ses travaux sont considérés comme des précurseurs à l'avènement des piles à combustible.

I. 2. Différentes technologies de pile à combustible

Il existe plusieurs technologies de pile à combustible et elles sont classées selon l'application, la puissance, le type du carburant, le type de charge transféré par l'électrolyte, la température de fonctionnement et l'électrolyte utilisé. Les plus étudiées sont [3]:

- La SOFC: *Solid Oxide Fuel Cell*; Pile à combustible à oxyde solide,
- La PEMFC: *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*; Pile à combustible à membrane d'échange de protons,
- La PAFC: *Phosphoric Acid Fuel Cell*; Pile à combustible à acide phosphorique,
- La AFC: *Alkaline Fuel Cell*; Pile à combustible alcaline,
- La MCFC: *Molten Carbonate Fuel Cell*; Pile à combustible à carbonate fondu,
- La DMFC: *Direct Methanol Fuel Cell*; Pile à combustible à méthanol direct.

I. 3. Pile à combustible à oxyde solide

La pile SOFC est une technologie prometteuse; elle est basée sur l'utilisation d'un électrolyte solide et une température de fonctionnement élevée (700-1000[°C]). Ce niveau de température est nécessaire pour que l'électrolyte utilisé ait une conductivité ionique suffisante. Par rapport aux piles à basse et à moyenne température, elle a une moindre sensibilité au type de combustible, un reformage interne possible, l'utilisation de la chaleur produite (cogénération: électricité +chaleur). Elle est destinée au secteur industriel car elle permet d'obtenir des puissances de plusieurs centaines de KW. Elle pourrait être utilisée dans les transports pour la propulsion de véhicules lourds (trains, bateaux) ou pour des véhicules légers (sous forme d'APU: Auxiliary Power Unit). La pile SOFC élémentaire (**Fig.1.1**); cellule, est composée de [4]:

- **Électrolyte** : C'est un électrolyte solide qui caractérise la pile SOFC. Celui-ci doit être un bon conducteur ionique pour les ions et doit avoir de bonnes résistances chimique et mécanique. L'électrolyte généralement utilisé est composé de Zircone Yttrée (YSZ). La Zircone Yttrée est très stable dans les milieux oxydant et réducteur et présente une conductivité ionique aux alentours de 0.02 [Scm^{-1}] à 800 [°C] et 0.1 [Scm^{-1}] à 1000 [°C].
- **Anode**: Le matériau utilisé dans l'anode de la pile SOFC est un cermet; (mélange de Nickel poreux (Ni) et de Zircone Yttrée (YSZ)). Il présente une bonne activité catalytique et il peut fonctionner à des températures basses proches de 500°C.
- **Cathode**: Le matériau de la cathode est très important, car la réaction d'oxydation détermine l'efficacité de la pile à combustible. Il fonctionne en condition très oxydantes (air ou oxygène +haute température), ce qui interdit l'emploi de matériaux classiques et

oblige l'utilisation de matériaux nobles (oxydes semi-conducteur, oxydes métalliques conducteurs). Le matériau le plus utilisé à la cathode est un Manganite de Lanthane au strontium (LSM).

- **Interconnexion:** L'interconnexion peut être une couche métallique ou céramique disposée entre chaque pile individuelle. Un matériau inerte et imperméable est nécessaire. Il doit résister à des environnements oxydants et réducteurs. Les interconnexions doivent jouer le rôle du collecteur de courant et aussi assurer l'étanchéité. En général, on utilise un métal à base de chrome.

Une cellule ne peut être utilisée toute seule. Elle ne produirait pas assez d'énergie. Pour augmenter la quantité d'énergie produite, plusieurs cellules sont groupées entre eux. La pile SOFC existe sous différentes géométries: plane (classique et monolithique), tubulaire et Sulzer Hexis.

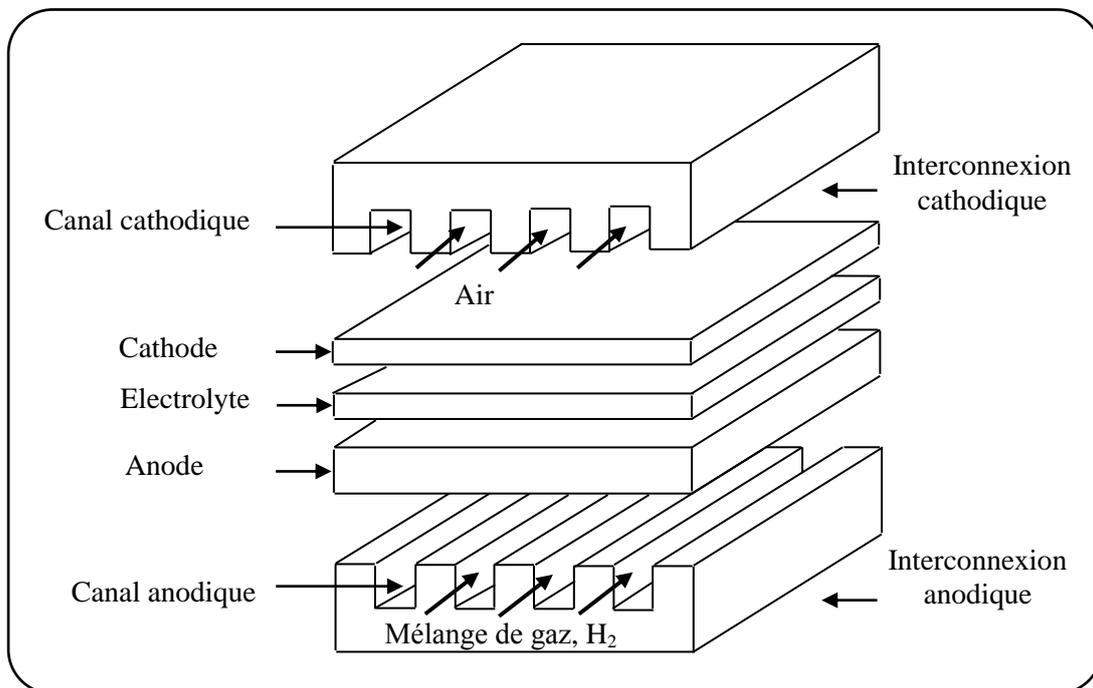


Fig.1.1: Composants d'une pile élémentaire SOFC à anode supportée.

I.4. Principe de fonctionnement de la pile SOFC

Une cellule SOFC se compose d'une anode, d'un électrolyte, d'une cathode et les interconnexions. L'anode est alimentée en hydrogène ou en mélange de gaz (carburant) et la cathode est alimentée par l'air (comburant).

Le principe de fonctionnement de la pile SOFC est basé sur le mécanisme suivant [6]:

- 1- l'oxygène diffuse à travers le matériau de la cathode poreuse,
- 2- les molécules d'oxygène sont dissociées et ionisées à l'interface électrolyte/cathode
- 3- les ions oxygène O^{2-} migrent à travers l'électrolyte vers l'interface anode/électrolyte,
- 4- le combustible diffuse à travers le matériau d'anode poreuse; et
- 5- l'hydrogène contenu dans (et/ou produit par) le carburant réagit avec les ions d'oxygène pour former de l'eau et libérer des électrons qui coulent vers l'interface électrolyte / cathode, via un circuit externe (**Fig. 1.2**).

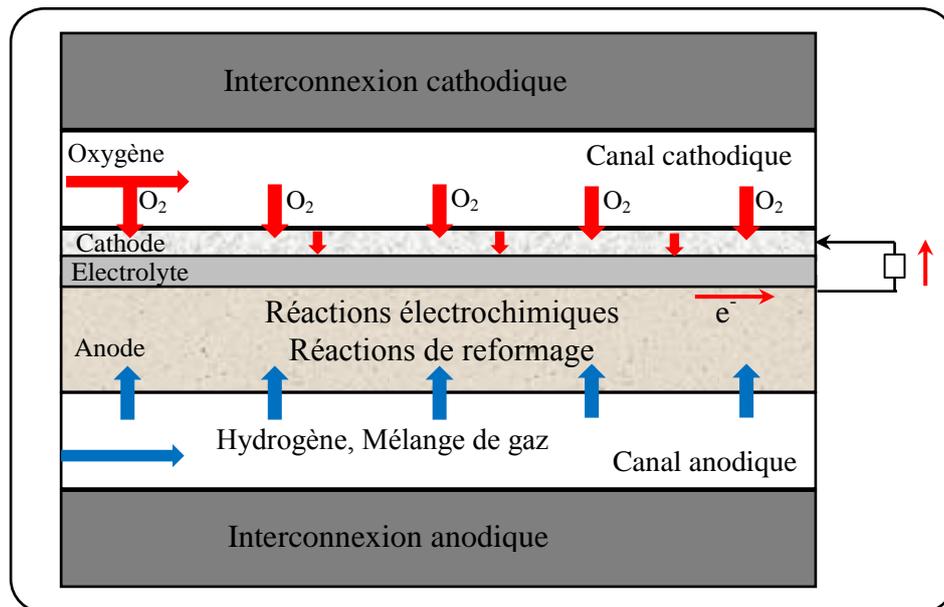


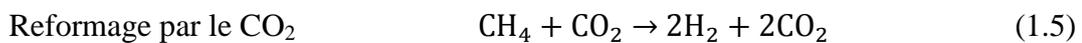
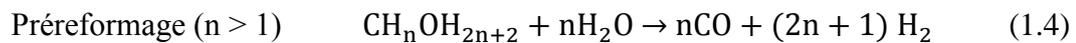
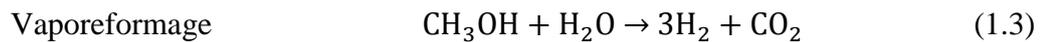
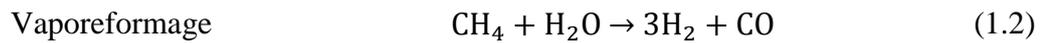
Fig.1.2: Principe de fonctionnement d'une pile SOFC.

II. Phénomène de Reformage

La transformation d'hydrocarbure en hydrogène et en monoxyde de carbone par l'eau est appelée reformage ou **vaporeformage** (eq. 1.2, 1.3). Elle passe par une étape de préreformage (eq. 1.4) pour les hydrocarbures supérieurs au méthane (éthane, propane,

butane...). Cette réaction a lieu en présence de vapeur d'eau (eq. 1.2, 1.3) ou du dioxyde de carbone CO₂ (eq. 1.5). La transformation du combustible s'effectue [9]:

- soit totalement en dehors du système de la pile; **le reformage externe**
- soit dans la pile, **le reformage interne**



a. Reformage externe

Le reformage peut également avoir lieu dans un réacteur chimique (reformeur) séparé de l'empilement électrochimique; cette configuration est obligatoire pour les piles fonctionnant à une température inférieure à 650 [°C] avec du gaz naturel.

b. Reformage interne

Le reformage interne est une option attractive en offrant une réduction significative des coûts. Deux formes de reformage interne existent:

- **le reformage interne direct**, qui, s'effectue directement sur l'anode, la réaction étant catalysée par le nickel utilisé comme matériau d'électrode; ce mode est privilégié dans les piles SOFCs.
- **le reformage interne indirect**, qui, a lieu dans un compartiment séparé des électrodes, mais inclus dans l'empilement de la pile; ce mode est privilégié dans les piles à combustible à carbonate fondu (MCFCs). La **figure (1.3)** présente le reformage interne pour les piles à combustible.

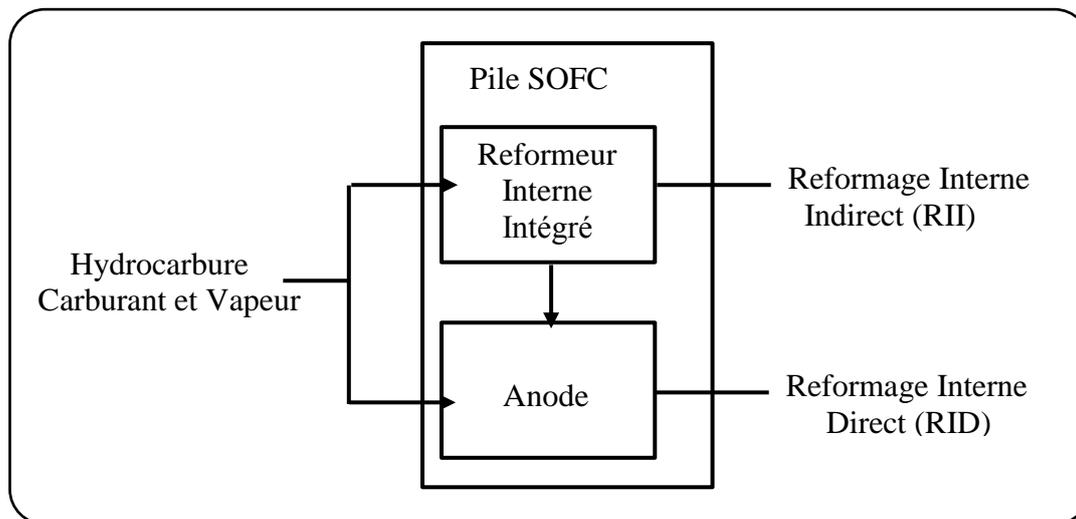


Fig.1.3: Reformage Interne dans une pile SOFC [1].

La recherche bibliographique révèle que la pile SOFC alimentée par un combustible hydrocarboné autre que l'hydrogène peut fonctionner sous les conditions du reformage interne direct, progressif ou indirect. Ainsi qu'elle nous a permis de connaître et de recenser les sources de chaleur produite sous ces conditions de fonctionnement. Il s'agit des sources de chaleur provenant des réactions chimiques et des surtensions électriques. Le premier type comprend la chaleur absorbée par la réaction endothermique de vaporeformage du méthane en hydrogène ' S_r ', la chaleur produite par la réaction exothermique du gaz à l'eau ' S_s ', la réaction exothermique électrochimique de l'hydrogène ' $S_{oxy_H_2}$ ', la réaction exothermique électrochimique de monoxyde de carbone ' S_{oxy_CO} '. Le second type englobe l'effet Joule ' S_{ohm} ', les sources de chaleur dépendant aux surtensions d'activation ' S_{act} ' et de concentration ' S_{con} '.

III. Pile SOFC fonctionnant sous les conditions du reformage interne direct

Sous ces conditions de fonctionnement, les réactions de reformage peuvent se produire dans deux lieux différents: l'anode poreuse ou le canal anodique de la pile SOFC.

III. 1. Réactions de reformage dans l'anode de la pile SOFC

Beaucoup de chercheurs ont localisé les réactions de reformage dans l'anode poreuse mais l'étude se diffère entre eux.

- **Étude tridimensionnelle (3D)**

Beaucoup de recherches [10-18] ont présenté une étude tridimensionnelle d'une pile SOFC type planaire alimentée par un mélange de gaz d'autre que l'hydrogène seul. En plus, la simulation est faite pour deux géométries (planaire et tubulaire), deux combustibles et sous l'effet de la chaleur rayonnante [19].

Les résultats présentent les paramètres de la performance de la pile SOFC; la température, les fractions molaires des espèces chimiques, la densité de courant, les pertes de surtension de la pile SOFC et le potentiel électrique [10, 11, 12]. Tandis que **K. Nikooyeh et al.** [13] ont étudié le problème de dépôt de carbone et les gradients de température le long de la pile SOFC et **E. Vakouftsi et al.** [14] confirment qu'un rapport CH_4/CO_2 équimolaire conduit à une meilleure performance et que l'addition minime de vapeur peut empêcher le dépôt de carbone.

- **Étude bidimensionnelle (2D)**

Parallèlement, les chercheurs; **J. Li et al.** [20, 21], **M. Andersson et al.** [22], **M. Ni** [23-25], **Z. Y. Vahc** [26] ont mené une étude bidimensionnelle d'une pile SOFC. En outre **Z. Y. Vahc et al.** [26] s'ont servi pour deux combustibles et deux géométries; une pile SOFC à anode supportée et à électrolyte supportée.

M. Ni [23] a montré que pour un rapport équimolaire CH_4/CO_2 , les deux réactions; le reformage du méthane par le dioxyde de carbone et la réaction du gaz à l'eau influencent de manière significative la performance de la cellule alors que l'effet de la réaction de vaporeformage du méthane est négligeable. Selon le même auteur [24], l'étude a été basée sur l'effet du type de l'électrolyte ; électrolyte conducteur protonique (SOFC-H) et un électrolyte conducteur ionique (SOFC-O) et il a montré que le rendement d'une SOFC-H est inférieur à celui d'une SOFC-O sous une température élevée ou à un potentiel de fonctionnement faible, et la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone dans une SOFC-O contribue à la production d'énergie. En outre, **il** [25] a étudié si l'ajout de l' H_2O dans le carburant est bénéfique ou non pour la pile SOFC. L'addition de l' H_2O dans le carburant diminue le rendement de la cellule de SOFC avec une longueur courte. Cependant, à un faible potentiel de fonctionnement ou une plus basse température, ou une pile SOFC plus longue, l'addition de l' H_2O a tendance à augmenter la performance de la

cellule, en particulier en aval de la pile SOFC. En effet, les résultats montrent que pour une pile SOFC réelle avec un canal de gaz plus long, l'addition d'une certaine quantité de l' H_2O dans le combustible est nécessaire à certaines conditions de fonctionnement. Concernant le terme source de chaleur, **M. Ni [23-25]**, en plus des sources de chaleur citées dans le **tableau I.2**, a ajouté la source de chaleur provenant de la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone.

- **Étude unidimensionnelle (1D)**

Dans la référence [37]; **A. Arpornwichanop et al.** ont étudié la performance d'une pile SOFC en réduisant le modèle à une dimension couplé à un modèle électrochimique pour calculer les surtensions ohmique, d'activation, et de concentration d'une pile SOFC à anode supportée alimenté par l'éthanol: C_2H_5OH , H_2O , CO_2 , et H_2 . Une augmentation de l'épaisseur de l'anode diminue l'efficacité de la pile à combustible due à l'augmentation de la surtension de concentration de l'anode. Les performances de la pile SOFC à anode supportée alimentée par l'éthanol peuvent être améliorées par l'augmentation de la température, la pression et le rapport molaire vapeur/éthanol ou en diminuant l'épaisseur de l'anode et la vitesse d'écoulement de carburant à l'entrée.

D'autres chercheurs **H. Iwai et al. [28]**, **J. Laurencin et al. [29]**, **V. M. Janardhanan, O. Deutschmann [30]**, **Y. Xie et al. [31]** et **C.O. Colpan et al. [32]**, ont étudié numériquement une pile SOFC planaire à anode supportée. L'étude a révélé que le reformage du méthane en hydrogène se produit uniquement à l'entrée de la cellule dans une profondeur limitée à l'intérieur de l'anode, Ce qui a conduit à une réduction de la température locale à proximité de l'entrée et a limitée les vitesses de réaction électrochimique à l'intérieur. Ainsi que l'utilisation de la chaleur produite cellulaire pour la réaction de reformage endothermique n'est pas possible dans le cas d'une configuration à co-courant mais elle est valable pour la configuration à contre-courant et l'étude de la formation de coke montre que la cokéfaction peut se produire à proximité de l'entrée du réacteur. En plus, un débit d'air plus élevée peut conduire à une densité de courant plus élevée et une plus grande production de chaleur perdue.

V.M. Janardhanan et al. [36] ont analysé la performance de la cellule en étudiant l'influence de l'indice d'air, de la zone spécifique du catalyseur, de l'épaisseur de l'anode et

du rapport d'entrée du carburant; (vapeur/carbone). Il apparaît que le profil de température qui résulte à l'intérieur de la cellule est le facteur essentiel pour un rendement optimal. De même le choix judicieux de la dilution de la vapeur du carburant d'entrée semble être important pour pouvoir supprimer la cokéfaction, tout en réalisant une efficacité et une densité de puissance raisonnable. Comme un résultat remarquable, la quantité excessive de catalyseurs et des anodes très épais peuvent avoir un effet néfaste sur les performances de la cellule dans le cas du reformage interne direct.

Une autre recherche a opté pour l'étude de la nature de matériau de l'anode en alimentant la pile SOFC par l'éthanol; **C. Resini et al. [38]** ont étudié l'activité de l'anode (Ni-YSZ), utilisée comme catalyseur pour la réaction de vaporeformage de l'éthanol. L'effet de l'addition de cobalt (Co) est également étudié, la meilleure performance est donnée par le catalyseur Ni-Co (25:25)/YSZ. Cela permet d'obtenir une conversion totale de l'éthanol environ 670[K], température à laquelle le rendement de l'hydrogène est de 65%. L'addition de cobalt entraîne l'inhibition de la réaction de déshydratation, ainsi que de la production de méthane.

Dans un autre travail, **N. Laosiripojana et S. Assabumrungrat [39]** ont examiné la possibilité d'utiliser le vaporeformage du méthane, du méthanol et de l'éthanol comme une alimentation directe à une pile SOFC (anode: Ni/YSZ). Le méthane ayant une teneur en vapeur d'eau approprié pourrait être directement introduit dans l'anode (Ni/YSZ) sans causer la formation de carbone, tandis que l'introduction du méthanol en tant que combustible exige une température supérieure à 1000 [°C]. En revanche, l'éthanol ne peut pas être utilisé comme carburant pour le fonctionnement de la pile SOFC à reformage interne directe même à haute teneur en vapeur et à haute température de fonctionnement due à la dégradation facile de Ni /YSZ par le dépôt de carbone. À partir de la réaction du vaporeformage de l'éthanol produit dans l'anode (Ni /YSZ), des quantités importantes d'éthane et d'éthylène sont formées dans le gaz produit en raison de reformage incomplet de l'éthanol. Ces formations sont la raison principale pour le taux élevé de formation de carbone. En outre, le mélange; éthanol/vapeur pourrait servir pour le fonctionnement d'une pile SOFC à reformage interne indirecte. Enfin, de cet étude, il a été proposé que le méthanol/vapeur pourrait être un combustible efficace d'une pile SOFC à anode Ni/YSZ; fonctionnant à reformage interne direct, à une température entre 900 et 975[°C] sans le

dépôt de carbone, où le méthanol peut convertir en CH_4 , CO , CO_2 , H_2 avant d'atteindre l'anode de la pile SOFC.

W. Wang et Y. Cao [40] ont étudié l'oxydation partielle du butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) pour la production d'un gaz riche en hydrogène. Les conditions optimales pour la production de gaz riche en hydrogène sont: les températures de la réaction entre 1115 [K] et 1200 [K] et des rapports molaires; oxygène /butanol, entre 1,6 et 1,7 à 1[atm]. Les pressions plus élevées ont un effet négatif, mais les gaz inertes ont un effet positif sur le rendement de l'hydrogène. Le coke a tendance à se former à des températures plus basses et des rapports molaires oxygène/butanol faibles.

P. Piroonlerkgul et al. [41] ont étudié la performance de la pile SOFC (alimentée par un biogaz) utilisant différents facteurs de reformage; vapeur, air et air/vapeur, pour déterminer l'alimentation la plus appropriée. La performance de la pile SOFC est préférable lorsque la teneur en méthane dans le biogaz est supérieure. La vapeur est considérée comme le facteur de reformage le plus approprié, la pile SOFC alimentée par la vapeur offre une densité de puissance beaucoup plus élevée que celle alimentée par l'air, bien que son rendement électrique soit légèrement inférieure. Lorsque la vapeur est ajoutée à la pile SOFC alimentée par l'air, la densité de puissance peut être améliorée, mais le rendement électrique pourrait être inférieur par rapport au cas de la pile SOFC alimentée par l'air.

Alimentée par le biogaz (H_2 , CO_2), Omid Razbani et al. [42, 43] ont monté un dispositif expérimental d'une pile à six cellule, la pile SOFC est planaire à électrolyte supporté et à écoulement croisé. Dans le premier essaie [42], le dispositif expérimental est pour vérifier les résultats de la simulation en 3D. Dans le deuxième essaie [43], l'objectif est de mesurer la distribution de la température pour différentes densités de courant et à deux températures; $T=900[^\circ\text{C}]$ et $T=1000[^\circ\text{C}]$. L'utilisation faible de carburant (la densité de courant faible) et un excès d'air élevé rendent la température maximale dans le carburant à l'entrée et l'air à la sortie. La température plus élevée provoque la distribution de la température plus uniforme, cependant que l'augmentation de la densité de courant conduit à un gradient de température plus élevée de la cellule.

Afin de réduire la cinétique de reformage sans abaisser l'activité électrochimique de la cellule, **M. Boder et R. Dittmeyer [44]** ont développé une procédure d'imprégnation

humide pour modifier les cermets classiques par la couverture avec un métal; le cuivre, moins actif. Les caractéristiques; la densité de courant et la tension des cellules modifiées, ont montré qu'il est possible de maintenir une bonne performance électrochimique des cellules malgré la modification catalytique. Un rapport de cuivre/nickel de 1/3 a donné lieu à une forte diminution de la vitesse de réaction catalytique. Ceci indique que la modification peut être un procédé pour améliorer la performance des piles à combustible SOFC avec le reformage interne direct des hydrocarbures.

Dans un autre modèle mathématique, **M. Ni et al. [45]** ont étudié la performance d'une pile SOFC en s'appuyant sur l'étude de la microstructure des électrodes. Ainsi que les analyses paramétriques ont montré que toutes les surtensions sont diminuées lorsque la température augmente et que l'augmentation de la porosité de l'électrode ou la taille des pores diminue la surtension de concentration mais augmente celle d'activation de la pile SOFC. À des densités de courant faibles, la porosité et la taille des pores faibles sont souhaitables pour réduire les surtensions totales. À des densités de courant élevées, les surtensions totales peuvent être réduites à des porosités et à des tailles de pores optimales.

T.X. Ho et al. [46] ont étudié, via un modèle numérique, la performance d'une pile SOFC planaire à une configuration co-courant et à cathode supportée. Elle fonctionne par un mélange de gaz qui est le produit d'un processus de pré-reformage. Ce dernier a eu lieu avec un rapport vapeur/carbone de 2,5 et une température de reformage de 800[°C]. Le refroidissement dû à la réaction de vaporeformage endothermique du méthane observé dans les cellules de l'anode supportée est presque éliminé, ce qui rend la cellule favorable en termes de contraintes thermiques, en comparaison avec une cellule d'anode supporté qui travaille dans les mêmes conditions.

K.P. Recknagle et al. [47] ont étudié l'effet de la pressurisation sur la performance électrochimique d'une pile SOFC. Le fonctionnement sous pression accroît le potentiel de Nernst et diminue la polarisation d'activation, les deux, qui servent à augmenter la tension de la cellule et la puissance tout en réduisant la température de fonctionnement. Le modèle compte tenu de la polarisation d'activation des électrodes, a été adopté pour remédier à cet effet sur la performance électrochimique. Les prévisions ont montré une meilleure performance thermique et électrique avec une augmentation de pression de fonctionnement.

M. Santarelli et al. [48] ont étudié les réactions hétérogènes qui se déroulent dans une pile SOFC type tubulaire à anode supportée alimentée par le biogaz. Les résultats des simulations ont confirmé que les conditions d'équilibre thermodynamique ne sont pas pleinement atteintes à l'intérieur du canal d'anode. De même l'utilisation direct du biogaz dans une pile SOFC tubulaire à anode supportée est capable de fournir de bonnes performances et d'assurer une bonne conversion du méthane, même si lorsque la température de la cellule est loin de la valeur nominale.

Parallèlement, dans un autre travail, **Anna Sciazko et al. [49]**, ont étudié expérimentalement et numériquement, pour une gamme de température de 500 [°C] à 700[°C], la cinétique de la réaction de vaporeformage du méthane pour une anode (Ni-YSZ) d'une pile SOFC. La méthode des moindres carrés généralisés est utilisée. L'analyse du modèle mathématique souligne que l'imprécision expérimentale pourrait être réduite et il permet le calcul des valeurs les plus probables des paramètres cinétiques et leurs incertitudes. Cependant, **Y. Liu et K.C. Leong [78]** ont adopté d'un système; une pile SOFC alimentée par un gaz naturel et un refroidisseur de zéolite/d'eau. Le système de cogénération proposé a pu atteindre un rendement total (la combinaison de la puissance électrique et la puissance de refroidissement) de plus de 77%. Le rendement électrique diminue quand le débit de carburant augmente, tandis que la puissance de refroidissement augmente à une valeur constante. Le rendement total atteint une valeur maximale avec la variation du facteur d'utilisation du combustible. Le rapport de circulation et la température d'entrée d'air ont impacté positivement sur l'efficacité du système.

C. Guerra et al. [50] ont étudié les propriétés catalytiques des anodes (Ni/YSZ) d'une pile SOFC sous les conditions du reformage directe du méthane à sec. L'activité catalytique est faible pour des températures inférieures à 450°C, parce que la réaction de reformage à sec n'est pas catalysée, alors que, pour des températures plus élevées, le matériau utilisé est un bon catalyseur pour les réactions de reformage à sec et la réaction du gaz à l'eau. À 800°C la meilleure performance catalytique est obtenu pour le rapport dioxyde de carbone/méthane compris entre 1,5 et 2.

V. Liso et al. [51] ont décrit la performance d'un micro système combinant la chaleur et la puissance pour une application résidentielle basé sur une pile SOFC alimentée par un gaz naturel (100% méthane) utilisant les deux types de reformage différents; le

vaporeformage et le reformage par oxydation partielle, et la recirculation des gaz de l'anode et de la cathode. L'efficacité maximale a été atteinte lorsque la recirculation des gaz de la cathode et l'anode sont utilisés avec le vaporeformage du méthane. En plus ce dernier produit un rendement électrique plus élevé par rapport aux processus de reformage par oxydation partielle.

Les différents combustibles alimentant la pile SOFC et les sources de chaleur, pour chaque auteur, cité au-dessus, sont illustrés dans les **tableaux (1.1)** et **(1.2)** respectivement.

Tableau 1.1: Types de combustibles

Types de combustibles	Références
CH ₄ , H ₂ , H ₂ O, CO, CO ₂	[10-12, 14, 18-22, 28, 46]
CH ₄ , H ₂ O	[13, 29, 30, 33-36]
CH ₄ , H ₂ O, N ₂	[16, 17]
H ₂ , H ₂ O	[19]
CH ₄ , CO ₂	[23, 24, 25, 50]
H ₂ , H ₂ O, N ₂	[26]
CH ₄ , H ₂ , H ₂ O, CO, CO ₂ , N ₂	[26, 32, 47]
CH ₄ , CO ₂ , N ₂	[78]

Tableau 1.2: Sources de chaleur

Types de source de chaleur	Références
S _r	[10 - 13, 15 - 17, 19 - 23, 28, 29, 31,32, 47]
S _s	[10 - 13, 15 - 17, 19 - 23, 28, 29, 31,32, 42, 47]
S _{oxy_H2}	[10 -13, 15 - 23, 28, 29, 31,32, 42, 47]
S _{oxy_CO}	[10, 16, 17, 22, 28, 29, 31, 42]
S _{ohm}	[11, 12, 18, 19, 22, 31, 42]
S _{act}	[18, 22, 42]
S _{con}	[22]

III. 2. Localisation des réactions dans l'anode/les canaux de la pile SOFC

Plusieurs modèles numériques sont élaborés concernant la localisation des réactions de reformage. Nous avons énuméré trois types de localisation:

- 1- la réaction de vaporeformage du méthane et la réaction du gaz à l'eau qui sont produites dans le canal anodique [52 - 57],
- 2- la réaction du gaz à l'eau se localise à la fois dans l'anode poreuse et le canal de carburant [58, 59],
- 3- les réactions de vaporeformage du méthane, du gaz à l'eau et de l'oxydation électrochimique de l'hydrogène ont eu lieu dans le canal du combustible et la réaction de la réduction de l'oxygène est dans le canal d'air [60].

III. 2. 1. Localisation des réactions de reformage dans le canal anodique

Concernant le premier cas, tous les travaux effectués localisent les réactions de reformage dans le canal anodique mais chacun d'eux a traité un aspect différent. Sur la base d'un modèle à deux dimensions d'une pile SOFC tubulaire alimentée par le gaz naturel (CH_4), **D. Sanchez et al.** [52] ont étudié l'échange de chaleur par rayonnement entre le gaz anodique et la surface de l'anode afin d'évaluer son effet sur la performance globale. Il apparaît que cet effet peut être négligé dans la plupart des cas, mais, dans certaines conditions de fonctionnement, des écarts allant jusqu'à 1% peuvent apparaître.

En revanche d'autres modèles [53, 54] ont réduit le modèle de la pile SOFC alimentée par le mélange de gaz (CH_4 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O) à une dimension. **L. Wang et al.** [53] ont présenté le profil de la distribution des propriétés de la pile SOFC tels que la température, les compositions de carburant, la densité de courant, les pertes de tension le long de la longueur de la cellule en tenant compte de l'effet des réactions de reformage; de vaporeformage et du gaz à l'eau, et la réaction électrochimique de l'hydrogène.

Dans le même ordre d'idée, **Y. W. Kang et al.** [54] ont introduit deux simplifications: la cellule SOFC a une seule température, et la distribution de la densité de courant est uniforme en même temps que la tension est déterminée par les fractions molaires du gaz et la température moyenne de la cellule. Les résultats montrent que la précision du modèle réduit ne soit pas sensiblement compromise par les deux simplifications dans la prédiction des taux d'écoulement et des fractions molaires de gaz à

la sortie, les températures de sortie et la tension de la cellule, tandis que son temps de calcul est significativement diminuée ces hypothèses.

Un autre volet qui a été pris en considération, c'est l'étude des effets des configurations d'écoulement; la configuration à courant transversal, la configuration à co-courant et la configuration à contre-courant, sur la performance de la pile SOFC alimentée par (CH_4 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O , N_2) tout en prenant en compte les conséquences des réactions de vaporeformage du méthane, du gaz à l'eau et d'oxydation de l'hydrogène [55]. En ce qui concerne la configuration à courant transversal, les résultats aboutés sont insatisfaisant en raison de la performance (la température et la densité de courant de la cellule). Pour la configuration à co-courant peut obtenir une distribution de densité de courant uniforme avec l'inconvénient d'augmenter de façon constante la température de la cellule de l'entrée à la sortie de carburant. En fin, la configuration à contre-courant a des "effets d'amélioration localisées" près de l'entrée de carburant et la performance de la cellule sensiblement bénéficié de ces effets. Mais les conditions de fonctionnement devraient être ajustées délibérément pour éviter une température trop élevée de la cellule.

Toujours au niveau du canal anodique, **H. Xi et al.** [56] ont exploité la méthode de l'énergie libre de Gibbs minimum pour simplifier le calcul de la dynamique du débit de carburant dans la pile SOFC alimentée par: CH_4 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O , N_2 . Le modèle simplifié est comparé à un modèle de référence. La précision du modèle d'ordre réduit est acceptable dans des conditions normales pour un fonctionnement permanent ou transitoires. Les erreurs notables de modèle ne sont observées qu'à l'état stable dans les conditions extrêmes, où le carburant a une fraction élevée de CH_4 et la PàC a une faible utilisation de carburant, et l'état transitoire lorsque les entrées changent à haute fréquence.

Le dernier travail dans ce cas, **A. Arpornwichanop et al.**[57] ont présenté une analyse de la performance d'une pile SOFC, alimentée par un mélange de gaz ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$), planaire à anode supportée avec un électrolyte conducteur de protons (SOFC- H^+). L'évaluation de la performance a été basée sur un modèle unidimensionnel stationnaire et un modèle électrochimique tenant compte des pertes d'activation, ohmique et de concentration.

III. 2. 2. Localisation de la réaction du gaz à l'eau dans l'anode /le canal anodique

À propos du deuxième cas, **J.R. Ferguson et al. [58]** ont présenté un modèle en trois dimensions, basé sur la méthode des volumes finis, d'une pile SOFC alimentée par un mélange de gaz (H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4) en tenant compte de la chaleur ohmique produite dans les quatre constituants de la pile SOFC (les interconnexions anodique et cathodique, l'anode, la cathode et l'électrolyte) et la chaleur consommée ou produite par les réactions du vaporeformage du méthane et du gaz à l'eau. Ce modèle a permis de voir le comportement du potentiel, la distribution de la température et du courants lorsque certains paramètres (la géométrie de la cellule, les matériaux de l'électrolyte, la température dans les canaux) sont variées.

Une autre étude [59] a été menée en recyclant partiellement les gaz d'échappement d'anode dans le but d'atténuer les dépôts de carbone pour une pile SOFC planaire à électrolyte supporté, alimentée par le mélange de méthane et de vapeur d'eau. Les résultats montrent que le reformage interne n'est pas durable, pour un rapport H_2O/CH_4 inférieur à l'unité, dans les anodes Ni-YSZ d'une part. D'autre part, le recyclage du combustible réduit le risque de cokéfaction, mais ne l'élimine pas.

III. 2. 3. Localisation des réactions dans les canaux de la pile SOFC

Enfin pour le troisième cas, **P. Aguiar et al. [60]** ont étudié la pile SOFC planaire à anode supportée alimentée par un mélange de gaz (CH_4 , H_2O , CO , H_2 , CO_2). Pour un écoulement co-courant, la température de la cellule augmente le long des directions d'écoulement de carburant et d'air par l'accumulation de chaleur; la température maximale est à la sortie. Bien que la réaction de vaporeformage soit connue fortement endothermique, il y a suffisamment de production de chaleur dans la cellule pour permettre la réaction. Aussi que les simulations font illustrer un léger effet local de refroidissement associé au reformage du méthane, où la température des canaux de combustible diminue par rapport à sa valeur d'entrée. Aussi, les surtensions d'activation de la cathode représentent la principale source de perte de tension, suivie des surtensions d'activation de l'anode et les pertes ohmiques.

IV. Pile SOFC fonctionnant sous les conditions du reformage interne progressif

J.-M. Klein et al. [27] ont proposé une étude comparative entre le reformage interne progressif (RIP) et direct (RID) sur une pile SOFC tubulaire alimentée par le méthane; $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$. Pour produire de l'hydrogène, Le RID nécessite une quantité importante de vapeur d'eau mais si le mélange injecté en contient de très petites quantités, le RIP est alors obtenue. Avec ce dernier, le risque de formation de carbone est encore plus grand, par conséquent des calculs d'équilibre thermodynamique ont été effectués en tenant compte des réactions du Boudouard et du craquage du méthane. Les simulations indiquent qu'il n'y a pas de diminution de la performance électrochimique et l'absence de l'effet de refroidissement dû à la réaction endothermique de reformage dans le RIP. Cependant la formation de carbone a eu lieu pour des rapports $x\text{H}_2\text{O} / x\text{CH}_4$ inférieur à un.

V. Pile SOFC fonctionnant sous les conditions du reformage interne indirect

Sur la base d'un modèle à trois dimensions, **X. Zhang et al. [61]**, **G. Brus** et **J.S. Szmyd [62]**, ont développé des modèles dont les résultats sont différents. **X. Zhang et al. [61]**, ont simulé numériquement une pile SOFC type tubulaire alimentée par: CH_4 , H_2O , CO , H_2 , CO_2 , N_2 avec un reformeur interne indirect. La caractéristique de la génération d'énergie thermique; le pourcentage de consommation et de production de chaleur par le processus chimique, électrochimique et les surtensions ohmiques a été analysée. Cependant, **G. Brus** et **J.S. Szmyd [62]**, pour un développement de reformage interne indirect efficace, ont discuté la position du dispositif de reformage dans la chambre et l'émissivité des surfaces du reformeur. La température à l'intérieur du reformeur augmente quand la distance entre la pile SOFC et le reformeur et l'émissivité des parois latérales diminuent. De même pour la valeur de l'émissivité de la paroi de fond de reformeur et /ou l'émissivité de la pile SOFC augmente.

Certains auteurs **P. Dokmaingam et al. [63, 64, 65]** ont modélisé une pile SOFC tubulaire par un programme à deux dimensions. En premier lieu [63], l'étude est portée sur l'effet des conditions de fonctionnement; les rapports d'entrée oxygène/carbone (O/C), vapeur/ carbone (V/C) et les modèles d'écoulement de gaz; co-courant et contre-courant, sur la performance du système. Un faible gradient de température avec un refroidissement local inférieur à l'entrée du canal du reformeur est obtenu en ajoutant une petite quantité d'oxygène tandis que le rendement électrique est sensiblement réduit lorsque la teneur en

oxygène est trop élevée. Par conséquent, le rapport molaire d'entrée de O/C doit être soigneusement contrôlée. Un autre avantage de l'addition de l'oxygène est la réduction de l'exigence de la vapeur en excès, ce qui pourrait réduire la quantité de chaleur nécessaire pour produire la vapeur et finalement augmente les performances globales du système. Il a été également constaté que la température de fonctionnement affecte fortement le rendement électrique et la distribution de température le long du système de la pile SOFC. En augmentant la température de fonctionnement, l'efficacité du système augmente, mais un gradient de température significatif est également détecté. L'écoulement à co-courant fournit des gradients de température faible le long du système mais le rendement électrique est plus faible en raison de la polarisation de la cellule plus élevée à une température du système inférieur.

Toujours selon les mêmes auteurs et dans une autre recherche [65], portant sur l'effet du type de carburant; le méthane, le biogaz, le méthanol et l'éthanol, sur le couplage thermique entre les réactions endothermiques de reformage interne et électrochimiques exothermiques, et la performance du système. L'analyse est réalisée pour trois paramètres; la pression de fonctionnement, le rapport d'entrée vapeur/carbone et la direction d'écoulement. La pile SOFC alimentée par le méthanol dégage un gradient faible de température avec une grande efficacité électrochimique. Concernant le biogaz, la présence de dioxyde de carbone joue un rôle important sur la performance du système, particulièrement l'efficacité électrique qui a été améliorée par l'élimination d'une partie du dioxyde de carbone mais un plus grand gradient de température est prévu. En augmentant la pression de fonctionnement jusqu'à 10 [bars], l'efficacité du système augmente et le gradient de température peut être réduit au minimum. L'utilisation d'un rapport d'entrée élevé vapeur/carbone réduit la tache de refroidissement à l'entrée du canal du reformeur mais l'efficacité électrique est considérablement diminuée.

P. Aguiar et al. [67, 68] ont élaboré deux essais l'un porte sur le reformage interne indirect (RII) et l'autre sur la combinaison entre le reformage interne direct (RID) et indirect (RII) du méthane. La première étude montre qu'un effet de refroidissement local, indésirable pour les piles SOFCs, à proximité de l'entrée du reformeur. L'augmentation de la pression de fonctionnement semble être un moyen efficace de réduire le refroidissement local causé par les réactions de reformage d'une part et d'autre part d'augmenter la température globale à travers la cellule.

Quant à la deuxième étude, une diminution de l'activité du catalyseur du reformeur (RID) a donné lieu à une plus grande quantité de méthane qui est porté dans les canaux de combustible. Dans le canal anodique et en raison de la rapidité de la cinétique de la réaction de reformage endothermique, il a été montré que le méthane est totalement converti et la température baisse considérablement dans les premiers 10% de la longueur de canal. Une diminution de l'activité du catalyseur d'anode (RID) montre que les profils de température à l'entrée du canal anodique de la pile SOFC sont légèrement réduits par une diminution de la vitesse de réaction. Des rendements plus élevés sont obtenus avec des pressions plus élevées et des densités de courant inférieures. L'utilisation des catalyseurs à base d'oxyde a montré qu'ils ont une application prometteuse dans la pile SOFC_RII. Ils ont abouti à une meilleure performance par la réduction à la fois dans l'activité du catalyseur du RID et du RII et un fonctionnement à contre-courant.

Chapitre 2

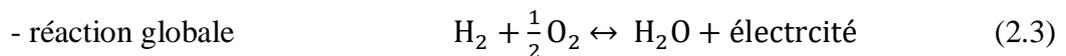
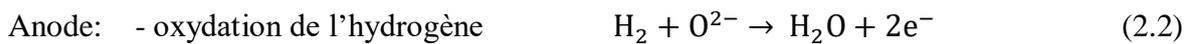
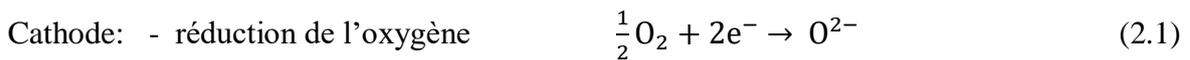
*Sources de Chaleur dans les
Piles à Combustible du Type
SOFC Alimentées par un
Mélange de Gaz*

Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les différentes expressions, trouvées dans la littérature, des sources de chaleur produites au sein de la pile SOFC lors de son fonctionnement. Ces expressions sont basées sur plusieurs paramètres comme les enthalpies et les vitesses volumiques des réactions de reformage et électrochimiques ainsi que la tension de la pile SOFC et les différentes surtensions. Les sources de chaleur dépendent de carburant qui alimente la pile.

I. Pile SOFC alimentée par les gaz; hydrogène/air

Les réactions chimiques présentés dans les électrodes d'une pile SOFC alimentée par les gaz; hydrogène/air, sont [69]:



De ce fait des différentes sources de chaleur sont créées dans la pile SOFC et influencent sa température. Dans ce qui suit on les expose brièvement:

- la source de chaleur due aux pertes d'activation ' S_{act} ' qui est due à la cinétique des réactions d'oxydoréduction dans les électrodes,

- la source de chaleur due aux pertes ohmiques ' S_{ohm} ' qui est liée à l'apparition des effets résistifs lors du passage des charges au travers des matériaux constituant la pile SOFC,

- la source de chaleur due aux pertes de concentration ' S_{con} ' qui est provenu de la diffusion des espèces dans les électrodes poreuses,

- et la source de chaleur due à la réaction chimique ' S_{chim} ' qui résulte de l'exothermicité de la réaction globale de formation de l'eau (vapeur) et de l'électricité. La **figure (2.1)** désigne succinctement ces sources de chaleur, leurs localisations dans les composants de la pile SOFC et leurs expressions.

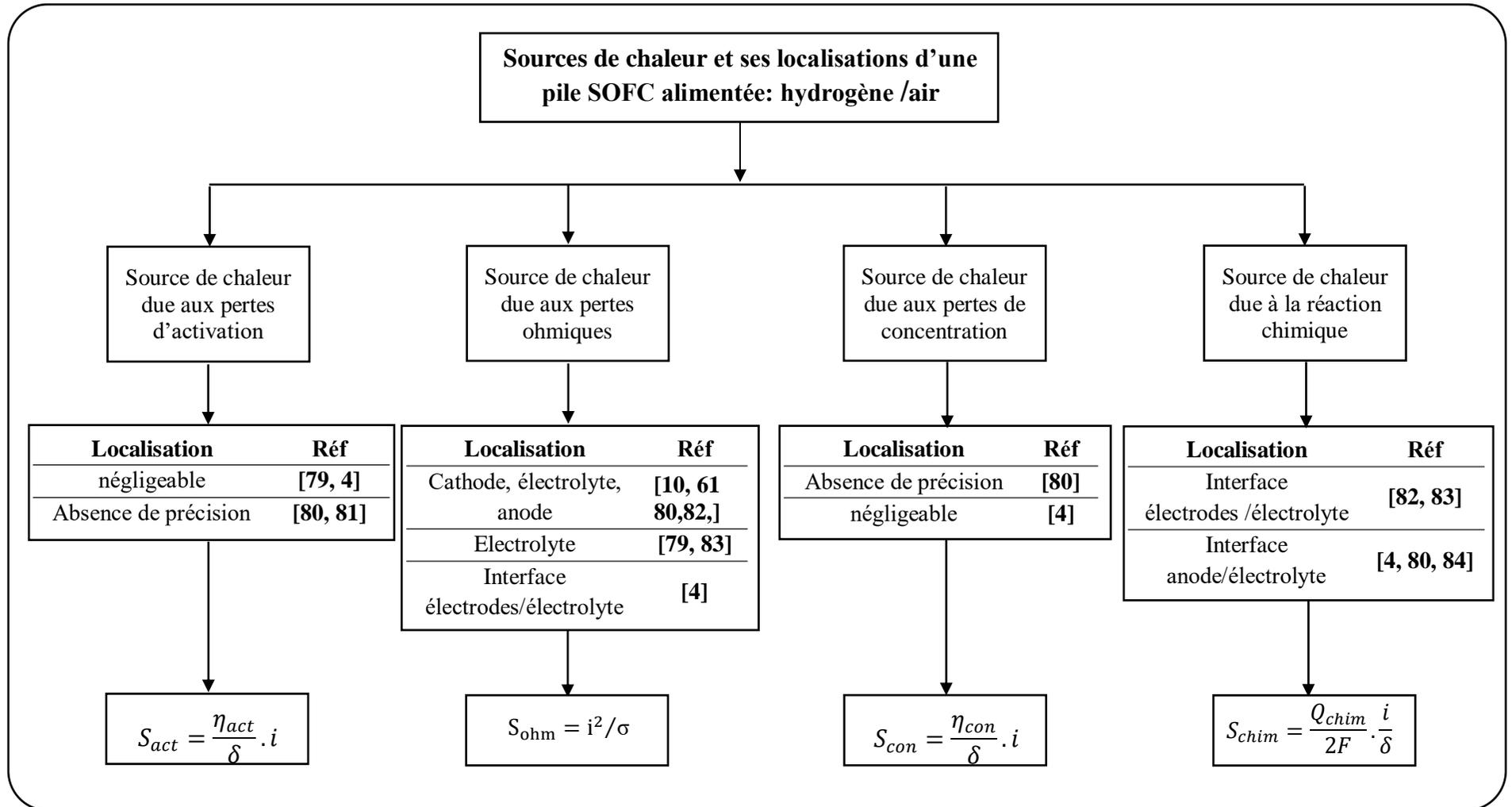


Fig 2.1: Représentation des différentes sources de chaleur d'une pile SOFC à hydrogène.

II. Pile SOFC alimentée par les gaz; mélange de gaz/air

Quelles seront les sources de chaleur produites dans la pile SOFC alimentée par un mélange de gaz (CH_4 , H_2 , H_2O , CO_2 , CO) côté anodique et air côté cathodique et elle fonctionne sous les conditions de reformage interne direct?

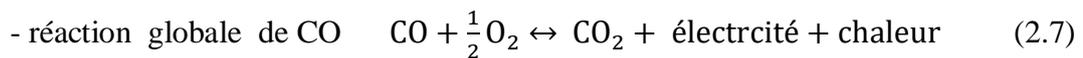
Dans ces conditions de fonctionnement, le méthane (CH_4) et la vapeur d'eau (H_2O) sont converti en un mélange de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) par une réaction dite réaction de vaporeformage du méthane (steam reforming reaction) (**eq. 2.4**) qui est une réaction endothermique. Le vaporeformage est suivi par une réaction dite: réaction du gaz à l'eau (water-gas shift reaction) (**eq. 2.5**), afin de transformer le monoxyde de carbone, emporté par la réaction de vaporeformage du méthane, en dioxyde de carbone (CO_2) avec une production supplémentaire de l'hydrogène. Cette dernière est une réaction exothermique.

Anode:



Dans la cathode, les molécules d'oxygène sont dissociées et ionisées suivant la demi-réaction de réduction d'oxygène (**eq. 2.1**). L'hydrogène et le monoxyde de carbone contenu dans (et/ou produit par) le carburant réagit avec les ions d'oxygène provenant de la cathode à travers l'électrolyte suivant les deux demi-réactions d'oxydation (**eqs. 2.2, 2.6**). Ainsi que les réactions électrochimiques globales; les réactions d'oxydation de l'hydrogène (**eq. 2.3**) et du monoxyde de carbone (**eq. 2.7**), sont des processus exothermiques.

Anode:



Pendant ces processus; les réactions de reformage et les réactions électrochimiques, des sources de chaleur naissent et influencent la distribution de la température de la pile SOFC. D'après la recherche bibliographique effectuée, les sources de chaleur dans une pile SOFC fonctionnant sous les conditions du reformage interne direct sont: la source de chaleur due aux surtensions d'activation (S_{act}), la source de chaleur due aux surtensions

ohmiques (S_{ohm}), la source de chaleur due aux surtensions de concentrations (S_{con}), la source de chaleur due aux réactions de reformage (S_{ref}) et la source de chaleur due aux réactions électrochimique (S_{elect}). Ces dernières ont différentes expressions et différentes localisations. C'est ce que nous présentons dans ce qui suit.

III. Sources de chaleur dues aux surtensions électriques

III.1. Source de chaleur due aux surtensions d'activation

- **Expression et localisation de la source de chaleur**

Cette source de chaleur ' S_{act} ' est liée aux pertes d'activation. Elle est dans les électrodes; anode et cathode [22, 42]. I. Zinovik, D. Poulikakos [33] la localisent dans l'anode. Cependant les auteurs des références [18,70] voient sa localisation aux interfaces électrodes/électrolyte. Les expressions trouvées dans la littérature de cette source de chaleur sont données le **tableau 2.1**.

Tableau 2.1: Expressions de la source de chaleur dues aux pertes d'activation.

S_{act} [W.m ⁻³]	Références
$S_{act} = (\eta_{act,CO} i_{oxy_CO} + \eta_{act,H2} i_{oxy_H2}) \cdot A_s$	[33]
$S_{act,i} = \eta_{act,i} \cdot i \cdot A_s, \quad i = a, c$	[22]
$S_{act} = i \cdot \eta_{act}$	[18]

Avec ' η_{act} ' sont les pertes d'activation en [V], ' A_s ' est l'aire active spécifique en [m².m⁻³] et ' i ' est la densité de courant en [A.m⁻²]. Ainsi que les polarisations d'activation de l'H₂ et de CO sont données par la relation suivante [33]:

$$\eta_{act,H2} = r_{H2} \cdot \exp\left(\frac{E_{H2}}{T}\right) i, \quad \eta_{act,CO} = r_{CO} \cdot \exp\left(\frac{E_{CO}}{T}\right) i \quad (2.8)$$

Avec ' r_{H2} ', ' r_{CO} ', ' E_{H2} ' et ' E_{CO} ' sont des constants empiriques en [Ω] et [K] respectivement.

III. 2. Source de chaleur due aux surtensions ohmiques

- **Expression et localisation de la source de chaleur**

Les résistances à l'écoulement des ions et des électrons dans l'électrolyte, les électrodes et les interconnexions de pile SOFC produisent de la chaleur. De ces pertes apparaisse la chaleur ohmique (effet Joule) qui est basée sur la conductivité de matériel ' σ ' et la densité de courant ' i '. Son expression est donnée par l'équation 2.9 [10-12, 46]. Le tableau 2.2 donne les différentes localisations de cette source de chaleur trouvées à travers l'étude bibliographique.

$$S_{ohm} = \frac{i^2}{\sigma} \quad (2.9)$$

Tableau 2.2: Différentes localisations de la source ohmique.

S_{ohm} [W.m ⁻³]	
Composantes de la pile SOFC	Références
Électrolyte	[23, 33]
Électrolyte, interface électrodes/électrolyte,	[11, 12, 46]
Anode, électrolyte, cathode	[10, 18, 22]
Anode, électrolyte, cathode, interconnexions	[42, 58]

III. 3. Source de chaleur due aux surtensions de concentration

- **Expression et localisation de la source de chaleur**

M. Andersson et al. [22] sont les seuls chercheurs qui ont pris, dans ces travaux, l'effet de cette source de chaleur et ils la localisent dans l'anode et la cathode de la cellule.

$$S_{con,i} = \eta_{con,i} \cdot i \cdot A_s \quad (2.10)$$

Avec l'indice 'i' indique les électrodes. ' η_{con} ' est la surtensions de concentration en [V].

IV. Source de chaleur due aux réactions de reformage

- **Expression et localisation de la source de chaleur**

Lors de fonctionnement de la pile SOFC, la chaleur absorbée ou générée par les réactions de reformage; la réaction de vaporeformage du méthane (eq. 2.4) et la réaction du gaz à l'eau (eq. 2.5) est la source de chaleur due aux réactions de reformage ' S_{ref} '.

D'après la recherche bibliographique, les réactions de reformage (eq. 2.4 et eq. 2.5) prennent place dans l'anode poreuse [10-20, 22, 23, 26, 28-35, 37-39, 44-50]. Cependant la réaction du gaz à l'eau est à la fois dans l'anode et dans le canal anodique [58, 59]. Pour les chercheurs des références [52-57, 60, 71], la réaction du vaporeformage se localise dans la conduite anodique. Elle; S_{ref} , est exprimé comme suit [10-12, 61]:

$$\begin{cases} S_{ref} = S_r + S_s \\ S_r = -R_r \cdot \Delta h_r \\ S_s = -R_s \cdot \Delta h_s \end{cases} \quad (2.11)$$

Les indices 'ref', 'r' et 's' indiquent reformage, vaporeformag et shift.

Avec ' S_r ' et ' S_s ' sont les sources de chaleur provenant des réactions de vaporeformage du méthane et du gaz à l'eau et elles sont exprimées en $[W.m^{-3}]$. R_r , R_s , ΔH_r et ΔH_s sont les vitesses volumiques en $[Kmol.m^{-3}.s^{-1}]$ et les enthalpies des réactions (eq. 2.4 et eq. 2.5) en $[KJ.mol^{-1}]$ respectivement.

IV. 1. Expressions des enthalpies des réactions de reformage

Les enthalpies des réactions de reformages (eq. 2.4, 2.5) sont en fonction de température **Q. Wang et al.** [10],

$$\Delta H_r = 192.22 + 0.0541T - 2.062 \times 10^{-5}T^2 \quad (2.12)$$

$$\Delta H_s = -44.034 + 0.00847T - 5.819 \times 10^{-7}T^2 \quad (2.13)$$

IV. 2. Expressions de la vitesse des réactions de reformage

D'après la recherche bibliographique, la vitesse volumique de la réaction du vaporeformage de méthane (eq. 2.4) et la réaction du gaz à l'eau (eq. 2.5) peut se mettre sous la forme d'un produit de deux fonctions. Le premier facteur $K(T, \dots)$ est le coefficient de vitesse (ou constante de vitesse) qui dépend notamment de la température, le second est une fonction des concentrations ou des pressions des substances présentes dans le milieu réactionnel. Le **tableau (2.3)** présente certaines équations, pour la vitesse volumique, publiées par plusieurs chercheurs pour les deux réactions (eqs. 2.4, 2.5).

Tableau 2.3: Vitesse volumique des réactions de reformage.

Réaction de vaporeformage du méthane (eq. 2.4)	Références	Réaction du gaz à l'eau (eq. 2.5)	Références
$R_r = K_r^+ P_{CH_4} P_{H_2O} - K_r^- P_{CO} (P_{H_2})^3$	[10, 15, 14, 28, 31, 45, 75]	$R_s = K_s^+ P_{CO} P_{H_2O} - K_s^- P_{CO_2} P_{H_2}$	[10, 13-15, 18, 28, 33, 45, 75]
$R_r = K_r^+ P_{CH_4}$	[13, 53, 60, 68]	$R_s = K_s^+ P_{CO} P_{H_2O} (1 - P_{CO_2} P_{H_2} / K_{eq,s} P_{CO} P_{H_2O})$	[23, 26, 42, 53, 60]
$R_r = K_r^+ [P_{CH_4} P_{H_2O} - P_{CO} P_{H_2}^3 / K_{eq,r}]$	[26, 23, 47]		
$R_r = K_r^+ [CH_4][H_2O] - k_r^- [H_2]^3 [CO]$	[22, 27, 31, 34]	$R_s = K_s^+ [H_2O][CO] - K_s^- [H_2][CO_2]$	[22, 27, 31, 34]
$R_r = \frac{K_r^+}{P_{H_2}^{2.5} K_{eq,ads}^2} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{eq,r}} \right)$	[20, 21]	$R_s = \frac{K_s^+}{P_{H_2} K_{eq,ads}^2} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq,s}} \right)$	[20, 21]
$R_r = 1.75 \left(\frac{P_{CH_4}}{101325} \right)^{1.2} W_{Ni} \cdot \exp \left(\frac{-57840}{RT} \right)$	[11, 12, 46]	/	/
$R_r = 5 \times 10^{-4} K_r^+ \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{2.5}} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^{0.5}}{K_{eq,r}} \right) / K_{eq,ads}^2$	[73]	$R_s = 5 \times 10^{-4} K_s^+ \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}} - \frac{P_{CO_2}}{K_{eq,s}} \right) / K_{eq,ads}^2$	[72]
$R_r = K_r^+ \cdot A_{CV} \cdot P_{CH_4}$, k_r [mol.m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]	[19]	$R_s = K_s^+ (X_{CO} X_{H_2O} - K_{eq,s} X_{CO_2} X_{H_2})$ $K_s^+ = 1.2 \times 10^4$ [mol.m ⁻³ .s ⁻¹]	[19]
$R_r = K_r^+ P_{CH_4} P_{H_2O}^{-1.25}$ $R_r = K_r^+ \frac{P_{CH_4}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{eq,ads} P_{H_2O} / P_{H_2})^n}$	[60, 68]	/	/
$R_r = K_r^+ P_{CH_4} \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{H_2O} P_{CH_4} K_{eq,r}} \right)$	[44, 76]	$R_s = K_s^+ P_{CO} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{H_2O} P_{CO} K_{eq,s}} \right)$	[44]
$R_r = K_r^+ (P_{CH_4} P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO} / K_{eq,r}) / (K_{eq,ads}^2 P_{H_2}^{2.5})$	[16]	$R_s = K_s^+ (P_{CO} P_{H_2O} - P_{H_2} P_{CO_2} / K_{eq,s}) / (K_{eq,ads}^2 P_{H_2})$	[16, 71]

Selon la recherche bibliographique, la constante de vitesse d'une réaction est donnée par la loi d'Arrhenius (**eq. 2.14**) qui est une loi empirique.

$$K_k = k_{0,k} \exp\left(\frac{-E_{a,k}}{RT}\right) \quad (2.14)$$

Avec $k_{0,k}$, $E_{a,k}$, R et T sont le facteur pré exponentiel, l'énergie d'activation des réactions de vaporeformage du méthane et du gaz à l'eau ($k = r, s$), la constante des gaz parfait et la température respectivement. Le **tableau (2.4)** donne les différentes expressions de la constante de vitesse des réactions (**eqs. 2.4, 2.5**) directes (k_r^+ et k_s^+) trouvées dans la bibliographie. Dans les références [**17, 20, 21, 71, 72**], la vitesse volumique est donnée en fonction de la constante d'équilibre de la réaction 'k' ($K_{eq,k}$) et la constante d'équilibre d'adsorption $K_{eq,ads}$. Leurs expressions sont données par les **tableaux (2.5 et 2.6)** respectivement.

V. Source de chaleur due aux réactions électrochimiques

Toute l'énergie fournie par le biais des enthalpies des réactifs peut-elle être convertie en électricité? Évidemment Non ! Dans chaque réaction chimique, une certaine entropie est produite et en raison de cela, une partie de l'énergie entrant ne peut pas être convertie en travail utile 'l'électricité' et dissipée en chaleur **Franco Barbir [73 p.20]**.

- **Expression et localisation de la source de chaleur**

Pour cette source de chaleur, il existe deux approches. Les réactions électrochimiques d'oxydation de l'hydrogène (**eq. 2.1**) et du monoxyde de carbone (**eq. 2.2**) sont incluses dans l'étude de la pile SOFC [**10-17, 23, 24, 28, 31, 33, 34, 42**]. Le monoxyde de carbone participe seulement dans la réaction du gaz à l'eau donc la chaleur provenant de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone est négligeable [**11-13, 15, 18-22, 29, 35, 46, 47, 53-57, 71**]. Ainsi que les réactions électrochimiques sont aux interfaces électrodes/électrolyte [**10, 16, 17, 23, 34**] ou elles sont dans l'anode poreuse [**28, 33**]. L'expression de la source de chaleur due à une réaction électrochimique; S_{elect} est:

$$S_{elect} = \frac{Q_{elect}}{2F} \cdot \frac{i}{\delta} \quad (2.15)$$

Avec ' S_{elect} ' est en [$W.m^{-3}$], ' Q_{elect} ' est la chaleur dégagée lors de la réaction en [$J.mol^{-1}$]. ' δ ' est l'épaisseur de la zone où la chaleur est produite en [mm].

Pour une pile SOFC alimentée par un mélange de gaz, fonctionne sous les conditions de reformage interne direct et les deux espèces chimiques (H_2 et CO) participent à la production de l'électricité donc la source de chaleur due aux réactions électrochimiques est la somme de deux sources de chaleur. L'une provient de la réaction globale d'oxydation de l'hydrogène et l'autre découle de la réaction globale d'oxydation du monoxyde de carbone.

$$S_{\text{elect}} = S_{\text{oxy}_H2} + S_{\text{oxy}_CO} \quad (2.16)$$

Les expressions des sources de chaleur dues aux réactions électrochimiques sont:

$$\begin{cases} S_{\text{oxy}_H2} = \frac{Q_{\text{oxy}_H2}}{2F} \cdot \frac{i_{\text{oxyd}_H2}}{\delta} \\ S_{\text{oxy}_CO} = \frac{Q_{\text{oxy}_CO}}{2F} \cdot \frac{i_{\text{oxy}_CO}}{\delta} \end{cases} \quad (2.17)$$

Les indices 'oxy_H₂' et 'oxy_CO' indiquent les réactions d'oxydation de l'hydrogène et le monoxyde de carbone (eq. 2.1, 2.2). 'Q_{oxy_H2}', 'Q_{oxy_CO}', 'i_{oxy_H2}' et 'i_{oxy_CO}' sont la chaleur dégagée et l'électricité débitée par ces même équations en [J.mol⁻¹] et [A.m⁻²] respectivement.

V.1. Expression de la chaleur des réactions électrochimiques

D'après la recherche bibliographique, la chaleur 'Q_{elect}' dégagée lors des réactions électrochimiques globale d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone est en fonction de l'entropie et la température (eq. 2.18) [24, 42] ou en fonction de l'enthalpie et la tension de la Pile (eq. 2.29) [10].

$$\begin{cases} Q_{\text{elect},H2} = T\Delta S_{\text{oxy}_H2} \\ Q_{\text{elect},CO} = T\Delta S_{\text{oxy}_CO} \end{cases} \quad (2.18)$$

$$\begin{cases} Q_{\text{elect},H2} = -\Delta H_{\text{oxy}_H2} - 2FV \\ Q_{\text{elect},CO} = -\Delta H_{\text{oxy}_CO} - 2FV \end{cases} \quad (2.19)$$

Tableau 2.4: Constante de vitesse des réactions de reformage.

Réaction de vaporeformage du méthane	Réaction du gaz à l'eau	Références
$K_r^+ = 2169 \exp\left(\frac{-225103}{RT}\right)$	$K_s^+ = 0.0183 \exp\left(\frac{-103842}{RT}\right)$	[10, 15, 75]
$K_r^+ = 2395 \exp\left(-\frac{231266}{RT}\right)$	$K_s^+ = 0.0171 \exp\left(-\frac{103191}{RT}\right)$	[33]
$K_r^+ = 0.00427 \exp\left(-\frac{82000}{RT}\right)$	$K_s^+ = 1.71 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{103191}{RT}\right)$	[28]
$K_r^+ = 2.3 \times 10^{-8} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	$K_s^+ = 1.5 \times 10^{-7} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ $K_s^- = 1.4 \times 10^{-7} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	[13]
$K_r^+ = 1,91 \cdot 10^8 \cdot T^2 \exp\left(-\frac{27063}{T}\right)$ $K_r^- = 1,1 \cdot 10^{-7} \cdot T^4 \exp\left(-\frac{232,78}{T}\right)$	$K_s^+ = 1199 \cdot T^2 \exp\left(-\frac{12500}{T}\right)$ $K_s^- = 1119 \cdot T^2 \exp\left(-\frac{12500}{T}\right)$	[34]
$K_r^+ = 63,6 \cdot T^2 \exp\left(-\frac{27063}{T}\right)$ $K_r^- = 3,7 \times 10^{-14} T^4 \exp\left(-\frac{232,78}{T}\right)$	$K_s^+ = 1199 \cdot T^2 \exp\left(-\frac{12509}{T}\right)$ $K_s^- = 6,77 \cdot 10^4 \cdot T^2 \exp\left(-\frac{16909}{T}\right)$	[27, 22]
$K_r^+ = 1,91 \cdot 10^8 \cdot T^2 \exp\left(-\frac{27063}{T}\right)$ $K_r^- = 1,1 \times 10^{-7} \cdot T^4 \exp\left(-\frac{232}{T}\right)$	$K_s^+ = 1199 \cdot T^2 \exp\left(-\frac{12500}{T}\right)$ $K_s^- = 1119 \cdot T^2 \exp\left(-\frac{12500}{T}\right)$	[14]
$K_r^+ = 2.3 \cdot 10^{-8} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ $K_r^- = 1.4 \cdot 10^{-20} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	$K_s^+ = 1.5 \cdot 10^{-7} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ $K_s^- = 1.4 \cdot 10^{-7} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	[45]
$k_r = 2.188 \times 10^8 \exp\left(-\frac{94.950}{RT}\right)$	/	[47]
$K_j = k_{oj} \times \exp(-E_{a,j}/RT)$		
$k_{0,r} = 4.225 \times 10^{15} [\text{bar}^{0.5}]$ $E_{a,r} = 240100 [\text{KJ} \cdot \text{kmol}^{-1}]$	$k_{0,s} = 1.955 \times 10^6 [\text{bar}^{-1}]$ $E_{a,s} = 67130 [\text{KJ} \cdot \text{kmol}^{-1}]$	[16]
$k_{0,r} = 1.17 \times 10^{15} [\text{bar}^{0.5}]$ $E_a = 240.10 [\text{KJ} \cdot \text{kmol}^{-1}]$	$k_{0,s} = 5.43 \times 10^5 [\text{bar}^{-1}]$ $E_a = 67.13 [\text{KJ} \cdot \text{kmol}^{-1}]$	[71]
$K_r = 2395 \exp\left(\frac{-231266}{RT}\right)$	$K_s = 0.0171 \exp\left(\frac{-103191}{RT}\right)$	[23]
$k_r^+ = 2.3 \times 10^{-8}$ $k_r^- = 1.4 \times 10^{-20}$	$k_s^+ = 1.5 \times 10^{-7}$ $k_s^- = 1.4 \times 10^{-7}$	[31]
/	$K_s = 0.0171 \exp\left(-\frac{103191}{RT}\right)$	[26, 42]
$k_r = 4274 [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}]$ $E_a = 82.000 [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta G_s^0}{RT}\right)$	[18]

Tableau 2.5: Constante d'équilibre des réactions de reformage (eqs. 2.4 et 2.5)

$K_{eq,r}$	$K_{eq,s}$	Références
$5.75 \cdot 10^{12} \exp(-11476/T)$	$1.26 \cdot 10^{-2} \exp(4639/T)$	[16]
$1.0267 \cdot 10^{10} \exp(-0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.277)$	$\exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169)$	[10, 23, 26, 28, 42]
$Z = \frac{1000}{T} - 1$		
$K_{eq,r} = \exp\left(\frac{-26830}{T} + 30.114\right)$	$K_{eq,s} = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4.036\right)$	[20, 21]
$K_{eq,r} = 1.198 \cdot 10^{17} \exp\left(-\frac{26830}{T}\right)$	$K_{eq,s} = 1.767 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{4400}{T}\right)$	[72]
$K_{eq,s} = \exp\left(\frac{4276}{T} - 3.961\right)$		[53]
$K_{eq,s} = \exp\left(\frac{-\Delta G_s}{RT}\right)$ $g_i(T, p_i) = \int_{T_0}^T C_{p_i}(T) dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_{p_i}(T)}{T} dT - RT \ln \frac{p_i}{p_0}$ $C_{p_i}(T) = a_1 + a_2 T + a_3 T^2$		[19]

Tableau 2.6: Constante d'équilibre d'adsorption

Constante d'équilibre d'adsorption			Références
$K_{eq,ads} = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2}$			[16, 20, 21, 71, 72]
Constante d'adsorption de l'espèce j			[16, 71]
$K_j = k_{0,j} \exp\left(-\frac{\Delta H_j}{RT}\right)$ (j = CH ₄ , CO, H ₂ O, H ₂)			
Espèces j	$k_{0,j} [\text{bar}^{-1}]$	$\Delta H_j [\text{KJ. Kmol}^{-1}]$	
CH ₄	6.65×10^{-4}	-38280	
CO	8.23×10^{-5}	-70650	
H ₂ O	1.77×10^5	-88680	
H ₂	6.12×10^{-9}	-82900	

V. 2. Expressions des enthalpies des réactions électrochimiques

Les changements de l'enthalpie sont exprimés comme une fonction linéaire ou polynomiale de température (eq. 2.20) M. Ni [23] et Q. Wang et al. [10] (eq. 2.21) respectivement.

$$\begin{cases} \Delta H_{\text{oxy}_H2} = -206205.5 - 19.5175 \times T \\ \Delta H_{\text{oxy}_CO} = -45063 - 10.28 \times T \end{cases} \quad (2.20)$$

$$\begin{cases} \Delta H_{\text{oxy}_H2} = -238.376 - 0.0124 \times T + 3.036 \times 10^{-6} \times T^2 \\ \Delta H_{\text{oxy}_CO} = -283.838 - 0.0013 \times T + 2.500 \times 10^{-6} \times T^2 \end{cases} \quad (2.21)$$

V. 3. Modèle électrochimique; tension de la pile SOFC

Le second terme intervenant dans l'expression de la chaleur des réactions électrochimiques (eq. 2.19) est la tension électrique 'V' aux bornes de la pile. Lors de l'opération, le potentiel électrique 'V' peut être calculée comme le potentiel électrique d'équilibre; E_{eq} , soustrait de toutes surtension.

$$V = E_{\text{eq}} - \eta \quad (2.22)$$

Avec 'η' sont les surtensions en [V].

V. 3. 1. Expressions du potentiel électrique d'équilibre

Le potentiel électrique d'équilibre générées par les réactions électrochimiques globales de l'hydrogène (H_2); E_{oxy_H2} et du monoxyde de carbone (CO); E_{oxy_CO} est calculé par l'équation de Nernst [10, 16, 23, 24, 28].

$$\begin{cases} E_{\text{oxy}_H2} = E_{\text{oxy}_H2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2}(P_{O_2}/100000)^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \\ E_{\text{oxy}_CO} = E_{\text{oxy}_CO}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{CO}(P_{O_2}/100000)^{0.5}}{P_{CO}} \right) \end{cases} \quad (2.23)$$

O. Razbani et al [42] expriment ces potentiels électriques d'équilibre par les relations suivantes:

$$\begin{cases} E_{\text{oxy}_H2} = E_{\text{oxy}_H2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \\ E_{\text{oxy}_CO} = E_{\text{oxy}_CO}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) \end{cases} \quad (2.24)$$

Les potentiels électriques d'équilibre sont en fonction de potentiel standard (E^0), de température (T), de la constante de Faraday (F) et les pressions partielles des espèces

chimiques (H_2 , H_2O , O_2 , CO , et CO_2). Le potentiel standard est exprimé comme une fonction linéaire de température. Le **tableau 2.7** donne les expressions trouvées dans la littérature.

Tableau 2.7: Potentiel standard; ' $E_{oxy_H_2}^0$ ', ' $E_{oxy_CO}^0$ '

Potentiel standard	Références
$E_{oxy_H_2}^0 = 1.271 - 2.731 \times 10^{-4} \times T$	[10]
$E_{oxy_CO}^0 = 1.474 - 4.679 \times 10^{-4} \times T$	
$E_{oxy_H_2}^0 = 1.253 - 2.4561 \times 10^{-4} \times T$	[23, 24, 42]
$E_{oxy_CO}^0 = 1.46713 - 4.527 \times 10^{-4} \times T$	

Le potentiel électrochimique d'oxydation de l'hydrogène est le même que celle de l'oxydation du monoxyde de carbone [10, 16, 28]. Par conséquent la tension de la pile SOFC peut être déterminée comme suit:

$$V = E_{oxy_H_2} - \eta = E_{oxy_CO} - \eta \quad (2.25)$$

V. 3. 2. Expressions des pertes électriques

Les variations de potentiels aux électrodes (pertes), dues à la production et au transport de l'électricité, sont principalement dépendantes du courant produit 'i'. Les principaux phénomènes de dissipation/pertes d'énergie au sein d'une pile peuvent être rangés dans trois catégories différentes, mais fréquemment couplés entre eux, qui sont: les pertes d'activation, les pertes ohmiques et les pertes de concentration.

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{con} \quad (2.26)$$

➤ Pertes d'activation et de concentration

Selon la recherche bibliographique, ces surtensions ont différentes expressions et sont les pertes anodiques de l'hydrogène ' η_{H_2} ', du monoxyde de carbone ' η_{CO} ' et la perte cathodique de l'oxygène ' η_{O_2} ' [10].

$$\eta = \eta_{H_2} + \eta_{O_2} = \eta_{CO} + \eta_{O_2} \quad (2.27)$$

Dans les électrodes, les surtensions résultantes de l'inertie de chaque réaction (eqs. 1.6, 1.7, 1.11) sont calculées par les équations empiriques suivantes qui ont été proposées par Achenbach [74] et sont utilisées par Q. Wang et al. [10]:

$$\eta_{H_2} = i_{oxy_H_2} \left(\frac{2F}{RT} K_{H_2} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{car}} \right)^{0.25} \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \right)^{-1} \quad (2.28)$$

$$\eta_{CO} = i_{oxy_CO} \left(\frac{2F}{RT} K_{CO} \left(\frac{P_{CO}}{P_{car}} \right)^{0.25} \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \right)^{-1} \quad (2.29)$$

$$\eta_{O_2} = (i_{oxy_H_2} + i_{oxy_CO}) \left(\frac{4F}{RT} K_{O_2} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{air}} \right)^{0.25} \exp \left(\frac{-E_c}{RT} \right) \right)^{-1} \quad (2.30)$$

Les coefficients K_{H_2} , K_{CO} et K_{O_2} sont: $2.13 \times 10^8 [A.m^{-2}]$, $2.98 \times 10^8 [A.m^{-2}]$, et $1.49 \times 10^{10} [A.m^{-2}]$ respectivement. ' E_a ' et ' E_c ' sont l'énergie d'activation anodique et cathodique: $E_a = 1.1 \times 10^5 [J.mol^{-1}]$ et $E_c = 1.6 \times 10^5 [J.mol^{-1}]$.

H. Iwai et al [28] ont détaillé dans ces pertes des électrodes. Par conséquent l'équation qui donne les pertes s'écrit:

$$\eta = (\eta_{conc,H_2} + \eta_{act,H_2}) + (\eta_{conc,O_2} + \eta_{act,O_2}) \quad (2.31)$$

$$\eta = (\eta_{conc,CO} + \eta_{act,CO}) + (\eta_{conc,O_2} + \eta_{act,O_2}) \quad (2.32)$$

Avec ' η_{conc,H_2} ', ' η_{act,H_2} ', ' η_{conc,O_2} ', ' η_{act,O_2} ', ' $\eta_{conc,CO}$ ' et ' $\eta_{act,CO}$ ' sont les pertes de concentration et d'activation de l'hydrogène, de l'oxygène et du monoxyde de carbone respectivement. Elles sont exprimées par les équations suivantes:

$$\eta_{conc,H_2} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{H_2O}} \right) \quad (2.33)$$

$$\eta_{conc,CO} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{CO} P_{CO_2}}{P_{CO} P_{CO_2}} \right) \quad (2.34)$$

$$\eta_{conc,O_2} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{O_2,i}}{P_{O_2}} \right) \quad (2.35)$$

Les surtensions sont en fonctions des surtensions d'activation de l'hydrogène ' η_{act,H_2} ', du monoxyde de carbone ' $\eta_{act,CO}$ ' et de l'oxygène ' η_{act,O_2} ' dans la référence [16, 17]. Donc l'équation qui donne les pertes s'écrit:

$$\eta = \eta_{act,H_2} + \eta_{act,O_2} = \eta_{act,CO} + \eta_{act,O_2} \quad (2.36)$$

Les pertes d'activation sont déterminées par le modèle suivant:

$$\eta_{act,H_2} = \frac{2RT}{nF} \sinh^{-1} \left(\frac{i_{oxy_H_2}}{2i_{0,H_2}} \right) \quad (2.37)$$

$$\eta_{act,CO} = \frac{2RT}{nF} \sinh^{-1} \left(\frac{i_{oxy_CO}}{2i_{0,CO}} \right) \quad (2.38)$$

$$\eta_{act,O_2} = \frac{2RT}{nF} \sinh^{-1} \left(\frac{i_{oxy_H_2}}{2i_{0,O_2}} \right) + \frac{2RT}{nF} \sinh^{-1} \left(\frac{i_{oxy_CO}}{2i_{0,O_2}} \right) \quad (2.39)$$

Avec 'i₀' est la densité de courant d'échange en [A.m⁻²].

Les pertes sont en fonction des pertes d'activation dans les électrodes; anode et cathode [23, 24].

$$\eta = \eta_{act,a} + \eta_{act,c} \quad (2.40)$$

Les pertes d'activation 'η_{act,a}' reliées aux carburant : H₂ et CO peuvent être calculé par les relations suivantes:

$$\eta_{act,H_2,i} = \frac{RTi_{H_2}}{n_{H_2}Fi_{0,H_2,i}} \quad (2.41)$$

$$\eta_{act,CO,i} = \frac{RTi_{CO}}{n_{CO}Fi_{0,CO,i}} \quad (2.42)$$

Avec l'indice 'i' indique l'anode et la cathode.

➤ Surtensions ohmiques

Les pertes ohmiques, qui découlent de la résistance à la conduction de la charge à travers les différents composants de la cellule, dépendent linéairement du courant. Elles sont dues à la conduction électronique de courant produisant dans les électrodes et les interconnexions et à la conduction ionique des anions d'oxygène à travers l'électrolyte solide. La variation de la perte ohmique dépend de la conception et de la fabrication de la cellule. La conductivité électrique des composants est une fonction de la température. Elle est modélisée par l'équation (2.43) [19] et d'après la recherche bibliographique effectuée,

elle a différentes expressions pour les différents constituants de la pile SOFC; **tableaux (2.8 , 2.9)**.

$$\sigma = \frac{A_0}{T} \times \exp\left(-\frac{B_0}{T}\right) \quad (2.43)$$

Avec ‘A₀’ et ‘B₀’ sont les coefficients de conductivité en [$\Omega^{-1} \cdot m^{-1} \cdot K$] et [K] respectivement.

Alors, les pertes ohmiques sont écrites comme suit:

$$\eta_{ohm} = \frac{e}{\sigma} \cdot i \quad (2.44)$$

Avec ‘e’ et ‘i’ sont l’épaisseur du composant de la cellule considéré et la densité de courant respectivement.

La conductivité électronique est généralement beaucoup plus grande que la conductivité ionique. Donc Les pertes ohmiques dues à la conduction ionique des anions d’oxygène à travers l’électrolyte sont dominants [16, 17, 24, 35, 46, 57]. Les auteurs des références [10, 28, 54, 55, 58] localisent les pertes ohmiques dans l’anode, l’électrolyte et la cathode. Elles sont dans toute la cellule SOFC; les interconnexions anodique et cathodique, les électrodes poreuses (l’anode et la cathode) et l’électrolyte [42, 58].

Les différentes sources de chaleur, citées au dessus, et leurs localisations sont exposées brièvement dans la **figure (2.2)**.

Tableau 2.8: Conductivités électriques

Conductivités électriques σ [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]			Références
Composants de la SOFC			
Anode; σ_a	Cathode; σ_c	Interconnexions; σ_{intc}	
$\frac{9.5 \cdot 10^7}{T} \exp\left(\frac{-1150}{T}\right)$	$\frac{4.2 \cdot 10^7}{T} \exp\left(\frac{-1200}{T}\right)$	/	[10, 22, 54]
		$\frac{9.3 \cdot 10^5}{T} \exp\left(\frac{-1100}{T}\right)$	[58]
$3.35 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{1392}{T}\right)$	$1.233 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{-600}{T}\right)$	/	[28, 55]
30300	12800	3100	[12]

Tableau 2.9: Conductivités ioniques

Conductivités ioniques σ [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]		Références
Composant de la SOFC		
Electrolyte ; σ_e		
$\sigma_e = 3.34 \times 10^4 \exp\left(\frac{-10300}{T}\right)$		[10, 22, 23, 24, 35, 58]
$\sigma_e = 3.40 \times 10^4 \exp\left(\frac{-10350}{T}\right)$		[28, 55]
$\sigma_e = 0.035$ (T= 1073K)		[29]
$\sigma_e = 225.92 \times \exp\left(\frac{-6300}{T}\right)$		[57]
$\sigma_e = \frac{10^5}{T} \times \exp\left(\frac{-8000}{T}\right)$		[16, 17]
$\sigma_e = 3.34 \times 10^4 \exp\left(\frac{-10300}{T}\right)$		[54]
électrolyte	Couche catalytique anodique et cathodique	
$85000 \times \exp(-11000/T)$	$29750 \times \exp(-11000/T)$ [12, 46]	

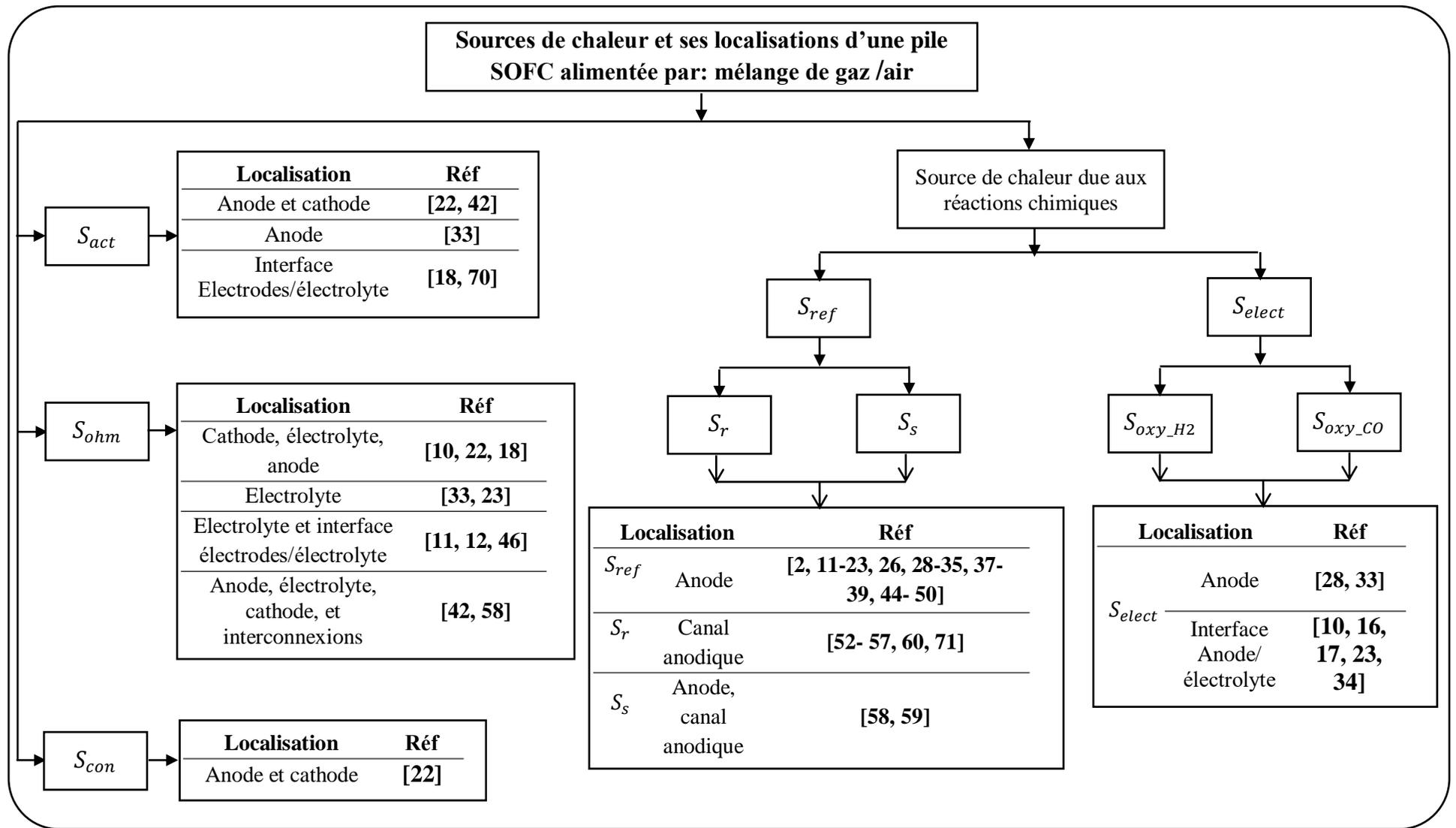


Fig. 2.2: Représentation des différentes sources de chaleur d'une pile SOFC alimentée par un mélange de gaz.

Chapitre 3

*Modélisation et Simulation
d'une Pile SOFC Planaire
Alimentée par un Mélange
de Gaz: Étude Numérique
Bidimensionnelle*

Introduction

Ce chapitre présente le modèle physique adopté, le modèle mathématique et l'approche numérique pour étudier les champs thermique d'une pile SOFC planaire alimentée par les gaz; air et le mélange de gaz (CH_4 , H_2 , H_2O , CO , CO_2). Les équations gouvernantes sont détaillées pour chaque constituant de la pile SOFC. Ainsi que les expressions de la chaleur ohmique et des sources de chaleur due aux réactions de reformage et électrochimiques sont présentées. Il s'agit de: la réaction de vaporeformage du méthane, la réaction du gaz à l'eau, et les réactions électrochimiques globale de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Enfin les calculs numériques ont été menés à l'aide du code de calcul 'Fluent' version 15.0, la réalisation et le maillage des géométries des deux configurations visées est basée sur l'utilisation du logiciel de maillage 'Gambit' version 2.4.

I. Description du modèle physique

La **figure (3.1)** expose la cellule SOFC plus les deux plans transversal et longitudinal, les modèles physiques et les réactions chimiques adoptés pour cette étude thermique. La pile SOFC est du type planaire à anode supportée. Elle se compose de deux électrodes (une anode et une cathode) séparées par un électrolyte. Les électrodes sont elles-mêmes disposées entre deux plaques bipolaires (une interconnexion anodique et une interconnexion cathodique). L'interconnexion anodique est le premier élément de base de la cellule. Chaque plaque comporte des canaux de distribution de carburant ou de comburant ménagés dans l'épaisseur de la plaque polaire. Chaque canal possède une entrée et une sortie. La **figure (3.1)** est composée de:

- la **figure (3.1.a)** présente la pile plus le plan d'étude qui est un plan perpendiculaire à l'écoulement des gaz (plan (oxy)); une coupe transversale de la pile SOFC.
- la **figure (3.1.b)** montre la cellule plus le plan d'étude qui est un plan parallèle à l'écoulement des gaz (plan (oyz)); une coupe longitudinale de la pile SOFC.
- la **figure (3.1.c)** expose le domaine d'étude qui est une vue de face d'une pile élémentaire dont chaque plaque a un seul canal. Les canaux d'interconnexion cathodique et anodique sont alimentés par l'air et le mélange de gaz (CH_4 , H_2 , H_2O , CO , CO_2) respectivement.

- la **figure (3.1.d)** présente le domaine d'étude dans le plan (oyz), qui est une vue de gauche d'une pile élémentaire plus les sources de chaleur dans chaque constituant de la cellule.
- la **figure (3.1.e)** présente un seul constituant de la cellule qui est l'anode poreuse. L'anode est l'électrode où a lieu les réactions de reformages et les réactions électrochimiques. Les réactions de vaporeformage (**eq.2.4**) et du gaz à l'eau (**eq. 2.5**) se produisent dans 95% de l'épaisseur totale de l'anode et le reste est pour les réactions d'oxydation de l'hydrogène (**eq.2.3**) et d'oxydation du monoxyde de carbone (**eq.2.7**).

Hypothèses simplificatrices

Les hypothèses retenues pour l'étude bidimensionnelle des champs thermique d'une pile SOFC planaire fonctionnant sous les conditions de reformage interne direct sont:

- le modèle de calcul est stationnaire,
- les gaz alimentant la pile SOFC sont considérés idéals et incompressibles,
- la négligence du mode de transfert due au rayonnement,
- l'effet Joule est négligeable dans les interconnexions anodiques et cathodiques,
- pour les électrodes poreuses, l'écoulement est modélisé par la loi de Darcy,
- les réactions de reformage; du vaporeformage de méthane et du gaz à l'eau, occupent 95% de l'épaisseur totale de l'anode,
- le reste (5%) est réservé pour les réactions électrochimiques globales de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO),
- la génération de la chaleur due à la polarisation d'activation et de concentration est négligeable et
- l'étude de la formation du carbone n'est pas modélisée.

II. Modèle mathématique

La modélisation mathématique de l'étude thermique d'une cellule SOFC à anode supportée nécessite un couplage de l'équation de continuité et les équations de conservation: de la quantité de mouvement, des espèces chimiques et de l'énergie. En plus, la modélisation mathématique prend en compte les cinq constituants de la cellule; les

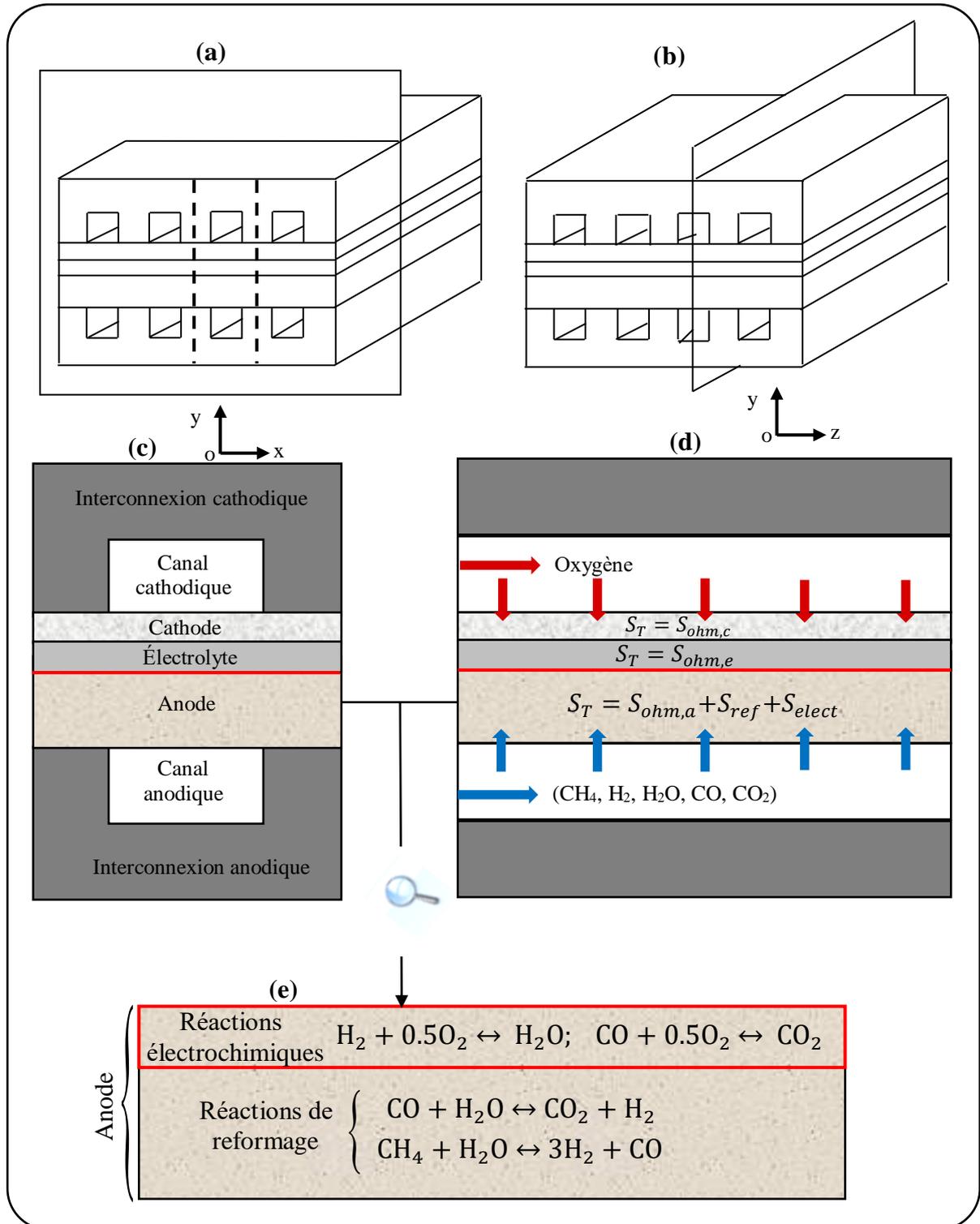


Fig.3.1: Modélisation de la pile SOFC.

(a): Coupe transversale de la pile SOFC, (b): Coupe longitudinale de la pile SOFC,
 (c): Modèle physique (oxy), (d): Modèle physique et terme source de chaleur (ozy),
 (e): Réactions de reformage et électrochimiques dans l'anode.

interconnexions anodique et cathodique, les électrodes poreux et l'électrolyte, les réactions de reformage (eqs. 2.4, 2.5) qui prennent place dans 95% de l'épaisseur de l'anode et les réactions d'oxydation électrochimique globales de l'hydrogène et de monoxyde de carbone (eqs. 2.3, 2.7) qui se déroulent dans le reste; 5% de l'épaisseur. Pour accomplir cette étude, il est primordial de calculer les vitesses. Ce paramètre physique, pour les électrodes poreuses, est gouverné par la loi de Darcy.

➤ **Équations gouvernantes**

• **Équation de continuité**

$$\text{div}(\varepsilon\rho\vec{U}) = 0 \quad (3.1)$$

où 'ε', 'ρ' et 'U' sont la porosité des électrodes poreuses, la masse volumique du mélange de gaz et le vecteur vitesse respectivement.

• **Équation de conservation de la quantité de mouvement**

$$\text{div}(\rho\vec{U}\vec{U}) = -\overrightarrow{\text{grad}}p + \text{div}(\overrightarrow{\mu\text{grad}}(U)) + S_U \quad (3.2)$$

'μ' et 'S_U' sont la viscosité dynamique des gaz et le terme source. Ce dernier est nul dans les canaux anodique et cathodique mais il est modélisé par la loi de Darcy dans les milieux poreux.

$$\vec{U} = -\frac{\kappa}{\varepsilon\mu}\overrightarrow{\text{grad}}(p) \quad (3.3)$$

Avec 'κ' et 'P' sont la perméabilité des électrodes poreuse et la pression des gaz respectivement.

• **Équation de conservation des espèces chimiques**

$$\text{div}(\varepsilon\rho\vec{U}Y_j) = \text{div}(\rho D_j\overrightarrow{\text{grad}}(Y_j)) + S_j \quad (3.4)$$

'Y_j' et 'D_j' sont la fraction massique et le coefficient de diffusion des espèces chimiques (j = CH₄, H₂, H₂O, CO, CO₂ et O₂). 'S_j' est le taux de production/consommation des espèces chimiques 'j' résulte des réactions de reformage et électrochimique; le terme source massique.

- **Équation de conservation de l'énergie**

$$div(\varepsilon\rho C_p \vec{U}T) = div(\lambda_{eff} \overrightarrow{grad}(T)) + S_T \quad (3.5)$$

Avec ' C_p ', ' T ', ' λ_{eff} ' et ' S_T ' sont la chaleur spécifique à pression constante, la température, la conductivité thermique effective et le terme source thermique; source de chaleur respectivement.

III. Équations gouvernantes et termes sources dans les composants de la pile SOFC

III. 1. Interconnexions anodique et cathodique

Les plaques bipolaires sont imperméables aux gaz, donc la seule équation est l'équation de l'énergie avec une forme réduite à la conduction de chaleur pure:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_i \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_i \frac{\partial}{\partial y} \right) = 0 \quad (3.6)$$

III. 2. Cathode

- **Équation de conservation de l'espèce chimique**

L'oxygène se diffuse à travers le matériau de la cathode poreuse;

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_c (\rho u)_{air} Y_{O_2}) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_c (\rho v)_{air} Y_{O_2}) = \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_{air} D_{O_2} \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_{air} D_{O_2} \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial y} \right) + S_{O_2,c} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Avec la source massique est le taux de consommation de l'oxygène dans la cathode,

$$S_{O_2,c} = -\frac{M_{O_2}}{2F} i \quad (3.8)$$

- **Équation de conservation de l'énergie**

L'équation de conservation de l'énergie est:

$$\frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_c (\rho C_p u)_{air} T) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_c (\rho C_p v)_{air} T) = \frac{\partial}{\partial x} (\lambda_{eff,c} \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (\lambda_{eff,c} \frac{\partial T}{\partial y}) + S_{T,c} \quad (3.9)$$

Avec la source thermique est la chaleur ohmique résultant de la conduction électronique de courant.

$$S_{T,c} = S_{ohm} = \frac{i^2}{\sigma_c} \quad (3.10)$$

III. 3. Électrolyte

L'électrolyte est une couche solide et imperméable aux gaz qui agit comme une membrane séparant le combustible du côté de l'anode de l'air du côté de la cathode. En plus, il doit être un isolant électrique; les électrons résultant de la réaction d'oxydation du côté anode sont contraints à se déplacer au travers du circuit externe avant de rejoindre le côté cathode. Le requis le plus important pour l'électrolyte, cependant, est qu'il doit être capable de conduire les ions oxygène de la cathode vers l'anode. Pour cette raison l'équation d'énergie globale se réduit et s'écrit:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_e \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_e \frac{\partial}{\partial y} \right) + S_{T,e} = 0 \quad (3.11)$$

À travers l'électrolyte, la source thermique est la chaleur ohmique qui découle de la résistance à la conduction des anions d'oxygène.

$$S_{T,e} = S_{ohm} = \frac{i^2}{\sigma_e} \quad (3.12)$$

III. 4. Anode

L'anode est une couche céramique et doit être poreuse afin de permettre au combustible; CH₄, H₂, H₂O, CO, CO₂, d'atteindre l'électrolyte. À l'instar de la cathode, elle doit conduire l'électricité. En plus l'anode est le siège des réactions de reformage. Les réactions de vaporeformage du méthane (eq.2.4) et du gaz à l'eau (eq.2.5) sont des processus endothermique et exothermique respectivement. D'un point de vue électrochimique, le rôle de l'anode est d'utiliser les ions oxygène diffusant dans l'électrolyte afin d'oxyder l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Ces réactions électrochimiques globales de l'hydrogène (eq.2.3) et du monoxyde de carbone (eq.2.7) produisent de la chaleur et de l'électricité.

- **Équation de conservation des espèces chimiques**

Le mélange de gaz diffuse à travers le matériau d'anode poreuse; et l'équation de conservation de masse d'écrit:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_a (\rho u)_{car} Y_j \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_a (\rho v)_{car} Y_j \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_{car} D_j \frac{\partial Y_j}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_{car} D_j \frac{\partial Y_j}{\partial y} \right) + S_{j,a} \quad (3.13)$$

Les équations de conservation de masse de chaque espèce chimique de carburant sont reportées sur le **tableau 3.1**.

Tableau 3.1: Équations de conservation des espèces chimiques.

Espèces chimiques	Équations de conservation de masse
CH₄	$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_a (\rho u)_{car} Y_{CH_4}) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_a (\rho v)_{car} Y_{CH_4}) \\ & = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_{car} D_{CH_4} \frac{\partial Y_{CH_4}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_{car} D_{CH_4} \frac{\partial Y_{CH_4}}{\partial y} \right) + S_{CH_4,a} \end{aligned} \quad (3.15)$
H₂	$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_a (\rho u)_{car} Y_{H_2}) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_a (\rho v)_{car} Y_{H_2}) \\ & = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_{car} D_{H_2} \frac{\partial Y_{H_2}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_{car} D_{H_2} \frac{\partial Y_{H_2}}{\partial y} \right) + S_{H_2,a} \end{aligned} \quad (3.16)$
H₂O	$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_a (\rho u)_{car} Y_{H_2O}) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_a (\rho v)_{car} Y_{H_2O}) \\ & = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_{car} D_{H_2O} \frac{\partial Y_{H_2O}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_{car} D_{H_2O} \frac{\partial Y_{H_2O}}{\partial y} \right) \\ & \quad + S_{H_2O,a} \end{aligned} \quad (3.17)$
CO	$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_a (\rho u)_{car} Y_{CO}) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_a (\rho v)_{car} Y_{CO}) \\ & = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_{car} D_{CO} \frac{\partial Y_{CO}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_{car} D_{CO} \frac{\partial Y_{CO}}{\partial y} \right) + S_{CO,a} \end{aligned} \quad (3.18)$
CO₂	$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_a (\rho u)_{car} Y_{CO_2}) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_a (\rho v)_{car} Y_{CO_2}) \\ & = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_{car} D_{CO_2} \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_{car} D_{CO_2} \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial y} \right) + S_{CO_2,a} \end{aligned} \quad (3.19)$

• **Équation de conservation de l'énergie**

$$\frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_a (\rho C_p u)_{carb} T) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_a (\rho C_p v)_{car} T) = \frac{\partial}{\partial x} (\lambda_{eff,a} \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (\lambda_{eff,a} \frac{\partial T}{\partial y}) + S_{T,a} \quad (3.14)$$

La masse volumique ' ρ_{car} ', la chaleur spécifique ' C_p ' d'un mélange de gaz ainsi que la conductivité thermique effective ' λ_{eff} ' sont déterminés comme suit:

- **Masse volumique d'un mélange de gaz**

La masse volumique d'un mélange de gaz parfait; carburant idéal, s'écrit:

$$\rho_{car} = \frac{P_{carb} M_{carb}}{RT} \quad (3.20)$$

Avec ' P_{carb} ' et ' M_{carb} ' sont la pression et la masse molaire de carburant; mélange de gaz. La masse molaire d'un mélange de gaz est la somme de produit de la masse molaire et la fraction molaire des constituants de mélange de gaz,

$$M_{carb} = \sum_j X_j \cdot M_j, \quad j = CH_4, H_2, H_2O, CO, CO_2 \quad (3.21)$$

' X_j ' et ' M_j ' sont la fraction molaire et la masse molaire de chaque espèce chimique de mélange de gaz.

- **Chaleur spécifique d'un mélange de gaz**

La chaleur spécifique d'un mélange de gaz (carburant) est [22]:

$$Cp_{car} = \sum_j X_j \cdot Cp_{p,j} \quad (3.22)$$

' $Cp_{p,j}$ ' est la chaleur spécifique de chaque espèce chimique de mélange de gaz.

Dans les électrodes poreuses, la valeur effective de ce paramètre peut être définie par la relation [15]

$$Cp_{eff} = \varepsilon Cp_{car} - (1 - \varepsilon) Cp_s \quad (3.23)$$

Les indices 'car' et 's' indiquent carburant et solide.

- **Conductivité thermique effective**

La valeur effective de la conductivité thermique dans les électrodes poreuses est défini par la relation [15, 22, 33, 62, 72]:

$$\lambda_{eff} = \varepsilon \lambda_{car} - (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad (3.24)$$

Ainsi que la conductivité thermique d'un mélange de gaz (λ_{car}) est définie comme [22]:

$$\lambda_{car} = \sum_j X_j \cdot \lambda_j \quad (3.25)$$

' λ_j ' est la conductivité thermique de chaque espèce chimique de mélange de gaz.

III. 4. 1. Sources massiques

1. Sources massiques dérivant des réactions de reformage

Dans la couche anodique (95% de l'épaisseur totale de l'anode), la source massique est le taux de consommation/production de chaque espèce chimique par les réactions de reformage; source massique de reformage ' $S_{ref,j}$ '. Elle est également calculée comme indiqué dans le **tableau 3.2**.

Tableau 3.2: Sources massiques des réactions de reformage de chaque espèce chimique [10, 16, 28, 33, 62].

Réactions de reformage	Source massique de reformage $S_{ref,j}$				
	S_{ref,CH_4}	S_{ref,H_2}	S_{ref,H_2O}	$S_{ref,CO}$	S_{ref,CO_2}
Réaction de vaporeformage du CH_4 (eq.2.4)	$-R_r M_{CH_4}$	$3R_r M_{H_2}$	$-R_r M_{H_2O}$	$R_r M_{CO}$	0
Réaction du gaz à l'eau (eq.2.5)	0	$R_s M_{H_2}$	$-R_s M_{H_2O}$	$-R_s M_{CO}$	$R_s M_{CO_2}$

2. Sources massique dérivant des réactions électrochimiques

À l'interface anode/électrolyte, la source massique est le taux de consommation/production de chaque espèce chimique par les réactions électrochimiques globales de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO); la source massique électrochimique $S_{elect,j}$. Elle est directement liée à la densité de courant électrique causée par chaque réaction électrochimique, éqs. (2.3, 2.7), et son expression ' $S_{elect,j}$ ' est dans le **tableau 3.3**. Les signes plus et moins ; (+) et (-) indiquent une production ou une consommation de la masse respectivement.

Tableau 3.3: Sources massiques des réactions électrochimiques de chaque espèce chimique [10, 16, 28, 33, 62].

Réactions électrochimique	Source massique électrochimique $S_{elect,j}$				
	S_{elect,H_2}	S_{elect,H_2O}	$S_{elect,CO}$	S_{elect,CO_2}	S_{elect,O_2}
Réaction d'oxydation de l' H_2 (eq.2.3)	$-\frac{i_{oxy_H_2}}{2F} M_{H_2}$	$\frac{i_{oxy_H_2}}{2F} M_{H_2O}$	0	0	$-\frac{i}{4F} M_{O_2}$
Réaction d'oxydation du CO (eq.2.7)	0	0	$-\frac{i_{oxy_CO}}{2F} M_{CO}$	$\frac{i_{oxy_CO}}{2F} M_{CO_2}$	$-\frac{i}{2F} M_{O_2}$

III. 4. 2. Sources de chaleur

Dans l'anode poreuse, le terme source de chaleur; $S_{T,a}$, comprend:

- la chaleur ohmique; S_{ohm} , découle de la résistance à la conduction électronique,
- la source de chaleur provient des réactions de reformage (eqs. 2.4 et 2.5); S_{ref} ,
- en plus, la source de chaleur due aux réactions électrochimiques globales (eqs. 2.3 et 2.7); S_{elect} . Donc le terme source de chaleur s'écrit:

$$S_{T,a} = S_{ohm} + S_{ref} + S_{elect} \quad (3.26)$$

1. Source de chaleur due aux surtensions ohmiques

$$S_{ohm} = \frac{i^2}{\sigma_a} \quad (3.27)$$

Avec 'i' et ' σ_c ' sont la densité de courant et la conductivité électrique de la anode.

2. Source de chaleur due aux réactions de reformage

Elle provient de la réaction de vaporeformage du méthane; S_r , et la réaction du gaz à l'eau ' S_s ',

$$S_{ref} = S_r + S_s \quad (3.28)$$

Les expressions des différents paramètres de ces deux sources de chaleur sont exposées dans le **tableau 3.4**.

3. Source de chaleur due aux réactions électrochimiques

Cette source de chaleur est la chaleur produite lors des réactions électrochimiques d'oxydation de l'hydrogène (H_2); S_{oxy_H2} , et du monoxyde de carbone (CO); S_{oxy_CO} ,

$$S_{elect} = S_{oxy_H2} + S_{oxy_CO} \quad (3.29)$$

Le **tableau 3.5** englobe les différentes expressions des paramètres de cette source de chaleur.

- **Pression partielle**

Le calcul des vitesses volumiques des réactions de reformage (R_r et R_s), le potentiel d'équilibre des réactions électrochimiques ($E_{\text{oxy}_\text{H}_2}$ et E_{oxy_CO}) et les surtensions (η) demande le paramètre physique: la pression partielle. La pression partielle d'un gaz parfait j ; P_j , dans un mélange de gaz parfaits de pression totale (P_{car}) est:

$$P_j = X_j \cdot P_{\text{car}} \quad (3.30)$$

Tableau 3.4: Expressions des sources de chaleur due aux réactions de reformage.

S_r	S_s	Références
Réaction de vaporeformage du CH_4 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	Réaction du gaz à l'eau $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	[10-13, 15, 19, 22, 24, 28, 34, 47, 53-56, 58, 59,60]
$S_r = -R_r \Delta h_r$	$S_s = -R_s \Delta h_s$	[10, 11, 12, 61]
Vitesses volumiques des réactions de reformage (eqs, 1.9 et 1.10)		
$R_r = K_r^+ P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - K_r^- P_{\text{CO}} (P_{\text{H}_2})^3$	$R_s = K_s^+ P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - K_s^- P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}$	[10, 14, 15, 28, 33, 45, 75]
$K_r^+ = 2169 \exp\left(\frac{-225103}{RT}\right)$	$K_s^+ = 0.0183 \exp\left(\frac{-103842}{RT}\right)$	[10, 15, 75]
$K_{eq,r} = \frac{K_r^+}{K_r^-}$	$K_{eq,s} = \frac{K_s^+}{K_s^-}$	
$K_{eq,r} = 1.0267 \times 10^{10} \exp(-0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.277)$		[10, 23, 26, 28, 42]
$K_{eq,s} = \exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169)$		
$Z = \frac{1000}{T} - 1$		
Enthalpies des réactions (eqs, 1.9, 1.10)		
$\Delta H_r = 192,22 + 0.0541T - 2.06210^{-5}T^2$		[10]
$\Delta H_s = 44.034 + 0.00847T - 5.81910^{-7}T^2$		

VI. Approche numérique

Le champ thermique de la pile SOFC planaire à anode supportée est résolu en utilisant le code de calcul 'Fluent' Version 15.0 qui utilise la méthode des volumes finis. La simulation numérique stationnaire bidimensionnelle a été réalisée sur un maillage quadratique, produit par le logiciel de maillage Gambit (version 2.4). Cependant les termes sources des équations de conservation: de la quantité de mouvement, des espèces

chimiques et de l'énergie sont implantés via l'outil UDF (fonctions définies par l'utilisateur) fourni dans le code Fluent. Il s'agit de la loi de Darcy, le taux de consommation/production de chaque espèce chimique, la chaleur provenant: - de l'effet Joule dans les électrodes et l'électrolyte, - des réactions de vaporeformage du méthane et du gaz à l'eau, - des réactions électrochimiques globales d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

Ainsi que les propriétés physiques des gaz; (CH_4 , H_2 , H_2O , CO , CO_2 , O_2) et de chaque constituant de la pile SOFC (interconnexion anodique et cathodique, anode, électrolyte et cathode) sont introduites dans le logiciel par une création d'un nouveau matériau

VI. 1. Maillage

Le maillage de calcul utilisé dans ce travail est illustré dans la **figure 3.2**. Le nombre total des nœuds, pour les deux domaines d'étude, est: de 54654 nœuds et de 30739 nœuds.

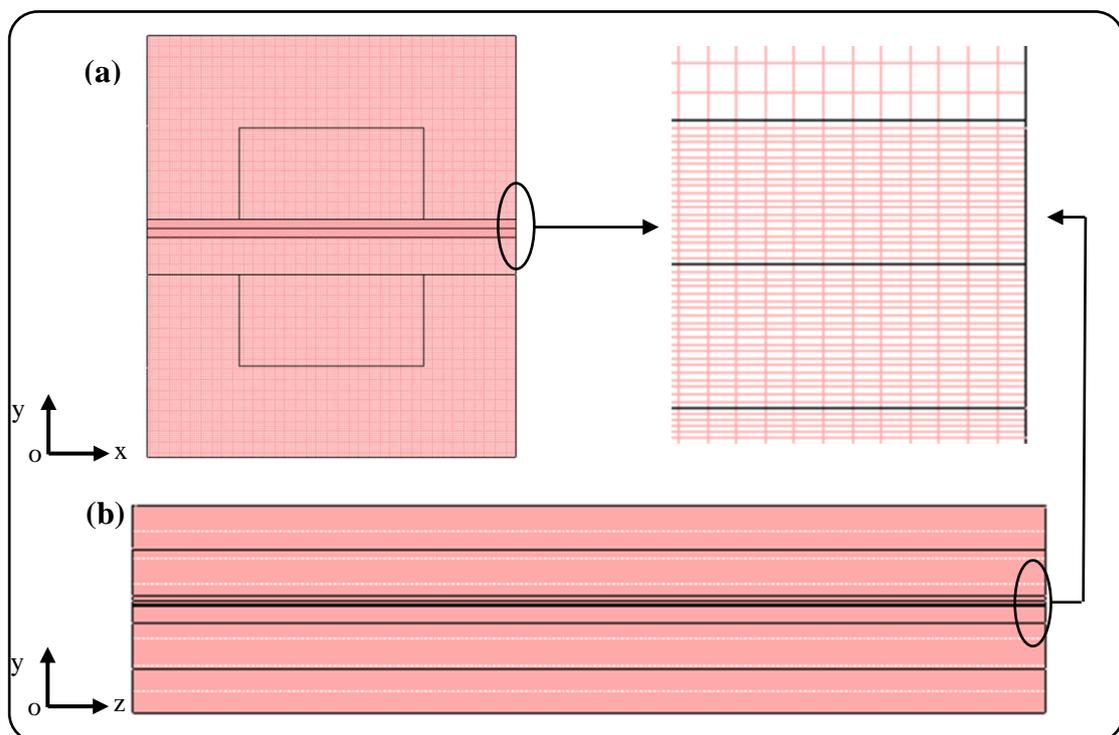


Fig.3.2: Maillage de domaine d'étude. (a): plan perpendiculaire à l'écoulement des gaz (oxy), (b): plan parallèle à l'écoulement des gaz (oyz).

Tableau 3.5: Expressions des sources de chaleur dues aux réactions électrochimiques; 'S_{oxy_H2}' et 'S_{oxy_CO}'

Source de chaleur d'oxydation de l'H ₂	Source de chaleur d'oxydation du CO	Références
$H_2 + 0.5O_2 \leftrightarrow H_2O$	$CO + 0.5O_2 \leftrightarrow CO_2$	[10, 16, 17, 23, 28, 33, 34, 42, 31, 43]
$S_{oxy_H2} = \frac{Q_{oxy_H2}}{2F} \cdot \frac{i_{oxy_H2}}{\delta}$ $Q_{oxy_H2} = -\Delta H_{oxy_H2} - 2FV$ $\Delta H_{oxy_H2} = -238.376 - 0.0124T + 3.036 \cdot 10^{-6} T^2$	$S_{oxy_CO} = \frac{Q_{oxy_CO}}{2F} \cdot \frac{i_{oxy_CO}}{\delta}$ $Q_{oxy_CO} = -\Delta H_{oxy_CO} - 2FV$ $\Delta H_{oxy_CO} = -283.838 - 0.00137T + 2.500 \cdot 10^{-6} T^2$	[10]
La tension de la pile à combustible SOFC: $V = E_{eq} - \eta$		
Le potentiel d'équilibre des réactions électrochimiques: E_{eq}		
$E_{oxy_H2} = E_{oxy_H2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H2}(P_{O2}/100000)^{0.5}}{P_{H2O}} \right)$	$E_{oxy_CO} = E_{oxy_CO}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{CO}(P_{O2}/100000)^{0.5}}{P_{CO}} \right)$	[10, 28, 16, 23, 24].
$E_{oxy_H2}^0 = 1.271 - 2.731 \cdot 10^{-4}T$	$E_{oxy_CO}^0 = 1.474 - 4.679 \cdot 10^{-4}T$	[10]
$V = E_{oxy_H2} - \eta = E_{oxy_CO} - \eta$		
$\eta = \eta_{H2} + \eta_{O2} + \eta_{ohm}$	$\eta = \eta_{CO} + \eta_{O2} + \eta_{ohm}$	
$\eta_{H2} = i_{oxy_H2} \left(\frac{2F}{RT} K_{H2} \left(\frac{P_{H2}}{P_{car}} \right)^{0.25} \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \right)^{-1}$	$\eta_{CO} = i_{oxy_CO} \left(\frac{2F}{RT} K_{CO} \left(\frac{P_{CO}}{P_{car}} \right)^{0.25} \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \right)^{-1}$	[10, 74]
$\eta_{O2} = (i_{oxy_H2} + i_{oxy_CO}) \left(\frac{4F}{RT} K_{O2} \left(\frac{P_{O2}}{P_{air}} \right)^{0.25} \exp \left(\frac{-E_c}{RT} \right) \right)^{-1}$		$\eta_{ohm} = \frac{e}{\sigma} \cdot i$

VI. 2. Conditions aux limites

La résolution des équations de conservation (3.1-3.5) pour la description des phénomènes de transfert de chaleur dans la totalité de la cellule SOFC (interconnexion anodique, anode, électrolyte, cathode, et interconnexion cathodique) nécessite des conditions aux limites et elles sont définies dans la **figure (3.3)**.

Pour les faces 'Cell Zone Conditions', le types de la condition au limite est solide pour l'électrolyte et les interconnexions anodique et cathodique. Les électrodes sont des milieux poreux et les canaux anodique et cathodique sont de type fluide.

Convergence: Le suivi de la convergence est fait avec les résidus. Après plusieurs test, les résidus des équations (de continuité et de l'énergie), la vitesse et les espèces chimiques doivent atteindre 10^{-5} afin d'atteindre la convergence.

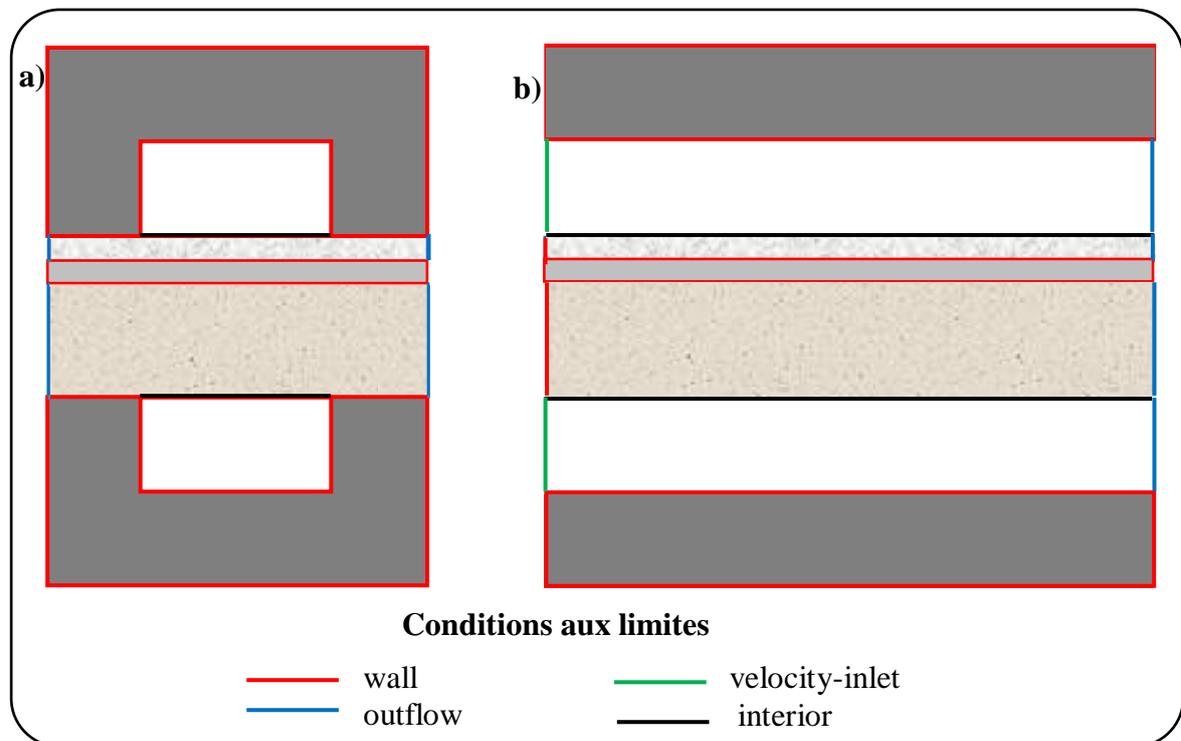


Fig.3.3: Présentation des conditions aux limites.
(a): Domaine d'étude (oxy) et (b): Domaine d'étude (ozy).

V. Tableaux des données

D'après la recherche bibliographique, les données des propriétés physiques:

- des constituants de la cellule; interconnexion anodique et cathodique, anode, électrolyte et cathode,

- et des gaz; l'air et le mélange de gaz (CH₄, H₂, H₂O, CO, CO₂) utilisés dans les UDFs et injecter dans le logiciel pour l'étude thermique d'une pile SOFC planaire à anode supportée sont reportés dans les **tableaux 3.6 - 3.11**.

La chaleur spécifique, la conductivité thermique et la viscosité dynamique sont des polynômes de degré quatre [77].

$$- C_{p,j} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (3.31)$$

$$- \lambda_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (3.32)$$

$$- \mu_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (3.33)$$

Les constantes empirique de chaque espèce chimique; a, b, c, d et e sont dans les **tableaux (3.8-3.10)**. Ainsi que les propriétés physiques de chaque espèces chimiques; CH₄, H₂O, CO, CO₂, H₂, O₂: - la masse molaire et le coefficient de diffusion sont illustrées dans le **tableau 3.11**.

Tableau 3.6: Propriétés physiques de la pile SOFC.

Paramètres	Anode	électrolyte	cathode	interconnexions	références
λ [W. m ⁻¹ . K ⁻¹]	2	2	2	2	[54]
κ [m ²]	10 ⁻¹²	/	10 ⁻¹²	/	[63]
ε %	50	/	50	/	[58]
E [J. mol ⁻¹]	1.1.10 ⁵	/	1.6 .10 ⁵	/	[10]
e [mm]	0.2	0.05	0.05	1	[10]

Tableau 3.7: Conductivités électriques.

Composants de la SOFC	σ [Ω^{-1} cm ⁻¹]	références
Electrolyte	$\sigma_e = 3.34 \times 10^4 \exp\left(-\frac{10300}{T}\right)$	[10, 22-24, 35, 58]
Cathode	$\sigma_c = \frac{4.2 \times 10^7}{T} \exp\left(-\frac{1200}{T}\right)$	[10, 22, 54, 58]
Anode	$\sigma_a = \frac{9.5 \times 10^7}{T} \exp\left(-\frac{1150}{T}\right)$	[10, 22, 54, 58]
Interconnexions	$\sigma_{in} = \frac{9.3 \times 10^5}{T} \exp\left(-\frac{1100}{T}\right)$	[58]

Tableau 3.8: Coefficients de la chaleur spécifique des gaz [77].

Gaz	a	b	c	d	e
CH ₄	872.4671	5.305473	-0.002008295	3.516646e-7	-2.33391e-11
H ₂	12337.53	2.887275	-0.000232356	-3.807379e-8	6.527742e-12
CO ₂	841.3765	0.5932393	-0.0002415168	4.522728e-8	-3.153134e-12
CO	897.9305	0.428231	-0.0001671392	3.023444e-8	-2.05137e-12
H ₂ O	1233.234	1.410523	-0.0004029141	5.542772e-8	-2.949824e-12
O ₂	811.1803	0.4282316	-0.0001750725	3.757596e-8	-2.973548e-12

Tableau 3.9: Coefficients de la conductivité thermique des gaz [77].

Gaz	a	b	c	d	e
CH ₄	0.0332	0	0	0	0
H ₂	0.08269088	0.0003561521	1.072322e-8	-4.40516e-12	3.263276e-16
CO ₂	0.0145	0	0	0	0
CO	0.025	0	0	0	0
H ₂ O	-0.007967996	6.881332e-5	4.49046e-8	-9.099937e-12	6.173314e-16
O ₂	0.003921754	8.081213e-5	-1.354094e-8	2.220444e-12	-1.416139e-16

Tableau 3.10: Coefficients de la viscosité dynamique des gaz [77].

Gaz	a	b	c	d	e
CH ₄	1.087e-5	0	0	0	0
H ₂	3.773319e-6	1.932317e-8	-3.231968e-12	4.917018e-16	-3.024337e-20
CO ₂	1.37e-5	0	0	0	0
CO	0.025	0	0	0	0
H ₂ O	-4.418944e-6	4.687638e-8	-5.389431e-12	3.202856e-16	4.919179e-22
O ₂	7.879426e-6	4.924916e-8	-9.851545e-12	1.527411e-15	-9.425674e-20

Tableau 3.11: Propriétés physiques des espèces chimiques [58].

	Espèces chimiques					
	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	O ₂
M _j [g. mol ⁻¹]	16	18	28	44	2	32
D _j [cm ² .S ⁻¹]	D _j = 0.364 $\left(\frac{T}{273}\right)^{1.5}$			D _{O₂} = 0.181 $\left(\frac{T}{273}\right)^{1.5}$		

Chapitre 4

*Champs Thermiques dans
une Pile SOFC Alimentée
par un Mélange de Gaz et
en Présence des Différents
Types de Sources de Chaleur*

Introduction

Pour mieux percevoir l'influence des différentes sources de chaleur sur les champs thermiques, nous avons réalisé des simulations sur une pile à combustible SOFC (Ni-YSZ), (YSZ), (LSM) planaire à anode supportée alimentée par le mélange de gaz et l'air coté anodique et coté cathodique dont les fractions molaires sont: CH₄: 0,29, H₂O: 0.6, CO: 0.01, H₂: 0.09, CO₂: 0.01, O₂: 0.21 et N₂: 0.79 respectivement. L'étude est effectuée pour deux plans transversal et longitudinal. Le premier plan est perpendiculaire aux sens de l'écoulement des gaz tandis que le second lui est parallèle.

Les objectifs principaux de ce chapitre est l'analyse des champs thermiques en fonction:

- des différents types de sources de chaleur qui naissent lors de fonctionnement de la pile SOFC sous les conditions du reformage interne direct. De ce fait ces sources de chaleur sont venues des réactions de reformage; la réaction de vaporeformage du méthane et la réaction du gaz à l'eau, des réactions électrochimiques globales; les réactions d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone ainsi que la source de chaleur due aux pertes ohmiques. En plus, la source de chaleur totale qui comprend l'effet des cinq types de sources de chaleur citée au-dessus,
- des différentes valeurs de la température des gaz à l'entrée; 873[K], 1173[K], et 1273[K],
- des différentes valeurs de la pression des gaz à l'entrée; 1[bar], 2[bar] et 3[bar],
- et des différentes valeurs de la densité de courant; 15000 [A.m⁻²] et 20000 [A.m⁻²].

I. Champs thermiques d'une pile SOFC dans le plan transversal

I. 1. Champs thermiques d'une pile SOFC en absence de la source de chaleur

En absence de tout type de source de chaleur et quel que soient les valeurs de la température et de la pression des gaz à l'entrée ($T_{\text{gaz}}=873[\text{K}]$, $T_{\text{gaz}}=1173[\text{K}]$, $T_{\text{gaz}}=1273[\text{K}]$, $p_{\text{gaz}}=1[\text{bar}]$, $p_{\text{gaz}}=2[\text{bar}]$ et $p_{\text{gaz}}=3[\text{bar}]$) et les valeurs de la densité de courant ($i=15000[\text{A.m}^{-2}]$, $i=20000 [\text{A.m}^{-2}]$), les champs thermiques de la pile SOFC ont une même allure. La variation de température est nulle ($\Delta T = 0[\text{K}]$) et tous les composants de la pile SOFC ont une température identique à celle de la température des gaz à l'entrée (**Fig. 4.1**).

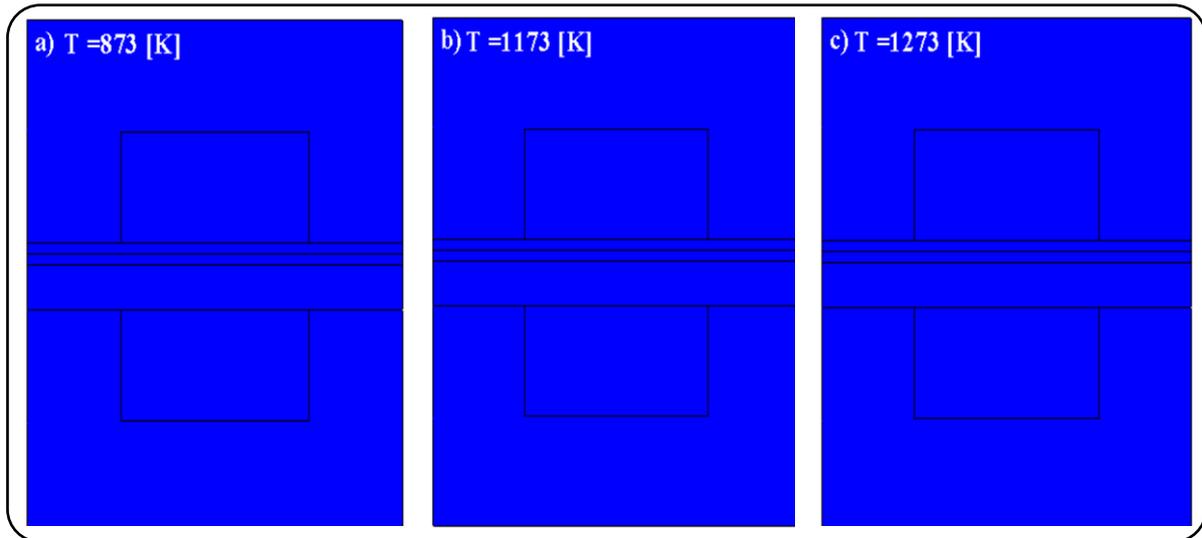


Fig. 4.1: Champs thermiques d'une pile SOFC en absence de la source de chaleur. $p_{\text{gaz}}=1$ [bar], $p_{\text{gaz}}=2$ [bar], $p_{\text{gaz}}=3$ [bar], $i=15000$ [A.m²] et $i=20000$ [A.m²].

I. 2. Effets de la température des gaz en présence des différents types de sources de chaleur

I. 2. 1. Température minimale des gaz ($T_{\text{gaz}} = 873$ [K])

En présence des sources de chaleur dues aux réactions de vaporeformage du méthane (S_r) et du gaz à l'eau (S_s), les champs thermiques de la pile SOFC sont invariables. Tous les constituants de la pile SOFC ont une température égale à 873 [K]; la variation de température est nulle (**Fig. 4.2: (a) et (b)**).

La pile SOFC a approximativement une même distribution thermique sous l'effet des sources de chaleur provenant des réactions électrochimiques d'oxydation de l'hydrogène (S_{oxy_H2}) et du monoxyde de carbone (S_{oxy_CO}), (**Fig. 4.2: (c) et (d)**). Cependant l'élévation maximale de la température varie d'une source de chaleur à une autre. Ainsi que les températures maximales se localisent à l'interface de l'anode/électrolyte loin des canaux anodique et cathodique. À propos de la chaleur ohmique; effet Joule (S_{ohm}), on constate que celle de l'électrolyte est la dominante. Elle se localise dans les côtés gauche et droit de l'électrolyte (**Fig. 4.2: (e)**).

Sous l'effet de la source de chaleur totale qui englobe les sources de chaleur dues aux réactions: - de vaporeformage du méthane, - du gaz à l'eau, - d'oxydation de l'hydrogène, - d'oxydation du monoxyde de carbone et la source de chaleur due aux pertes ohmiques, le champ thermique de la pile SOFC montre une plus grande élévation maximale de température et toujours elle se localise à l'interface anode /électrolyte loin des canaux anodique et cathodique (**Fig. 4.2: (f)**).

I. 2. 2. Température intermédiaire des gaz ($T_{\text{gaz}} = 1173[\text{K}]$)

Pour cette température des gaz, l'effet de la source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau est toujours insignifiant. Toute la pile SOFC a une même température; 1173 [K] et qui est la température des gaz à l'entrée (**Fig. 4.3: (b)**). Tandis que l'effet de la source de chaleur dérivant de la réaction de vaporeformage du méthane sur le champ thermique est visible par une légère diminution de température de la pile SOFC. Une température minimale égale à 1172.80 [K] est atteinte. Elle est localisée dans l'anode en face du canal anodique. Mais la température maximale est la température des gaz à l'entrée; $T_{\text{gaz}}=1173$ [K] et elle est presque dans la totalité de la pile SOFC (**Fig. 4.3: (a)**).

Les champs thermiques de la pile SOFC sous la présence des sources de chaleur dues aux réactions électrochimiques d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sont quasiment identiques. Une légère différence dans la propagation de chaleur est due à la différence minime dans l'élévation de la température maximale (**Fig. 4.3: (c) et (d)**).

Cependant la source de chaleur ohmique donne une élévation minime de 0.17 [K] par rapport aux cas précédent. De ce fait le champ thermique de la pile SOFC est invariable (**Fig. 4.3: (e)**).

En présence de la source de chaleur totale, on remarque que la réaction endothermique n'a aucune trace sur le champ thermique de la pile SOFC. Une partie de la chaleur produite par les réactions exothermiques est absorbée par la réaction de vaporeformage du méthane.

I. 2. 3. Température maximale des gaz ($T_{\text{gaz}} = 1273[\text{K}]$)

Toujours en présence de la source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, la variation de température de la pile SOFC est nulle. La température de la pile SOFC est la température des gaz à l'entrée ($T_{\text{gaz}}=1273$ [K]) (**Fig. 4.4: (b)**). Cependant l'influence de la source de chaleur due à la réaction de vaporeformage du méthane est distincte par une température minimale de 1271.82 [K]. Elle se localise dans l'anode en face du canal anodique et la totalité de l'anode à une température inférieure à celle du canal anodique (**Fig. 4.4: (a)**).

Les champs thermiques de la pile SOFC, sous l'effet des sources de chaleur provenant des réactions d'oxydation électrochimique de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, ont presque une même distribution de température mais avec une légère

différence dans la répartition de la chaleur (**Fig. 4.4: (c) et (d)**). Cette dernière est due à l'inégalité dans la variation de la température de la pile SOFC.

Une température maximale de la pile SOFC est de 1273.08 [K] sous la présence de la chaleur ohmique. Cette minime variation de la température ($\Delta T = 0.08$ [K]) se localise dans l'électrolyte et de ce dernier la chaleur se disperse vers les autres parties de la pile SOFC (**Fig. 4.4: (e)**).

Sous la présence de la source de chaleur totale, le champ thermique de la pile SOFC montre que la réaction de vaporeformage du méthane se produit seulement dans l'anode en face du canal anodique. La chaleur produite par les réactions électrochimique est utilisée par la réaction endothermique.

I.2.4. Effets de la température des gaz en présence de la source de chaleur des réactions de reformage

Les champs thermiques de la pile SOFC (**Fig. 4.5**) montrent l'effet de la température des gaz à l'entrée sur la source de chaleur provenant des réactions de reformage (S_{ref}); la source de chaleur due à la réaction de vaporeformage du méthane plus la source de chaleur due à la réaction du gaz l'eau.

Pour une température des gaz moins élevée; $T_{gaz} = 873K$, on constate que toute la pile SOFC a une température constante et égale à la température des gaz à l'entrée (**Fig. 4.5: (a)**) et que la réaction de reformage globale a un effet nul ($\Delta T = 0[K]$).

Pour les deux valeurs de température des gaz: $T_{gaz} = 1173K$ et $T_{gaz} = 1273K$, les champs thermiques ont le même comportement thermique mais avec des variations de température différentes. Ces variations de températures minimales sont de l'ordre de -0.20 [K] et -1.18 [K] respectivement (**Fig. 4.5: (b) et (c)**). Ainsi que la température minimale est dans l'anode en face du canal anodique. Cette diminution de température de la pile SOFC est due à l'absorption de la chaleur par la réaction globale de reformage (transformation endothermique).

I. 2. 5. Récapitulation et comparaison des résultats.

La température minimale, la température maximale et la variation de la température de la pile SOFC en présence des différents types de source de chaleur et aux différentes valeurs de température des gaz à l'entrée sont récapitulés dans le **tableau (4.1)**.

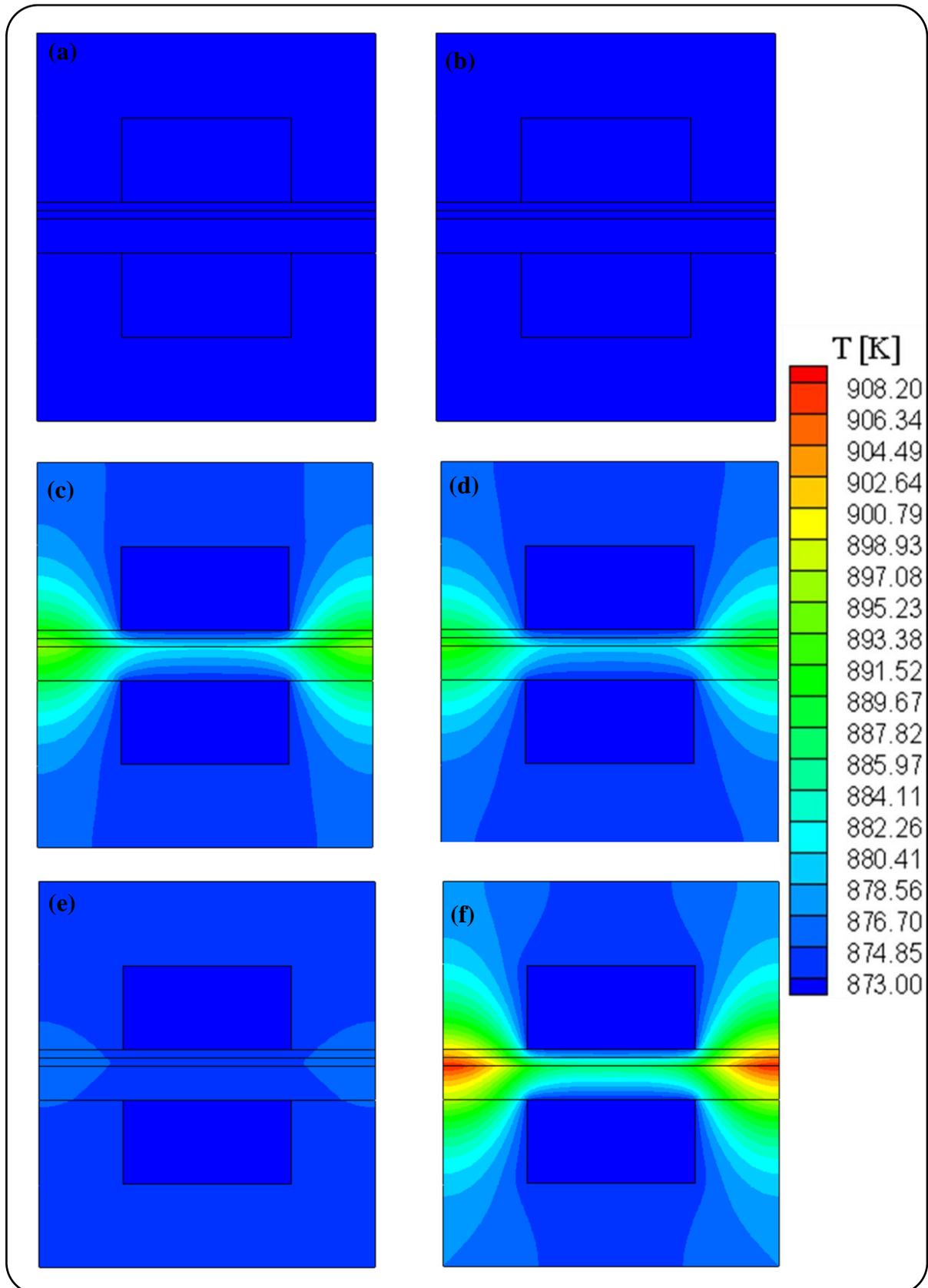


Fig. 4.2: Effet des différents types de source de chaleur sur le champ thermique d'une pile SOFC. Sources de chaleur des réactions; (a): de vaporeformage du CH_4 (S_r'), (b): du gaz à l'eau (S_s'), (c): d'oxydation de l' H_2 (S_{oxy_H2}'), (d): d'oxydation du CO (S_{oxy_CO}'), (e): source de chaleur ohmique (S_{ohm}') et (f): source de chaleur totale (S_{tot}'). ($T_{\text{gaz}}=873$ [K], $p_{\text{gaz}}=1$ [bar] et $i=15000$ [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$])

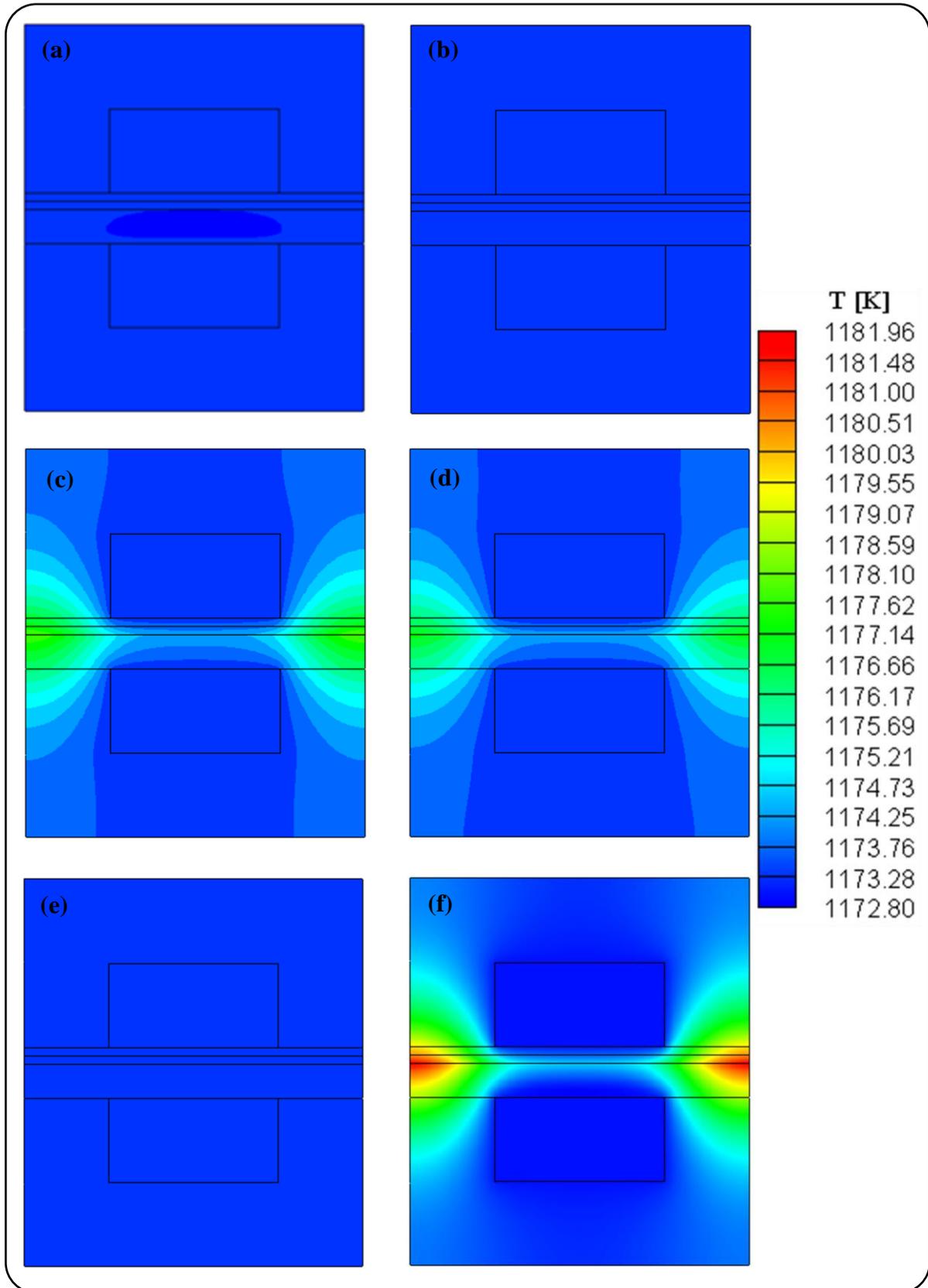


Fig. 4.3: Effet des différents types de source de chaleur sur le champ thermique d'une pile SOFC. Sources de chaleur des réactions; (a): de vaporeformage du CH₄ S_r , (b): du gaz à l'eau S_s , (c): d'oxydation de l'H₂ S_{oxy_H2} , (d): d'oxydation du CO S_{oxy_CO} , (e): source de chaleur ohmique S_{ohm} et (f): source de chaleur totale S_{tot} . ($T_{gaz}=1173$ [K], $p_{gaz}= 1$ [bar] et $i=15000$ [A.m⁻²])

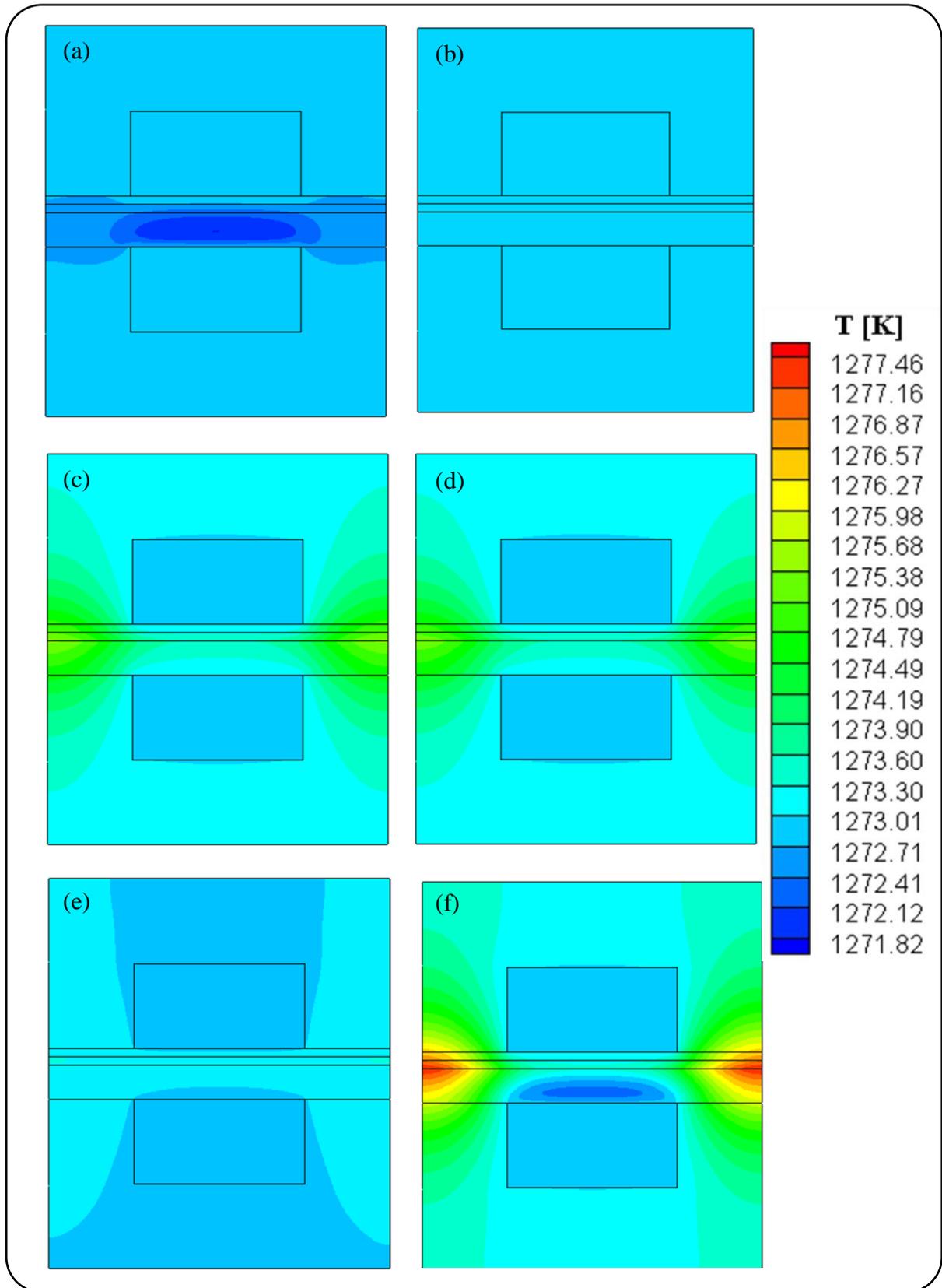


Fig. 4.4: Effet des différents types de source de chaleur sur le champ thermique d'une pile SOFC. Sources de chaleur des réactions; (a): de vaporeformage du CH_4 ' S_r ', (b): du gaz à l'eau ' S_s ', (c): d'oxydation de l' H_2 ' S_{oxy_H2} ', (d): d'oxydation du CO ' S_{oxy_CO} ', (e): source de chaleur ohmique ' S_{ohm} ' et (f): source de chaleur totale ' S_{tot} '. ($T_{\text{gaz}}=1273$ [K], $p_{\text{gaz}}=1$ [bar] et $i=15000$ [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]).

Tableau 4.1: Variation de la température d'une pile SOFC en présence des différents types de source de chaleur et aux différentes valeurs de température des gaz.
($p_{\text{gaz}} = 1$ [bar] et $i = 15000$ [A.m^{-2}]).

Source de chaleur [W.m^{-3}]	$T_{\text{gaz}} = 873$ [K]			$T_{\text{gaz}} = 1173$ [K]			$T_{\text{gaz}} = 1273$ [K]		
	T_{min}	T_{max}	ΔT	T_{min}	T_{max}	ΔT	T_{min}	T_{max}	ΔT
S_r	873	873	0	1172.80	1173	-0.20	1271.82	1273	- 1.18
S_s	873	873	0	1173	1173	0	1273	1273	0
$S_{\text{oxy_H2}}$	873	895.77	22.77	1173	1177.92	4.92	1273	1275.43	2.42
$S_{\text{oxy_CO}}$	873	892.55	19.55	1173	1177.17	4.17	1273	1275.32	2.32
S_{ohm}	873	876.24	3.24	1173	1173.17	0.17	1273	1273.08	0.08
S_{tot}	873	908.20	35.20	1173	1181.91	8.91	1272.30	1277.46	4.46
									-0.7

Afin de comparer l'influence des sources de chaleur entre eux, la **figure (4.6)** présente les profils de la variation de température de la pile SOFC en présence des différents types de sources de chaleur à l'interface anode/électrolyte en prenant comme exemple la température des gaz à l'entrée égale à 873[K]. On observe que la variation de température est importante sous l'effet de la source de chaleur due à la réaction électrochimique d'oxydation de l'hydrogène et nulle pour les deux sources de chaleur due à la réaction de vaporeformage du méthane et celle due à la réaction du gaz à l'eau. Cependant la source de chaleur ohmique donne une élévation de température moins importante par rapport aux sources de chaleur dues aux réactions électrochimiques.

L'étude de l'influence de chaque type de sources de chaleur, sur le champ thermique de la pile SOFC, pour différentes valeurs de température des gaz à l'entrée montre que:

- L'effet de la réaction de vaporeformage du méthane commence à une température des gaz de 1173 [K] ce qui conduit à la réduction de la température dans l'anode. La consommation de l'énergie par cette réaction endothermique s'accroît avec l'augmentation de température des gaz à l'entrée,
- l'effet de la source de chaleur due à la réaction exothermique du gaz à l'eau est nul,

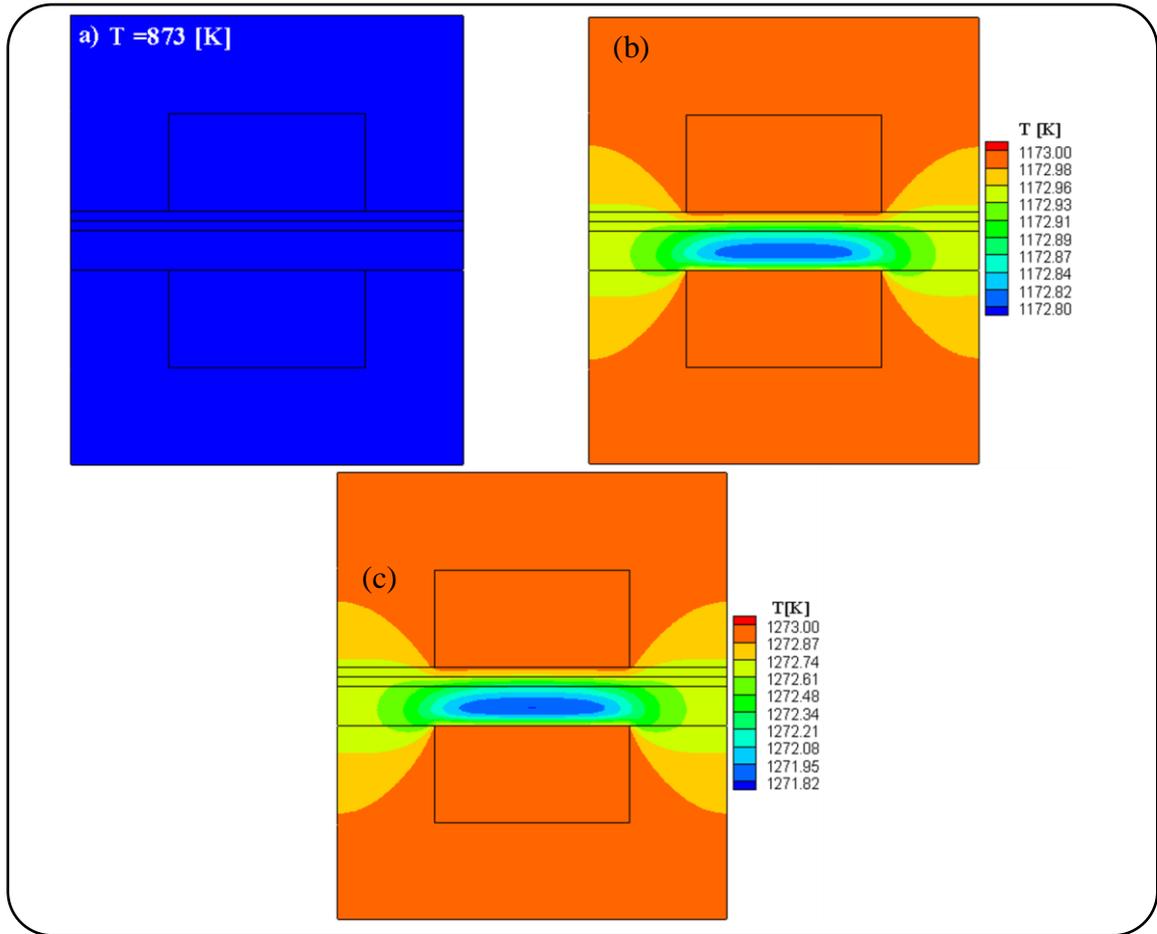


Fig. 4.5: Effet de la température des gaz sur le champ thermique de la pile SOFC en Présence de la source de chaleur des réactions de reformage $S_T = S_r + S_s'$. (a): $T_{gaz}=873$ [K], (b): $T_{gaz}=1173$ [K], et (c): $T_{gaz}=1273$ [K]. ($p_{gaz}=1$ [bar] et $i=15000$ [$A.m^{-2}$]).

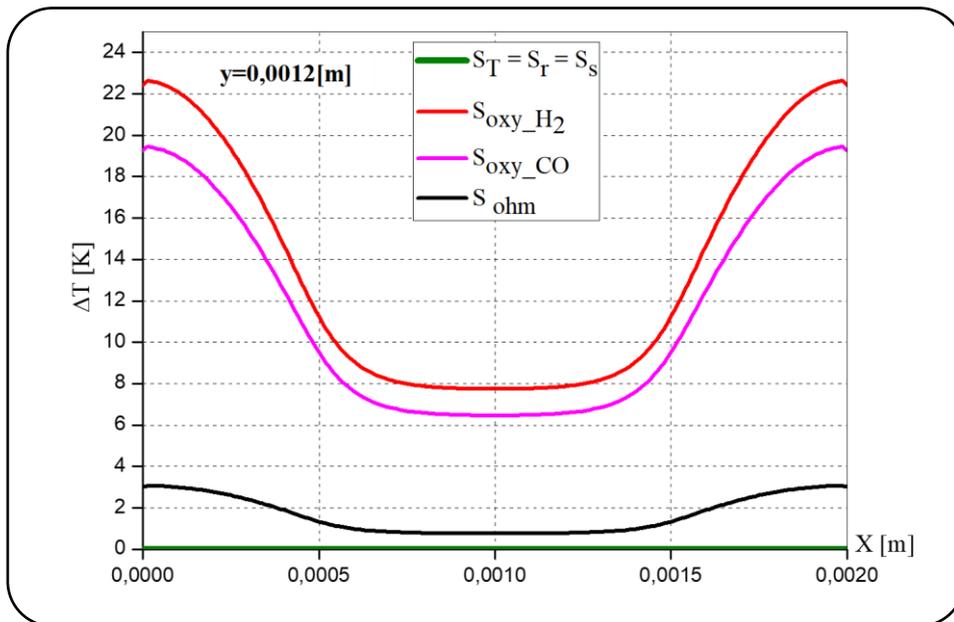


Fig. 4.6: Profils de la variation de température de la pile SOFC sous l'effet des différents types de sources de chaleur à l'interface anode/électrolyte: $T_{gaz} = 873$ [K], $p_{gaz} = 1$ [bar] et $i=15000$ [$A.m^{-2}$].

- la production de l'énergie par les réactions électrochimiques d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone (transformations exothermiques) est maximale pour une température des gaz moins élevée et elle se décroît avec l'augmentation de la température des gaz à l'entrée,
- l'élévation de la température de la pile SOFC, sous l'effet de la source de chaleur due aux pertes ohmiques, est moins importante et elle se réduit avec l'augmentation de la température des gaz à l'entrée,
- et en présence de la source de chaleur totale, on remarque que le reformage du méthane en hydrogène se produit uniquement dans une partie limitée de l'anode (la partie de l'anode qui est en face du canal anodique). Ce qui a mené à une diminution de température de la pile SOFC dans cette zone. Une partie de l'énergie produite par les réactions exothermiques est consommée par la réaction endothermique.

I. 3. Effets de la pression des gaz en présence des différents types de sources de chaleur

Les **figures (4.7 - 4.14)** présentent les profils et les champs thermique d'une pile SOFC, pour une densité de courant de $15000 \text{ [A.m}^{-2}\text{]}$, sous l'influence de la pression des gaz d'entrée ($p_{\text{gaz}} = 1 \text{ [bar]}$, $p_{\text{gaz}} = 2 \text{ [bar]}$ et $p_{\text{gaz}} = 3 \text{ [bar]}$) sur chaque type de source de chaleur et la source de chaleur totale. Ainsi que l'étude est faite pour différentes valeurs de la température des gaz d'entrée ($T_{\text{gaz}} = 873 \text{ [K]}$, $T_{\text{gaz}} = 1173 \text{ [K]}$ et $T_{\text{gaz}} = 1273 \text{ [K]}$).

Les profils de la température de la pile SOFC, en présence des sources de chaleur due aux réactions de vaproformage du méthane et du gaz à l'eau, sont tracés au milieu de la largeur de la pile SOFC; $X=0.001\text{[m]}$.

Concernant les sources de chaleur due aux réactions électrochimiques globales; les réactions d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone et la source de chaleur d'origine ohmiques, les profils sont présentés pour deux valeurs de la largeur de la pile SOFC: $X=0 \text{ [m]}$ et $X=0.002\text{[m]}$. Les résultats montrent que la variation de la température est la même pour ces deux valeurs de la largeur de la pile SOFC (les profils sont confondus).

I. 3. 1. Source de chaleur de la réaction de vaporeformage du méthane

La **figure (4.7)** présente les profils thermiques d'une pile SOFC sous l'effet de la pression des gaz à l'entrée en présence de la source de chaleur due à la réaction de

vaporeformage du méthane. Pour une $T_{\text{gaz}} = 873$ [K] et quel que soit la valeur de la pression des gaz, la température de la pile SOFC demeure constante ($\Delta T = 0$ [K]) dans tous les constituants de la pile SOFC (**Fig. 4.7: (a)**). Donc la pression des gaz a un effet nul. On constate que l'effet de la pression apparaisse à partir d'une température des gaz de 1173 [K]. La température minimale est de 1172.23 [K] sous la pression des gaz égale à 2 [bar] (**Fig. 4.7: (b)**). Cette absorption de la chaleur se localise dans l'anode et s'accroît avec l'accroissement de la pression et la température des gaz. Une consommation d'énergie est maximale; $\Delta T = -9.08$ [K], pour une température et une pression des gaz de 1273 [K] et 3 [bar] respectivement (**Fig. 4.7: (c)**).

I. 3. 2. Source de chaleur de la réaction du gaz à l'eau

Aucune influence de la pression des gaz, pour n'importe quelle valeur de la température des gaz à l'entrée, sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau. Dans ces conditions de fonctionnement, la variation de température est nulle ($\Delta T = 0$ [K]) et les profils sont confondus (**Fig. 4.8**).

I. 3. 3. Source de chaleur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène

Pour une température et une pression des gaz de 873 [K] et 1 [bar] respectivement, la source de chaleur dérivant de la réaction d'oxydation de l'hydrogène donne une production d'énergie importante de 22.77 [K].

On constate que quel que soit la valeur de la pression de gaz ($p_{\text{gaz}} = 1$ [bar], $p_{\text{gaz}} = 2$ [bar], $p_{\text{gaz}} = 3$ [bar]), cette élévation de température de la pile SOFC reste constante et les profils de la température de gaz sont confondus (**Fig. 4.9: (a)**).

Pour les températures des gaz de 1173 [K] et 1273[K], on remarque une diminution légère de la température maximale de la pile SOFC avec l'augmentation de la pression des gaz (**Fig. 4.9: (b et c)**).

I. 3. 4. Source de chaleur de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone

Une élévation de température de la pile SOFC importante $\Delta T = 19.55$ [K] sous une température et une pression des gaz de 873 [K] et 1[bar] respectivement en présence de la source de chaleur due à la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. Cette augmentation de température reste invariable pour toutes les valeurs de la pression de gaz à l'entrée (**Fig. 4.10: (a)**).

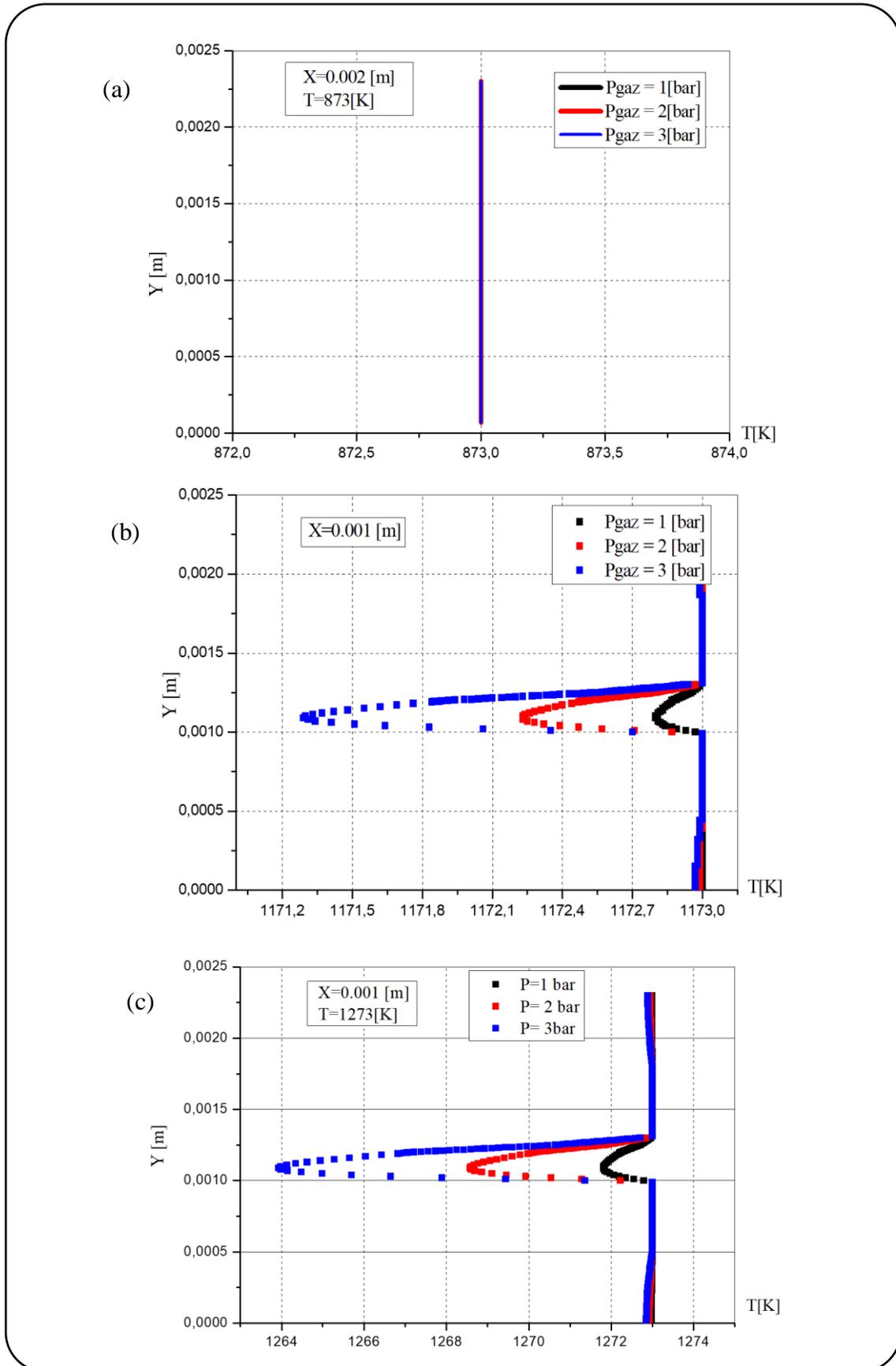


Fig. 4. 7: Effet de la pression des gaz sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur de la réaction de vaporeformage du méthane (S_r).

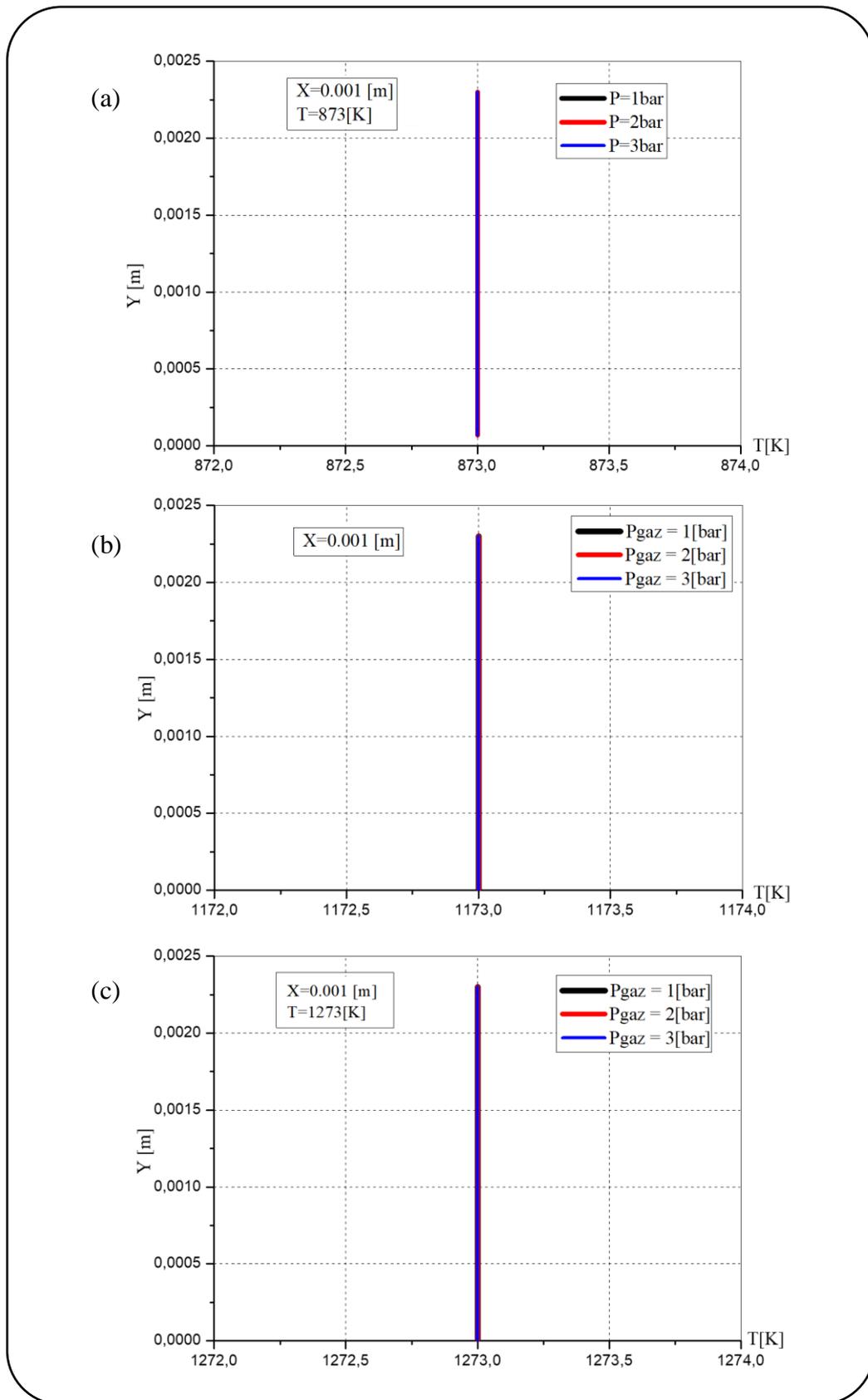


Fig. 4. 8: Effet de la pression des gaz sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur de la réaction du gaz à l'eau (S_s).

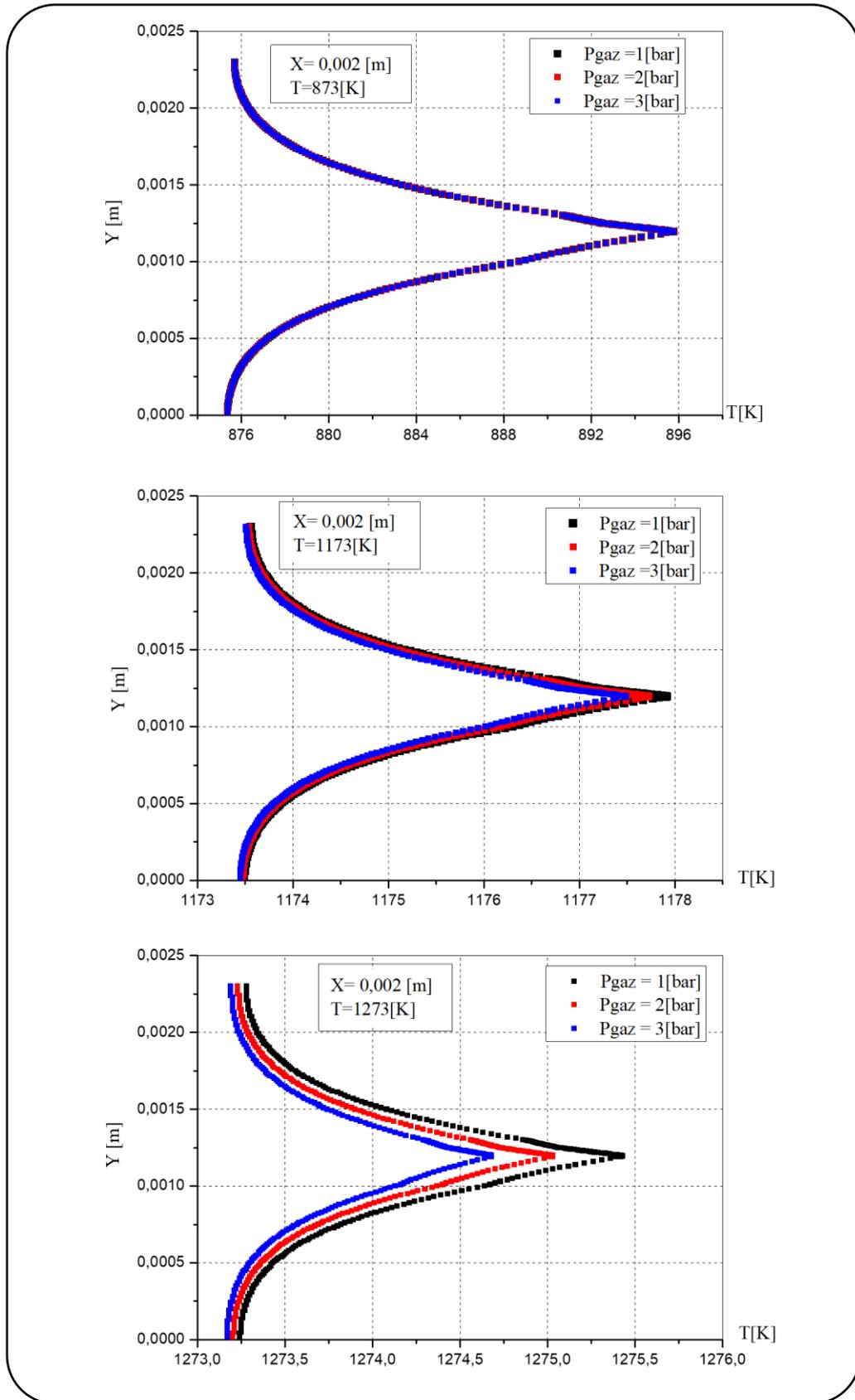


Fig. 4. 9: Effet de la pression des gaz sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (S_{oxy_H2}).

Pour les deux valeurs de la température des gaz à l'entrée; $T_{\text{gaz}} = 1173$ [K] et $T_{\text{gaz}}=1273$ [K], on remarque une faible augmentation de la température de la pile SOFC sous l'effet de la pression de gaz; $p_{\text{gaz}} = 1$ [bar], $p_{\text{gaz}} = 2$ [bar], $p_{\text{gaz}} = 3$ [bar] et les profils de la température de la pile SOFC sont presque confondus (**Fig. 4.10: (b) et (c)**).

I. 3. 5. Source de chaleur ohmique

Un accroissement de température de la pile SOFC de 3.72 [K] en présence de la source de chaleur due aux pertes ohmique pour les valeurs de température et la pression des gaz de 873 [K], 1 [bar] 2 [bar] et 3 [bar] respectivement.

Cette élévation de température diminue et devient négligeable avec l'augmentation de la température des gaz. Cependant, dans ce cas, les valeurs de la pression des gaz à l'entrée; $p_{\text{gaz}} = 1$ [bar], $p_{\text{gaz}} = 2$ [bar] et de $p_{\text{gaz}} = 3$ [bar], n'ont aucun effet sur le profil de la température de la pile SOFC pour les différentes valeurs de la température des gaz ($T_{\text{gaz}} = 873$ [K], $T_{\text{gaz}} = 1173$ [K], $T_{\text{gaz}} = 1273$ [K]) (**Fig. 4.11: (a) - (c)**).

I. 3. 6. Source de chaleur totale

a. Profils de la température d'une pile SOFC à une température minimale des gaz

La **figure (4.12)** présente les profils de la température d'une pile SOFC sous l'effet de la pression des gaz en présence de la source de chaleur totale pour une température des gaz de 873 [K] et une largeur de la pile SOFC de 0.002 [m].

Une élévation de température de la pile SOFC de 35.20 [K] résulte des réactions électrochimiques globales (réactions exothermiques) et l'effet Joule. Cependant, la pression des gaz n'a pas d'effet sur la source de chaleur totale donc les profils de température sont confondus et la variation de température est nulle.

b. Champs thermiques d'une pile SOFC à une température intermédiaire des gaz

Une production de chaleur est due aux réactions électrochimiques globales; des processus exothermiques, et à la chaleur ohmique. Elle se localise à l'interface anode/électrolyte loin des canaux anodique et cathodique. À partir de ces endroits chauds, la chaleur s'est propagée vers les autres composantes de la pile SOFC (**Fig. 4.13**).

L'effet de la pression des gaz à l'entrée est distingué par une légère diminution dans la chaleur produite et la température minimale est localisée dans l'anode en face du canal anodique (**Fig. 4.13: (b) et (c)**).

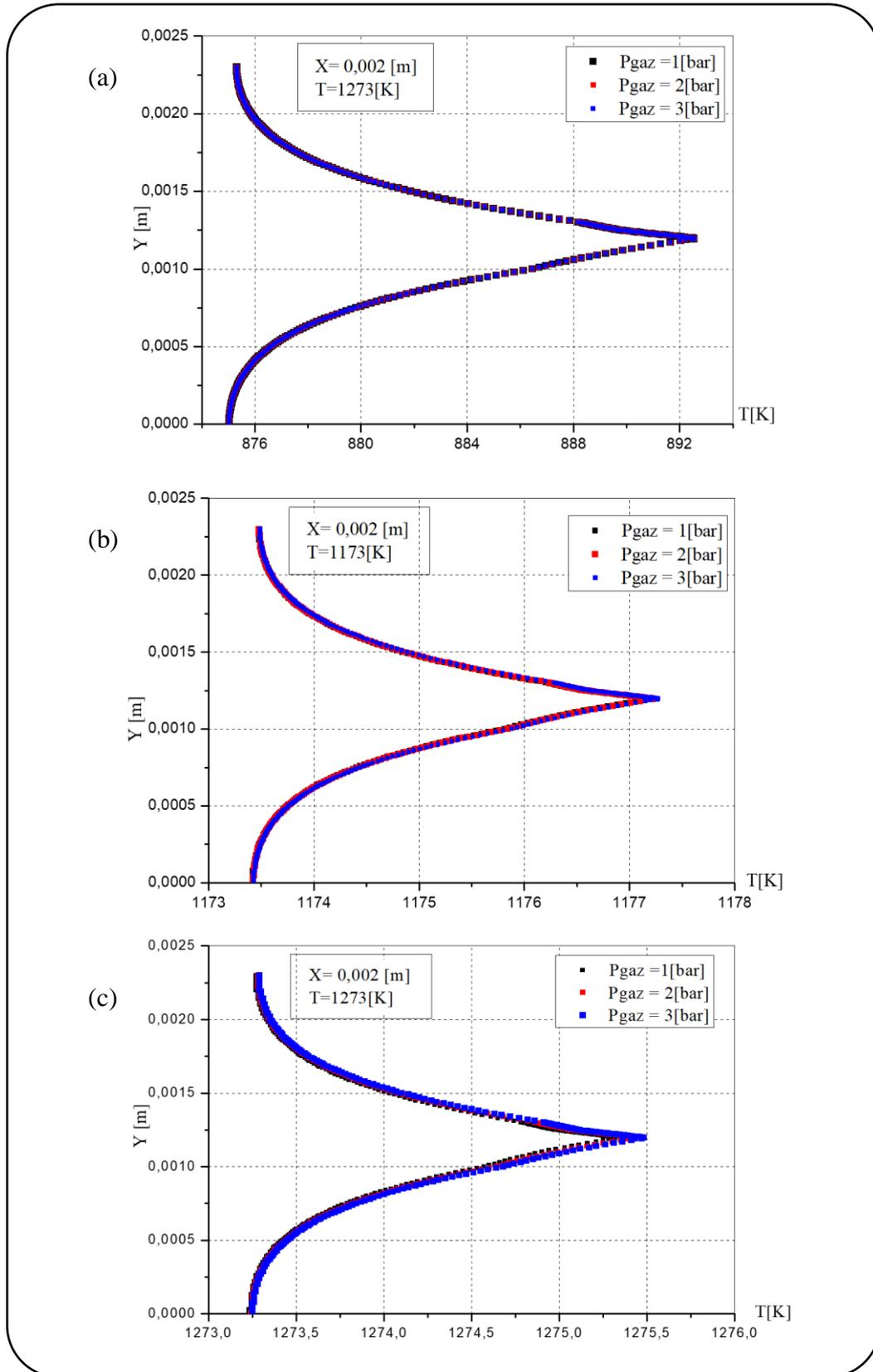


Fig.4. 10: Effet de la pression des gaz sur le profil de la température d’une pile SOFC en présence de la source de chaleur de la réaction d’oxydation du monoxyde de carbone (S_{oxy_CO}).

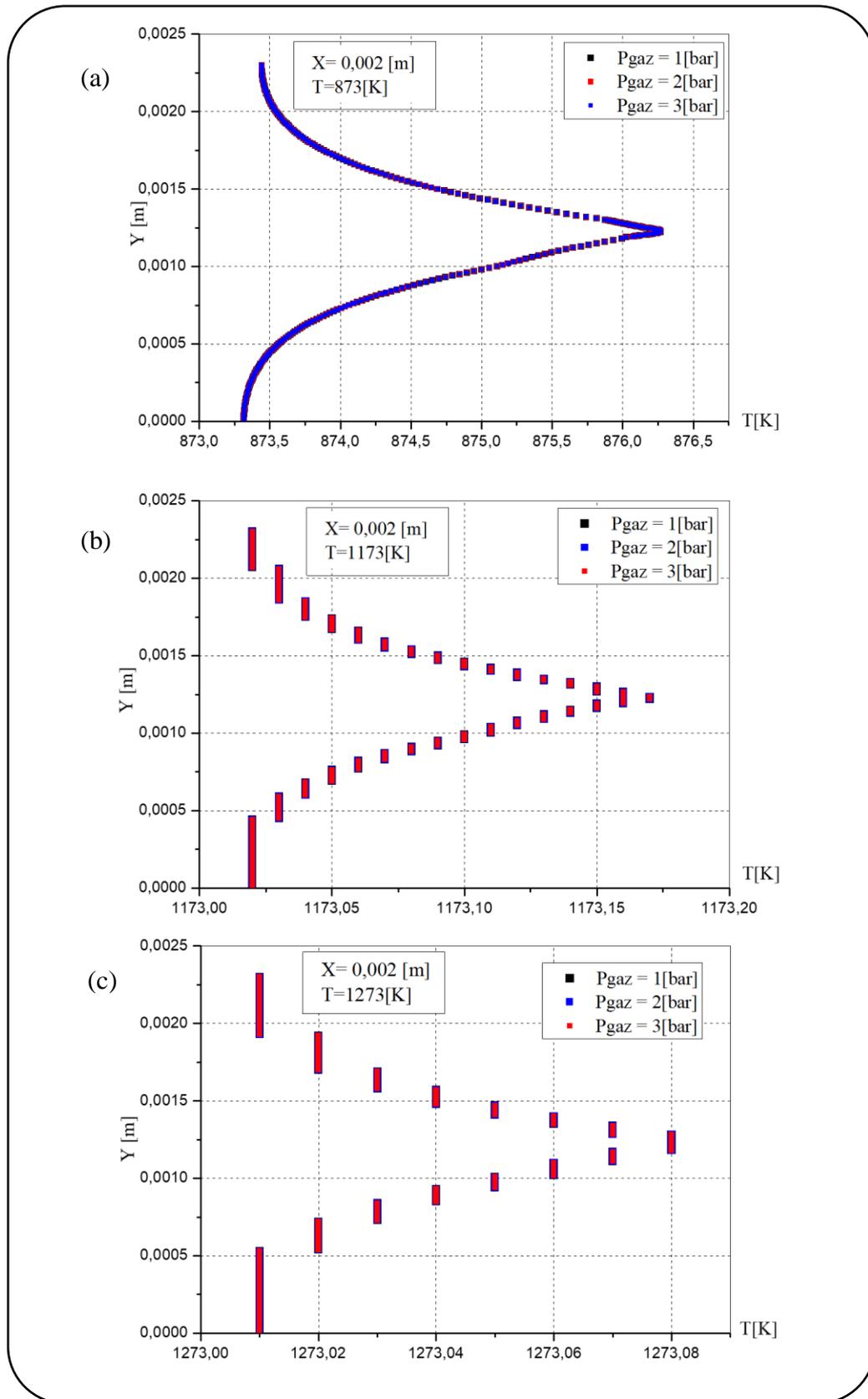


Fig. 4. 11: Effet de la pression des gaz sur le profil de la température d’une pile SOFC en présence de la source de chaleur ohmique (S_{ohm}).

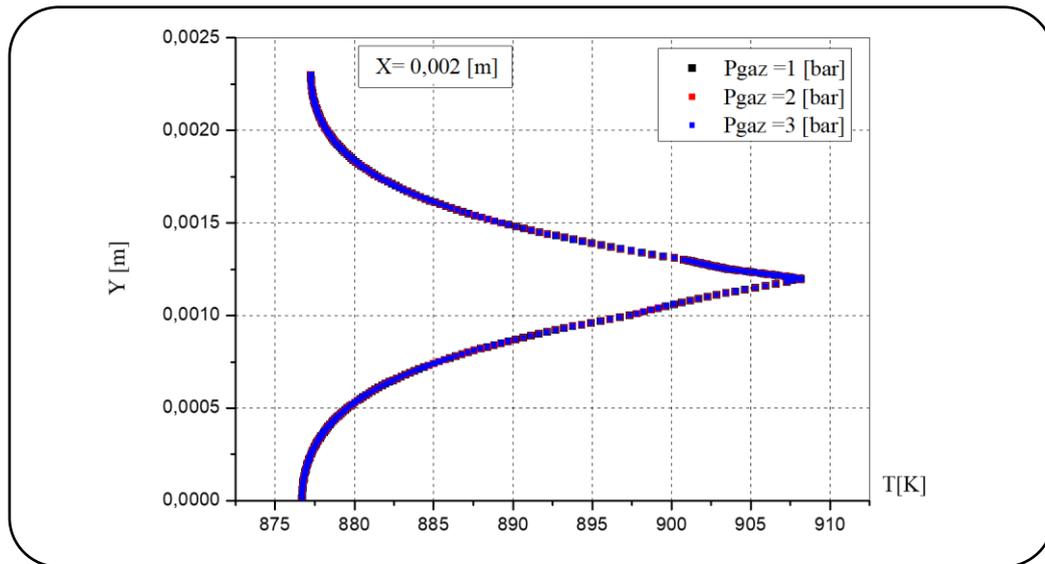


Fig. 4. 12: Effet de la pression des gaz sur le profil de la température d’une pile SOFC en présence de la source de chaleur totale ($T_{\text{gaz}} = 873$ [K]).

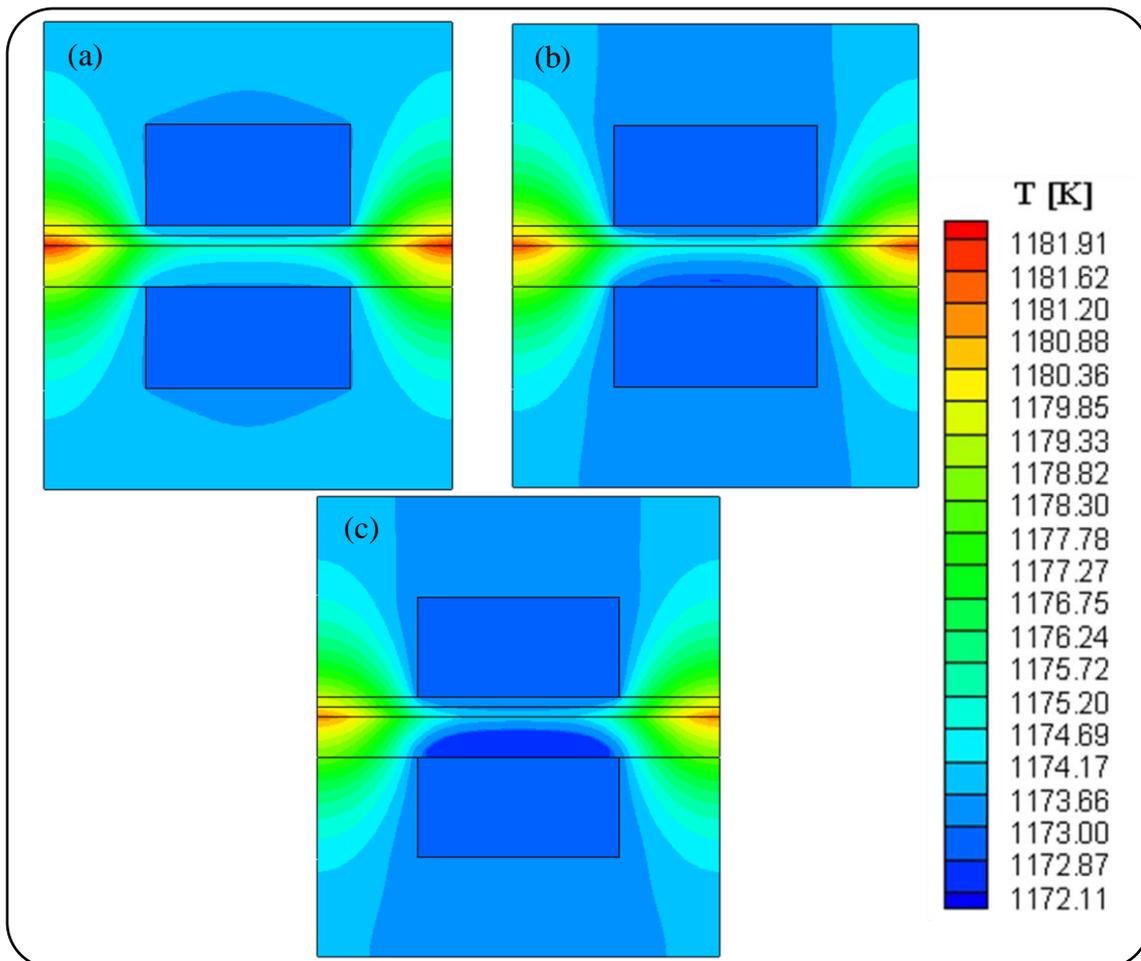


Fig. 4.13: Effet de la pression des gaz sur le champ thermique d’une pile SOFC en présence de la source de chaleur totale ($T_{\text{gaz}}=1173$ [K]).
 (a): $p_{\text{gaz}} = 1$ [bar], (b): $p_{\text{gaz}} = 2$ [bar] et (c): $p_{\text{gaz}} = 3$ [bar]

c. Champs thermiques d'une pile SOFC à une température des gaz maximale

Dans ce cas, l'absorption de la chaleur par la réaction endothermique de vaporeformage du méthane existe et proportionnelle pour les trois valeurs de la pression des gaz. La consommation de la chaleur est remarquable pour une pression des gaz de 3 [bar] et elle donne une température minimale de **1264.49 [K]**. Cette dernière se localise dans l'anode en face du canal anodique (**Fig. 4.14: (c)**).

La production de chaleur, par les réactions d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone et par la source de chaleur due aux surtensions ohmique, est maximale pour une pression des gaz à l'entrée de 1 [bar] (**Fig. 4.14: (a)**). Une partie de cette chaleur est absorbée par la réaction de vaporeformage du méthane (**Fig. 4.14: (b) et (c)**).

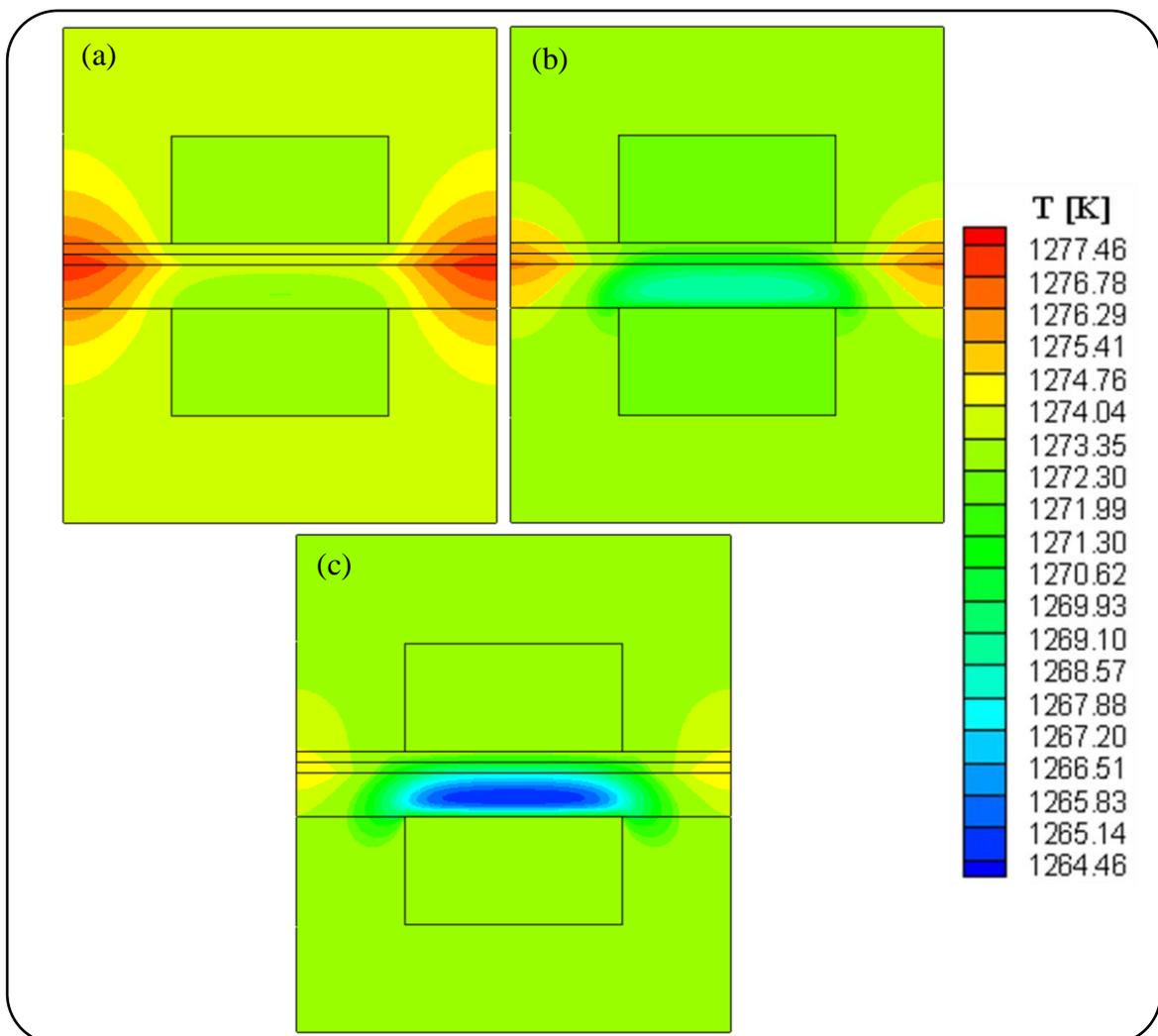


Fig. 4.14: Effet de la pression des gaz sur le champ thermique d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur totale ($T_{\text{gaz}}=1273$ [K]).

(a): $p_{\text{gaz}} = 1$ [bar], (b): $p_{\text{gaz}} = 2$ [bar] et (c): $p_{\text{gaz}} = 3$ [bar]

Toutes les variations de la température d'une pile SOFC en présence des différents types de source de chaleur et aux différentes valeurs de pression des gaz sont illustrées dans le **tableau 4.2**.

I. 4. Effets de la densité de courant en présence des différents types de sources de chaleur

L'influence de la densité de courant; $i = 15000$ [$A.m^{-2}$] et $i = 20000$ [$A.m^{-2}$], sur la température de fonctionnement de la pile SOFC en présence de chaque type de source de chaleur et la source de chaleur totale est présentée par les profils et les champs thermiques dans les figures (**4.15 - 4.20**).

I.4.1.Sources de chaleur des réactions de vaporeformage du méthane et du gaz à l'eau

Les profils sont tracés au milieu de la largeur de la pile SOFC ($X=0.001$ [m]) et pour une seule valeur de la température des gaz; $T_{gaz}=1273$ [K]. On remarque que la densité de courant n'a aucun effet sur la température de la pile SOFC en présence des sources de chaleur produites par les réactions de vaporeformage du méthane ou du gaz à l'eau et les profils de la température sont confondus (**Fig. 4.15**).

I. 4. 2. Sources de chaleur des réactions électrochimiques globales

Le tracé des profils de la température de la pile SOFC (**Fig. 4.16 et 4.17**) est effectué pour toute la largeur de la pile SOFC ($X=0.002$ [m]) et pour différentes valeurs de la température des gaz ($T_{gaz} = 873$ [K], $T_{gaz} = 1173$ [K], $T_{gaz} = 1273$ [K]).

On remarque que quel que soit la valeur de la température des gaz, la densité de courant de 20000 [$A.m^{-2}$] donne une température plus élevée que celle de 15000 [$A.m^{-2}$].

L'effet de la densité de courant est remarquable, en présence de la réaction d'oxydation de l'hydrogène, pour une température des gaz et une densité de courant de 873 [K] et 20000 [$A.m^{-2}$] respectivement. L'élévation maximale de la température est de **10.65 [K]** (**Fig. 4.16: (a)**). Au fur et à mesure que la température des gaz augmente, la variation de température de la pile SOFC devient faible.

I. 4. 3. Source de chaleur ohmique

La **figure (4.18)** expose les profils de la température de la pile SOFC sous l'effet de la densité de courant ($i = 15000$ [$A.m^{-2}$] et $i = 20000$ [$A.m^{-2}$]) et en présence de la source de chaleur provenant de l'effet Joule.

Tableau 4.2: Variation de la température d'une pile SOFC en présence des différents types de source de chaleur et aux différentes valeurs de pression des gaz à l'entrée ($i = 15000$ [A.m²]).

Source de chaleur	p _{gaz} [bar]	T _{gaz} = 873 [K]			T _{gaz} = 1173 [K]			T _{gaz} = 1273 [K]		
		T _{min} [K]	T _{max} [K]	ΔT[K]	T _{min} [K]	T _{max} [K]	ΔT[K]	T _{min} [K]	T _{max} [K]	ΔT[K]
$S_T = S_r$	1	873	873	0	1172.80	1173	- 0.2	1271.82	1273	- 1.18
	2	873	873	0	1172.23	1173	-0.77	1268.57	1273	- 4.43
	3	873	873	0	1171.29	1173	-1.71	1263.92	1273	- 9.08
$S_T = S_s$	1	873	873	0	1173	1173	0	1273	1273	0
	2	873	873	0	1173	1173	0	1273	1273	0
	3	873	873	0	1173	1173	0	1273	1273	0
$S_T = S_{oxy_H2}$	1	873	895.77	22.77	1173	1177.92	4.92	1273	1275.43	2.45
	2	873	895.77	22.77	1173	1177.73	4.73	1273	1275.03	2.03
	3	873	895.77	22.77	1173	1177.49	4.49	1273	1274.68	1.68
$S_T = S_{oxy_CO}$	1	873	892.55	19.55	1173	1177.17	4.17	1273	1275.32	2.32
	2	873	892.55	19.55	1173	1177.23	4.23	1273	1275.42	2.42
	3	873	892.55	19.55	1173	1177.27	4.27	1273	1275.47	2.47
$S_T = S_{ohm}$	1	873	876.27	3.72	1173	1173.17	0.17	1273	1273.08	0.08
	2	873	876.27	3.72	1173	1173.17	0.17	1273	1273.08	0.08
	3	873	876.27	3.72	1173	1173.17	0.17	1273	1273.08	0.08
$S_T = S_{tot}$	1	873	908.20	35.20	1173	1181.91	8.91	1272.30	1277.46	4.46
										- 0.70
	2	873	908.20	35.20	1172.87	1181.62	8.62	1269	1276.29	3.29
							- 0.13			- 3.90
	3	873	908.20	35.20	1172.11	1181.20	8.2	1264.49	1274.75	1.75
							- 0.89			-8.51

On remarque que la variation de la température de la pile SOFC est petite par rapport aux cas précédents. Elle est de 2.38 [K] pour une température des gaz moins élevée; $T_{\text{gaz}}=873[\text{K}]$ et presque négligeable 0.07 [K] pour une température des gaz plus élevée; $T_{\text{gaz}}=1273[\text{K}]$.

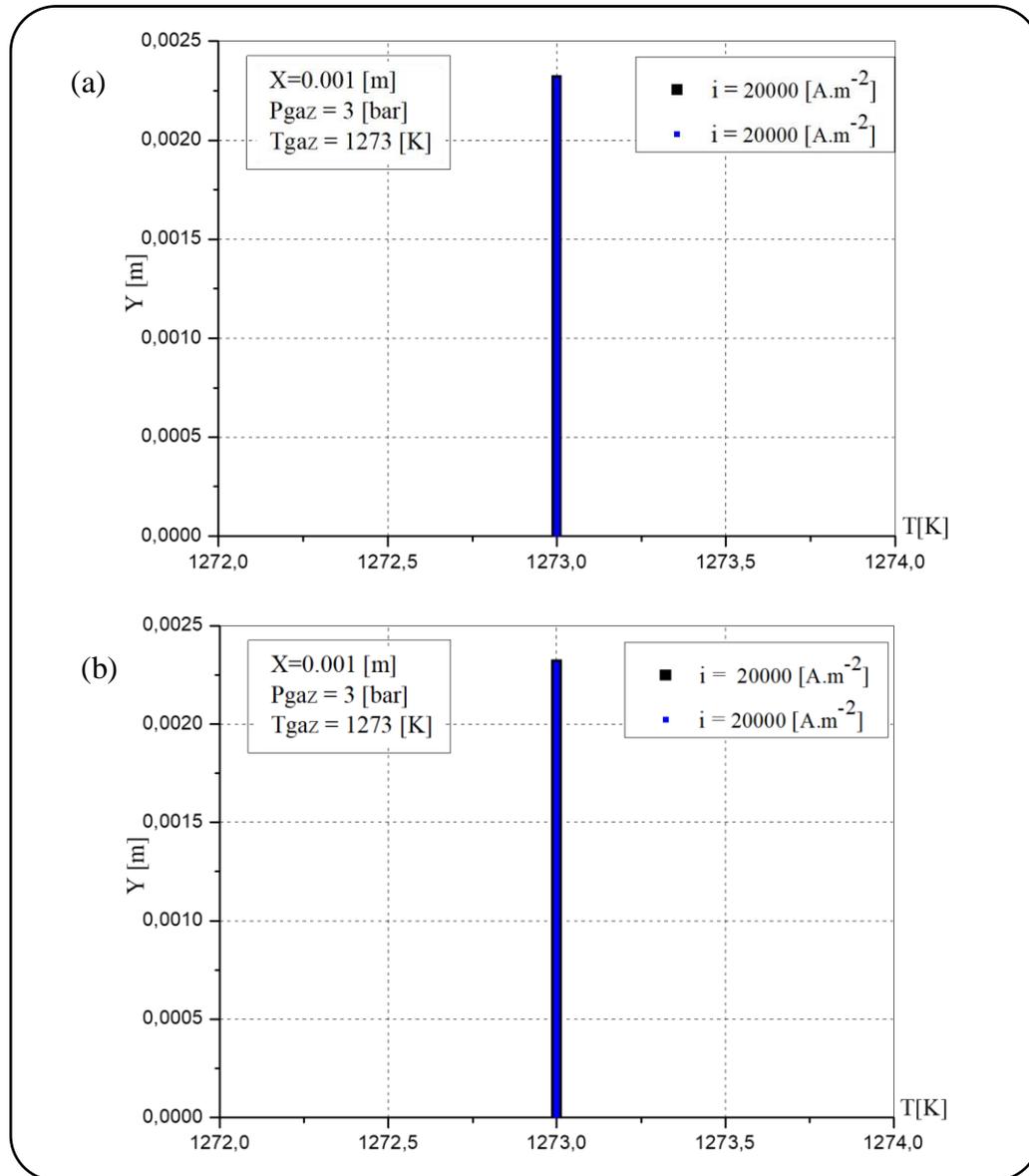


Fig. 4. 15: Effet de la densité de courant sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence des sources de chaleur dues aux réactions:
 (a) de vaporeformage du méthane (S_r) et (b): du gaz à l'eau (S_s)

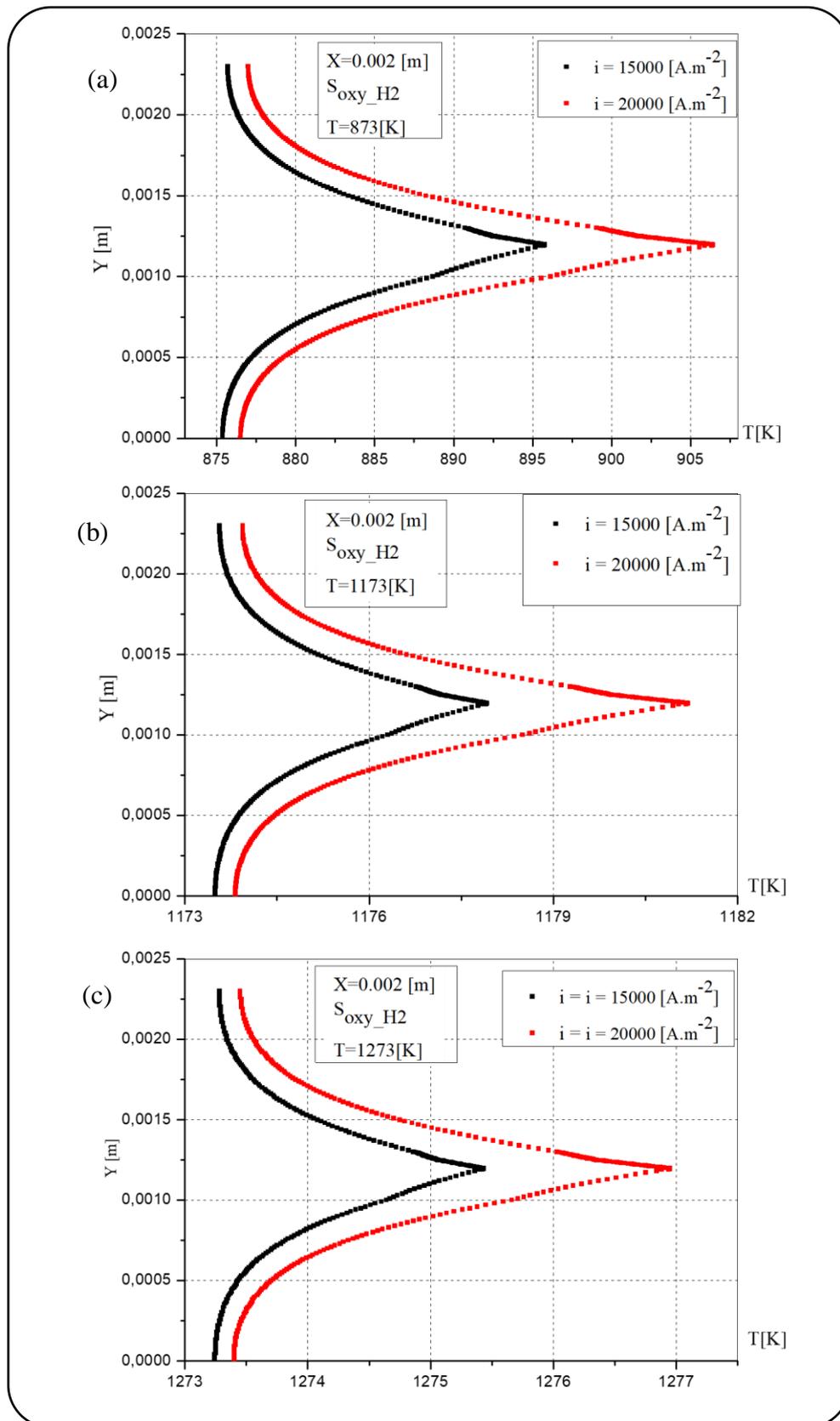


Fig. 4. 16: Effet de la densité de courant sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (S_{oxy_H2}).

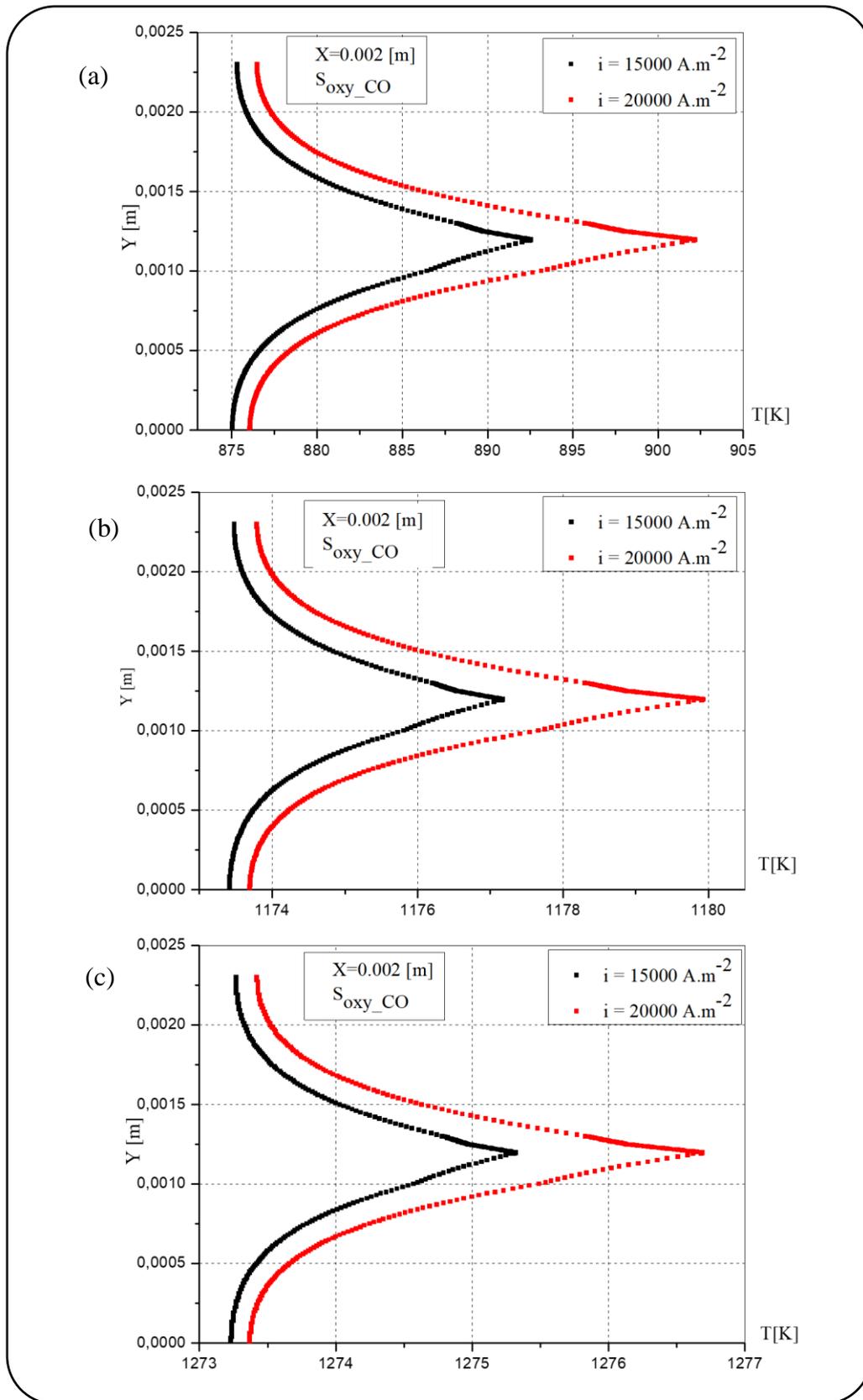


Fig. 4. 17: Effet de la densité de courant sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone ($S_{\text{oxy_CO}}$).

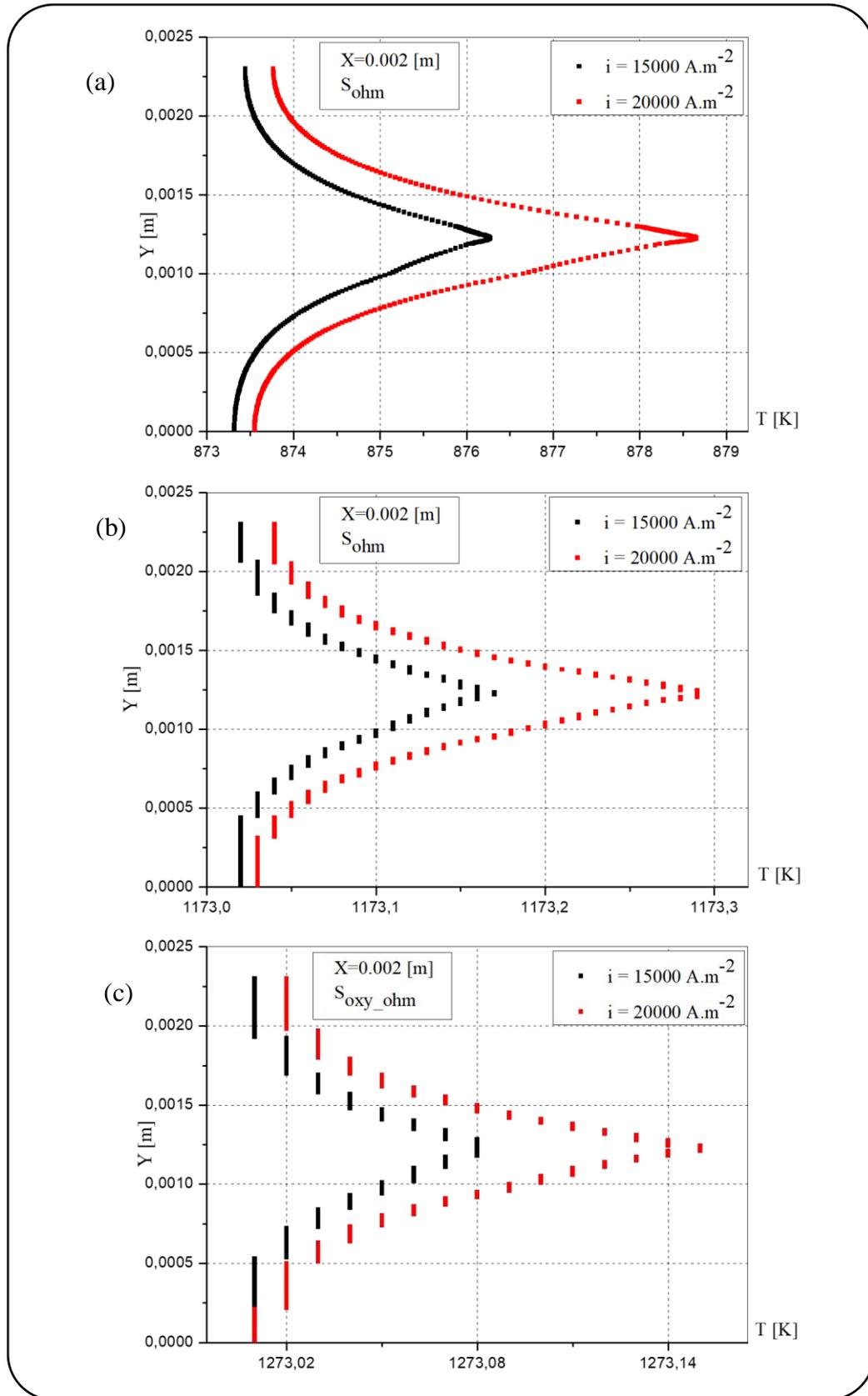


Fig. 4. 18: Effet de la densité de courant sur le profil de la température d’une pile SOFC en présence de la source de chaleur ohmique (S_{ohm}).

I. 4. 4. Sources de chaleur totale

L'effet de la densité de courant sur le profil thermique de la pile SOFC, en présence de la source de chaleur totale, est visible par une variation dans la température de la pile SOFC. Une élévation de température importante est de **14.06 [K]** pour une température des gaz moins élevée (873[K]) et une densité de courant de 20000 [A.m⁻²] (**Fig. 4. 19: (a)**).

Pour une température des gaz plus élevée; 1273[K], les champs thermiques (**Fig. 4. 20**) montrent qu'il y a une variation dans la température minimale et la température maximale de la pile SOFC. La température minimale se localise dans l'anode en face du canal anodique et la température maximale est à l'interface anode/électrolyte loin des canaux. La chaleur est plus élevée pour une densité de courant de 20000 [A.m⁻²] que celle de 15000 [A.m⁻²] et elle se propage des localités chaudes vers les autres parties de la pile SOFC.

Toutes les variations de la température d'une pile SOFC en présence des différents types de source de chaleur et aux différentes valeurs de la densité de courant sont illustrées dans le **tableau 4.3**.

Tableau 4.3: Variation de la température d'une pile SOFC en présence des différents types de source de chaleur et aux différentes valeurs de la densité de courant.

Sources de chaleur	T _{gaz} [K]	Densité de courant; i [A.m ⁻²]				ΔT[K]	
		i =15000 [A.m ⁻²]		i =20000 [A.m ⁻²]			
		T _{max} [K]	T _{max} [K]	T _{min} [K]	T _{max} [K]	ΔT _{min}	ΔT _{max}
S _r	1273	1273	1273	1273	1273	0	
S _s	1273	1273	1273	1273	1273	0	
S _{oxy_H2}	873	895.77	906.42	895.77	906.42	10.65	
	1173	1177.92	1181.19	1177.92	1181.19	3.27	
	1273	1275.43	1276.95	1275.43	1276.95	1.52	
S _{oxy_CO}	873	892.55	902.18	892.55	902.18	9.63	
	1173	1177.17	1179.93	1177.17	1179.93	2.76	
	1273	1275.32	1276.69	1275.32	1276.69	1.37	
S _{ohm}	873	876.27	878.65	876.27	878.65	2.38	
	1173	1173.17	1173.29	1173.17	1173.29	0.12	
	1273	1273.08	1273.15	1273.08	1273.15	0.07	
S _{tot}	873	908.20	922.26	908.20	922.26	14.06	
	1173	1181.91	1187.54	1181.91	1187.54	5.63	
	1273	T _{min} [K]	T _{max} [K]	T _{min} [K]	T _{max} [K]	ΔT _{min}	ΔT _{max}
		1272.30	1277.46	1272.50	1280.32	-0.2	2.86

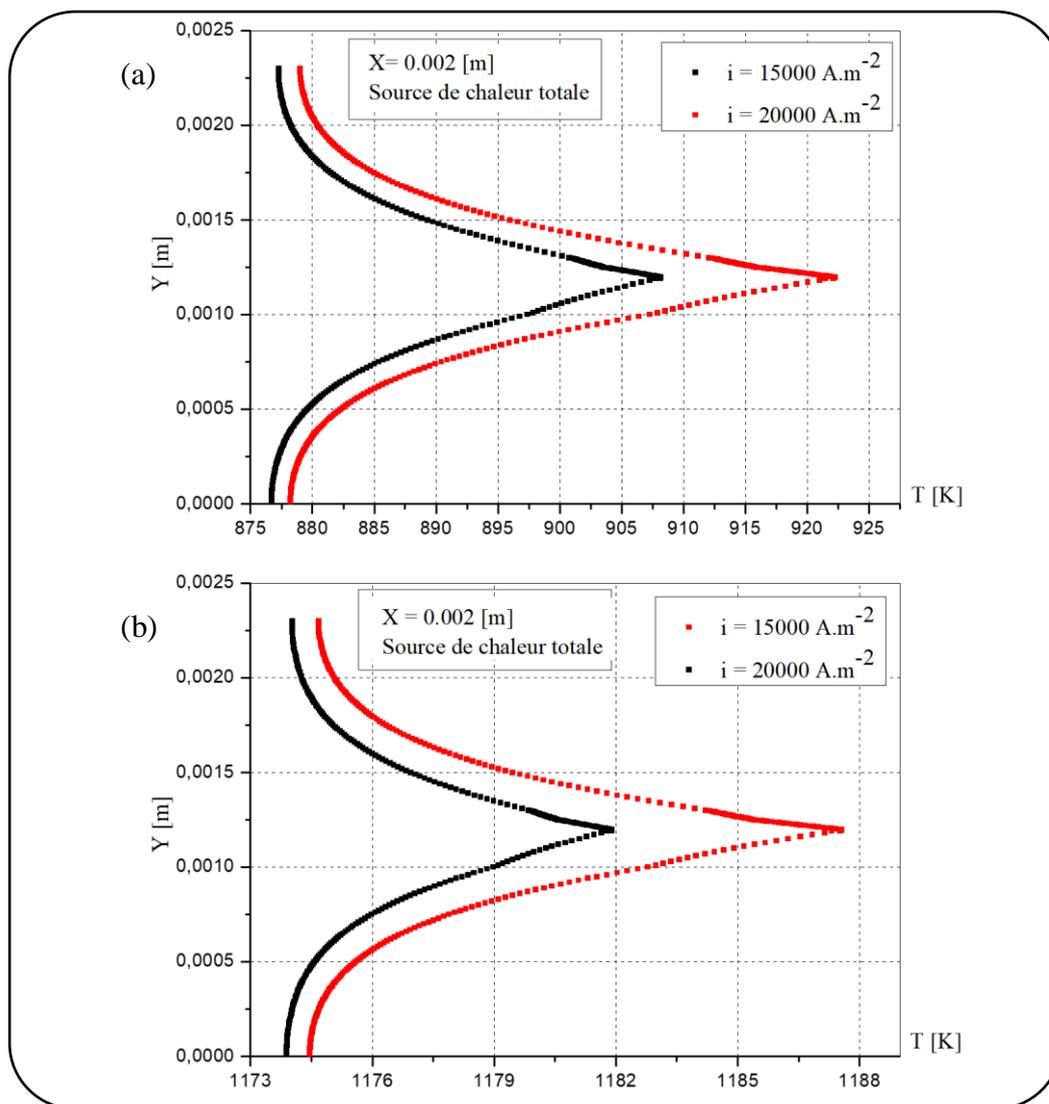


Fig. 4.19: Effet de la densité de courant sur le profil de la température d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur totale.
 (a): $T_{\text{gaz}} = 873$ [K], (b): $T_{\text{gaz}} = 1173$ [K]

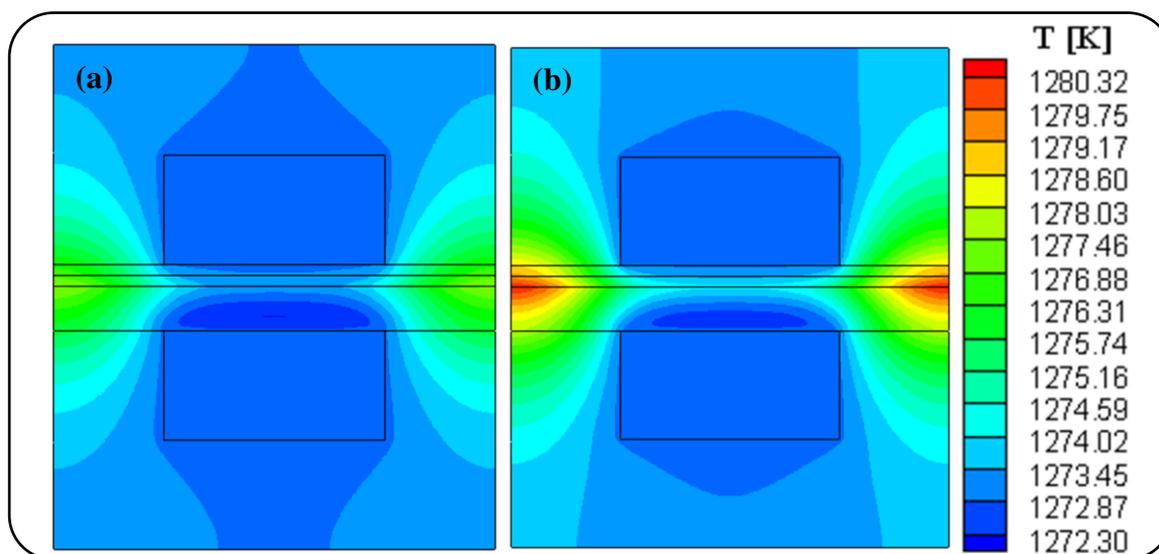


Fig. 4.20: Effet de la densité de courant sur les champs thermique d'une pile SOFC en présence de la source de chaleur totale ($T_{\text{gaz}}=1273$ [K]). (a): $i = 15000$ [A.m^{-2}], (b): $i = 20000$ [A.m^{-2}].

II. Champs thermiques d'une pile SOFC dans le plan longitudinal

Les **figures (4.21 - 4.23)** exposent les distributions de la température le long de la longueur de la pile SOFC (le plan: ozy) en présence de chaque type de source de chaleur sous une densité de courant, une pression et une vitesse des gaz à l'entrée de $15000 \text{ [A.m}^{-2}]$, 1 [bar] et $1 \text{ [m.s}^{-1}]$ respectivement. Ainsi que l'étude est effectuée sous les valeurs de température des gaz suivantes: 873 [K] , 1173 [K] et 1273 [K] .

II. 1. Champs thermiques d'une pile SOFC en absence de la source de chaleur

On constate qu'en absence de la source de chaleur et quel que soit la valeur de température des gaz à l'entrée, la température de la pile SOFC est identique à celle de l'entrée (**Fig. 4.21 - 4.23: (a)**). Ainsi que la participation de la réaction du gaz à l'eau dans la production de chaleur est négligeable (**Fig. 4.21 - 4.23: (c)**).

II. 2. Effets de la température des gaz en présence des différents types de sources de chaleur

II. 2. 1. Température minimale des gaz

Lors de fonctionnement de la pile SOFC sous cette température des gaz et en présence de processus de vaporeformage du méthane, la pile a une température identique à celle de l'entrée (**Fig. 4.21: (b)**). Donc la réaction de vaporeformage du méthane, à cette température des gaz, n'est pas catalysée et la variation de température est nulle; $\Delta T = 0 \text{ [K]}$.

Cependant les réactions électrochimiques ont un effet discernable sur les champs thermiques (**Fig. 4.21: (d)** et **(e)**). Ces derniers ont presque le même comportement thermique mais la variation de température de la pile SOFC est différente. La chaleur libérée par ces deux réactions augmente la température de l'anode. Une différence maximale de température de l'ordre de **13.84 [K]** est due à la contribution de la réaction électrochimique de l'oxydation de l'hydrogène et elle est localisée à la sortie de l'anode. À partir de l'anode la chaleur se propage vers l'électrolyte et la cathode.

Dans l'électrolyte, l'effet Joule est participé par une faible augmentation de température de la pile SOFC (**Fig. 4.21: (f)**).

La source de chaleur totale est distinguée par une importante augmentation de température de la pile SOFC; $\Delta T = 22.41 \text{ [K]}$ (**Fig. 4.21: (g)**). Elle résulte des processus exothermiques et l'effet Joule et elle est à l'interface anode/électrolyte et à la sortie de la pile SOFC. Ainsi qu'à partir de l'interface anode/électrolyte, la chaleur se propage vers l'anode et l'électrolyte.

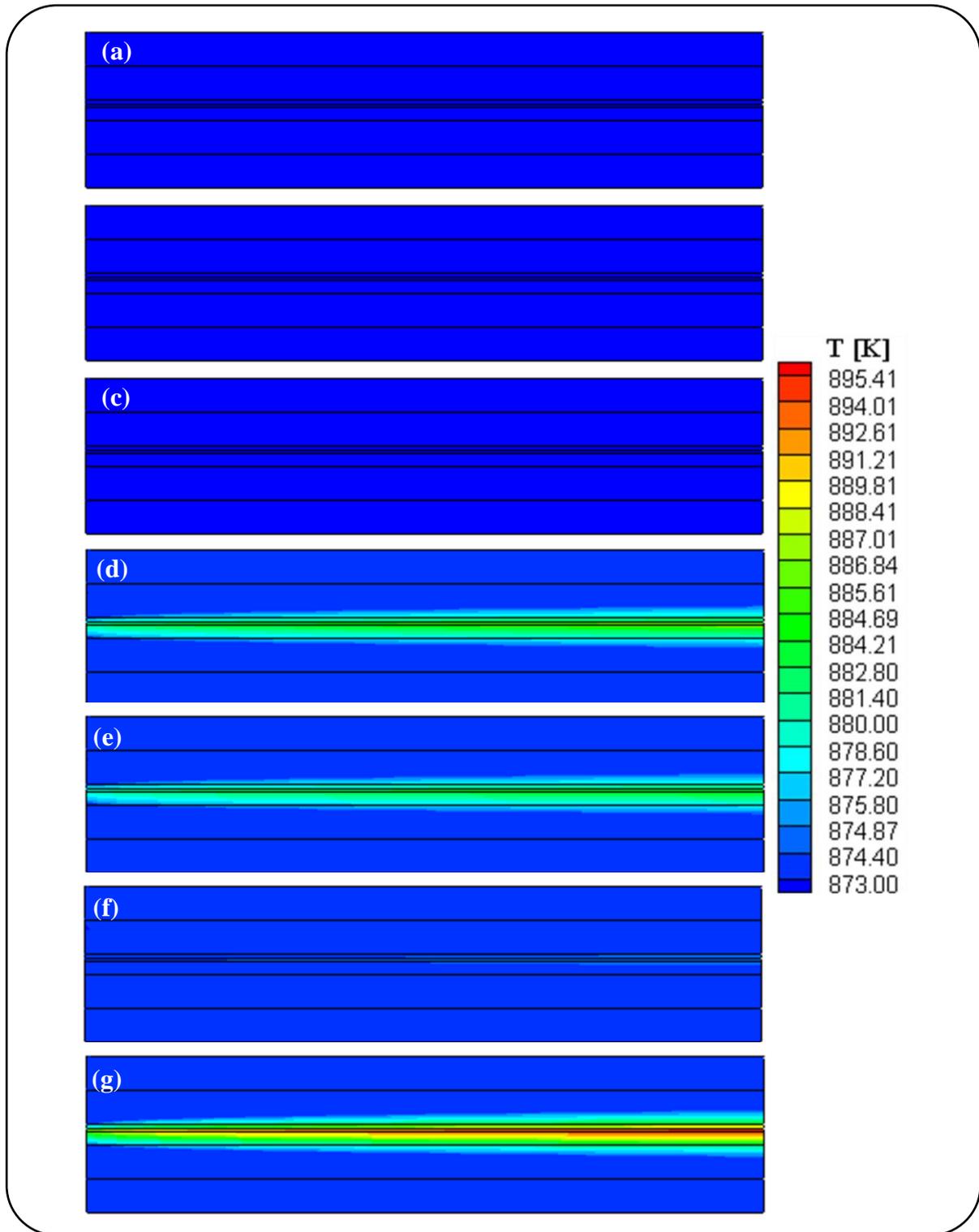


Fig. 4.21: Champs thermiques le long d'une pile SOFC ($T_{\text{gaz}} = 873$ [K]).

(a): absence de la source de chaleur, effet des sources de chaleur des réactions; (b): de vaporeformage du CH_4 , (c): du gaz à l'eau, (d): d'oxydation de l' H_2 ' $S_{\text{oxy_H}_2}$ ', (e): d'oxydation du CO ' $S_{\text{oxy_CO}}$ ', (f) : source de chaleur ohmique ' S_{ohm} ', et (g): source de chaleur totale ' S_{tot} '.

II. 2. 2. Température intermédiaire des gaz

À cette Température des gaz; $T_{\text{gaz}}=1173[\text{K}]$, on constate une faible diminution de température le long de l'anode de la pile SOFC qui résulte de la réaction endothermique de vaporeformage du méthane (**Fig. 4.22: (b)**).

La chaleur libérée par les réactions électrochimiques est faible par rapport au cas précédent. L'augmentation de la température est dans l'anode et de cette région elle se diffuse aux autres constituants de la pile SOFC (**Fig. 4.22: (d) et (e)**).

Une élévation très faible de température; $\Delta T=0.10 [\text{K}]$ est découlée de l'influence de la chaleur ohmique (**Fig. 4.22: (f)**).

La source de chaleur totale accroît la température de la pile SOFC et la température maximale est à la sortie de l'interface anode/électrolyte (**Fig. 4.22: (g)**). On remarque qu'une partie de la chaleur libérée par les réactions électrochimiques est absorbée par la réaction de vaporeformage du méthane.

II. 2. 3. Température maximale des gaz

Une température minimale de la pile SOFC; $T_{\text{min}}= 1272.47 [\text{K}]$, est provenue de l'absorption de chaleur par la réaction de vaporeformage du méthane et elle est localisée dans l'anode (**Fig. 4.23: (b)**).

À une température des gaz plus élevée; $T_{\text{gaz}}=1273 [\text{K}]$, la chaleur libérée par les processus électrochimiques et aux pertes ohmique est faible par rapport au cas de fonctionnement de la pile SOFC sous une température des gaz moins élevée; $T_{\text{gaz}}=873 [\text{K}]$ (**Fig. 4.23: (d, e, f)**). Sous l'influence de la source de chaleur totale, on remarque que le reformage du méthane en hydrogène se produit seulement à l'entrée de la cellule dans une longueur limitée de l'anode (**Fig. 4.23: (g)**) et il conduit à une faible diminution de température; $\Delta T = - 0.18 [\text{K}]$. Une comparaison entre les deux figures (**Fig. 4.23: (b)**) et (**Fig. 4.23: (g)**) montre que la chaleur produite par les réactions électrochimiques est absorbée par la réaction de vaporeformage du méthane. Donc le reste de l'anode a une température plus élevée que celle de l'entrée et la température maximale ($T=1274.68 [\text{K}]$) est atteinte à la sortie de l'interface anode/électrolyte.

L'influence de chaque type de sources de chaleur sur le champ thermique de la pile SOFC pour différentes valeurs de température des gaz dans le plan longitudinal est la même que celle observée dans le plan transversal.

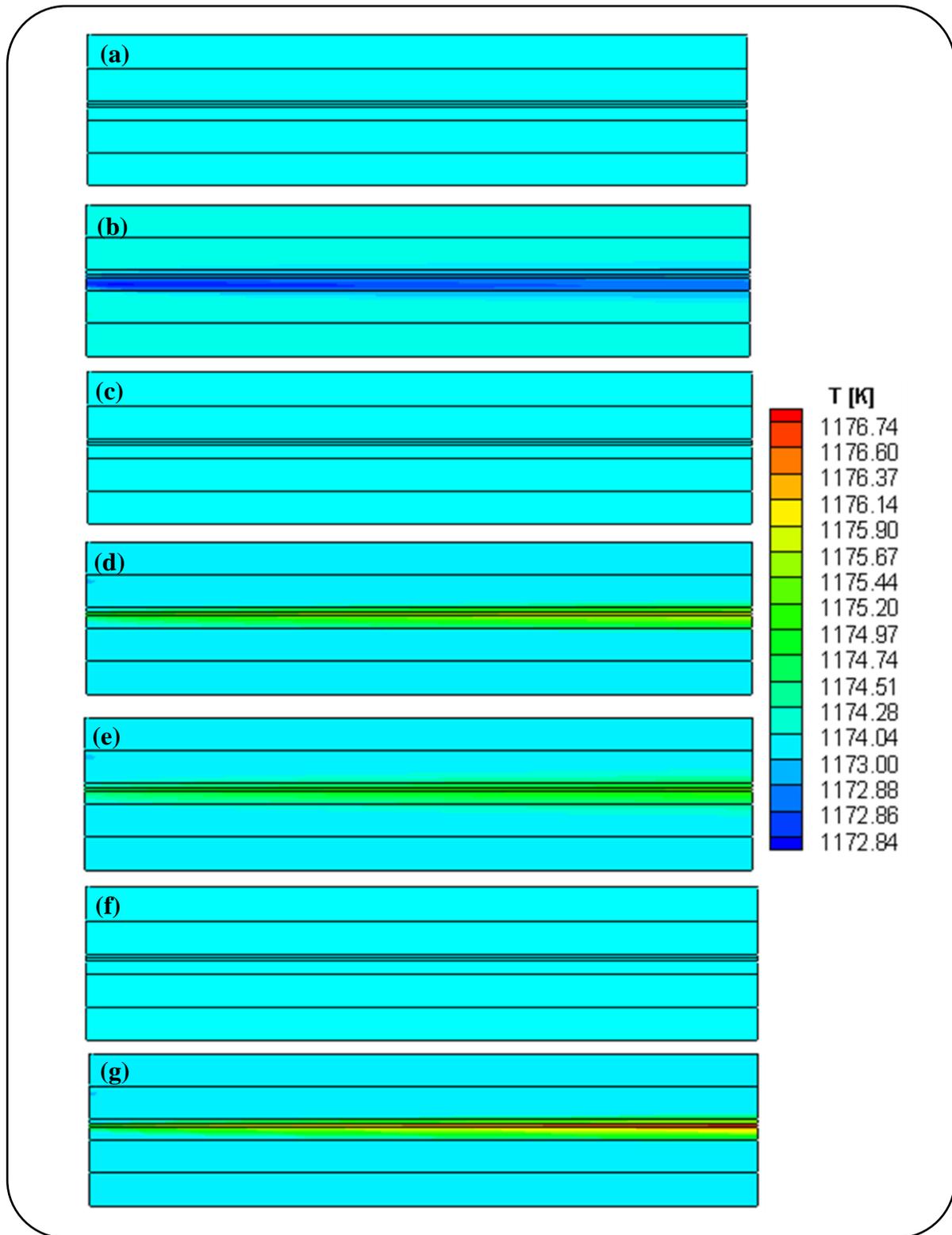


Fig. 4.22: Champs thermiques le long d'une pile SOFC ($T_{gaz} = 1173$ [K]).

(a): absence de la source de chaleur, effet des sources de chaleur des réactions; (b): de vaporeformage du CH_4 , (c): du gaz à l'eau, (d): d'oxydation de l' H_2 (S_{oxy_H2}), (e): d'oxydation du CO (S_{oxy_CO}), (f): source de chaleur ohmique (S_{ohm}), et (g): source de chaleur totale (S_{tot}).

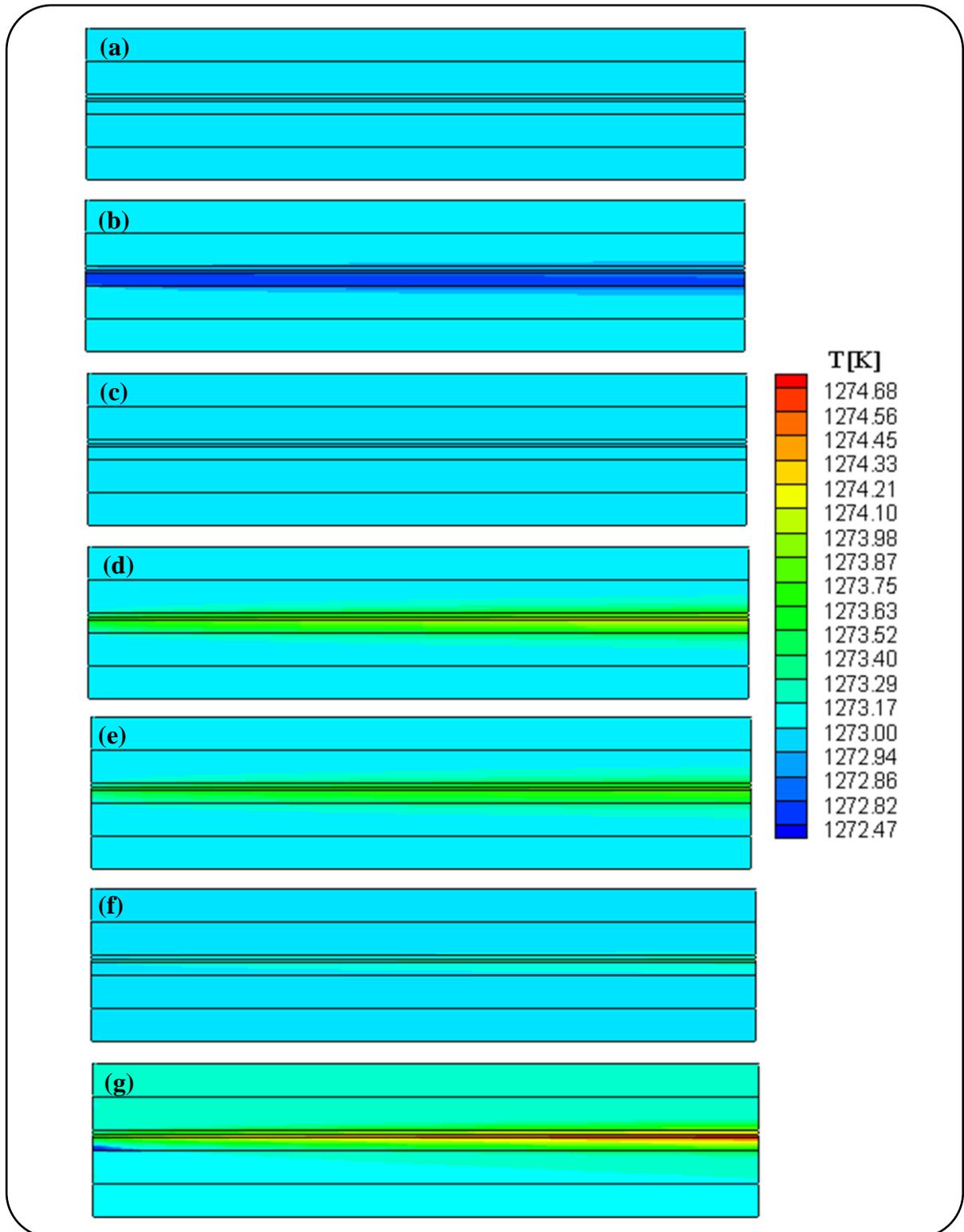


Fig. 4.23: Champs thermiques le long d'une pile SOFC ($T_{\text{gaz}} = 1273$ [K]).

(a): absence de la source de chaleur, effet des sources de chaleur des réactions; (b): de vaporeformage du CH_4 , (c): du gaz à l'eau, (d): d'oxydation de l' H_2 ' S_{oxy_H2} ', (e): d'oxydation du CO ' S_{oxy_CO} ', (f) : source de chaleur ohmique ' S_{ohm} ', et (g): source de chaleur totale ' S_{tot} '.

Toutes les variations de la température de la pile SOFC sous la contribution de chaque type de source de chaleur et la source de chaleur totale et aux différentes valeurs de la température des gaz sont récapitulées dans le **tableau 4.4**.

Tableau 4.4: Variation de la température de la pile SOFC en présence des différents types de source de chaleur et aux différentes valeurs de température des gaz le long de la pile SOFC. ($p_{\text{gaz}} = 1$ [bar] et $i = 15000$ [A.m⁻²]).

Source de chaleur [W.m ⁻³]	$T_{\text{gaz}} = 873$ [K]			$T_{\text{gaz}} = 1173$ [K]			$T_{\text{gaz}} = 1273$ [K]		
	T_{min}	T_{max}	ΔT	T_{min}	T_{max}	ΔT	T_{min}	T_{max}	ΔT
S_r	873	873	0	1172.83	1173	-0.17	1272.47	1273	-0.53
S_s	873	873	0	1173	1173	0	1273	1273	0
S_{oxy_H2}	873	886.84	13.84	1173	1175.13	2.13	1273	1274.15	1.15
S_{oxy_CO}	873	884.96	11.69	1173	1174.68	1.68	1273	1273.81	0.81
S_{ohm}	873	874.88	1.88	1173	1173.10	0.10	1273	1273.04	0.04
S_{tot}	873	895.21	22.41	1173	1176.74	3.74	1272.82	1274.68	1.68
									-0.18

*Conclusion Générale
et Perspectives*

Ce travail a permis de répondre à la question suivante: quelles sont les différents types de source de chaleur qui se produisent lors de fonctionnement de la pile SOFC quand elle est alimentée par l'air et le mélange de gaz (CH_4 , H_2 , H_2O , CO_2 , CO) coté cathodique et anodique respectivement et leurs impacts sur les champs thermiques? Pour cela, un modèle mathématique contenant les différentes sources de chaleur a été développé. Ce modèle a été injecté dans le code Fluent pour réaliser des simulations présentant l'effet des différentes sources de chaleur influencées par les différents paramètres physiques.

Pour atteindre l'objectif visé, cette thèse a été présentée en quatre chapitres. Le premier chapitre est une étude bibliographique qui nous a permis à recenser, définir et à localiser les différents types de sources de chaleur qui apparaissent pendant le fonctionnement de la pile SOFC alimentée par un mélange de gaz; CH_4 , H_2 , H_2O , CO_2 , CO . En plus, une étude d'état de l'art contenant une synthèse des travaux de recherche antécédents en relation avec ce travail a été effectuée.

Le deuxième chapitre a présenté les différentes expressions, trouvées dans la littérature, des sources de chaleur produites au sein de la pile SOFC fonctionnant sous les conditions de reformage.

Le troisième chapitre a englobé: - le modèle physique, - les conditions aux limites, - les propriétés physiques des gaz (air/mélange de gaz), - les propriétés physiques des constituants de la pile SOFC (deux électrodes, électrolyte et interconnexions) et principalement les expressions des différents types de source de chaleur qui nous ont servi à formaliser notre modèle mathématique. Le dernier chapitre expose les résultats de simulation de notre modèle et leurs interprétations.

Dans nos simulations, on s'est intéressé aux champs et aux profils thermiques d'une pile SOFC dans les conditions suivantes:

- a. les plans d'étude longitudinal et transversal;
- b. les différents types de source de chaleur:
 - les sources de chaleur des réactions du reformage (du vaporeformage du méthane en hydrogène et du gaz à l'eau),
 - les sources de chaleur des réactions électrochimiques globales de l'hydrogène et du monoxyde de carbone,
 - la source de chaleur due aux pertes ohmique (effet Joule),

- et la source de chaleur totale qui comprend les cinq sources de chaleur citées au-dessus.

c. Ainsi que l'influence des paramètres physiques comme la température et la pression des gaz à l'entrée et la densité de courant.

Après la simulation de ce modèle nous avons abouti aux conclusions suivantes:

En absence de la source de chaleur, les paramètres étudiés n'ont aucun effet sur les champs thermiques.

Pour le plan transversal

À une température des gaz minimale, la réaction endothermique du vaporeformage du méthane n'est pas produite. Cependant la consommation d'énergie par ce processus endothermique, qui se localise dans l'anode, s'accroît avec l'augmentation de la température et la pression des gaz. La densité de courant n'a aucun effet.

La source de chaleur de la réaction exothermique du gaz à l'eau a un effet négligeable sur la température de la pile SOFC pour toutes les valeurs prises de la densité de courant, de la température et de la pression des gaz à l'entrée.

Par conséquent la source de chaleur due aux réactions du reformage; les réactions du vaporeformage du méthane et du gaz à l'eau, absorbe de la chaleur.

C'est la source de chaleur dérivant de la réaction électrochimique globale de l'hydrogène; transformation exothermique, qui donne la grande élévation de température de la pile SOFC pour les différentes valeurs de température et de pression des gaz à l'entrée. Cependant cet accroissement de température de la pile SOFC s'affaiblit avec l'augmentation de la température des gaz à l'entrée. L'effet de la pression des gaz est presque négligeable sur cette source de chaleur. Tandis que l'effet de la densité de courant est discernable. Cette génération de la chaleur est à l'interface anode/électrolyte loin des canaux anodique et cathodique et de ces endroits se répartit la chaleur vers les autres composants de la pile SOFC.

De même pour la source de chaleur découlant de la réaction électrochimique globale du monoxyde de carbone; processus exothermique, mais elle donne une variation de température de la pile SOFC inférieure à celle donnée par la source de chaleur précédente.

En présence de la source de chaleur due aux pertes ohmique, la variation de température de la pile SOFC décroît avec l'augmentation de la température des gaz à l'entrée et contrairement à la densité de courant. Alors que la pression des gaz à l'entrée n'a pas d'effet.

La source de chaleur totale avec une température des gaz minimale est distinguée par une importante élévation de température de la pile SOFC provenant des transformations exothermiques et aux pertes ohmiques. Cependant cette augmentation s'affaiblit avec l'accroissement de la température des gaz à l'entrée. Le phénomène du reformage, qui se place dans l'anode en face du canal anodique, est apparu à une température des gaz intermédiaire.

Concernant le plan longitudinal, le même effet des différents types de source de chaleur a été observé. Bien que la consommation et la production de l'énergie par les réactions de reformage et les processus électrochimiques ainsi que la chaleur libérée par l'effet Joule sont inférieurs par rapport au premier plan. Le reformage du méthane en hydrogène se produit uniquement à l'entrée de la pile SOFC dans une longueur limitée de l'anode. La température maximale est à l'interface anode/électrolyte et à la sortie de la pile SOFC.

En conclusion, ce travail a permis de confirmer certaines théories telles que le phénomène de reformage qui ne peut se produire qu'à des températures supérieures à la température minimale. Ainsi qu'il se génère uniquement dans l'anode à l'entrée de la pile. La comparaison quantitative avec les travaux cités dans l'état de l'art est difficile puisque les simulations ont été réalisées sous des conditions différentes. Qualitativement les résultats obtenus sont conformes avec ceux repérés dans l'étude bibliographique.

Comme perspectives, plusieurs recherches peuvent être réalisées. Cette étude a été réalisée en 2D, une étude en 3D peut mieux découvrir le développement des processus chimique et électrochimiques au sein de la pile à combustible. Ainsi que le traitement de la densité de puissance permettra d'étudier la performance de la pile. La validation expérimentale va confirmer l'exactitude des résultats obtenus par simulation.

Cette thèse a été couronnée par la publication des travaux de recherche suivant [85 - 86].

Références
Bibliographiques

-
- [1] Subhash C Singhal et Kevin Kendall. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, livre. 2003
- [2] https://fr.wikipedia.org/wiki/Pile_à_combustible
- [3] http://www.doitporns.ac.uk/tlplib/fuel_cells/types.php
- [4] Moussa CHNANI. *Modélisation Macroscopique de piles PEFC et SOFC pour l'étude de leur couplage*. Thèse de doctorat. Institut FEMTO-ST- Département ENISYS UMR CNRS 6174 – UFC – ENSMM – UTBM. 2008.
- [5] [http : large.standord.edu/courses/2013/ph240/rasooly2](http://large.standord.edu/courses/2013/ph240/rasooly2)
- [6] Ferguson, J., Fiard, J., Herbin, R., *Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources 58 (1996) 109-222
- [7] <http://www.clubpac.net>
- [8] Fabrice Mauvy, *les piles à combustibles produiront-elles l'énergie proper de demain?*, Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS), octobre 2004
- [9] www.techniques-ingenieur.fr
- [10] Qiusheng Wang, Lijun Li, Cheng Wang, *Numerical Study of Thermoelectric Characteristics of a Planar Solid Oxide Fuel Cell with Direct Internal Reforming of Methane*. Journal of Power Sources 186, Issue 2 (2009) 399-407
- [11] Think X. Ho, Pawel Kosinski, Alex C. Hoffmann, Arild Vik. *Effects of heat sources on the performance of a planar solid oxide fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 4276-4284.
- [12] Think X. Ho, Pawel Kosinski, Alex C. Hoffmann, Arild Vik. *Transport, chemical and electrochemical processes in a planar solid oxide fuel cell: Detailed three-dimensional modeling*. Journal of Power Sources 195 (2010) 6764–6773.
- [13] Kasra Nikooyeh, Ayodeji A. Jeje, Josephine M. Hill. *3D modeling of anode-supported planar SOFC with internal reforming of methane*. Journal of Power Sources 171 (2007) 601–609.
- [14] E. Vakouftsi, G.E. Marnellos, C. Athanasiou, F. Coutelieris. *CFD modeling of a biogas fuelled SOFC*. Solid State Ionics 192 (2011) 458–463.
- [15] Jinliang Yuan, Yuan Huang, Bengt Sundén. Wei Guo Wang. *Analysis of parameter effects on chemical reaction coupled transport phenomena in SOFC anodes*. Heat Mass Transfer (2009) 45:471–484.
- [16] Joonguen Park, Peiwen Li, Joongmyeon Bae. *Analysis of chemical, electrochemical reactions and thermo-fluid flow in methane-feed internal reforming SOFCs: Part I - Modeling and effect of gas concentrations*. International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 8512 – 8531.
- [17] Joonguen Park, Peiwen Li, Joongmyeon Bae. *Analysis of chemical, electrochemical reactions and thermo-fluid flow in methane-feed internal reforming SOFCs: Part II temperature effect*. International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 8532 – 8555.

- [18] J.J. Ramírez-Minguela, J.M. Mendoza-Miranda, V.D. Muñoz-Carpio, V.H. Rangel-Hernández, V. Pérez-García, J.L. Rodríguez-Muñoz. *Internal reforming of methane in a mono-block-layer build solid oxide fuel cell with an embedding porous pipe: Numerical analysis*. Energy Conversion and Management 79 (2014) 461–469.
- [19] Xiongwen Zhang, Guojun Li, Jun Li, Zhenping Feng. *Numerical study on electric characteristics of solid oxide fuel cells*. Energy Conversion and Management 48 (2007) 977–989.
- [20] Jun Li, Guang-Yi Cao, Xin-Jian Zhu, Heng-Yong Tu. *Two-dimensional dynamic simulation of a direct internal reforming solid oxide fuel cell*. Journal of Power Sources 171 (2007) 585–600.
- [21] Jun LI, Ying-wei KANG¹, Guang-yi CAO, Xin-jian ZHU, Heng-yong TU, Jian LI. *Numerical simulation of a direct internal reforming solid oxide fuel cell using computational fluid dynamics method*. Journal of Zhejiang University SCIENCE A 9(7). (2008) 961-969.
- [22] Martin Andersson, Jinliang Yuan, Bengt Sundén. *SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries*. International Journal of Heat and Mass Transfer 55 (2012) 773–788.
- [23] Meng Ni. *Modeling and parametric simulations of solid oxide fuel cells with methane carbon dioxide reforming*. Energy Conversion and Management 70 (2013) 116–129.
- [24] Meng Ni. *The effect of electrolyte type on performance of solid oxide fuel cells running on hydrocarbon fuels*. International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 2846 – 2858.
- [25] Meng Ni. *Is steam addition necessary for the landfill gas fueled solid oxide fuel cells?* International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 16373 – 16386.
- [26] Zuh Youn Vahc, Chi-Young Jung, Sung Chul Yi. *Performance degradation of solid oxide fuel cells due to sulfur poisoning of the electrochemical reaction and internal reforming reaction*. International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 17275 – 17283.
- [27] J.-M. Kleina, Y. Bultel, S. Georges, M. Pons. *Modeling of a SOFC fuelled by methane: From direct internal reforming to gradual internal reforming*. Chemical Engineering Science 62 (2007) 1636 – 1649.
- [28] H. Iwai, Y. Yamamoto, M. Saito, H. Yoshida. *Numerical simulation of intermediate-temperature direct-internal-reforming planar solid oxide fuel cell*. Energy, Volume 36, Issue 4, April 2011, Pages 2225-2234.
- [29] J. Laurencin, F. Lefebvre-Joud, G. Delette. *Impact of cell design and operating conditions on the performances of SOFC fuelled with methane*. Journal of Power Sources 177 (2008) 355–368.
- [30] Vinod M. Janardhanan, Olaf Deutschmann. *Numerical study of mass and heat transport in solid-oxide fuel cells running on humidified methane*. Chemical Engineering Science 62 (2007) 5473 – 5486.
- [31] Yuanyuan Xie, Hanping Ding, Xingjian Xue. *Direct methane fueled solid oxide fuel cell model with detailed reforming reactions*. Chemical Engineering Journal 228 (2013) 917–24.
- [32] C. Ozgur Colpan, Ibrahim Dincer, Feridun Hamdullahpur. *Thermodynamic modeling of*

- direct internal reforming solid oxide fuel cells operating with syngas. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 787 – 795.
- [33] Igor Zinovik, Dimos Poulidakos. *Modeling the temperature field in the reforming anode of a button-shaped solid oxide fuel cell*. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6234–6243.
- [34] E. Vakouftsi, G. Marnellos, C. Athanasiou,, F.A. Coutelieris. *A detailed model for transport processes in a methane fed planar SOFC*. *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 224–229.
- [35] Vinod M. Janardhanan, Olaf Deutschmann. *CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes*. *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1192–1202.
- [36] Vinod M. Janardhanan, Vincent Heuveline, Olaf Deutschmann. *Performance analysis of a SOFC under direct internal reforming conditions*. *Journal of Power Sources* 172 (2007) 296–307.
- [37] Amornchai Arpornwichanop, Nuttapong Chalermpanchai, Yaneeporn Patcharavorachot, Suttichai Assabumrungrat, Moses Tade. *Performance of an anode-supported solid oxide fuel cell with direct-internal reforming of ethanol*. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2009) 7780 – 7788.
- [38] Carlo Resini, Maria Concepción Herrera Delgado, Sabrina Prestob, Luis J. Alemany, Paola Riani, Rinaldo Marazza, Gianguido Ramis, Guido Busca. *Yttria-stabilized zirconia (YSZ) supported Ni–Co alloys (precursor of SOFC anodes) as catalysts for the steam reforming of ethanol*. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3728 – 3735.
- [39] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat. *Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC*. *Journal of Power Sources* 163 (2007) 943–951.
- [40] Wenju Wang, Yingyu Cao. *Hydrogen-rich gas production for solid oxide fuel cell (SOFC) via partial oxidation of butanol: Thermodynamic analysis*. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 13280 – 13289.
- [41] P. Piroonlerkgul, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, A.A. Adesina. *Selection of appropriate fuel processor for biogas-fuelled SOFC system*. *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 341–351.
- [42] Omid Razbani, Mohsen Assadi, Martin Andersson. *Three dimensional CFD modeling and experimental validation of an electrolyte supported solid oxide fuel cell fed with methane-free biogas*. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013)10068 – 10080.
- [43] Omid Razbani, Ivar Wærnhus, Mohsen Assadi. *Experimental investigation of temperature distribution over a planar solid oxide fuel cell*. *Applied Energy* 105 (2013) 155–160.
- [44] M. Boder, R. Dittmeyer. *Catalytic modification of conventional SOFC anodes with a view to reducing their activity for direct internal reforming of natural gas*. *Journal of Power Sources* 155 (2006) 13–22.
- [45] Meng Ni, Dennis Y.C. Leung, Michael K.H. Leung. *Electrochemical modeling and parametric study of methane fed solid oxide fuel cells*. *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 268–278.

- [46] Thinh X. Ho, Pawel Kosinski, Alex C. Hoffmann, Arild Vik. Modeling of transport, chemical and electrochemical phenomena in a cathode-supported SOFC. *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 3000 – 3009.
- [47] Kurtis P. Recknagle, Emily M. Ryan, Brian J. Koeppe, Lenna A. Mahoney, Moe A. Khaleel. *Modeling of electrochemistry and steam–methane reforming performance for simulating pressurized solid oxide fuel cell stacks*. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 6637–6644.
- [48] Massimo Santarelli, Francesco Quesito, Valerio Novaresio, Cosimo Guerra, Andrea Lanzini, Davide Beretta. *Direct reforming of biogas on Ni-based SOFC anodes: Modelling of heterogeneous reactions and validation with experiments*. *Journal of Power Sources* 242 (2013) 405 – 414.
- [49] Anna Sciazko, Yosuke Komatsu, Grzegorz Brus, Shinji Kimijima, Janusz S. Szmyd. *A novel approach to improve the mathematical modelling of the internal reforming process for solid oxide fuel cells using the orthogonal least squares method*. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 16372 – 16389.
- [50] Cosimo Guerra, Andrea Lanzini, Pierluigi Leone, Massimo Santarelli, Nigel P. Brandon. *Optimization of dry reforming of methane over Ni/YSZ anodes for solid oxide fuel cells*. *Journal of Power Sources* 245 (2014) 154 - 163.
- [51] Vincenzo Liso, Anders Christian Olesen, Mads Pagh Nielsen, Søren Knudsen Kær. *Performance comparison between partial oxidation and methane steam reforming processes for solid oxide fuel cell (SOFC) micro combined heat and power (CHP) system*. *Energy* 36 (2011) 4216 - 4226.
- [52] D. S´anchez, R. Chacartegui, A. Mu˜noz, T. S´anchez. *Thermal and electrochemical model of internal reforming solid oxide fuel cells with tubular geometry*. *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1074-1087.
- [53] Lijin Wang, Huisheng Zhang, Shilie Weng. *Modelling and simulation of solid oxide fuel cell based on the volume–resistance characteristic modeling technique*. *Journal of Power Sources* 177 (2008) 579–589.
- [54] Ying-Wei Kang, Jun Li, Guang-Yi Cao, Heng-Yong Tu, Jian Li, Jie Yang. *A reduced 1D dynamic model of a planar direct internal reforming solid oxide fuel cell for system research*. *Journal of Power Sources* 188 (2009) 170–176.
- [55] Qiang Hu, Shaorong Wang, Ting-Lian Wen. *Analysis of processes in planar solid oxide fuel cells*. *Solid State Ionics* 179 (2008) 1579–1587.
- [56] Handa Xi, Jing Sun, Vasilios Tsourapas. *A control oriented low order dynamic model for planar SOFC using minimum Gibbs free energy method*. *Journal of Power Sources* 165 (2007) 253–266.
- [57] Amornchai Arpornwichanop, Yaneeporn Patcharavorachot, Suttichai Assabumrungrat. *Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming*. *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 581 - 589.
- [58] Ferguson, J., Fiard, J., Herbin, R.. *Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells*. *Journal of Power Sources* 58 (1996) 109-222.
- [59] Valérie Eveloy. *Numerical analysis of an internal methane reforming solid oxide fuel cell*

- with fuel recycling*. Applied Energy 93 (2012) 107–115.
- [60] P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon. *Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance*. Journal of Power Sources 138, (2004) 120-136.
- [61] Xiongwen Zhang, Jun Li, Guojun Li, Zhenping Feng, *Numerical study on the thermal characteristics in a tubular solid oxide fuel cell with indirect internal reformer*. International Journal of Thermal Sciences 48, Issue 4 (2009) 805-814
- [62] Grzegorz Brus, Janusz S. Szmyd. *Numerical modelling of radiative heat transfer in an internal indirect reforming-type SOFC*. Journal of Power Sources 181 (2008) 8–16.
- [63] P. Dokmaingam, J.T.S. Irvine, S. Assabumrungrat, S. Charojrochkul, N. Laosiripojana. *Modeling of IT-SOFC with indirect internal reforming operation fueled by methane: Effect of oxygen adding as autothermal reforming*. International Journal of Hydrogen Energy. 35 (2010) 13271-13279.
- [64] P. Dokmaingam, S. Assabumrungrat, A. Soottitantawat, I. Sramala, N. Laosiripojan. *Modeling of SOFC with indirect internal reforming operation: Comparison of conventional packed-bed and catalytic coated-wall internal reformer*. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 410 - 421.
- [65] P. Dokmaingam, S. Assabumrungrat, A. Soottitantawat, N. Laosiripojana. *Modelling of tubular-designed solid oxide fuel cell with indirect internal reforming operation fed by different primary fuels*. Journal of Power Sources 195 (2010) 69–78.
- [66] Feraih Alenazey, Yousef Alyousef, E. Brancaccio, D. Montinaro. *Parameters affecting CO₂ production in a planar anode supported SOFC based system*. International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 642-651
- [67] P. Aguiar, D. Chadwick, L. Kershenbaum. *Modelling of an indirect internal reforming solid oxide fuel cell*. Chemical Engineering Science 57 (2002) 1665 – 1677.
- [68] P. Aguiar, D. Chadwick, L. Kershenbaum. *Effect of methane slippage on an indirect internal reforming solid oxide fuel cell*. Chemical Engineering Science 59 (2004) 87 – 97.
- [69] ABDENEBI Hafsia. *Étude numérique bidimensionnelle des champs thermiques dans une pile à combustible du type SOFC planaire*. Mémoire de Magistère, Université de Batna 2 (2009).
- [70] C. Schluckner, V. Subotic, V. Lawlor, C. Hochenauer. *Three-dimensional numerical and experimental investigation of an industrial-sized SOFC fueled by diesel reformat e Part I: Creation of a base model for further carbon deposition modeling*. International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 19102 – 19118.
- [71] Amornchai Arpornwichanopa, Yaneeporn Patcharavorachot. *Investigation of a proton-conducting SOFC with internal autothermal reforming of methane*. Chemical Engineering Research and Design 91 (2013) 1508–1516.
- [72] Yuzhang Wang, Fumihiko Yoshiba, Makoto Kawase, Takao Watanabe. *Performance and effective kinetic models of methane steam reforming over Ni/YSZ anode of planar SOFC*. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 3885-3893.
- [73] Frano Barbir, PEM Fuel Cells theory and practice, (P: 20)

- [74] E. Achenbach, Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack *Journal of Power Sources*, 49 (1994) 333-348.
- [75] W. Lehnert, J. Meusinger, F. Thom. *Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes*. *Journal of Power Sources* 87 (2000) 57–63
- [76] Murat Peksen, Roland Peters, Ludger Blum, Detlef Stolten. *Numerical modelling and experimental validation of a planar type pre-reformer in SOFC technology*. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 6425 – 6436.
- [77] FLUENT. (CFD). Version 15.0
- [78] Y. Liu, K.C. Leong. *Numerical study of an internal-reforming solid oxide fuel cell and adsorption chiller co-generation system*. *Journal of Power Sources* 159 (2006) 501–508
- [79] Anchasa Pramuanjaroenkij, Sadik Kakac, Xiang Yang Zhou. *Mathematical analysis of planar solid oxide fuel cells*. *International Journal Of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2547-2565.
- [80] Yixin Lu, Laura Schaefer, Peiwen Li. *Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell Part I. Heat/mass transfer and fluid flow*. *Journal of Power Sources* 140 (2005) 331-339
- [81] Yunzhen Yang, Guilan Wang, Haiou Zhang, Weisheng Xia. *Comparison of heat and mass transfer between planar and MOLB-type SOFCs*. *Journal of Power Sources* 177 (2008) 426–433.
- [82] Chaisantikulwat, C. Diaz-Goano, E.S. Meadows. *Dynamic modeling and control of planar anode-supported solid oxide fuel cell*. *Computers and Chemical Engineering* 32 (2008) 2365–2381.
- [83] K.J. Daun, S.B. Beale, F. Liu, G.J. Smallwood. *Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes*. *Journal of Power Sources* 157 (2006) 302–310.
- [84] Pei-Wen Li, Minking K. Chyu, *Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack*. *Journal of Power Sources* 124 (2003) 487–498.
- [85] Abdenebi Hafsia, Zitouni Bariza, Ben Moussa Hocine, Haddad Djamel, *Thermal field in SOFC fed by CH₄: Molar fractions effect*. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 17 (2015), 82–89.
- [86] Hafsia Abdenebi, Bariza Zitouni, Hocine Ben Moussa, Djamel Haddad. *Inlet Methane Temperature Effect at a Planar SOFC Thermal Field Under Direct Internal Reforming Condition*. Chapter, Book: *Progress in Clean Energy*, 2 (2015), 556 – 581.
- [87] Hafsia Abdenebi, Bariza Zitouni, Hocine Ben Moussa, Djamel Haddad, *Thermal fields of a planar SOFC fed by methane: Steam reforming and water gas shift reaction effect*. *International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, Ouarzazate (2013), pp. 494-498.

Publications



ORIGINAL ARTICLE

Thermal field in SOFC fed by CH₄: Molar fractions effect



Abdenebi Hafsia ^{a,c,*}, Zitouni Bariza ^{a,b,c}, Ben Moussa Hocine ^{a,c}, Haddad Djamel ^{a,c}

^a Department of Mechanic, Batna, Algeria

^b Department of Food Technology, Institute of Veterinary Sciences and Agricultural Sciences, Batna, Algeria

^c Univeriy Hadj Lakhdar, Batna, Algeria

Received 3 January 2013; revised 31 December 2013; accepted 14 January 2014

Available online 20 February 2014

KEYWORDS

SOFC;
Molar fractions;
Steam reforming;
Shift reaction;
Temperature;
Direct internal reforming

Abstract In the present work, the anode supported solid oxide fuel cell (AS_SOFC) is fed by air and fuel at cathode and at anode channels respectively. The fuel is a mixture of five components: methane (CH₄), hydrogen (H₂), carbon dioxide (CO₂), carbon monoxide (CO) and steam (H₂O), where a reforming phenomenon; an external or an internal one appears. At the SOFC anode side, an indirect or direct reforming phenomenon happens.

The principal aim of this study is the visualization of the temperature fields under heat sources' effect caused by the direct internal reforming reactions; the steam reforming reaction, the water gas shift reaction and the overall reforming reaction. The temperature gradient is discussed for several inlet fuel molar fractions.

A program in FORTRAN language using the finite difference method is developed. The thermal fields', in the plane perpendicular to the gas flow, is visualized by "Tec plot" program. This study requires a coupling conservation equations (mass, energy and species). The flows are governed by Darcy's law. The results show that the fuel molar fractions cannot be ignored in the presence of direct internal reforming phenomenon.

© 2014 Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of University of Bahrain.

1. Introduction

Demographic growth has encouraged companies to diversify and increase their energy resources. However, this development cannot be accomplished simply by increasing fossil fuel (oil, gas or coal) consumption. Indeed, the energy demand increase associated with resource scarcity currently conducts to oil price increases. This economic problem is accompanied

by a major environmental challenge: the use of hydrocarbons generates CO₂ immense emissions that contribute to planet global warming. Therefore, it becomes essential to find alternative concurrently technological solutions to: (i) limit energy consumption, (ii) increase the efficiency of fossil fuel converters into usable energy (electricity and transport) and (iii) develop cleaner sources and energy carriers.

To attain these objectives, it is particularly necessary to develop new energy technologies. Solid oxide fuel cell (SOFC) comes in this context. This technology is indeed the most effective way to convert the hydrocarbon chemical energy into electricity. This transformation takes place at high temperature

* Corresponding author. Tel./fax: +213 33 81 21 43.

E-mail addresses: abdenebihafsa@gmail.com, H2SOFC@gmail.com (H. Abdenebi).

Peer review under responsibility of University of Bahrain.

(600–1000 °C) on the basis of an electrochemical fuel oxidation and oxygen reduction from the air (Laurencin, 2008). This high temperature has a double advantage. First, it assures the provision of easily exploitable high heat in cogeneration. Secondly, it allows the hydrocarbons direct use, primarily natural gas, which can be easily reformed in order to produce hydrogen for SOFC fuel cell. According to the literature review, when it is fed by a fuel other than hydrogen; CH₄, H₂, CO₂, CO, H₂O, molar fractions do not have the same percentage (Table 1).

The present work's contribution is to study the temperature fields under the heat source effect caused by the direct reforming reactions; the steam reforming reaction, the water gas shift reaction and the overall reforming reaction. The parameter studied is the inlet fuel molar fractions.

2. Physical model

The physical model adopted for the SOFC direct reforming phenomenon simulation is shown in Fig. 1. The first compartment, corresponding to an anode supported planar SOFC fuel cell is fed by fuel and air (Fig. 1(a)). The second one; (Fig. 1(b)) shows the study area. The latter is composed by:

- Two interconnections; anode and cathode interconnections,
- Two electrodes (anode and cathode),
- An electrolyte.

Fig. 1(c) represents the anode, reforming and electrochemical reaction locations, and the anode interconnection. The reactions that occurred in the anode and considered in the mathematic model are:

Reforming reactions:



3. Mathematical model

For this numerical study, the planar SOFC is fueled by gases; air and fuel. The fuel is a mixture of methane (CH₄), hydrogen

(H₂), carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂) and steam (H₂O). Thermal field's visualization is made in the plane perpendicular to the gas flow direction of a single cell (Fig. 1). This study requires coupling conservation equations; mass, energy and species. For the momentum equation in the porous electrodes, the flow is modeled using Darcy's law.

$$U = -\frac{\kappa}{\varepsilon \cdot \mu} \text{grad}(p) \quad (4)$$

where ' U ' (m s⁻¹) is the velocity, ' κ ' (m²) is the permeability, ' ε ' (%) is the porosity, ' μ ' (kg m⁻¹ s⁻¹) is the viscosity and ' p ' (Pa) is the pressure.

The basic equations; mass, energy and species can be written following a general form:

$$\text{div}(\varepsilon \rho U \Phi) = \text{div}(\Gamma_\Phi \text{grad} \Phi) + S_\Phi \quad (5)$$

where ' ρ ' (kg m⁻³) is the density, ' Φ ' is a general variable, ' Γ_Φ ' (m² s⁻¹) is the diffusion coefficient and ' S_Φ ' is the source term. Table 2 explains mass, energy and species equations obtained from the Eq. (5).

The fuel used is a gas mixture and based on the ideal gas law:

$$PV = nRT \quad (6)$$

where ' V ' (m³) is the volume occupied by the fuel, ' n ' is the moles number, ' R ' (kg m⁻¹ s⁻¹) is the gas constant and ' T ' (K) the temperature. The relation which gives the mole number is:

$$n = \frac{m}{M} \quad (7)$$

where ' m ' (kg) and ' M ' (kg mol⁻¹) are the mass and the molar mass respectively. As a result, the fuel density ' ρ_{fuel} ' can be expressed as (Hamid, 2010):

$$\rho_{fuel} = \frac{P_{fuel} M_{fuel}}{RT} \quad (8)$$

Where ' M_{fuel} ' is the fuel molar mass and it is calculated by the following relation (Hamid, 2010).

$$\begin{aligned} M_{fuel} &= \sum_1^5 M_j X_j \\ &= M_{CH_4} X_{CH_4} + M_{H_2} X_{H_2} + M_{CO_2} X_{CO_2} + M_{CO} X_{CO} \\ &\quad + M_{H_2O} X_{H_2O} \end{aligned} \quad (9)$$

Table 1 Molar fractions of components.

Components	Molar fractions	Refs.	Components	Molar fractions	Refs.
CH ₄	0.29	Li et al. (2008)	CH ₄	0.171	Ferguson et al. (1996), Kang et al. (2009)
H ₂	0.09		H ₂	0.2626	
CO ₂	0.01		CO ₂	0.0436	
CO	0.01		CO	0.0294	
H ₂ O	0.6		H ₂ O	0.4934	
CH ₄	0.1707	Ho et al. (2010)	CH ₄	0.33	Kang et al. (2009)
H ₂	0.2686		H ₂	/	
CO ₂	0.0491		CO ₂	/	
CO	0.024		CO	/	
H ₂ O	0.4875		H ₂ O	0.67	
CH ₄	0.171	Wang et al. (2009)	CH ₄	0.110	Hu et al. (2008)
H ₂	0.263		H ₂	0.258	
CO ₂	0.044		CO ₂	0.228	
CO	0.029		CO	0.057	
H ₂ O	0.493		H ₂ O	0.284	

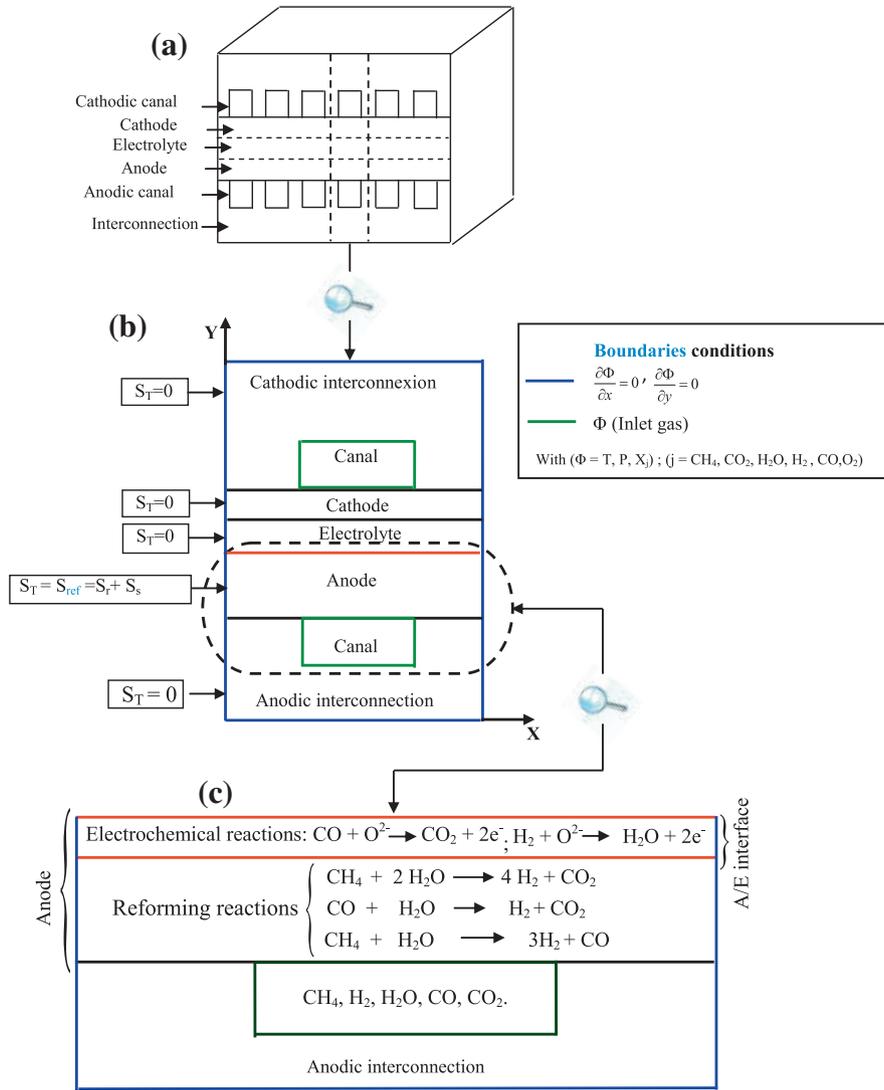


Figure 1 SOFC representative diagram; schematic of a planar SOFC cell (a), physical model and boundary conditions (b), reforming and electrochemical reactions in the anode (c).

Table 2 Coefficients of the equations.

Equations	General variable Φ	Diffusion coefficient Γ_Φ	Source term S_Φ
Mass equation	$\Phi = 1$	$\Gamma_\Phi = 0$	$S_\Phi = 0$
Species equation	$\Phi = Y_j$	$\Gamma_\Phi = (\rho D)_j$ $\Gamma_\Phi = \kappa \cdot \rho / \mu$	$S_\Phi = S_{Y_j}$
	With ($j = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$)		
Pressure equation	$\Phi = P$	$\Gamma_\Phi = \lambda_{(eff,i)}$	$S_\Phi = 0$
Energy equation	$\Phi = T$	With $i = (\text{ele, an, cat, int})$	$S_\Phi = S_T$

where ' X_j ' is the molar fraction of the species ' j '.

So, the gas mixture density can be calculated by (Janardhanan et al., 2007; Hamid, 2010):

$$\rho_{fuel} = \frac{P_{fuel}(M_{\text{CH}_4} X_{\text{CH}_4} + M_{\text{H}_2} X_{\text{H}_2} + M_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2} + M_{\text{CO}} X_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2\text{O}} X_{\text{H}_2\text{O}})}{RT} \quad (10)$$

Noting that the fuel specific heat is defined by (Bertin et al., 1981):

$$C_{p_{fuel}} = \int_{T_1}^{T_2} \sum X_j C_{p_j} dT \quad (11)$$

where ' C_{p_j} ' ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) is the specific heat of species ' j '.

In the energy equation case, the general equation resolution requires the effective thermal conductivity expression (' λ_{eff} ' ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)) and it can be calculated by the following formula (Zinovik and Poulikakos, 2009; Jiang and Chen, 2009; Pramuanjaroenkij et al., 2010):

$$\lambda_{eff} = \varepsilon \lambda_{fuel} + (1 - \varepsilon) \lambda_{sol} \quad (12)$$

where ' λ_{fuel} ' and ' λ_{sol} ' are the fuel and the solid thermal conductivity respectively.

The fuel dynamic viscosity is calculated by the following relationship (Hamid, 2010):

$$\mu_{fuel} = \sum_1^5 \mu_j X_j = \mu_{CH_4} X_{CH_4} + \mu_{H_2} X_{H_2} + \mu_{CO_2} X_{CO_2} + \mu_{CO} X_{CO} + \mu_{H_2O} X_{H_2O} \quad (13)$$

For the mass sources, within the anode and the anode/electrolyte interface, the species mass source conservation equation ‘ S_{Y_j} ’ is resulting from reforming reactions and electrochemical reactions. In this study, we are interested only in the mass source due to the reforming reactions; the steam reforming reaction ‘ $S_{r,j}$ ’ and water gas shift reaction ‘ $S_{s,j}$ ’ (Wang et al., 2009; Pramuanjaroenkij et al., 2010; Brus and Szmyd, 2008; Iwai et al., 2010). The different mass sources expressions are shown in Table 3. At the cathode, the mass source is the source resulting from oxygen consumption.

$$S_{cat,O_2} = -\frac{M_{O_2}}{2F} i \quad (14)$$

where ‘ M_{O_2} ’ (kg mol⁻¹), ‘ i ’ (A m²) and ‘ F ’ (C mol⁻¹) are the oxygen molar mass, the current density and the faraday’s constant.

In this study, the thermal source is the heat source due to the reforming reactions. So the heat source is due to the steam reforming reaction (S_r), which is an endothermic process and the water–gas shift reaction (S_s), which is an exothermic reaction. At the anode, the heat source is described by the following equation (Li et al., 2007; Ho et al., 2010; Kang et al., 2009; Wang et al., 2009; Nikooyeh et al., 2007).

$$S_{T,an} = S_r + S_s \quad (15)$$

With

$$S_r = -R_r \Delta H_r \quad (16)$$

$$S_s = -R_s \Delta H_s \quad (17)$$

‘ R ’ (mol m⁻³ s⁻¹) and ‘ ΔH ’ (J mol⁻¹) are the reaction rate and reactions enthalpy change (Ivanov, 2007; Brus and Szmyd, 2008; Wang et al., 2009; Zinovik and Poulidakos, 2009).

- Reaction rate expressions

$$R_r = k_r^+ p_{CH_4} p_{H_2O} - k_r^- p_{CO} (p_{H_2})^3 \quad (18)$$

$$R_s = k_s^+ p_{CO} p_{H_2O} - k_s^- p_{CO_2} p_{H_2} \quad (19)$$

Thus, the reaction’s rate constants ‘ k^+ ’ and ‘ k^- ’ and the equilibrium constant are:

$$k_r^+ = 2169 \exp(-225103/RT) \quad (20)$$

$$k_s^+ = 0.0183 \exp(-103842/RT) \quad (21)$$

The ‘ k_r^- ’ and ‘ k_s^- ’ coefficients are determined based on the following equilibrium constants for both reactions.

$$K_{er} = \frac{k_r^+}{k_r^-} \quad (22)$$

$$K_{es} = \frac{k_s^+}{k_s^-} \quad (23)$$

K_{er} and K_{es} equilibrium constants can be calculated by the following empirical equations:

$$K_{er} = 1.0267 \times 10^{10} \exp(-0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.2770) \quad (24)$$

$$K_{es} = \exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169) \quad (25)$$

Z : is a variable depending on the temperature (Wang et al., 2009; Iwai et al., 2010; Amornchai et al., 2010).

$$Z = \frac{1000}{T} - 1 \quad (26)$$

Reaction rate Eqs. (18,19) depend on the partial pressure. The ‘ P_j ’ of each species ‘‘ j ’’ is equal to its mole fraction ‘ X_j ’ multiplied by the total pressure ‘ P_{fuel} ’ (Xi et al., 2007; Hamid, 2010).

$$P_j = X_j P_{fuel} \quad (27)$$

P_{fuel} : The pressure mixture gas at the inlet channels.

The enthalpies change for the reforming reactions; steam reforming and water–gas shift are given by the following relations:

$$\Delta H_r = 192.220 + 0.0541T - 2.062 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (28)$$

$$\Delta H_s = -44.034 + 0.00847T - 5.819 \cdot 10^{-7} T^2 \quad (29)$$

The fuel and air physical properties are shown in Table 4. The thermal conductivity, specific heat and the dynamic viscosity of species ‘ j ’ are polynomials of temperature of fourth order (CFD Fluent). There expressions are:

$$\lambda_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (30)$$

$$Cp_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (31)$$

$$\mu_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (32)$$

Or, ‘ a ’, ‘ b ’, ‘ c ’, ‘ d ’ and ‘ e ’ are the empirical constants for each gas. The cell components physical property data are illustrated in Table 5.

Table 3 Mass source expressions resulting from reforming reactions at the anode and the anode/electrolyte interface (Wang et al., 2009; Pramuanjaroenkij et al., 2010; Brus and Szmyd, 2008; Iwai et al., 2010).

Source terms	Species				
	CH ₄	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
$S_{r,j}$	$-R_r M_{CH_4}$	$3R_r M_{H_2}$	0	$R_r M_{CO}$	$-R_r M_{H_2O}$
$S_{s,j}$	0	$R_s M_{H_2}$	$R_s M_{CO_2}$	$-R_s M_{CO}$	$-R_s M_{H_2O}$
$S_{ref,j} = S_{r,j} + S_{s,j}$	$-R_r M_{CH_4}$	$(3R_r + R_s) M_{H_2}$	$R_s M_{CO_2}$	$(R_r - R_s) M_{CO}$	$-(R_r + R_s) M_{H_2O}$

Table 4 Fuel and air physical properties.

Physical properties	Species						Refs.
	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	O ₂	
$X_i\%$	0.29	0.6	0.09	0.01	0.01	/	Li et al. (2008)
M_j [g mol ⁻¹]	16	18	2	44	28	32	
D_j [cm ² s ⁻¹]	$D_j = 0.364 \left(\frac{T}{273}\right)^{1.5}$					$D_{O_2} = 0.181 \left(\frac{T}{273}\right)^{1.5}$	Ferguson et al. (1996)

4. Results and discussion

The results of this study show the thermal fields of an AS-SOFC under the reforming reactions heat sources effect; the steam reforming reaction heat source effect, the water gas shift reaction heat source effect and the overall reforming reaction heat source effect. Inlet gas temperature and pressure are respectively 1273 K and 3 bars. This analysis is performed at four values (cases) of molar fractions' inlet fuel respectively: (1) CH₄: 0.29, H₂: 0.09, CO₂: 0.01, CO: 0.01, H₂O: 0.6, (2) CH₄: 0.33, H₂O: 0.67, (3) CH₄: 0.01707, H₂: 0.2686, CO₂: 0.0491, CO: 0.024, H₂O: 0.4875 and (4) CH₄: 0.11, H₂: 0.258, CO₂: 0.228, CO: 0.057, H₂O: 0.254. The results are also discussed, following the AS-SOFC temperature elevation and abasement.

4.1. AS-SOFC thermal fields without heat source

Figs. 2 and 3(a and e) present the thermal fields without heat source effect; $S_T = 0$. It is seen that heat transfer channels anode and cathode, warmer environment, to the other SOFC components (anode and cathode interconnections, the cathode, the anode and the electrolyte). For the first, third and fourth cases of fuel molar fractions cited above, the thermal field is constant and the minimum temperature value is 1272.92 K (Fig. 2(a) and Fig. 3(a and e)). In the second case of fuel molar fractions, the minimum temperature value is 1272.84 K which imposes a different distribution to the thermal fields (Fig. 2(e)).

4.2. AS-SOFC thermal fields with effect of steam reforming reaction heat source

Figs. 2 and 3(band f) present the thermal fields with effect of steam reforming reaction heat source; $S_T = S_r$. For all the fuel molar fractions' cases, the minimum temperature value is less than the field minimum temperature value without any heat sources. This minimum temperature is located in the anode far from the channels. Energy consumption is due to the steam reforming reaction endothermicity. This energy consumption is based on the methane percentage in the fuel. A greater methane (CH₄) percentage causes great energy consumption whereas a smaller methane percentage requires low energy

consumption. So energy consumption is maximum in the second case of the fuel molar fractions (CH₄: 0.33, H₂O: 0.67), with a $\Delta T = -2.05$ K.

4.3. AS-SOFC thermal fields with effect of water gas shift reaction heat source

Figs. 2 and 3(c and g) present the thermal fields with effect of water gas shift reaction heat source; $S_T = S_s$. For the fuel molar fractions' second case, the thermal field is unchanging. For other fuel molar fractions cases, an increase in the SOFC temperature is distinguished. This increase is located in the anode parts far from the canals. Energy production is due to the water gas shift reaction exothermicity. This energy production is based on the carbon monoxide (CO) percentage in the fuel. A greater carbon monoxide percentage causes a large power generation and a smaller carbon monoxide percentage requires low energy production. So, energy production is maximum at the fuel molar fractions' fourth case ($\Delta T = 12.61$ K) and it is minimum for the fuel molar fractions' second case ($\Delta T = 0$ K).

4.4. AS-SOFC thermal fields with effect of reforming reaction heat source

Figs. 2 and 3(dand h) present the thermal fields with reforming reaction heat source effect; $S_T = S_s + S_r$, which is the sum of two reactions: the steam reforming reaction and the water gas shift reaction. According to the literature review, the Overall reforming reaction is an endothermic reaction. For the first and the second case of the fuel molar fractions, the reaction endothermicity gives a decrease in temperature. The minimum temperature is located at the anode far-away from gas channels (Fig. 2(dand h)). Energy consumption is maximum at the fuel molar fractions' second case ($T_{\min} = 1270.79$ K and $\Delta T = -2.05$ K). In contrast, for the fuel molar fractions' third and fourth cases, a SOFC temperature increase is noted. The maximum temperature is focused in the anode away from gas channels (Fig. 3(d and h)). This energy production is created by the methane and carbon monoxide content in the fuel. Small methane percentage (third and fourth cases, CH₄: 0.01707 and 0.11), causes the dominance of the exothermic water gas shift reaction.

Table 5 Solid components' physical properties.

Parametres	Anode	Electrolyte	Cathode	Interconnexions	Refs.
κ [m ²]	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹²	/	Kang et al. (2009), Zhan et al. (2006), Dokmaingam et al. (2010)
ε [%]	0.4	/	0.5	/	Kang et al. (2009), Zhan et al. (2006)
λ [W m ⁻¹ K ⁻¹]	2	2	2	2	Kang et al. (2009)
e [m]	2.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁴	Wang et al. (2009)

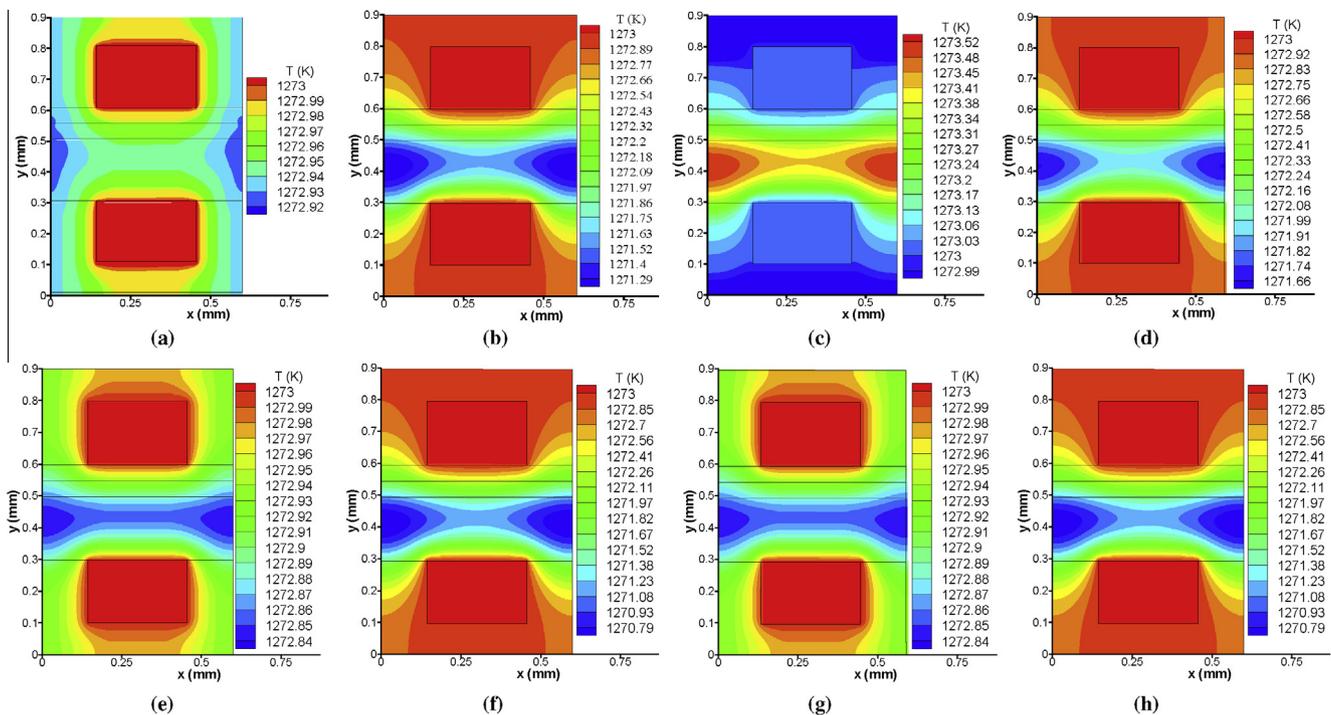


Figure 2 Thermal fields for molar compositions of fuel: CH₄: 0.29, H₂: 0.09, CO₂: 0.01, CO: 0.01, H₂O: 0.6, (a–d) and CH₄: 0.33, H₂O: 0.67, (e–h). Without heat source (a and e), heat source of steam reforming reaction (b and f), Heat source of water–gas shift reaction (c and g), Heat source of overall reforming reaction (d and h).

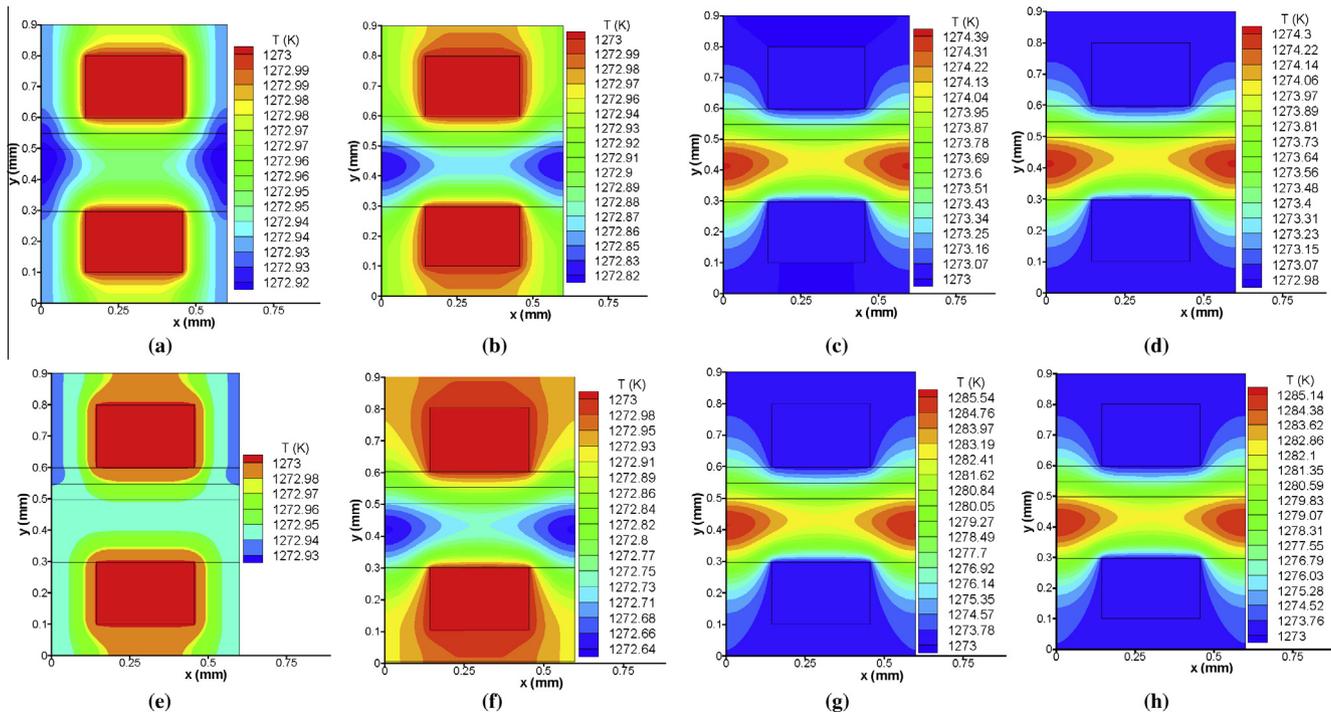


Figure 3 Thermal fields for molar compositions of fuel: CH₄: 0.01707, H₂: 0.2686, CO₂: 0.0491, CO: 0.024, H₂O: 0.4875 (a–d) and CH₄: 0.11, H₂: 0.258, CO₂: 0.228, CO: 0.057, H₂O: 0.254 (e–h). Without heat source (a and e), Heat source of steam reforming reaction (b and f), Heat source of water–gas shift reaction (c and g), Heat source of overall reforming reaction (d and h).

Table 6 contains the maximum and the minimum SOFC temperature (T_{\max} , T_{\min}) under different heat source influence

and the temperature variation (ΔT). The latter is the difference between the SOFC temperature value (T_{\max}) under the heat

Table 6 Temperatures and the temperature variations: T_{\max} , T_{\min} , ΔT .

Heat sources (S_T)	Molar fractions											
	1st Case			2nd Case			3rd Case			4th Case		
	CH ₄ :0.29, H ₂ :0.09, CO ₂ :0.01, CO:0.01, H ₂ O:0.6			CH ₄ :0.33, H ₂ O:0.67			CH ₄ :0.01707, H ₂ :0.2686, CO ₂ :0.0491, CO:0.024, H ₂ O:0.4875			CH ₄ :0.11, H ₂ :0.258, CO ₂ :0.228, CO:0.057, H ₂ O:0.254		
	T_{\max}	T_{\min}	ΔT	T_{\max}	T_{\min}	ΔT	T_{\max}	T_{\min}	ΔT	T_{\max}	T_{\min}	ΔT
$S_T = 0$	1273	1272.92	/	1273	1272.84	/	1273	1272.92	/	1273	1272.93	/
$S_T = S_r$	1273	1271.29	-1.63	1273	1270.79	-2.05	1273	1272.82	-0.1	1273	1272.64	-0.29
$S_T = S_s$	1273.52	1272.99	0.6	1273	1272.84	0	1274.39	1273.07	1.47	1285.54	1273	12.61
$S_T = S_r + S_s$	1273	1271.66	-1.2	1273	1270.79	-2.05	1274.3	1272.98	1.38	1285.14	1273	12.21

source influence and the SOFC temperature value without heat source (T_{\min}). The maximum and the minimum temperature variation values (ΔT) are -0.1, 12.61 and 12.21 K and it is; (-2.05, 0 and -2.05 K) for heat sources due to the steam reforming, water gas shift reaction and the overall reforming reaction respectively. Temperature variation values; 1.38 and 12.21 K show the reforming reaction exothermicity at the fuel molar fractions' third and the fourth cases when methane percent is low in the fuel.

For validation of results, the computed results are compared to our previous results (Abdenebi et al., 2011; Zitouni et al., 2011; Haddad et al., 2013; Oulmi et al., 2011) when the fuel is hydrogen and the chemical reaction is completely exothermic. Temperature field shows a temperature increasing around 10 K. In the present work when the fuel is methane, the chemical reactions studied are the reforming reactions; the steam reforming reaction, the water gas shift reaction and the overall reforming reaction. The temperature low order decrease is reasonable for the endothermic reaction at the SOFC plan studied.

On the one hand, our results are consistent with the mathematical model; the thermal fields under direct reforming reactions effect show a decrease or an increase in temperature value according to the endothermic or exothermic process (steam reforming reaction, overall reforming reaction and water-gas shift reaction). On the other hand, the temperature variation orders under direct reforming reactions are in the same interval as those obtained previously.

5. Conclusion

In this work, the thermal fields' visualization of an AS_SOFC is under inlet gas temperature and pressure values respectively; 1273 K and 3 bars. Results' analysis shows that the reforming heat source effects are based on the inlet fuel molar fractions.

The steam reforming heat source effect is activated by the methane percentage. High methane content in the fuel requires a high energy that is why the steam reforming effect appears.

The temperature decrease is maximum in the fuel molar fractions case when the methane percentage is dominant over the other fuel components ($\Delta T = -2.05$ K) and it is minimum in the fuel molar fractions case when the methane percentage is low ($\Delta T = -0.1$ K).

The water gas shift heat source effect is based on the carbon monoxide percentage. High carbon monoxide content causes

an important energy production. As a consequence, the appearance of the water gas shifts the heat source effect. The temperature increase is maximal when the carbon monoxide percentage is highest, ($\Delta T = 12.61$ K, fourth case) and minimum when it is lowest ($\Delta T = 0$ K, second case).

References

- Amornchai, Arpornwihanop, Patcharavorachot, Yaneeporn, Assabumrungrat, Suttichai, 2010. Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming. *Chem. Eng. Sci.* 65, 581–589.
- Abdenebi, Hafsia, Bariza, Zitouni, Djamel, Haddad, Hocine, Ben Moussa, Andreadis, George M., Soumia, Abdessamed, 2011. SOFC fuel cell heat production: analysis. *Energy Procedia.* 6, 643–650.
- Bertin, Michel, Faroux, Jean-Pierre, Renault, Jacques, 1981. *Thermodynamique*, 3th ed. Dunod, Paris.
- Brus, Grzegorz, Szmyd, Janusz S., 2008. Numerical modelling of radiative heat transfer in an internal indirect reforming-type SOFC. *J. Power Sources* 181, 816.
- Dokmaingam, P., Irvine, J.T.S., Assabumrungrat, S., Charojrochkul, S., Laosiripojana, N., 2010. Modeling of IT-SOFC with indirect internal reforming operation fueled by methane: effect of oxygen adding as autothermal reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 13271–13279.
- Ferguson, J.R., Fiard, J.M., Herbin, R., 1996. Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* 58, 109–122.
- Haddad, Djamel, Hafsia, Abdenebi, Bariza, Zitouni, Hocine, Ben Moussa, Kafia, Oulmi, 2013. Thermal field in SOFC fed by hydrogen: inlet gases temperature effect. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 85758583.
- Hamid Mounir, 2010. Caractérisation, Modélisation thermo fluide et électrochimique, simulation numérique et étude des performances des nouvelles piles à combustible types IP-SOFC (Integrated-Planar Solid Oxide Fuel Cell) (Doctoral thesis). Univ. Rabat.
- Ho, Thinh X., Kosinski, Pawel, Hoffmann, Alex C., Vik, Avriid, 2010. Transport, chemical and electrochemical processes in a planar solid oxide fuel cell: detailed three – dimensional modeling. *J. Power Sources* 195, 6764–6773.
- Ho, Thinh X., Kosinski, Pawel, Hoffmann, Alex C., Vik, Avriid, 2010. Effect of sources on the performance of a planar solid fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 4276–4284.
- Hu, Qiang, Wang, Shaorong, Wen, Ting-Lian, 2008. Analysis of processes in planar solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 179, 1579–1587.
- Ivanov, Peter, 2007. Thermodynamic modeling of the power plant based on the SOFC with internal steam reforming of methane. *Electrochim. Acta* 52, 39213928.

- Iwai, H., Yamamoto, Y., Saito, M., Yoshida, H., 2010. Numerical simulation of intermediate-temperature direct-internal-reforming planar solid oxide fuel cell. *Energy* 36, 2225–2234.
- Janardhanan, Vinod M., Heuveline, Vincent, Deutschmann, Olaf, 2007. Performance analysis of a SOFC under direct internal reforming conditions. *J. Power Sources* 172, 296307.
- Jiang, Tsung Leo, Chen, Ming-Hong, 2009. Thermal-stress analyses of an operating planar solid oxide fuel cell with the bonded compliant seal design. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 82238234.
- Kang, Ying-Wei, Li, Jun, Cao, Guang-Yi, Tu, Heng-Yong, Li, Jian, Yang, Jie, 2009. One-dimensional dynamic modeling and simulation of a planar direct internal reforming solid oxide fuel cell. *Chin. J. Chem. Eng* 17 (2), 304–317.
- Kang, Ying-Wei, Li, Jun, Cao, Guang-Yi, Tu, Heng-Yong, Li, Jian, Yang, Jie, 2009. A reduced 1D dynamic model of a planar direct internal reforming solid oxide fuel cell. *J. Power Sources*, 170–176.
- Laurencin, J., 2008. Fonctionnement sous méthane d'une pile à combustible «SOFC»: optimisation des performances et de la durabilité. (Doctoral thesis). Inst. Polytechnique de Grenoble.
- Li, Jun, Cao, Guang-Yi, Zhu, Xin-Jian, Tu, Heng-Yong, 2007. Two-dimensional dynamic simulation of a direct internal reforming solid oxide fuel cell. *J. Power Sources* 171, 585–600.
- Li, Jun, Kang, Ying-Wei, Cao, Guang-Yi, Zhu, Xin-Jian, Tu, Heng-Yong, Li, Jian, 2008. Nonlinear identification of a DIR-SOFC stack using wavelet networks. *J. Power Sources* 179, 673–682.
- Li, Jun, Kang, Ying-Wei, Cao, Guang-Yi, Zhu, Xin-Jian, Tu, Heng-Yong, Li, Jian, 2008. Numerical simulation of a direct internal reforming solid oxide fuel cell using computational fluid dynamics method. *J. Zhejiang Univ. Sci.* 9 (7), 961–969.
- Nikooyeh, Kasra, Jeje, Ayodeji A., Hill, Josephine M., 2007. 3D modeling of anode-supported planar SOFC with internal reforming of methane. *J. Power Sources* 171, 601–609.
- Oulmi, Kafia, Bariza, Zitouni, Hocine, Ben Moussa, Andreadis, G.M., Hafsia, Abdenebi, 2011. Total polarization effect on the location of maximum temperature value in planar SOFC. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 4236–4243.
- Pramuanjaroenkij, Xiang Yang Zhou, Sadik Kakac, 2010. Numerical analysis of indirect internal reforming with self-sustained electrochemical promotion catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*. 35, 64826489. CFD Fluent 6.2.16.
- Wang, Qiusheng, Li, Lijun, Wang, Cheng, 2009. Numerical study of thermoelectric characteristics of a planar solid oxide fuel cell with direct internal reforming of methane. *J. Power Sources* 186, 399–407.
- Xi, Handa, Sun, Jing, Tsourapas, Vasilios, 2007. A control oriented low order dynamic model for planar SOFC using minimum Gibbs free energy method. *J. Power Sources* 165, 53266.
- Zhan, Zhongliang, Lin, Yuanbo, Pillai, Manoj, Kim, Ilwon, Barnett, Scott A., 2006. High-rate electrochemical partial oxidation of methane in solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* 161, 460–465.
- Zinovic, Igor, Poulikakos, Dimos, 2009. Modeling the temperature field in the reforming anode of a button-shaped solid oxide fuel cell. *Electrochim. Acta* 54, 62346243.
- Zitouni, Bariza, Andreadis, G.M., Hocine, Ben Moussa, Hafsia, Abdenebi, Djamel, Haddad, Mostefa, Zeroual, 2011. Two-dimensional numerical study of temperature field in an anode supported planar SOFC: effect of the chemical reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 4228–4235.

Chapter 41

Inlet Methane Temperature Effect at a Planar SOFC Thermal Field Under Direct Internal Reforming Condition

Hafsia Abdenebi, Bariza Zitouni, Hocine Ben Moussa, Djamel Haddad, Hadda Zitouni, and Youcef Sahli

Abstract In this work, an Anode Supported Planar Solid Oxide Fuel Cell (ASP_SOFC) is applied. The thermal fields are shown for a standard SOFC: yttria stabilized zirconia for the electrolyte, nickel/zirconia cermet for the anode, and doped lanthanum manganite (LSM) for the cathode. It is operating under direct internal reforming condition of methane gas.

The present paper's purpose is the thermal field visualization of an ASP_SOFC. The temperature fields are discussed under the influence of heat sources caused by the internal reforming reactions occurring at the SOFC anode side. The reforming reactions in the anode in this case are described by the endothermic steam reforming reaction, the exothermic water-gas shift reaction, and the endothermic overall chemical reaction. The SOFC thermal behavior is influenced by several parameters such as mole fractions, pressure and temperature, etc. In this work we focus on two parameters: the inlet methane temperature and pressure.

This study requires coupling conservation equations; mass, energy, and species. To accomplish this study, it is necessary to calculate velocities. The latter is governed by Darcy's law. The thermal fields are studied by a two-dimensional numerical simulation in the plane perpendicular to the methane flow. The method adopted for solving numerically a complex system of equations is the finite

H. Abdenebi (✉) • D. Haddad
Institute of Hygiene and Security, University Hadj lakhder, Batna, Algeria
e-mail: abdenebihafsa@gmail.com; H2SOFC@gmail.com; H2SOFC@gmail.com

B. Zitouni
Faculty of Technology, University Hadj lakhder, Batna, Algeria
e-mail: H2SOFC@gmail.com

H. Ben Moussa • H. Zitouni
Department of Mechanical, University Hadj lakhder, Batna, Algeria
e-mail: H2SOFC@gmail.com; H2SOFC@gmail.com

Y. Sahli
Research Unit Renewable Energies in the Middle of Sahara URERMS,
Centre for Development of Renewable Energy CDER 01000, Adrar, Algeria
e-mail: H2SOFC@gmail.com

difference method. The thermal fields as results of this study are obtained by developing a program in FORTRAN language and the Tecplot software, respectively.

The results show the thermal fields together with the application of the parameters studied in the literature. Methane and air inlet conditions are methane temperature values of 1,173 K or $T = 1,273$ K and pressure values of 1 bar, 2 bar, or 3 bar. The inlet fuel is considered as a gas mixture of H_2 , CH_4 , CO , H_2O , and CO_2 . Fuel and air inlet compositions are: CH_4 , 0.29; H_2 , 0.09; CO_2 , 0.01; CO , 0.01; H_2O , 0.6; O_2 , 0.21; and N_2 , 0.79.

The analysis of the thermal fields is based on the source term introduced in the energy equation. The influence of the heat source is shown by the decrease or increase in the temperature.

Keywords SOFC • Direct internal reforming • Thermal fields • Heat sources

Nomenclature

C_p	Fluid specific heat at constant pressure, J/kg K
D_{eff}	Effective diffusion coefficients, m^2/s
E	Component thickness, μm
F	Faraday constant, C/mole
I	Current density, A/m^2
P	Pressure, Pa
R	Perfect gas constant, J/mole K
S	Heat source, W/m^3
T	Temperature, K
U	Velocity, m/s
X	Species mass fraction ($j = CH_4, H_2, H_2O, CO, CO_2$)
ΔH	Enthalpy variation, J/mole

Greek Letters

ρ	Density, kg/m^3
Γ	Diffusion coefficient, m^2/s
Φ	General variable
K	Permeability, m^2
ε	Porosity, %
λ	Thermal conductivity, W/m K
μ	Viscosity, $kg/m\ s$

Subscripts

an	Anode
cat	Cathode
ele	Electrolyte
r	Steam reforming
s	Shift
T	Thermal
Ref	Reforming
sol	Solid
max	Maximum
min	Minimum

41.1 Introduction

Fossil fuels are always widely used in the world. They respond about 80 % of world energy demand today, but its continued use causes two main problems: The first problem is that they are limited in amount and sooner or later will be depleted. According to the estimates by petroleum companies, the production of the most conveniently utilizable fossil fuels, petroleum and natural gas, will peak sometime between the years 2015 and 2020 and then begin to decrease. This means that there will be a gap between demand and production of fluid fuels, beginning around 2015. The second problem is that fossil fuels are causing serious environmental problems, such as global warming, climate changes, melting of ice caps, rising sea levels, acid rains, pollution, ozone layer depletion, oil spills, forest and agricultural land damage caused by surface mining of coal, and so on.

Early in the 1970s hydrogen energy system had been proposed as a solution for these two interconnected global problems. One of its unique properties is that through electrochemical processes, it can be converted to electricity in fuel cells [1].

In this work, we are interested with the solid oxide fuel cell (SOFC). It operates at high temperatures. The high operating temperature (700–1,000 °C) of solid oxide fuel cells (SOFCs) has a number of consequences, the most important of which is the possibility of running the cells directly on practical hydrocarbon fuels without the need for a complex and expensive external fuel reformer that is necessary for low-temperature fuel cells [2]. The most common fuel, particularly for stationary applications, is natural gas. It varies in composition, but its main compound is methane.

To achieve our objectives, a comprehensive study is conducted on the various works on SOFC fueled by methane. Cheekatamarla et al. [3] presented an SOFC that combines a catalyst layer with a conventional anode, allowing internal reforming via partial oxidation of fuels such as methane, propane, butane, biomass gas, etc., without coking and yielding stable power output. Cosimo Guerra et al. [4] investigated the catalytic properties of Ni/YSZ anodes as electrodes of solid oxide

fuel cells to be operated under direct dry reforming of methane. In reference to Ozgur Colpan et al. [5], a direct internal reforming SOFC operating with syngas has been modeled thermodynamically. They considered the recirculation of the anode exit gas stream to obtain valid gas mixtures containing different gas compositions, and they also investigated the effect of the recirculation ratio and fuel utilization ratio. Analysis of chemical and electrochemical reactions and thermo fluid flow in methane-feed internal reforming SOFCs under gas concentrations and temperature effect was studied by 3D numerical simulations [6]. Thinh X. Ho et al. [7] investigated, using a detailed numerical model, the performance of a planar cathode-supported solid oxide fuel cell (SOFC) with composite electrodes fed by methane. Vakouftsi et al. [8] presented a three-dimensional CFD simulation of a planar SOFC fueled by modeled biogas/steam mixtures. The simulation considered species distribution of gas, current densities, potentials, and temperature gradients and confirmed that equimolar CH₄/CO₂ biogas leads to improved performance, while minimal steam addition can prevent carbon deposition.

The objective of the present work is to research the effects of heat sources of reforming reactions on the thermal fields. Therefore, a two-dimensional numerical simulation of the basic equations, continuity equation, mass equation, heat equation, and flow equation, are studied. The temperature distribution is shown for a complete ASP_SOFC (two interconnects, an anode, an electrolyte, and cathode).

41.2 Physical Model

A planar unit cell at anode supported is shown in Fig. 41.1. It is composed of two interconnects, an anode, an electrolyte, and a cathode. Figure 41.1 presents boundary conditions and heat sources taken in this paper. The fuel in the anode is a mixture of methane (CH₄), hydrogen (H₂), steam (H₂O), carbon monoxide (CO),

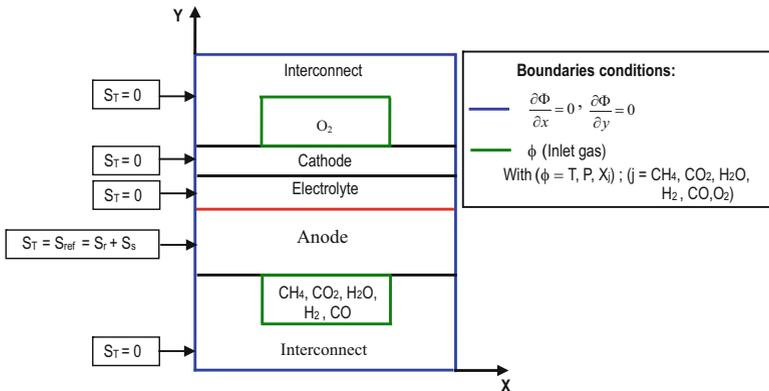
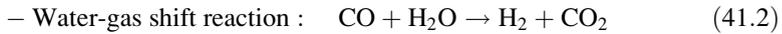


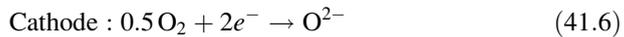
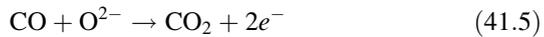
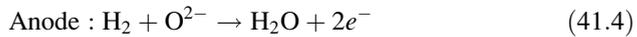
Fig. 41.1 Physical model, heat sources, and boundary conditions

and carbon dioxide (CO₂) whence the appearance of the direct reforming phenomenon. Consequently electricity production occurs in two steps successively: first hydrogen production by the reforming reactions and second the electricity production by electrochemical reactions. The reforming reactions of direct internal reforming (DIR) are: the steam reforming reaction (41.1), an endothermic process, requires energy, and favored by high temperatures; and the water-gas shift reaction (41.2), a weak exothermic reaction; and the endothermic overall reaction.

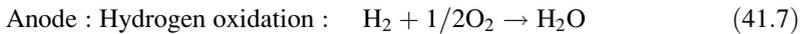
The reforming reactions are:



The electrochemical reactions are:



The overall electrochemical reaction (41.7 and 41.8) is the sum of half reactions in the cathode (41.6) and the anode (41.4 and 41.5) corresponding to the exothermic reactions of water formation (41.7) and carbon dioxide (41.8).



41.3 Mathematical Model

Thermal field study of an anode-supported planar SOFC is shown in a perpendicular plane to the gas flow direction (Fig. 41.1). This study requires coupling conservation equations; mass, energy, and species. For the momentum equation in the porous electrodes, the flow is modeled using Darcy's law:

$$U = -\frac{K}{\varepsilon\mu} \text{grad}(P) \quad (41.9)$$

The generalized form of conservation equations, mass, energy, and species, is written as follows:

$$\text{div}(\varepsilon\rho U\Phi) = \text{div}\Gamma_\phi\text{grad}(P) + S_\phi \quad (41.10)$$

where Φ is a generalized variable, Γ_ϕ is the diffusion coefficient, and S_ϕ is the source term.

The mass conservation equation, $\Phi = 1$, $\Gamma_\phi = 1$, and $S_\phi = 0$ and the species conservation equation Φ , Γ_ϕ and S_ϕ are replaced by the mass fraction of each species Y_j (with $j = (\text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O})$), $(\rho D)_j$ and S_{Y_j} respectively. For the conservation energy equation, $\Phi = T$, $\Gamma_\phi = \lambda_{(\text{eff},i)}$ (with $i = (\text{ele}, \text{an}, \text{cat}, \text{int})$), and $S_\phi = S_T$.

The fuel used is a gas mixture of five constituents: CH_4 , H_2 , CO_2 , CO , and H_2O ; therefore, the fuel density can be defined as follows [9, 10]:

$$\rho_{\text{fuel}} = \frac{P_{\text{fuel}}(M_{\text{CH}_4}X_{\text{CH}_4} + M_{\text{H}_2}X_{\text{H}_2} + M_{\text{CO}_2}X_{\text{CO}_2} + M_{\text{CO}}X_{\text{CO}} + M_{\text{CO}}X_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2\text{O}}X_{\text{H}_2\text{O}})}{RT} \quad (41.11)$$

For the fuel specific heat expression is given by the following relationship [11]:

$$C_{p_j} = \int_{T_1}^{T_2} \sum X_j C_{p_j} dT \quad (41.12)$$

where C_{p_j} is the specific heat of species j , and the effective thermal conductivity λ_{eff} can be calculated by the following formula [12, 13]:

$$\lambda_{\text{fuel}} = \varepsilon\lambda_{\text{fuel}} + (1 - \varepsilon)\lambda_{\text{sol}} \quad (41.13)$$

The fuel dynamic viscosity is calculated with the following relationship used by [10]:

$$\mu_{\text{fuel}} = \sum_1^5 \mu_j X_j = \mu_{\text{CH}_4}X_{\text{CH}_4} + \mu_{\text{H}_2}X_{\text{H}_2} + \mu_{\text{CO}_2}X_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{CO}}X_{\text{CO}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}X_{\text{H}_2\text{O}} \quad (41.14)$$

41.3.1 Source Terms

41.3.1.1 Mass Source

Within the anode and the anode/electrolyte interface, the mass source of species conservation equation S_{Y_j} results from the reforming reactions and the electrochemical reactions. In this work, we are only interested in the mass source due to the reforming reactions, the steam reforming reaction $S_{r,j}$, water gas shift reaction

Table 41.1 Mass sources expressions [13, 14]

Source terms	Species				
	CH ₄	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
$S_{r,j}$	$-R_r M_{CH_4}$	$3R_r M_{H_2}$	0	$R_r M_{CO}$	$-R_r M_{H_2O}$
$S_{s,j}$	0	$R_s M_{H_2}$	$R_r M_{CO_2}$	$-R_r M_{H_2O}$	$-R_s M_{H_2O}$
$S_{ref} = S_{r,j} + S_{s,j}$	$-R_r M_{CH_4}$	$(3R_r + R_s) M_{H_2}$	$R_r M_{CO_2}$	$(R_r - R_s) M_{CO}$	$(R_r + R_s) M_{H_2O}$

$S_{s,j}$ and the overall reforming reaction. Expressions of different mass sources due to the reforming reactions are shown in Table 41.1.

At the cathode, the mass source is the source resulting from the consumption of oxygen (O₂) reaction (41.6):

$$S_{cat,O_2} = -\frac{M_{O_2} i}{2F} \quad (41.15)$$

where M_{O_2} , i , and F are the oxygen molar mass, the current density, and the Faraday number respectively.

41.3.1.2 Heat Source

In this paper, the thermal source taken into account is the heat source due to the reforming reactions: heat sources due to the steam reforming reaction S_r , which is an endothermic process, the water-gas shift reaction S_s which is an exothermic reaction, and the endothermic overall reaction $S_{T,an}$. In the anode, heat source is described by the following equations [7, 15, 16]:

$$S_{T,an} = S_r + S_s \quad (41.16)$$

where

$$S_r = -R_r \Delta H_r \quad (41.17)$$

$$S_s = -R_s \Delta H_s \quad (41.18)$$

R and ΔH are the reaction rate and enthalpy change of the reforming reactions [15, 17, 18].

The reaction rate expressions are given as follows:

$$R_r = K_r^+ P_{CH_4} P_{H_2O} - K_r^- P_{CO} (P_{H_2})^3 \quad (41.19)$$

$$R_s = K_s^+ P_{CO} P_{H_2O} - K_s^- P_{CO_2} P_{H_2} \quad (41.20)$$

Thus, the rate constants of reactions ' k^+ ' ' k^- ', and the equilibrium constant are used:

$$K_r^+ = 2,169 \exp(-225,103/RT) \quad (41.21)$$

$$K_s^+ = 0.0183 \exp(-103,842/RT) \quad (41.22)$$

The coefficients K_r^- and K_s^- are determined based on the following equilibrium constants for both reactions:

$$K_{er} = \frac{K_r^+}{K_s^-} \quad (41.23)$$

$$K_{es} = \frac{K_r^+}{K_r^-} \quad (41.24)$$

And equilibrium constants, K_{er} and K_{es} , can be calculated by the following empirical equations:

$$K_{er} = 1.0267 \times 10^{10} \exp(-0.2413Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.2770) \quad (41.25)$$

$$K_{es} = \exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169) \quad (41.26)$$

Z: is a variable depending on the temperature [14, 19].

$$Z = 1,000/T - 1 \quad (41.27)$$

And for the partial pressure P_j of each species j is equal to its mole fraction X_j by the total pressure P_{fuel} [10, 20].

$$P_j = X_j P_{fuel} \quad (41.28)$$

P_{fuel} : The gas mixture pressure at the channels inlet.

The enthalpies change of reforming reactions, steam reforming reaction (41.1), and water-gas shift reaction (41.2) are given by the following relations [15]:

$$\Delta H_r = 192.220 + 0.0541T - 2.062 \times 10^{-5}T^2 \quad (41.29)$$

$$\Delta H_s = -44.034 + 0.00847T - 5.819 \times 10^{-7}T^2 \quad (41.30)$$

The gas physical properties of fuel and air: the thermal conductivity, the specific heat, and the dynamic viscosity of species CH_4 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O , and O_2 are

polynomial temperatures of order 4 (CFD Fluent). They are expressed by the following relations:

$$\lambda_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (41.31)$$

$$C_{p_j} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (41.32)$$

$$\mu_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (41.33)$$

Or a , b , c , d , and e are empirical constants, different for each gas as shown in the Tables 41.2, 41.3, and 41.4. Data of physical properties of species and physical properties of the cell components are illustrated in Tables 41.5 and 41.6.

Table 41.2 Thermal conductivity coefficients of gases (CFD Fluent)

Gas	a	b	c	d	e
CH ₄	0.0332	0	0	0	0
H ₂	0.08269088	0.0003561521	1.072322e-08	-4.40516e-12	3.263276e-16
CO ₂	0.0145	0	0	0	0
CO	0.025	0	0	0	0
H ₂ O	-0.007967996	6.881332e-05	4.49046e-08	-9.099937e-12	6.173314e-16
O ₂	0.003921754	8.081213e-05	-1.354094e-08	2.220444e-12	-1.416139e-16

Table 41.3 Specific heat coefficients of gases (CFD Fluent)

Gas	a	b	c	d	e
CH ₄	872.4671	5.305473	-0.002008295	3.516646e-07	-2.33391e-11
H ₂	12,337.53	2.887275	-0.000232356	-3.807379e-08	6.527742e-12
CO ₂	841.3765	0.5932393	-0.0002415168	4.522728e-08	-3.153134e-12
CO	897.9305	0.428231	-0.0001671392	3.023444e-08	-2.05137e-12
H ₂ O	1,233.234	1.410523	-0.0004029141	5.542772e-08	-2.949824e-12
O ₂	811.1803	0.4282316	-0.0001750725	3.757596e-08	-2.973548e-12

Table 41.4 Dynamic viscosity coefficients of gases (CFD Fluent)

Gases	a	b	c	d	e
CH ₄	1.087e-05	0	0	0	0
H ₂	3.773319e-06	1.932317e-08	-3.231968e-12	4.917018e-16	-3.024337e-20
CO ₂	1.37e-05	0	0	0	0
CO	0.025	0	0	0	0
H ₂ O	-4.418944e-06	4.687638e-08	-5.389431e-12	3.202856e-16	4.919179e-22
O ₂	7.879426e-06	4.924946e-08	-9.851545e-12	1.527411e-15	-9.425674e-20

Table 41.5 Physical properties of species

Physical properties	Species						References
	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	O ₂	
X_j (%)	0.29	0.6	0.09	0.01	0.01	–	[21]
M_j (g/mol)	16	18	2	44	28	32	
D_j (cm ² /s)	$D_j = 0.364(T 273)^{1.5}$					$D_{O_2} = 0.181(T 273)^{1.5}$	[22]

Table 41.6 Physical properties of the solid components

Parameters	Anode	Electrolyte	Cathode	Interconnects	References
K (m ²)	10–12	10–18	10–12	–	[23]
ϵ (%)	0.4	–	0.3	–	[24]
λ (W/m K)	2	2	2	2	[23]
e (m)	0.2e-3	0.05e-3	0.05e-3	0.3e-3	[15]

41.4 Results and Discussion

In this study, a DIR_SOFC operating with methane gas and air has been studied through a two-dimensional numerical simulation. The results present the gas operating parameters', temperature and pressure, effect at an ASP_SOFC. The heat sources effect due to the reforming reactions: the endothermic steam reforming reaction, the exothermic water-gas shift reaction, and the endothermic overall reforming reaction are also being investigated. The values of gas temperature and pressure for this numerical study are 1,173 K, 1,273 K, 1 bar, 2 bar, and 3 bar, respectively. Figures 41.2, 41.3, and 41.4 present thermal fields of an ASP_SOFC under the effect of the parameters listed above.

41.4.1 SOFC Thermal Fields

41.4.1.1 Gas Temperature Effect on the Thermal Fields at Different Gas Pressures

The thermal fields of an ASP_SOFC operating under the values of 1 bar and 1,173 K of gas pressure and temperature, respectively, without or with heat source effect, are invariant. We notice that we have heat transfer channels, with warmer environment, to other components of the SOFC (Fig. 41.2a–d). Under these operating conditions, the reforming reactions' heat sources have no effect. So the reforming phenomenon did not appear: $\Delta T = 0$ K. At the same pressure but at a higher temperature, more than the previous case, with gas temperature equaling to 1,273 K, a change in the thermal fields shape appeared. The minimum temperature is located in the anode far from gas channel. The effect of heat source due to the

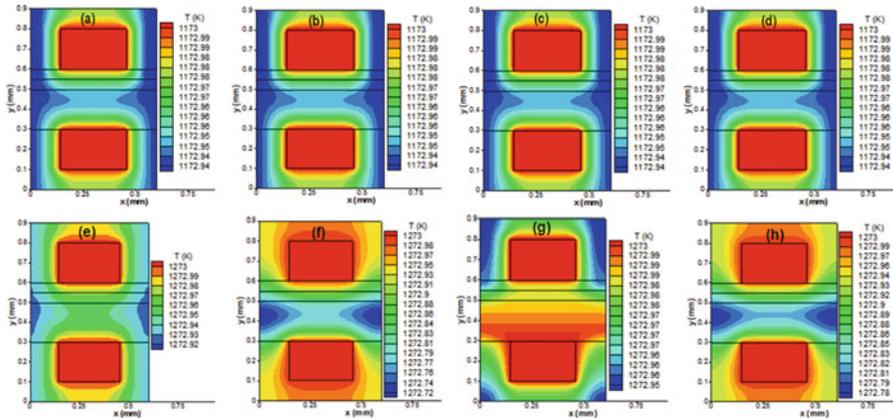


Fig. 41.2 Thermal fields, $P = 1\text{ bar}$, $T = 1,173\text{ K}$ (a–d) and $T = 1,273\text{ K}$ (e–h), without heat source (a, e), heat source of steam reaction (b, f), heat source of water-gas shift reaction (c, g), heat source of overall reaction (d, h)

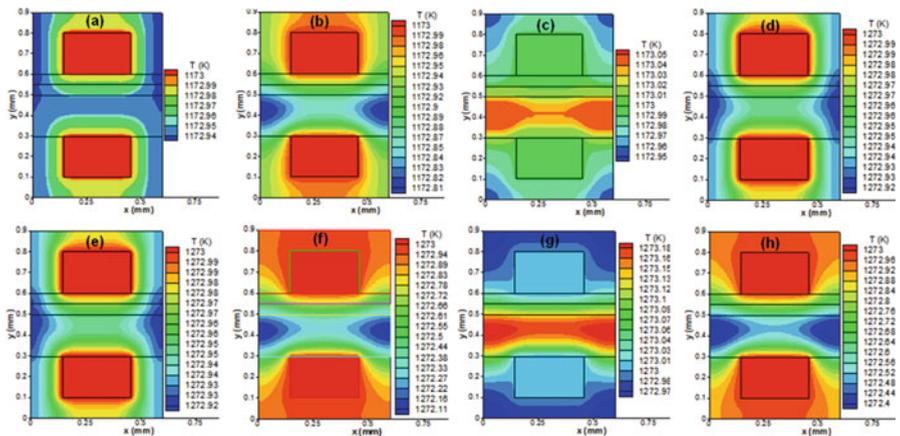


Fig. 41.3 Thermal fields, $P = 2\text{ bar}$, $T = 1,173\text{ K}$ (a–d) and $T = 1,273\text{ K}$ (e–h), without heat source (a, e), heat source of steam reaction (b, f), heat source of water-gas shift reaction (c, g), heat source of overall reaction (d, h)

steam reforming and the overall chemical reaction is shown by a decrease in the temperature: $\Delta T = -0.2\text{ K}$ and $\Delta T = -0.14\text{ K}$ correspondingly (Fig. 41.2f, h). The effect of heat source due to the water-gas shift reaction is shown by an increase in the temperature in the anode: $\Delta T = 0.03\text{ K}$ (Fig. 41.2g). When the SOFC operates at gas pressure equal to 2 bar or 3 bars, the effect of the reforming reaction heat source is at gas temperature equal to 1,173 K. The energy consumption, a diminution in the temperature, is the steam reforming and overall reforming reactions' effect (Figs. 41.3 and 41.4: b, d, f, h). The heat source effect of water-gas shift reaction is shown by energy production (Figs. 41.3 and 41.4: c, g).

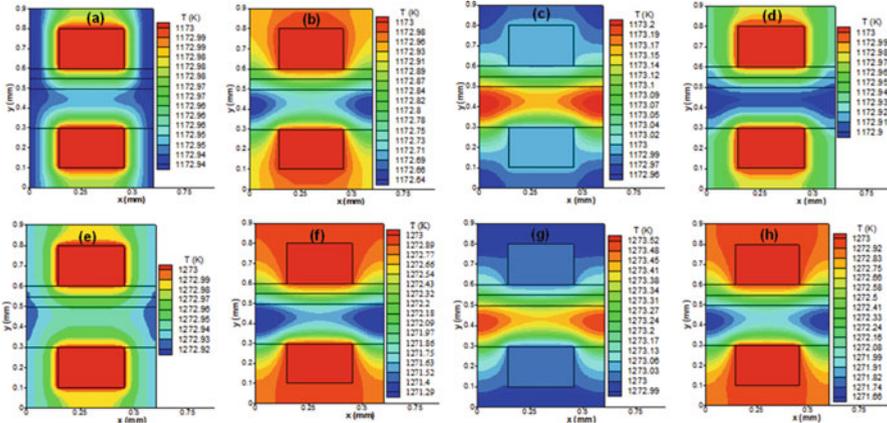


Fig. 41.4 Thermal fields for $P = 3$ bar, $T = 1,173$ K (a–d) and $T = 1,273$ K (e–h), without heat source (a, e), heat source of steam reaction (b, f), heat source of water-gas shift reaction (c, g), heat source of overall reaction (d, h)

Table 41.7 Temperatures; T_{max} , T_{min} , and the temperature variation; ΔT at $P = 1$ bar

Heat sources	Temperatures					
	$T = 1,173$ K			$T = 1,273$ K		
	T_{max}	T_{min}	ΔT	T_{max}	T_{min}	ΔT
$S_{T,an} = 0_r$	1,173	1,172.94	–	1,273	1,272.92	–
$S_{T,an} = S_r$	1,173	1,172.94	0	1,273	1,272.72	–0.2
$S_{T,an} = S_s$	1,173	1,172.94	0	1,273	1,272.95	0.03
$S_{T,an} = S_{ref} = S_r + S_s$	1,173	1,172.94	0	1,273	1,272.78	–0.14

41.4.1.2 Gas Pressure Effect on the Thermal Fields

The variety in the pressure values of the SOFC serves us to understand the DIR phenomenon. With gas pressure values of 1 bar, 2 bar, and 3 bar, the thermal fields without any heat source effect are unchanging (Figs. 41.2, 41.3, and 41.4: a, e). For gas pressure and temperature of 1 bar and 1,173 K, respectively, the thermal fields, in the absence or presence of a reforming reaction heat source, are constant (Fig. 41.2a–d) which signified that the DIR phenomenon is not done at low pressure. A weak appearance of the heat source effect is at $P = 1$ bar and $T = 1,273$ K. A temperature diminution is indicated under the heat source effect of the endothermic steam reforming and overall reforming reactions (Fig. 41.2f, h and Figs. 41.3 and 41.4: b, d, f, h). The effect of exothermic water-gas shift reaction is temperature elevation (Fig. 41.2 g, and Figs. 41.3, 41.4 c,g) and consumption of energy is caused by variations in temperature.

Tables 41.7, 41.8, and 41.9 show DIR_SOFC temperatures. The maximum and the minimum temperature (T_{max} , T_{min}) are calculated in the absence or presence of

Table 41.8 Temperatures; T_{\max} , T_{\min} , and the temperature variation; ΔT at $P = 2$ bar

Heat sources	Temperatures					
	$T = 1,173$ K			$T = 1,273$ K		
	T_{\max}	T_{\min}	ΔT	T_{\max}	T_{\min}	ΔT
$S_{T,\text{an}} = 0$	1,173	1,172.94	–	1,273	1,272.92	–
$S_{T,\text{an}} = S_r$	1,173	1,172.81	–0.13	1,273	1,272.11	–0.81
$S_{T,\text{an}} = S_s$	1,173.05	1,172.95	0.11	1,273.18	1,272.97	0.26
$S_{T,\text{an}} = S_{\text{ref}} = S_r + S_s$	1,173	1,172.92	–0.02	1,273	1,272.4	–0.52

Table 41.9 Temperatures; T_{\max} , T_{\min} , and the temperature variation; ΔT at $P = 3$ bar

Heat sources	Temperatures					
	$T = 1,173$ K			$T = 1,273$ K		
	T_{\max}	T_{\min}	ΔT	T_{\max}	T_{\min}	ΔT
$S_{T,\text{an}} = 0$	1,173	1,172.94	–	1,273	1,272.92	–
$S_{T,\text{an}} = S_r$	1,173	1,172.64	–0.3	1,273	1,271.29	–1.63
$S_{T,\text{an}} = S_s$	1,173.2	1,172.96	0.26	1,273.52	1,272.99	0.6
$S_{T,\text{an}} = S_{\text{ref}} = S_r + S_s$	1,173	1,172.9	–0.04	1,273	1,271.66	–1.26

heat source effect (S_r , S_s , and $S_r + S_s$) for three values of gas pressure: 1 bar, 2 bar, and 3 bar. The energy production/consumption is indicated by the temperature variation (ΔT). The last one (ΔT) is the difference between the DIR_SOFC temperature value (T_{\min}) under heat source influence and the DIR_SOFC temperature value (T_{\min}) without heat source effect. For a gas pressure of 1 bar, the temperature variation is null, $\Delta T = 0$ K, but at 3 bar, the temperature variation (ΔT) is at maximum: $\Delta T = -1.63$ K, $\Delta T = 0.60$ K, and $\Delta T = -1.26$ K under heat source of steam reforming reaction, water-gas shift reaction, and overall reforming reaction, respectively.

For validation of the results, the numerical simulation results are compared to our previous results. First, the results of previous studies [25–28] show thermal fields of an SOFC fed by hydrogen as fuel and air. The analysis is done to determine the effects of several parameters such as SOFC configuration, inlet gas temperature and pressure, and different heat sources. The latter is due to the Joule effect, activation and concentration over voltage, and the exothermic chemical reaction. Second [29], we presented an SOFC supplied with methane and air under molar fraction effect. However, the present work shows the thermal fields of a DIR_SOFC in the presence of the effects of the heat sources due to the endothermic steam reforming reaction, the exothermic water-gas shift reaction, and the endothermic overall reforming reaction. The electrochemical reaction influences are ignored and the thermal field analysis is done for different values of gas temperature and pressure.

41.5 Conclusions

The work developed may be summarized as follows: temperature distributions of a DIR_SOFC are investigated. The details of these properties are studied by a FORTRAN programming language two dimensionally using the finite difference method. The numerical simulation used conservation equations: mass, energy, and species. For porous electrodes (anode and cathode), velocities are calculated by Darcy's law. The thermal fields' analysis consists of several steps. First, the effect of inlet gas temperature and pressure is considered. Second, the effect of heat sources result of reforming reactions is taken into account. These are the endothermic steam reaction, the exothermic water gas shift reaction, and the endothermic overall reforming reaction. Results show that the effect of heat sources is clear at inlet gas temperature and pressure of 1,273 K and 3 bar, respectively. Based on the results found, it can be concluded that the reforming phenomenon appeared at high gas temperatures and pressures.

References

1. Barbir F (2005) PEM fuel cells: theory and practice
2. Singhal SC, Kendall K (2003) High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications. Elsevier Ltd., Oxford, UK
3. Cheekatamarla PK, Finnerty CM, Cai J (2008) Internal reforming of hydrocarbon fuels in tubular solid oxide fuel cells. *Int J Green Energ* 33:1853–1858
4. Guerra C, Lanzini A, Leone P, Santarelli M, Brandon NP (2014) Optimization of dry reforming of methane over Ni/YSZ anodes for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 245:154–163
5. Ozgur Colpana C, Dincer I, Hamdullahpur F (2007) Thermodynamic modeling of direct internal reforming solid oxide fuel cells operating with syngas. *Int J Hydrog Energy* 32:787–795
6. Park J, Li P, Bae J (2012) Analysis of chemical, electrochemical reactions and thermo-fluid flow in methane-feed internal reforming SOFCs: part II-temperature effect. *Int J Green Energ* 37:8532–8555
7. Ho TX, Kosinski P, Hoffmann AC, Vik A (2009) Modeling of transport, chemical and electrochemical phenomena in a cathode-supported SOFC. *Chem Eng Sci* 64:3000–3009
8. Vakouftsi E, Marnellos GE, Athanasiou C, Couteliris F (2011) CFD modeling of a biogas fuelled SOFC. *Solid State Ion* 192:458–463
9. Huang X, Kromp A (2013) Cooling of a diesel reformate fuelled solid oxide fuel cell by internal reforming of methane: a modelling study. *Chin J Chem Eng* 21:324–331
10. Mounir H (2010) Caractérisation, Modélisation thermo fluide et électrochimique, simulation numérique et étude des performances des nouvelles piles à combustible types IP-SOFC (Integrated-Planar Solid Oxide Fuel Cell). Thèse de Doctorat, Univ. Rabat
11. Bertin M, Faroux J-P, Renault J (1981) Thermodynamique, 3rd edn. Dunod, Paris
12. Jiang TL, Chen M-H (2009) Thermal-stress analyses of an operating planar solid oxide fuel cell with the bonded compliant seal design. *Int J Green Energ* 34:8223–8234

13. Pramuanjaroenkij A, Zhou XY, Kakac S (2010) Numerical analysis of indirect internal reforming with self-sustained electrochemical promotion catalysts. *Int J Green Energ* 35:6482–6489
14. Iwai H, Yamamoto Y, Saito M, Yoshida H (2010) Numerical simulation of intermediate-temperature direct-internal-reforming planar solid oxide fuel cell. *Energy* 36:2225–2234
15. Wang Q, Li L, Wang C (2009) Numerical study of thermoelectric characteristics of a planar solid oxide fuel cell with direct internal reforming of methane. *J Power Sources* 186:399–407
16. Kang Y-W, Li J, Cao G-Y, Heng-Yong T, Li J, Yang J (2009) A reduced 1D dynamic model of a planar direct internal reforming solid oxide fuel cell for system research. *J Power Sources* 188:170–176
17. Brus G, Szmyd JS (2008) Numerical modelling of radiative heat transfer in an internal indirect reforming-type SOFC. *J Power Sources* 181:8–16
18. Zinovic I, Poulikakos D (2009) Modeling the temperature field in the reforming anode of a button-shaped solid oxide fuel cell. *Electrochim Acta* 54:6234–6243
19. Arpornwichanop A, Patcharavorachot Y, Assabumrungrat S (2010) Analysis of a proton conducting SOFC with direct internal reforming. *Chem Eng Sci* 65:581–589
20. Xi H, Sun J, Tsourapas V (2007) A control oriented low order dynamic model for planar SOFC using minimum Gibbs free energy method. *J Power Sources* 165:253–266
21. Li J, Kang Y-w, Cao G-y, Zhu X-j, Tu H-y, Li J (2008) Numerical simulation of a direct internal reforming solid oxide fuel cell using computational fluid dynamics method. *J Zhejiang Univ Sci A* 9:961–969
22. Ferguson JR, Fiard JM, Herbi R (1996) Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 58:109–122
23. Kang Y, Li J, Cao G, Tu H, Li J, Yang J (2009) One-dimensional dynamic modeling and simulation of a planar direct internal reforming solid oxide fuel cell. *Chin J Chem Eng* 17:304–317
24. Ho TX, Kosinski P, Hoffmann AC, Vik A (2010) Effects of heat sources on the performance of a planar solid oxide fuel cell. *Int J Green Energ* 35:4276–4284
25. Abdenebi H, Zitouni B, Haddad D, Ben Moussa H, Andreadis GM, Abdessemed S (2011) SOFC fuel cell heat production: analysis. *Energy Procedia* 6:643–650
26. Zitouni B, Andreadis GM, Ben Moussa H, Abdenebi H, Haddad D, Zeroual M (2011) Two-dimensional numerical study of temperature field in an anode supported planar SOFC: effect of the chemical reaction. *Int J Hydrog Energy* 36:4228–4235
27. Haddad D, Abdenebi H, Zitouni B, Ben Moussa H, Oulmi K (2013) Thermal field in SOFC fed by hydrogen: inlet gases temperature effect. *Int J Hydrog Energy* 38:8575–8583
28. Oulmi K, Zitouni B, Ben Moussa H, Abdenebi H, Andreadis GM (2001) Total polarization effect on the location of maximum temperature value in planar SOFC. *Int J Hydrog Energy* 346:4236–4243
29. Abdenebi H, Zitouni B, Ben Moussa H, Haddad D (2014) Thermal field in SOFC fed by CH₄: molar fractions effect. *J Assoc Arab Univ Basic Appl Sci* 17:82–89
30. CFD Fluent 6.2.16

Thermal fields of a planar SOFC fed by methane: Steam reforming and water gas shift reaction effect

Hafsia ABDENEBI^{*1}, Bariza ZITOUNI¹, Hocine BEN MOUSSA¹, Djamel HADDAD¹

Laboratory of Industrial Energy Systems (LESEI), Department of Mechanics,

Faculty of Technologies. University of Hadj Lakhdar. Batna, Algeria

^{}abdenebihafsa@gmail.com, ¹H2SOFC@gmail.com*

Abstract— This paper presents an analysis of the heat source effect on the thermal fields of an anode supported planar Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Heat sources are: i) heat source due to the endothermic steam reforming reaction and ii) heat source due to the exothermic water gas shift reaction. This study is studied by a 2-D numerical simulation, in the plane perpendicular to the gases flow, and requires a coupling of transport phenomena of energy and mass species. The law of flow is governed by Darcy's law. The gases are air and fuel. The inlet fuel is composed by a mixture of methane CH₄, hydrogen H₂, carbon monoxide CO, carbon dioxide CO₂ and steam H₂O. Results are obtained by developing a program in FORTRAN language using the finite difference method. The results show the inlet gases temperature effect on the SOFC thermal fields.

Keywords- reforming reaction, water gas shift reaction, thermal fields, temperature

I. INTRODUCTION

Fuel cells are one of the cleanest and most efficient technologies for generating electricity. They are an important technology for a potentially wide variety of applications. They convert the chemical energy from a fuel into electricity through a chemical reaction with oxygen or another oxidizing agent. For systems designed to consume hydrogen directly, the only products are electricity, water and heat. The energy efficiency of a fuel cell is generally between 40–60%, or up to 85% efficient if waste heat is captured for use. There are many types of fuel cells, but they all consist of an anode (negative side), a cathode (positive side) and an electrolyte that allows charges to move between the two sides of the fuel cell. Electrons are drawn from the anode to the cathode through an external circuit, producing direct current electricity. As the main difference among fuel cell types is the electrolyte, fuel cells are classified by the type of electrolyte they use.

Solid oxide fuel cells (SOFCs) use a hard, non-porous ceramic compound as the electrolyte and operate at very high temperatures. High-temperature operation removes the need for precious-metal catalyst, there by reducing cost. It also allows SOFCs to reform fuels internally, which enables the use of a variety of fuels and reduces the cost associated with adding a reformer to the system.

For fuel cells, the reforming is a chemical principle of modifying the hydrocarbons composition under the temperature and pressure effect in the presence of a catalyst. Reforming for fuel cells, MCFC and SOFC is internal; it will take place in the stack itself. This technology can be performed directly; direct internal reforming (DIR) in the anode via the main characteristic of the SOFC; the high temperature (600-1000 ° C) or indirectly using a reforming catalyst fuel in the SOFC.

A number of researches [1-7] have presented work on the direct internal reforming of a fuel cell supplied by a mixture of methane CH₄, hydrogen H₂, steam H₂O, carbon monoxide CO and carbon dioxide CO₂. Meng Ni [8-9] developed a two-dimensional model to study the performance, the transport and reaction processes in a planar solid oxide fuel cell (SOFC) running on steam/methane mixture. The model considers the heat/mass transfer, electrochemical reactions, direct internal reforming of methane (CH₄), and water gas shift reaction in an SOFC.

Joanguen P. et al. [10-11] studied details of distributions of temperature and species concentrations due to various chemical and electrochemical reactions of direct internal reforming solid oxide fuel cells (DIR SOFCs) by a 3-D numerical simulation. The simulation modeling used governing equations (mass, momentum, energy and species balance equations).

In reference [12], the application under study is a solid oxide fuel cell (SOFC) with indirect internal reforming (IIR) of methane. They developed a steady-state model of an IIR-SOFC to study the mismatch between the thermal load associated with the rate of steam reforming at typical SOFC temperatures and the local amount of heat available from the fuel cell reactions. D. Sanchez et al. [13] presented a two-dimensional axisymmetric model of a tubular solid oxide fuel cell (SOFC). The model analyzes electrochemistry and heat transfer inside the cell with new approaches to thermal and chemical simulations. For the reforming process, they proposed a new approach based on traditional hypotheses, equilibrium and kinetic theory.

When a fuel cell supplied by a mixture of methane CH₄, hydrogen H₂, steam H₂O, carbon monoxide CO and carbon dioxide CO₂, electricity production occurs in two steps successively: first hydrogen production by chemical reactions,

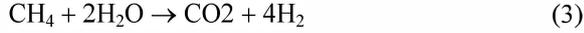
secondly the electricity production by electrochemical reactions. The reforming chemical reactions of Direct Internal Reforming (DIR) are: The steam reforming reaction is an endothermic process, requires energy, and favored by high temperatures:



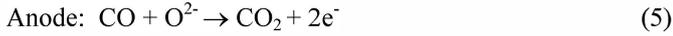
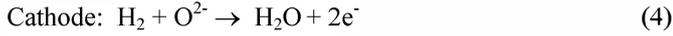
And the water-gas shift reaction is weakly exothermic:



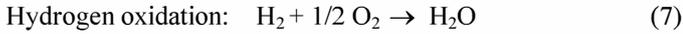
Overall reaction:



The electrochemical reactions are:



The overall electrochemical reaction (7), (8) are the sum of half reaction in the cathode (6) and the anode (4), (5) corresponding to the exothermic reactions of water formation (7) and carbon dioxide (8).



II. PHYSICAL MODEL

The Figure (1) shows the physical model. It is a part of a SOFC type planar. It represents the anode, the chemical reactions place, the anode / electrolyte interface; place of the electrochemical reactions and interconnection anode which contains the anode channel.

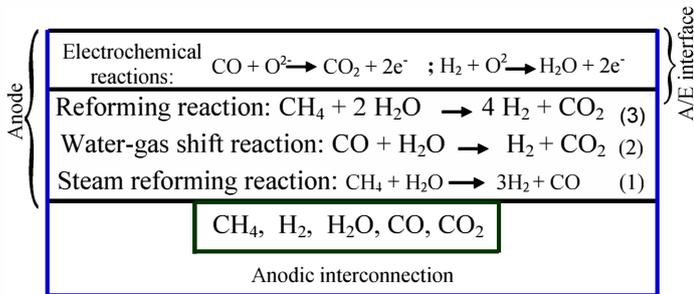


Figure 1. Chemical and electrochemical reactions in the anode

III. MATHEMATICAL MODEL

A. Governing equations

Thermal field study of an anode supported planar SOFC is shown in a perpendicular plane to the gases flow direction. The SOFC is fueled by gas; air and fuel. The fuel is a mixture of methane CH_4 , hydrogen H_2 , carbon monoxide CO , carbon dioxide CO_2 and steam H_2O . This study requires a coupling conservation equations; mass, energy and species.

To accomplish this study, it is useful to calculate the velocity. The latter is governed by Darcy's law:

$$U = -\frac{K}{\varepsilon\mu} \text{grad}(P) \quad (9)$$

These equations can be modeled by the general transport equation:

$$\text{div}(\varepsilon\rho U\Phi) = \text{div}(\Gamma_\Phi \text{grad}\Phi) + S_\Phi \quad (10)$$

Where Φ is a general variable and S_Φ is the source term. $\Phi = 1$ is the case of the continuity equation and ' $\Phi = T$ ', ' $\Gamma_\Phi = \lambda_i$ ' (' λ_i ' is the thermal conductivity and $j = (\text{ele}, \text{an}, \text{cat}, \text{int})$) for the energy equation. ' $\Phi = X_j$ ', $j = (\text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2)$ and ' $\Gamma_\Phi = \varepsilon \rho D$ ' for the species conservation equation. ' ρ ' is the density.

B. Source terms

B.1. Source mass

Within the anode and the anode / electrolyte interface, the mass source of species conservation equation $S_{Y,j}$ resulting from chemical reactions and electrochemical reactions. In this work we are only interested in the source mass due to chemical reactions; the steam reforming reaction $S_{r,j}$ and the water gas shift reaction $S_{s,j}$ Table 1.

At the cathode, the mass source is the source resulting from the consumption of oxygen (O_2).

$$S_{\text{cat},\text{O}_2} = -\frac{M_{\text{O}_2}}{2F} i \quad (11)$$

Where M_{O_2} , i and F are the oxygen molar mass, the current density and the faraday constant. Expressions of different mass sources are shown in Table 1 [7, 14-16].

TABLE 1. MASS CHEMICAL SOURCES EXPRESSIONS

Specie	Source terms		
	$S_{r,j}$	$S_{s,j}$	$S_{\text{chim}} = S_{r,j} + S_{s,j}$
CH_4	$-R_r M_{\text{CH}_4}$	0	$-R_r M_{\text{CH}_4}$
H_2	$3R_r M_{\text{H}_2}$	$R_s M_{\text{H}_2}$	$(3R_r + R_s) M_{\text{H}_2}$
CO_2	0	$R_s M_{\text{CO}_2}$	$R_s M_{\text{CO}_2}$
CO	$R_r M_{\text{CO}}$	$-R_s M_{\text{CO}}$	$(R_r - R_s) M_{\text{CO}}$
H_2O	$-R_r M_{\text{H}_2\text{O}}$	$R_s M_{\text{H}_2\text{O}}$	$(-R_r + R_s) M_{\text{H}_2\text{O}}$

B.2. Heat source

In this work the thermal source is the heat source due to the reforming chemical reactions; the steam reforming reaction S_r which is an endothermic process and the water gas shift reaction S_s which is an exothermic reaction. So in the anode, the heat source is described by the following equation [1-5, 7, 16-18].

$$S_{T,an} = S_r + S_s \quad (12)$$

With

$$S_r = -R_r \Delta H_r \quad (13)$$

$$S_s = -R_s \Delta H_s \quad (14)$$

R and ΔH are the reaction rate and enthalpy change of reactions [6 - 7, 16].

• Reaction rate expressions

$$R_r = K_r^+ P_{CO} P_{H_2O} - K_r^- P_{CO} (P_{H_2})^3 \quad (15)$$

$$R_s = K_s^+ P_{CO} P_{H_2O} - K_s^- P_{CO_2} P_{H_2} \quad (16)$$

Thus, the rate constants of reactions k^+ , k^- and the equilibrium constant are used

$$K_r^+ = 2169 \exp\left(-\frac{225103}{RT}\right) \quad (17)$$

$$K_s^+ = 0.0183 \exp\left(-\frac{103842}{RT}\right) \quad (18)$$

The coefficients ' K_r ' and ' K_s ' are determined based on the following equilibrium constants for both reactions.

$$K_{er} = \frac{K_r^+}{K_r^-} \quad (19)$$

$$K_{es} = \frac{K_s^+}{K_s^-} \quad (20)$$

And equilibrium constants ' K_{er} ' and ' K_{es} ' can be calculated by the following empirical equations

$$K_{er} = 1.0267 \times 10^{10} \exp\left(-0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.2770\right) \quad (21)$$

$$K_{es} = \exp\left(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169\right) \quad (22)$$

Z : is a variable depending on the temperature.

$$Z = \frac{1000}{T} - 1 \quad (23)$$

• Partial pressure expressions

The partial pressure P_j of each species "j" is equal to its mole fraction X_j by the total pressure P_{car} [19-20].

$$P_j = X_j P_{car} \quad (24)$$

P_{car} : The gas mixture pressure at the channels inlet. The partial pressures terms of each gas component are shown in the table 2 as below.

TABLE 2. PARTIAL PRESSURES OF SPECIES

Species	P_j [bar]
CH ₄	$P_{CH_4} = X_{CH_4} P_{car}$
H ₂	$P_{H_2} = X_{H_2} P_{car}$
CO ₂	$P_{CO_2} = X_{CO_2} P_{car}$
CO	$P_{CO} = X_{CO} P_{car}$
H ₂ O	$P_{H_2O} = X_{H_2O} P_{car}$

• Enthalpy expressions

The enthalpies change of chemical reactions; steam reforming and water-gas shift are given by the following relations.

$$\Delta H_r = 192.220 + 0.0541T - 2.06210^{-5}T^2 \quad (25)$$

$$\Delta H_s = -44.034 + 0.00847T - 5.81910^{-7}T^2 \quad (26)$$

C. Data tables

The data of gases physical properties and the cell components used in the program are given below.

Gases physical properties

The gases physical properties, of fuel and air, are shown in Tables (3 - 7). The thermal conductivity, specific heat and the dynamic viscosity of species j are polynomials temperature of order 4 [21]. They are expressed by the following relations.

$$\lambda_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (27)$$

$$Cp_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (28)$$

$$\mu_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (29)$$

Or a, b, c, d and e are empirical constants, different for each gas as shown in the Tables (3-5)

TABLE 3. THERMAL CONDUCTIVITY COEFFICIENTS OF GAS

Gas	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
CH ₄	0.0332	0	0	0	0
H ₂	0.08269088	0.000356 1521	1.072322e -8	-4.40516e-12	3.263276e -16
CO ₂	0.0145	0	0	0	0
CO	0.025	0	0	0	0
H ₂ O	-0.007967996	6.881332 e-5	4.49046e- 8	-9.099937e-12	6.173314e -16
O ₂	0.003921754	8.081213 e-5	- 1.354094e -8	2.220444e-12	- 1.416139e -16

TABLE 4. SPECIFIC HEAT COEFFICIENTS OF GAS

Gas	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
CH ₄	872.4671	5.305473	-0.002008295	3.516646e- 07	-2.33391e-11
H ₂	12337.53	2.887275	-0.000232356	-3.807379e- 08	6.527742e- 12
CO ₂	841.3765	0.5932393	- 0.0002415168	4.522728e- 08	-3.153134e- 12
CO	897.9305	0.428231	- 0.0001671392	3.023444e- 08	-2.05137e-12
H ₂ O	1233.234	1.410523	- 0.0004029141	5.542772e- 08	-2.949824e- 12
O ₂	811.1803	0.4282316	- 0.0001750725	3.757596e- 08	-2.973548e- 12

TABLE 5. DYNAMIC VISCOSITY COEFFICIENTS

Gas	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
CH ₄	1.087e-5	0	0	0	0
H ₂	3.773319 e-6	1.932317e -8	- 3.231968e -12	4.917018e- 16	-3.024337e-20
CO ₂	1.37 e-5	0	0	0	0
CO	0.025	0	0	0	0
H ₂ O	- 4.418944 e-6	4.687638e -8	- 5.389431e -12	3.202856e- 16	4.919179e-22
O ₂	7.879426 e-6	4.924946e -8	- 9.851545e -12	1.527411e- 15	-9.425674e-20

TABLE 6. PHYSICAL PROPERTIES OF SPECIES

Physical properties	Species						Ref.
	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	O ₂	
X _i %	0.29	0.6	0.09	0.01	0.01	/	[1]
M _i [g/mol]	16	18	2	44	28	32	
D _j [cm ² s ⁻¹]	D _j = 0.364(T/273) ^{1.5}			D _{O₂} = 0.181(T/273) ^{1.5}			[22]

TABLE 7. PHYSICAL PROPERTIES OF THE SOLID COMPONENTS

Parameter	An.	Elec.	Cat.	Inter.	Ref.
κ [m ²]	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹²	/	[5, 23]
ε [%]	0.4	/	0.5	/	[5]
λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	2	2	2	2	[5]
e [m]	0.2e-3	5e-5	5e-5	3e-4	[7]

II. RESULTS

The results of this study present the thermal fields of an anode supported planar SOFC. The inlet fuel is a mixture of methane CH₄, hydrogen H₂, carbon monoxide CO, carbon dioxide CO₂ and steam H₂O. In our previous works, the fuel cell is considered fed by hydrogen [24-29]. The temperature field's analysis is made for molar fraction of fuel and air inlet are: CH₄:0.29, H₂:0.09, CO₂:0.01, CO:0.01, H₂O:0.6, O₂:0.21 and N₂:0.79 and the inlet gases pressure equal to 3 bars. In order to research the heat sources effect of the reforming chemical reaction; the steam reforming reaction and the water gas shift reaction on the thermal behavior, figures (2, 3) present the comparison between thermal fields without and with heat sources. The inlet gases temperature (T_g) is: 873K, 1173 K and 1273 K. In the heat source absence and whatever the gases temperature; T_g = 873K, T_g = 1173k and T_g = 1273K, we note that a heat transfer channels, warmer environment, to other components of the SOFC Fig. (2 : (a, e); 3 : (a)). For inlet gases temperature equals to 873K and under the heat source effect due to the steam reforming reaction or the heat source effect due to the water gas shift reaction, the temperature field shape is invariable Fig.(2, (b, c)). Under these operating conditions, we note that the reforming phenomenon did not appear; ΔT= 0 K.

At T_g = 1173 K and under the influence of the heat source due to the steam reforming reaction, we note that a reduction in the SOFC temperature, ΔT = - 0.3 K intake at the minimum when the source heat is not required. This stems from the heat consumption by the steam reforming reaction. The minimum temperature; T = 1172.64K is located in the end of the anode channels Fig.(2: (e)). At the same temperature and under the heat source effect due to the water gas shift reaction, it is found that has an increase in the SOFC temperature; ΔT = 0.26K. This energy is given by the water gas shift reaction and the maximum temperature is in the end of the anode channels T= 1173.2 Fig. (2: (f)).

For inlet gases temperature equals to 1273K, a distinction that has a significant production and consumption of energy under the influence of two sources of heat, heat source due to the steam reaction and heat source due to the water gas shift reaction. Fig. (3 : (b, c)). Heat consumption is maximum at high temperature; $T_g = 1273$ K. The heat absorption by the steam reforming reaction decreased the SOFC temperature with a difference of $\Delta T = 1.63$ K Fig. (3: (c))

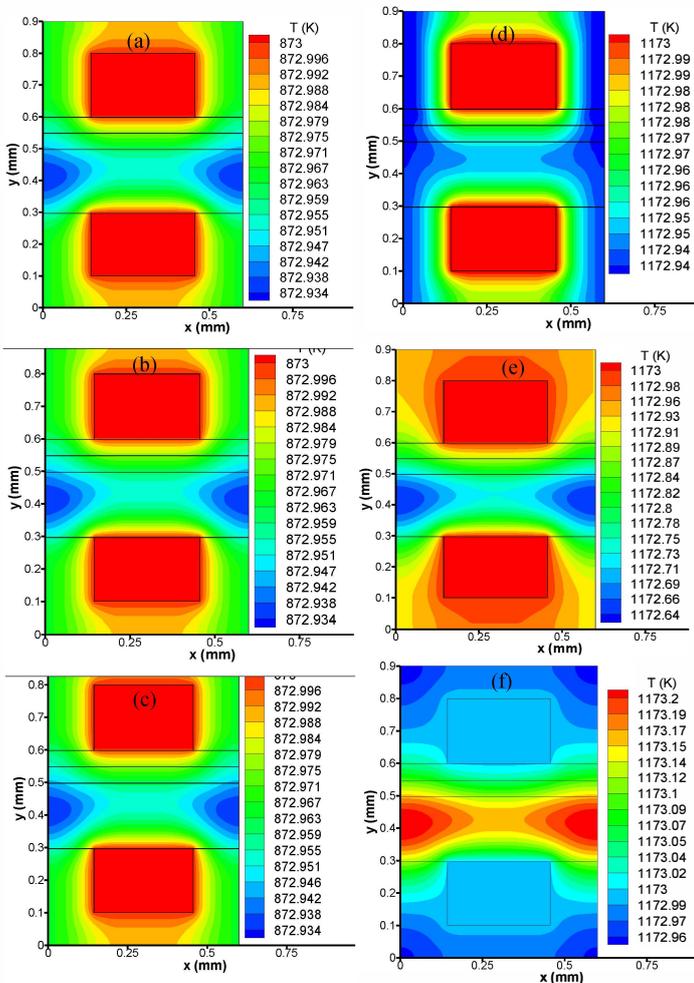


Figure 2. Thermal fields : $T=873$ K (a, b, c) ; $T=1173$ K (d, e, f)
Without heat source : (a,d) ; steam reforming heat source : (b,e)
and water gas shift heat source : (c,f)

CONCLUSIONS

In this paper, a program in FORTRAN language was developed to demonstrate the heat sources effect of the reforming chemical reaction; steam reforming reaction heat source and water gas shift reaction heat source, on the thermal behavior. The method adopted is the finite difference method. The fuel cell is an anode supported planar solid oxide fuel cell. It is fed by fuel and air. The inlet fuel is composed by methane CH_4 , hydrogen H_2 , carbon monoxide CO , carbon dioxide CO_2 and

steam H_2O where the appearance of direct internal reforming phenomena in the anode. The thermal fields study requires a coupling conservation equations (mass, energy and species). To accomplish this study, it is useful to calculate velocities. The latter is governed by Darcy's law.

The thermal fields' discussion is based on the heat sources term introduced in the energy equation. The heat sources are the reforming reaction heat source. The steam reforming reaction is an endothermic reaction and the water gas shift reaction is an exothermic.

The thermal fields display is done for three gases temperature values, $T_g = 873$ K, $T_g = 1173$ K, $T_g = 1273$ K and with or without heat sources effect. The heat sources effect is shown by a decrease or an increase in the temperature.

Based on the results found, it can be concluded that heat sources effect and the reforming phenomenon appeared at high gases temperatures.

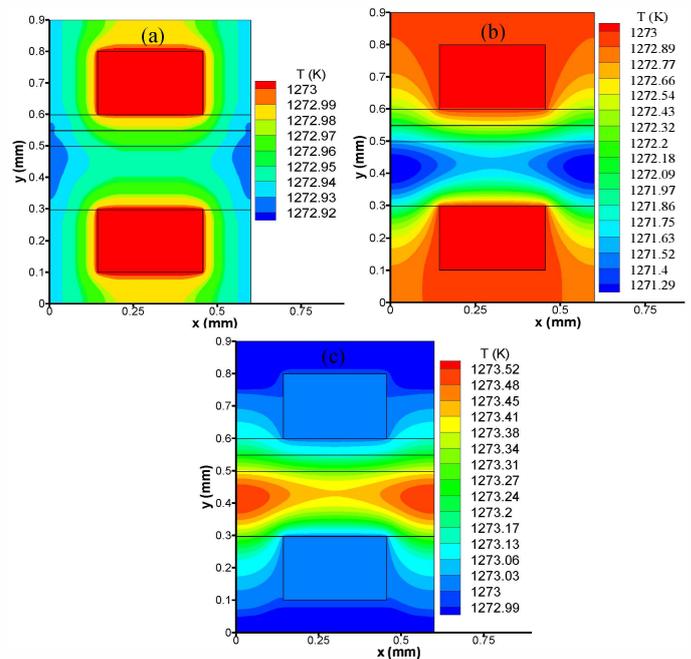


Figure 3. Thermal fields : $T=1273$ K (a, b, c)
Without heat source : (a) ; steam reforming heat source : (b)
and water gas shift heat source : (c)

REFERENCES

- [1] Jun Li, Guang-Yi Cao, Xin-Jian Zhu, Heng-Yong Tu, "Two-dimensional dynamic simulation of a direct internal reforming solid oxide fuel cell", *J. Power Sources* 171, pp. 585–600, 2007.
- [2] Jun Li, Ying-Wei Kang, Guang-Yi Cao, Xin-Jian Zhu, Heng-Yong Tu, Jian Li, "Nonlinear identification of a DIR-SOFC stack using wavelet networks", *J. Power Sources*, 179, pp. 673–82, 2008.
- [3] Thinh X. Ho, Pawel Kosinski, Alex C. Hoffmann, Arild Vik, "Effects of heat sources on the performance of a planar solid oxide fuel cell", *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, pp. 4276–84, 2010.

- [4] Tinh X. Ho, Pawel Kosinski, Alex C. Hoffmann, Arild Vik, "Transport, chemical and electrochemical processes in a planar solid oxide fuel cell: Detailed three-dimensional modeling", *J. Power Sources*, 195, pp. 6764–73, 2010.
- [5] Ying-Wei Kang, Jun Li, Guang-Yi Cao, Heng-Yong Tu, Jian Li, Jie Yang, "A reduced 1D dynamic model of a planar direct internal reforming solid oxide fuel cell for system research", *J. Power Sources*, 188, pp. 170–6, 2009.
- [6] Igor Zinovik, Dimos Poulidakos, "Modeling the temperature field in the reforming anode of a button-shaped solid oxide fuel cell", *Electrochim. Acta*, 54, pp. 6234–43, 2009.
- [7] Qiusheng Wang, Lijun Li, Cheng Wang, "Numerical study of thermoelectric characteristics of a planar solid oxide fuel cell with direct internal reforming of methane", *J. Power Sources*, 186, pp. 399–07, 2009.
- [8] Meng Ni, "Electrolytic effect in solid oxide fuel cells running on steam/methane mixture", *Int. J. Hydrogen Energy*, 196, pp. 2027-2036, 2012.
- [9] Meng Ni, "Modeling of SOFC running on partially pre-reformed gas mixture", *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, pp. 1731-1745, 2012.
- [10] Joonguen Park, Peiwen Li, Joongmyeon Bae, "Analysis of chemical, electrochemical reactions and thermo-fluid flow in methane-feed internal reforming SOFCs: Part I- Modeling and effect of gas concentrations", *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, pp. 8512-8531, 2012.
- [11] Joonguen Park, Peiwen Li, Joongmyeon Bae, "Analysis of chemical, electrochemical reactions and thermo-fluid flow in methane-feed internal reforming SOFCs: Part II-temperature effect", *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, pp. 8532-8555, 2012.
- [12] P. Aguiar, D. Chadwick, L. Kershenbaum, "Modelling of an indirect internal reforming solid oxide fuel cell", *Chem. Engineering Science*, 57, pp. 1665 – 1677, 2002.
- [13] D. Sánchez, R. Chacartegui, A. Muñoz, T. Sánchez, "Thermal and electrochemical model of internal reforming solid oxide fuel cells with tubular geometry", *J. Power Sources*, 160, pp. 1074–1087, 2006.
- [14] Anchasa Pramuanjaroenkij, Xiang Yang Zhou, Sadik Kakac, "Numerical analysis of indirect internal reforming with self-sustained electrochemical promotion catalysts", *International journal of hydrogen energy*, 35, pp. 6482-9, 2010.
- [15] H. Iwai, Y. Yamamoto, M. Saito, H. Yoshida, "Numerical simulation of intermediate-temperature direct-internal-reforming planar solid oxide fuel cell", *Energy*, 36, pp. 2225-34, 2011.
- [16] Grzegorz Brus, Janusz S. Szmyd, "Numerical modelling of radiative heat transfer in an internal indirect reforming-type SOFC", *Journal of Power Sources*, 181, pp. 8-16, 2008.
- [17] Jun LI, Ying-wei KANG, Guang-yi CAO, Xin-jian ZHU, Heng-yong TU, Jian LI, "Numerical simulation of a direct internal reforming solid oxide fuel cell using computational fluid dynamics method", *Journal of Zhejiang University Science*, ISSN pp. 1862-1775, 2008.
- [18] Kasra Nikooyeh, Ayodeji A. Jeje, Josephine M. Hill, "3D modeling of anode-supported planar SOFC with internal reforming of methane", *Journal of Power Sources*, 171, pp. 601-9, 2007.
- [19] Hamid Mounir, "Caractérisation, Modélisation thermo fluide et électrochimique, simulation numérique et étude des performances des nouvelles piles à combustible types IP-SOFC (Integrated-Planar Solid Oxide Fuel Cell) ", Université Mohammed V – Agdal, Faculté des Sciences, Rabat 2010.
- [20] Handa Xi, Jing Sun, Vasilios Tsourapas. "A control oriented low order dynamic model for planar SOFC using minimum Gibbs free energy method", *Journal of Power Sources*, 165, pp. 253-266, 2007.
- [21] CFDFluent 6.2.16.
- [22] J.R. Ferguson, J.M. Fiard, R. Herbin. "Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cell", *Journal of Power Sources*, 58, pp. 109-22, 1996.
- [23] P. Dokmaingam, J.T.S. Irvine, S. Assabumrungrat, S. Charojrochkul, N. Laosiripojana, "Modeling of IT-SOFC with indirect internal reforming operation fueled by methane: effect of oxygen adding as autothermal reforming", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, pp. 13271-79, 2010.
- [24] Hocine Ben Moussa, Bariza Zitouni, Kafia Oulmi, Bouziane Mahmah, Maiouf Belhamel, Philippe Mandin, "Hydrogen consumption and power density in a co-flow planar SOFC", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, pp. 5022–31, 2009.
- [25] Bariza Zitouni, Hocine Ben Moussa, Kafia Oulmi, Slimane Saighi, Khaled Chetehouna. Temperature field, H₂ and H₂O mass transfer in SOFC single cell: Electrode and electrolyte thickness effects", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, pp. 5032–39, 2009.
- [26] Djamel Haddad, Hocine Ben Moussa, Nouredine Bourmada, Kafia Oulmi, Bouziane Mahmah, Maiouf Belhamel, "One dimensional transient numerical study of the mass heat and charge transfer in a proton exchange membrane for PEMFC", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 pp. 10-14, 2009.
- [27] Kafia Oulmi, Bariza Zitouni, Hocine Ben Moussa, Hafsia Abdenebi, G.M. Andreadis, "Total polarization effect on the location of maximum temperature value in planar SOFC", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, pp. 4236-43, 2011.
- [28] Zina Belkhir, Mostefa Zeroual, Hocine Ben Moussa, Moussa Zereg, Bariza Zitouni, "Numerical simulation of exchange membrane fuel cells in different operating conditions", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, pp. 5444-51, 2012.
- [29] Bariza Zitouni, G.M. Andreadis, Ben Moussa Hocine, Abdenebi Hafsia, Haddad Djamel, Zeroual Mostefa, "Two-dimensional numerical study of temperature field in an anode supported planar SOFC: Effect of the chemical reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, pp. 4228-35, 2011.

ملخص:

تركز هذه الأطروحة على دراسة الحقول الحرارية في خلية وقود ذات نواة صلبة (SOFC) مغذات بالهواء وخليط من الغازات " H_2 , H_2O , CH_4 , CO_2 , CO " ووجود أنواع مختلفة لمصادر الحرارة وهدفها هو الإجابة على الأسئلة التالية:

1. ماهي الأنواع المختلفة لمصادر الحرارة المتولدة في خلية الوقود SOFC ؟
2. ما هو تأثير كل نوع من أنواع مصادر الحرارة على الحقول الحرارية لخلية الوقود SOFC ؟
3. ما هو تأثير الخصائص الفيزيائية (درجة الحرارة وضغط الغازات عند المدخل) وكثافة التيار الكهربائي على الحقول الحرارية بوجود مصادر مختلفة لمصادر الحرارة؟

وفقاً للدراسة الببليوغرافية، فإن مصادر الحرارة المتولدة أثناء تشغيل خلية الوقود SOFC هي سبعة ومقسمة على النحو التالي: مصادر الحرارة الناتجة من تفاعلات الإصلاح، تفاعلات الكهروكيميائية وتلك الناتجة عن الجهد الكهربائي الزائد.

بعد محاكاة النموذج الرياضي المقترح، أظهرت النتائج الرئيسية أن استهلاك الطاقة عن طريق تفاعل إصلاح الميثان بالبخار إلى الهيدروجين وأول أكسيد الكربون يزيد بارتفاع درجة الحرارة وضغط الغازات عند المدخل، وكذلك مصدر الحرارة للتفاعل الكهروكيميائي للهيدروجين هو الذي يعطي أكبر ارتفاع في درجة حرارة خلية الوقود تحت تأثير قيم مختلفة لدرجات الحرارة وضغط الغازات التي تمت دراستها.

الكلمات المفتاحية: SOFC، درجة الحرارة، ميثان، مصادر الحرارة.

Résumé

Cette thèse est axée sur l'étude des champs thermiques dans une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) alimentée en air et en mélange de gaz ; CH_4 , H_2 , H_2O , CO_2 , CO , en présence des différents types de sources de chaleur dont l'objectif est de répondre aux questions suivantes :

- 1- Quels sont les différents types de source de chaleur générée dans la pile SOFC ?
- 2- Quel est l'effet de chaque type de source de chaleur sur le champ thermique dans la pile SOFC ?
- 3- Quelle est l'influence des paramètres physiques (température et pression des gaz à l'entrée) ainsi que l'effet de la densité de courant sur le champ thermique en présence des différentes sources de chaleur ?

D'après l'étude bibliographique, les sources de chaleur produites lors du fonctionnement de la pile SOFC sont au nombre sept groupées comme suit : les sources de chaleur des réactions de reformage, des réactions électrochimiques et celles dues aux surtensions électriques.

Après la simulation du modèle mathématique proposé, les principaux résultats montrent que la consommation d'énergie par la transformation de vaporeformage du méthane en hydrogène et en monoxyde du carbone, augmente avec l'augmentation de la température et la pression des gaz à l'entrée. Ainsi que la source de chaleur de la réaction électrochimique globale de l'hydrogène qui donne la plus grande élévation de température de la pile pour différentes valeurs de température et de pression des gaz étudiées. Cependant cette augmentation diminue avec l'augmentation de ces deux paramètres.

Mots clés : SOFC, Température, Méthane, Sources de chaleur.

Abstract:

This thesis focuses on the thermal fields study in a Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) fed with air and gas mixture; CH_4 , H_2 , H_2O , CO_2 , CO , in the presence of the different types of heat sources, which aims to answer the following questions:

- 1- What are the different types of heat sources generated in the SOFC?
- 2- What is the effect of each type of heat source on the thermal field in the SOFC?
- 3- What is the influence of the physical parameters (the inlet gas temperature and pressure) and the current density effect on the thermal field in the presence of the different heat sources?

According to the bibliographic study, the heat sources produced during the operation of solid oxide fuel cell are seven grouped as follows: the heat sources caused by the reforming reactions, electrochemical reactions and those due to electrical overvoltage.

After the simulation of the proposed mathematical model, the main results show that the energy consumption by the steam reforming reaction of methane into hydrogen and carbon monoxide increases with the increase of the inlet gas temperature and pressure. And it is the heat source generated by the global electrochemical reaction of hydrogen which gives the highest temperature elevation of the SOFC for different gases temperature and pressure values studied. However, this increase decreases with the increase of these two parameters.

Keywords: SOFC, Temperature, Methane, Heat sources.