

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

MÉMOIRE

Présenté

**AU DÉPARTEMENT DE MÉCANIQUE
FACULTÉ DES TECHNOLOGIES
UNIVERSITÉ HADJ LAKHDAR. BATNA**

Pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTÈRE EN GÉNIE MÉCANIQUE
Option: Énergétique**

**Par
MEBARKI Bisma**

**Gradient thermique d'une pile à combustible SOFC dans le
cas du reformage interne direct: Effet des réactions chimiques
de vaporeformage et du gaz à l'eau**

Soutenu le2012

Prof. BEN MOUSSA Hocine	Prof. Université de Batna	Président
Dr. ZITOUNI Bariza	M.C. Université de Batna	Rapporteur
Prof. KADJA Mahfoud	Prof. Université de Constantine	Examineur
Dr. ZEROUAL Mustafa	M.C. Université de Batna	Examineur
Dr. MESSAOUDI Laid	M.C. Université de Batna	Examineur

ANNEE UNIVERSITAIRE 2011 / 2012

Sommaire

Nomenclature et Indices.....	
Liste des figures et des tableaux.....	
Remerciement	
Introduction Générale.....	1

Chapitre I.

Modèles thermiques du RID dans une SOFC alimentée par le Méthane: Etude bibliographique

Introduction.....	3
I. Phénomène de reformage dans les piles à combustibles du type SOFC.....	3
I.1. Phénomène de reformage.....	3
I.1.1. Type du reformage.....	3
I.1.1.1. Reformage interne.....	4
I.1.1.2. Reformage externe.....	5
I.2. Aspect théorique du reformage.....	6
I.3. Piles SOFC _s alimentées par le méthane CH ₄	7
I.3.1. Choix du méthane comme combustible pour une pile SOFC.....	7
I.3.2. Reformage interne direct du CH ₄ d'une pile SOFC.....	9
I.3.2.1. Réactions chimiques.....	9
I.3.2.1.1. Réaction de vaporeformage.....	9
I.3.2.1.2. Réaction de gaz à l'eau.....	9
I.3.2.2. Réactions électrochimiques.....	10
II. Modèles mathématiques du phénomène de reformage interne dans les piles SOFC.....	11
II.1. Carburants alimentant les piles à combustible du type SOFC.....	12
II.2. SOFC alimentée par le méthane: Reformage Interne Direct et Indirect.....	13
II.2.1. Reformage interne direct.....	13
II.2.2. Reformage interne indirect.....	18
III. Modèles thermiques du reformage interne direct d'une pile SOFC.....	19
III.1. Réactions chimiques de vaporeformage et de gaz à eau.....	19
III.1.1. Localisation des réactions chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau.....	19
III.1.2. Enthalpie des réactions chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau.....	20
III.1.3. Constantes d'équilibres chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau.....	21
III.1.4. Taux des réactions chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau.....	21
III.1.5. Sources de chaleur chimiques.....	24
III.2. Réactions électrochimiques.....	25
III.2.1. Localisation des réactions électrochimiques.....	25
III.2.2. Taux des réactions électrochimiques.....	26
III.2.3. Sources de chaleur électrochimiques.....	26

Chapitre II.

Modélisation Mathématique et Résolution Numérique du RID dans une Pile SOFC Planaire Alimentée par le Méthane

Introduction.....	29
I. Modèle physique.....	29
I.1. Géométrie du problème.....	29
I.2. Hypothèses.....	29

II. Modèle mathématique.....	31
II.1. Équation de transport.....	31
II.2. Loi de Darcy.....	31
II.3. Équation de pression.....	32
III. Domaine d'étude et leurs équations.....	32
III.1. Interconnexions.....	32
III.2. Cathode.....	32
III.2.1. Équation d'énergie.....	32
III.2.2. Équation de conservation des espèces.....	33
III.3. Électrolyte.....	33
III.4. Anode.....	33
III.4.1. Équation d'énergie.....	33
III.4.1.1. Source de chaleur.....	35
III.4.1.1.1. Source de chaleur chimique.....	35
III.4.1.1.2. Source de chaleur électrochimique.....	37
III.4.2. Équation de conservation des espèces.....	37
III.4.2.1. Équation de conservation de masse de chaque constituant.....	37
III.4.2.2. Sources de masse.....	40
III.4.2.2.1. Sources de masse chimique.....	40
III.4.2.2.2. Source de masse électrochimique.....	40
IV. Résolution numérique.....	41
IV.1. Conditions aux limites.....	41
IV.2. Discrétisation de l'équation de transport.....	42
V. Tableaux des données.....	44
V.1. Propriétés physiques des gaz.....	44
V.2. Propriétés physiques des composants solides.....	45
VI. Structure du programme.....	46

Chapitre III.

Champs thermiques d'une pile SOFC en présence des sources de chaleur chimiques dans le cas du RID du méthane: Résultats et Interprétations

Introduction.....	48
I. Champs thermiques d'une pile SOFC en présence des sources de chaleur chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau.....	49
I.1. Effet des températures des gaz à un bar.....	49
I.2. Effet des températures des gaz à deux bar.....	52
I.3. Effet des températures des gaz à trois bar.....	55
II. Champs thermiques d'une pile SOFC en présence des sources de chaleur chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau: Effet de la pression des gaz.....	58
III. Champs thermiques d'une pile SOFC en présence des sources de chaleur chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau: Effet des fractions molaires du gaz.....	58
Conclusion Général.....	68
Références bibliographiques.....	

Remerciement

Ce présent travail fait partie d'un axe de recherche proposé par le Professeur BEN MOUSSA Hocine de l'université Hadj Lakhdar de Batna dont le thème porte sur les piles à combustible. Nous tenons à le remercier pour nous avoir intégrés dans son groupe de recherche, pour ses orientations et ainsi pour sa présence comme président de jury pour l'évaluation de ce mémoire.

L'étude du champ thermique d'une pile à combustible du type SOFC alimentée par le méthane a été proposée par Dr ZITOUNI Bariza de l'université Hadj Lakhda de Batna. Je tiens à présenter mes sincères remerciements pour ses orientations et son encadrement.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur KADJA Mahfoud de l'université de Constantine, le Docteur ZEROUAL Mustafa ainsi que le Docteur MESSAOUDI Laid de l'université Hadj Lakhda de Batna, d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Que les enseignants; OULMI Kafia du département de chimie, ABDENEBI Hafsia et HADDAD Djamel de l'institut d'hygiène et de sécurité industrielle de l'université Hadj Lakhda de Batna, acceptent mes vifs remerciements pour leurs aide précieux.

Enfin, je profite de l'occasion pour remercier tous les enseignants du département de mécanique et en particulier l'équipe des enseignants de l'année théorique de magistère.

Je voudrais remercier vivement ma famille et plus spécialement mes parents pour leur soutien durant toutes mes études.

Symboles Latins

Paramètre	Signification	Unité (S.I)
C_p	Chaleur spécifique du fluide à pression constante.	[J.Kg ⁻¹ .K]
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif	[m ² .s]
M	Masse molaire	[g.mole ⁻¹]
m	Masse	[Kg]
p	Pression	[Pa]
R	Constante des gaz parfait	[J.mole ⁻¹ .K]
R	Taux des réactions	[mole ⁻¹ .m ⁻³ . s ⁻¹]
S	Source de chaleur	[W.m ⁻³]
T	Température	[K]
V	Volume	[m ³]
u, v	Composantes de la vecteur vitesse	[m.s ⁻¹]
Y	Fraction massique des espèces	/
X	Fraction molaire des espèces	/
ΔH	Variation d'enthalpie	[J.mole ⁻¹]

Symboles grecs

symbole	Signification	Unité (S.I)
λ	Conductivité thermique	[W.K ⁻¹ .m ⁻¹]
ε	Porosité	/
ρ	Masse volumique	[Kg. m ⁻³]

Indices et Exposants

Indice	Signification
an	Anode
cat	Cathode
ele	Electrolyte
chim	Chimique
électr	Electrochimique
int	Interface
eff	Effective
max	Maximal
min	Minimal
carb	carburant
T	Thermique
i	Localisation
j	Espèce
r	Vaporeformege
s	Gaz à l'eau
e	Equilibre
g	Gaz

1. Liste des figures

- Fig. I.1.** Reformage interne d'une PàC type SOFC
- Fig. I.2.** Principe de fonctionnement du reformage interne direct; RID et reformage interne indirect; RII [15]
- Fig. I.3.** Principe de fonctionnement du reformage interne direct; RID du méthane à l'anode [16]
- Fig. I.4.** Schéma de la PàC fonctionnant à haute température à reformage externe [16]
- Fig. II.1.** Schéma représentatif d'une pile SOFC (a): Schéma d'une cellule SOFC planaire, (b): Modèle physique et conditions aux limites.
- Fig. II.2.** Etapes du programme
- Fig. III.1.** Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (29% CH₄, 9% H₂) pour P = 1 bar, T=1173 K, (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.
- Fig. III.2.** Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (29% CH₄, 9% H₂) pour P = 1 bar, T = 1273 K, (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.
- Fig. III.3.** Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (29% CH₄, 9% H₂) pour P = 2 bar, T=1173 K, (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.
- Fig. III.4.** Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (29% CH₄, 9% H₂) pour P = 2 bar, T=1273 K, (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.
- Fig. III.5.** Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (29% CH₄, 9% H₂) pour P = 3 bar, T=1173 K, (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.
- Fig. III.6.** Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (29% CH₄, 9% H₂) pour P = 3 bar, T=1273 K, (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.
- Fig. III.7.** Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (33% CH₄, 0% H₂) pour P = 1 bar, T=1173 K, (a): sans source de chaleur, (b): source

de chaleur due à la réaction du vaporeformage, (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

- Fig. III.8.** Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (33% CH₄, 0% H₂) pour P = 1 bar, T=1273 K, (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.
- Fig. III.9.** Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (33% CH₄, 0% H₂) pour P = 2 bar, T=1173 K, (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.
- Fig. III.10.** Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (33% CH₄, 0% H₂) pour P = 2 bar, T=1273 K, (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.
- Fig. III.11.** Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (33% CH₄, 0% H₂) pour P = 3 bar, T=1173 K, (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.
- Fig. III.12.** Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (33% CH₄, 0% H₂) pour P = 3 bar, T=1273 K, (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau, (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

2. Liste des tableaux

Tableau I.1	Propriétés physiques des combustibles possibles alimentant les SOFC [12]
Tableau I.2.	Energie de dissociation des liaisons C-H et C-C pour différents hydrocarbures [12]
Tableau I.3.	Fractions molaires et les conditions de fonctionnement [22]
Tableau I.4.	Propriétés thermiques des carburants [24]
Tableau I.5.	Conditions de fonctionnement [25, 26]
Tableau I.6.	Fractions molaires du carburant et de l'air alimentant la SOFC [25], [26], [28] et [30]
Tableau I.7.	Propriétés physiques de la PàC SOFC [32]
Tableau I.8.	Dimensions de la PàC SOFC [35]
Tableau I.9.	Fractions molaires du carburant et de l'air alimentant la SOFC [36] et [40]
Tableau I.10.	Expression des enthalpies des réactions chimiques de vaporeformage et du gaz à l'eau [36]
Tableau I.11.	Enthalpie standard des réactions chimiques
Tableau I.12.	Constantes d'équilibres chimiques
Tableau I.13.	Taux des réactions chimiques
Tableau I.14.	Bilan des réactions du reformage d'une PàC type SOFC
Tableau I.15.	Taux des réactions électrochimiques.
Tableau II.1.	Pressions partielles des constituants du gaz
Tableau II.2.	Expressions des sources massiques chimiques [32, 36, 48, 49]
Tableau II.3.	Expressions des sources massique électrochimiques [32, 36, 48, 49]
Tableau II.4.	Expressions des sources massiques totale [32, 36, 48, 49]
Tableau II.5.	Coefficients de la conductivité thermique des gaz [59]
Tableau II.6.	Coefficients de la chaleur spécifique des gaz [59]
Tableau II.7.	Coefficients de la viscosité dynamique [59]
Tableau II.8.	Propriétés physiques des espèces
Tableau II.9.	Propriétés de la partie solide
Tableau III.1.	Fractions molaires des carburants alimentant les SOFC _s
Tableau III.2.	Températures; T_{\max} , T_{\min} et la variation de température ΔT à $P_1=1$ bar
Tableau III.3.	Températures; T_{\max} , T_{\min} et la variation de température ΔT à $P_2=2$ bar
Tableau III.4.	Températures; T_{\max} , T_{\min} et la variation de température ΔT à $P_3=3$ bar
Tableau III.5.	Températures T_{\max} , T_{\min} et la variation de température ΔT pour chaque pression cas des fractions molaires du carburant: CH ₄ : 29%, H ₂ O: 60%, CO ₂ : 1%, CO: 1% et H ₂ : 9%
Tableau III.6.	Températures T_{\max} , T_{\min} et la variation de température ΔT pour chaque pression cas des fractions molaires du carburant: CH ₄ : 33%, H ₂ O: 67%, CO ₂ : 0%, CO: 0% et H ₂ : 0%

Introduction Générale

Introduction Générale

Un avantage majeur des piles à combustible; PàC type SOFCs est de pouvoir fonctionner avec des combustibles autres que l'hydrogène pur: méthane, éthanol, méthanol ou hydrocarbures. Le méthane « CH_4 » est à ce titre une espèce chimique particulièrement intéressante puisqu'il est le composant majoritaire du gaz naturel issu du traitement des effluents organiques. Ce type de combustible peut être transformé dans un reformeur externe à la pile en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone ou utilisé directement par la PàC type SOFC. Dans ce cas, le mode de fonctionnement peut être simplifié par l'introduction directe du combustible à l'anode évitant ainsi l'utilisation d'un reformeur additionnel. Le méthane est alors converti directement au sein de l'anode grâce aux réactions catalytiques du vaporeformage. On parle alors de Reformage Interne Direct (RID) [1].

Dans le cas où la PàC est alimentée par l'hydrogène, on a des sources de chaleur due aux phénomènes électriques et thermodynamiques. Les sources de chaleur électrique sont: la source de chaleur due aux surtensions ohmiques, la source de chaleur due aux surtensions d'activation (due aux réactions électrochimique) et la source de chaleur due aux surtensions de concentration. La source de chaleur du type thermodynamique est due à la réaction chimique. Par contre dans le cas où la PàC est alimentée par le carburant; d'autre que l'hydrogène, CH_4 , H_2 , CO_2 , CO , H_2O en plus des trois sources de chaleur électrique on a deux types de sources de chaleur. Les sources de chaleur d'origine chimique due aux réactions chimiques et les sources de chaleur d'origine électrochimique due aux réactions électrochimiques. Les sources de chaleur chimique sont la somme des deux sources chimiques qui sont la source de chaleur chimique due à la réaction du vaporeformage et la source de chaleur chimique due à la réaction du gaz à l'eau (water gas shift). Les sources de chaleur électrochimiques sont causées par les réactions d'oxydation de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde du carbone (CO).

L'objectif de cette étude est d'étudier les champs thermiques d'une PàC standard (Ni-YSZ//YSZ//LSM) type SOFC à anode supportée dans le plan perpendiculaire à l'écoulement des gaz. La pile est alimentée par l'air et le carburant; CH_4 , H_2 , CO_2 , CO , H_2O . Dans le cas du reformage interne direct, l'analyse des champs de température est faite en présence des sources de chaleur chimiques. Il s'agit de la source de chaleur due à la réaction du vaporeformage qui est une réaction endothermique et la source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau qui est une

réaction exothermique. Les paramètres étudiés sont; les fractions molaires du gaz à l'entrée, la pression et la température des gaz alimentant la PàC.

Le but principal de cette étude est de confirmer le comportement thermique de ces réactions chimiques; la réaction du vaporeformage qui est une réaction endothermique, la réaction du gaz à l'eau qui est une réaction exothermique et la réaction chimique globale qui est une réaction endothermique.

La démarche scientifique suivie est mentionnée dans ce manuscrit de trois chapitres. Le premier chapitre contient; des informations et des définitions liées au phénomène de reformage concernant les PàC, Cette première partie a été l'occasion de donner des explications sur le reformage au sein de la SOFC et les différents types de reformage. Il s'agit de deux types de reformage; reformage externe et reformage interne. Ce dernier contient le reformage interne direct et le reformage interne indirect. L'étude bibliographique englobe aussi les types de carburant, leurs réactions chimiques et leurs sources de chaleur. Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation mathématique et à la résolution numérique d'un modèle de reformage interne direct dans une pile SOFC planaire alimentée par le méthane. Le modèle physique présente la PàC type SOFC à anode supportée. Le modèle mathématique comporte un couplage des phénomènes de transport de masse, d'énergie ainsi la loi d'écoulement gouvernée par la loi de Darcy pour déterminer les champs thermiques. La méthode adoptée pour la discrétisation des équations régissant les phénomènes est la méthode des différences finies. Le champ de température dans toute la pile (l'interconnexion, la cathode, l'anode et l'électrolyte) est le fruit d'un programme informatique (Fortran). Le dernier chapitre présente les résultats qui sont des champs thermiques d'une SOFC en présence des sources de chaleurs chimiques dans le cas du reformage interne direct du méthane et leur interprétation.

Mots clés: SOFC, Température, Vaporeformage, Gaz à l'eau, Source de Chaleur.

Chapitre I

Modèles thermiques du RID dans une SOFC alimentée par le Méthane: Etude bibliographique

Introduction

Les piles à combustibles (PàC) à oxydes solides, appelés SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells), sont des systèmes électrochimiques assurant la conversion de l'énergie chimique d'un gaz combustible (H_2 , CH_4 ...) en électricité et en chaleur. Ce type de pile se caractérise par un fonctionnement aux hautes températures (600-1000°C) [1].

L'hydrogène est un vecteur énergétique et non pas une source d'énergie [2]. Les besoins en hydrogène sont très importants, celui-ci n'étant pas disponible à l'état naturel [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Il est donc nécessaire de le produire, on cherche alors à le produire à partir du nucléaire, des énergies renouvelables et fossiles, ces dernières et en particulier les hydrocarbures sont les plus couramment utilisées. Cependant, pour être économiquement et écologiquement viable, le procédé de production doit répondre aux trois critères suivants [10]:

- Compétitivité économique: le coût de production doit être au plus égal à celui d'un autre vecteur. Avec les envolées du prix du baril de pétrole, il semble que cette situation ne soit plus aussi inenvisageable qu'auparavant.
- Rendement énergétique: la production d'hydrogène ne doit pas nécessiter trop d'énergie.
- Propreté environnementale: le processus de fabrication doit être non polluant et ne pas rejeter de composés néfastes pour l'environnement (CO , CO_2 ...).

Dans ce chapitre, on s'intéresse au phénomène de production d'hydrogène par le reformage particulièrement le reformage au sein de la pile SOFC alimentée par le méthane « CH_4 ».

I. Phénomène de reformage dans les piles à combustibles du type SOFC

I.1. Phénomène de reformage

Le reformage est une méthode employée dans la plupart des systèmes commerciaux pour produire l'hydrogène à partir de l'hydrocarbure léger (gaz naturel, gaz de gazéification de biomasse) [13]. Le reformage dans une pile à combustible SOFC est un principe chimique qui consiste à modifier la composition des hydrocarbures sous l'effet de la température et de la pression en présence d'un catalyseur [14, 20].

I.1.1. Type du reformage

Dans le cas des piles à combustible, on distingue donc les cas suivants [14]:

- Le reformage interne: Pour les MCFC et SOFC qui aura lieu dans la pile elle-même, la pile est alimentée directement par l'hydrocarbure (produit en dehors du

système pile par vaporeformage, par oxydation partielle, par électrolyse..., et stocké par exemple dans un réservoir).

- Le reformage externe: Pour les PEMFC et les PAFC où l'hydrogène est produit dans un système séparé: le système de reformage.

I.1.1.1. Reformage interne

Le reformage interne du carburant peut être réalisé directement (RID) sur l'anode, ou indirectement en utilisant un catalyseur de reformage de carburant dans la pile SOFC. Le combustible arrivant à l'anode doit être à base de H_2 et de CO . La haute température de fonctionnement des SOFC permet de réaliser un reformage interne du carburant utilisé (par exemple, le méthane). A ce niveau de température, on choisit en général la technique de vaporeformage. Cela permet de produire le mélange de CO et de H_2 nécessaire à la pile [14].

En revanche, on tente d'éviter les réactions formant du C graphite (réaction de Boudouard ou de craquage du méthane) en fonctionnant avec une forte pression partielle en eau. Cette réaction nécessite des catalyseurs (Ru, Rh, Ni...), qui sont répartis sur toute l'anode. On utilise plutôt le Nickel en raison de son coût plus attractif. Par rapport à l'utilisation d'un reformeur externe, le reformage interne offre l'avantage d'une très grande compacité du système [14]. Ceci est montré schématiquement sur schéma suivant (Fig. I.1).

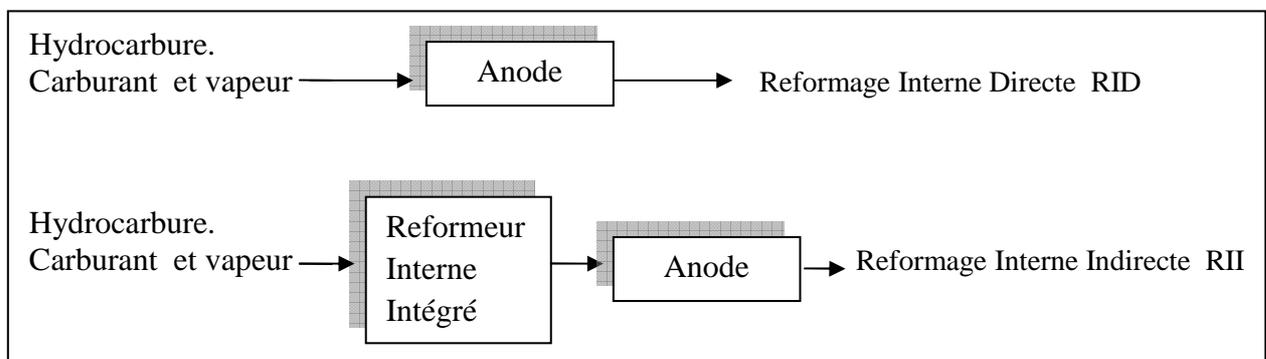


Fig. I.1. Reformage interne d'une PàC type SOFC

La figure I.1, montre les deux types de reformage interne qui sont le reformage interne direct; RID et le reformage interne indirect; RII. La figure I.2 illustre le principe de fonctionnement du RID et du RII. Le principe de fonctionnement de reformage interne direct RID de méthane est présenté dans la figure I.3.

Les piles MCFC et SOFC sont des piles à hautes températures qui n'utilisent pas de platine et sont donc moins sensibles au CO . C'est pour ça que le reformage interne est possible pour ce

type de pile [14]. L'avantage principal du reformage interne direct (RID) est la simplification du système puisque le reformeur est supprimé.

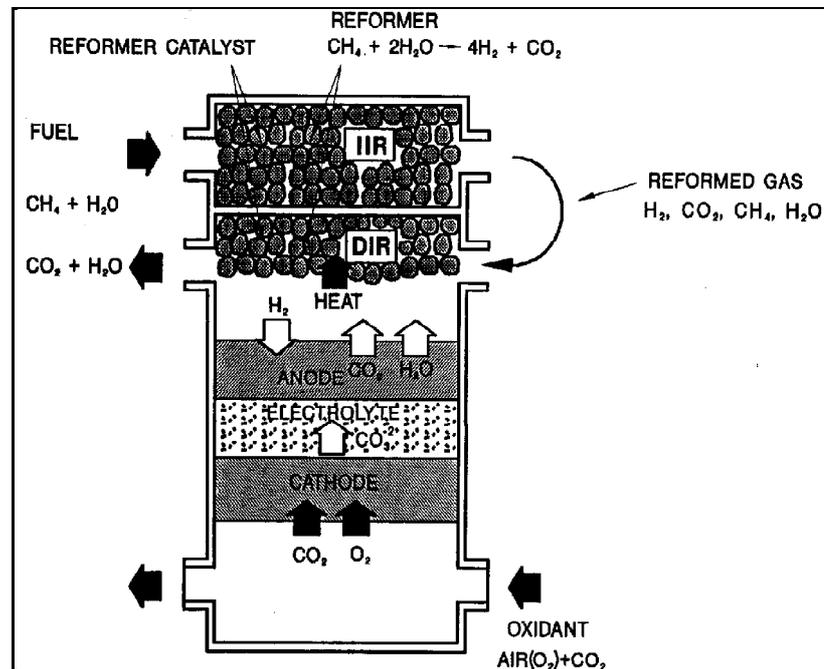


Fig. I.2. Principe de fonctionnement du reformage interne direct; RID et reformage interne indirect; RII [15]

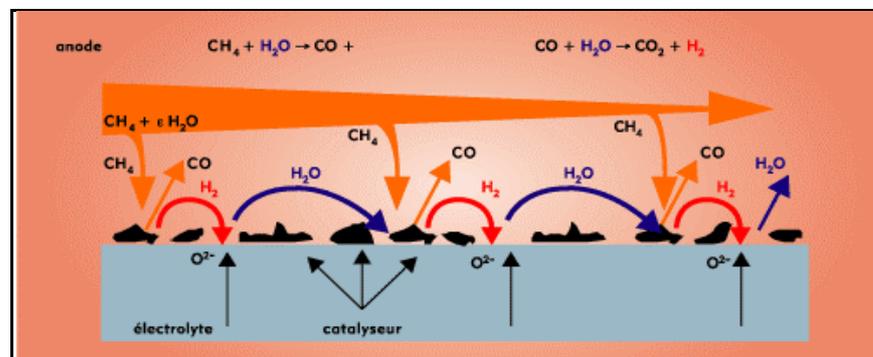


Fig. I.3. Principe de fonctionnement du reformage interne direct; RID du méthane à l'anode [16]

I.1.1.2. Reformage externe

Lorsque les systèmes sont alimentés en hydrocarbure et que les piles ne consomment que de l'hydrogène, un reformeur est utilisé pour produire cet hydrogène. Ce reformage permet de produire un gaz riche en hydrogène (reformat) à partir d'un composé hydrocarboné (méthanol, éthanol, méthane, essence, etc.), d'eau et/ou d'air. Le système de reformage est composé d'un reformeur et d'autres éléments nécessaires pour produire un reformat adapté à la pile: un filtre de désulfuration du combustible, des réacteurs chimiques pour purifier le gaz du monoxyde de

carbone, un brûleur, des échangeurs de chaleur...[2]. Pour le cas des PEMFC ou PAFC, le reformage se fait de façon externe, car ces piles sont relativement sensible à la présence de CO ou de soufre (présence de Platine).

Le reformeur est le réacteur principal du système de reformage: il est alimenté en carburant sous forme gazeuse et ainsi qu'en eau et/ou en air, (Fig. I. 4). Cette réaction est catalysée, ce qui donne lieu à d'importantes recherches sur le meilleur catalyseur à utiliser selon le type de carburant et la technique de reformage. Après cette réaction de reformage, une opération de purification des gaz est nécessaire pour les piles telles que les PEMFC ou PAFC. Il s'agit donc de diminuer la teneur de CO.

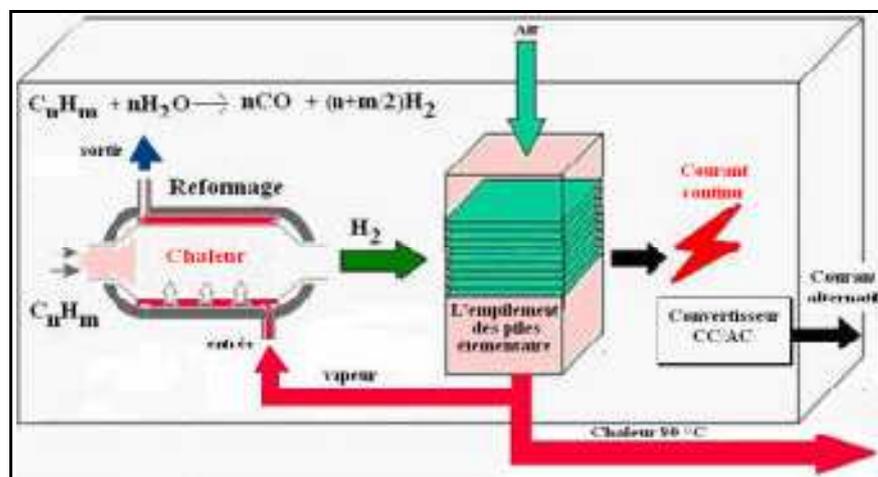


Fig. I.4. Schéma de la PàC fonctionnant à haute température à reformage externe [16]

I.2. Aspect théorique du reformage

La conversion d'un hydrocarbure en gaz riche en hydrogène dans une pile à combustible SOFC se fait par le basais de réaction catalytique que l'on peut classer en trois catégories suivantes [12]:

- Le vaporeformage;
- L'oxydation partielle;
- Le craquage catalytique.

Il existe actuellement trois techniques de production d'hydrogène par le reformage après le type de comburant [17]:

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

Le reformage est le procédé qui permet d'extraire d'hydrogène d'un hydrocarbure suivant les conditions opératoires de fonctionnement du système, celui-ci peut être le siège de nombreuses réactions se déroulant simultanément. Dans le cas d'une alimentation par du gaz naturel, (ce dernier étant généralement constitué de CH₄), en présence d'eau et en absence d'oxygène gazeux, les principales réactions observées permettant de produire de l'hydrogène sont les suivantes [10, 20]:

- Vaporeformage ou « steam reforming »:



- Reformage sous CO₂ :



- Craquage ou décomposition catalytique:



Ces trois voies de reformage sont généralement accompagnées des réactions secondaires qui sont:

- Réaction de « water gaz shift »:



- Réaction de Boudouard:



- Réaction de gazéification du carbone:



- Réaction de méthanation:



I.3. Piles SOFC_s alimentées par le méthane CH₄

I.3.1. Choix du méthane comme combustible pour une pile SOFC

L'hydrogène est le combustible idéal pour la majorité des piles mais il n'existe pas à l'état naturel [2, 12, 18]. Ceci s'explique par la bonne réactivité électrochimique dont il fait preuve comparée aux hydrocarbures dont il peut être extrait [18]. Pour une densité d'énergie par

masse de $33,3 \text{ kWh kg}^{-1}$, la plus élevée de toutes, il est non polluant car sa combustion avec de l'oxygène ne produit que de la vapeur d'eau qui peut être potentiellement récupérable et réutilisable. Cependant, bien qu'il soit l'élément le plus abondant dans l'univers, il ne peut se trouver, naturellement sur terre, sous sa forme gazeuse mais, combiné à d'autres éléments, sous forme d'eau [12].

Pour ce qui est des piles du type SOFC, les hautes températures de fonctionnement (800-1000°C) leur confèrent une flexibilité au carburant. Ce qui se traduit par la possibilité de convertir l'hydrocarbure en un gaz riche en hydrogène, au sein même de l'anode, grâce aux propriétés électro catalytiques des métaux contenus dans le cermet d'anode tel que le nickel. L'utilisation du gaz naturel, revient presque à celle du méthane du fait qu'il en soit le composant majoritaire. Il est à noter que la densité d'énergie par masse du méthane est $13,9 \text{ kWh kg}^{-1}$ [12] (Tableau I.1).

Parmi les hydrocarbures, le méthane présente des caractéristiques originales. Sa molécule; hautement symétrique, ne contient que des liaisons C-H et est dotée d'un rapport H:C égale à 4 (le plus grand de tous). Selon le tableau I.2, nous pouvons dire que cette molécule de méthane présente l'énergie de dissociation la plus élevée. Ainsi, nous constatons que les liaisons C-C sont plus facilement dissociables que les liaisons C-H [12]. Le tableau (I.1) apporte aussi une comparaison de la densité d'énergie par masse de quatre combustibles possibles pour les piles SOFC: l'hydrogène, le méthane, le propane et le méthanol.

Tableau I.1. Propriétés physiques des combustibles possibles alimentant les SOFC [12]

Propriétés	Hydrogène (gazeux)	Méthane (gazeux)	Propane (gazeux)	Méthanol (liquide)
Formule chimique	H₂	CH₄	C₃H₈	H₃COH
Densité d'énergie (kWh kg ⁻¹)	33,3	13,9	12,9	5,6

Tableau I.2. Energie de dissociation des liaisons C-H et C-C pour différents hydrocarbures [12]

Liaison	Energie de dissociation (kJ mol ⁻¹)
H ₃ C-H	435
H ₅ C ₂ -H	410
H ₇ C ₃ -H	397
H ₉ C ₄ -H	389
H ₃ C-CH ₃	368
H ₅ C ₂ -CH ₃	356

I.3.2. Reformage interne direct du CH₄ d'une pile SOFC

La production électrique par une pile à combustible type SOFC en présence du phénomène de reformage se passe en deux étapes successivement:

- Une étape de production d'hydrogène par les réactions chimiques;
- Une étape de production d'électricité par les réactions électrochimiques.

I.3.2.1. Réactions chimiques

Les réactions chimiques de RID sont au nombre de deux réactions successivement:

- Réaction du vaporeformage;
- Réaction du gaz à l'eau.

I.3.2.1.1. Réaction de vaporeformage

Le reformage à la vapeur, ou vaporeformage, est le procédé le plus ancien et le plus utilisé pour la production d'hydrogène dans l'industrie à raison de 50% de la production mondiale d'hydrogène [12]. Son principe consiste à faire réagir un mélange de vapeur d'eau et de gaz naturel, considéré ici comme du méthane. Sa principale réaction est [17]:

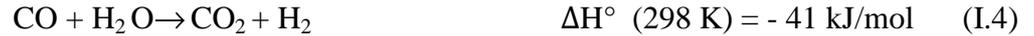


La réaction (I.1) est endothermique et favorisée par des températures élevées [17, 19]. C'est donc cette réaction qui nécessite l'apport d'énergie. La température de la pile diminue à cause de cette réaction. Le vaporeformage interne au cœur de pile est important car il permet de consommer la totalité du méthane et d'augmenter ainsi le rendement global. En effet, au fur et à mesure que le CO est consommée par la pile [17].

I.3.2.1.2. Réaction de gaz à l'eau

Il a été indiqué dans ce qui précède que le CO était consommé dans le cœur de la pile SOFC alors qu'il était un poison dans les autres types de pile à combustibles (c'est généralement un poison pour le catalyseur de l'anode). Ici au contraire, il augmente le rendement en favorisant la consommation de CH₄. Cette réaction est faiblement exothermique [17].

En présence de son catalyseur, le nickel et à de hautes températures, la réaction de gaz à l'eau aura lieu:



Il faut noter que l'hydrogène est consommé au fur et à mesure par les réactions électrochimiques de la pile. La pile à combustible SOFC ne rejette pratiquement pas de monoxyde de carbone.

Nous remarquerons finalement que cette réaction chimique est la principale dans le cœur de la pile. Les autres réactions électrochimiques sont aussi essentielles. Elle est légèrement exothermique donc au maintien de la température élevée nécessaire au bon fonctionnement de la pile en régime permanent.

I.3.2.2. Réactions électrochimiques

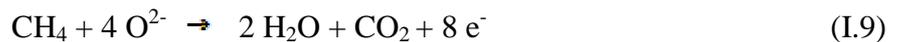
a. Réactions à l'anode

L'anode est le siège du plus grand nombre des réactions, qu'elles que soient chimiques (les réactions précédentes se passent au voisinage de l'anode) ou encore électrochimique. Ces réactions sont favorisées par la composition de l'anode (Nickel qui est un catalyseur).

Les réactions électrochimiques cote anodique sont l'oxydation de l'hydrogène (I.8.a) et/ou du monoxyde de carbone (I.8.b) [1, 2, 17], peuvent être exprimés comme suit:



En effet, au niveau de l'anode, d'autres réactions électrochimiques peuvent avoir lieu:



Les réactions globales électrochimiques de fonctionnement de la pile sont la somme des demi-réactions dans la cathode (I.12) et dans l'anode (I.8.a), (I.8.b) correspondant aux réactions exothermiques de formation de l'eau (I.10) et du dioxyde de carbone (I.11)

✓ *Oxydation d'hydrogène:*



✓ *Oxydation de CO:*



b. Réactions à la cathode

La cathode est le siège d'une seule réaction :



Cette réaction est la même pour la quasi-totalité des piles à combustibles. Elle fait donc l'objet de moins de recherches que celles de l'anode. De plus, n'étant le siège que de peu de réactions [1, 2, 17].

c. Bilan des réactions de la pile SOFC



La pile SOFC, si elle fonctionne correctement, ne rejette donc, que de l'eau. On peut noter que cette réaction est fortement exothermique. C'est donc cette réaction qui va fournir la chaleur au cœur de la pile. Une partie de cette chaleur est gardée dans le cœur de la pile pour alimenter la réaction de vaporeformage vue précédemment. Cette chaleur est importante pour la pile SOFC puisqu'elle augmente les cinétiques de réaction et permet à la pile SOFC de débiter de grosses puissances. De plus, les piles SOFC sont destinées à la cogénération, donc cette chaleur peut être transportée par des échangeurs de chaleur pour le chauffage domestique. Cette chaleur peut aussi être réorientée vers une turbine à vapeur pour produire davantage d'électricité si l'environnement ne nécessite pas de chaleur [1, 2, 17].

II. Modèles mathématiques du phénomène de reformage interne dans les piles SOFC

Dans ce travail bibliographique, on s'intéresse à l'étude du phénomène de reformage au sein de la pile SOFC à travers les étapes suivantes: En premier lieu, un aperçu sur les types de carburant alimentant les piles à combustible du type SOFC. En second lieu, on s'intéresse au type de reformage, aux termes des sources de chaleur liées aux réactions chimiques de reformage. Plus d'intérêt sera porté au reformage interne direct et indirecte pour la pile à combustibles type SOFC alimentée par les différents carburant. Dans ce cadre plusieurs travaux théoriques, numériques et expérimentaux ont été consulté afin de construire une étude bibliographique récente et à partir de la recherche bibliographique de plusieurs articles, on observe que le carburant le plus utilise et le méthane (CH_4) dans le cas du reformage interne direct.

II.1. Carburants alimentant les piles à combustible du type SOFC

Un avantage majeur des SOFCs est de pouvoir fonctionner avec des combustibles autres que l'hydrogène pur: méthane, éthanol, méthanol, butanol ou hydrocarbures [17]. **Wenju Wang et al. (2010) [21]** ont utilisés l'oxydation partielle de butanol ($C_4H_{10}O$) dans la pile à combustible SOFC pour la production du gaz riche en hydrogène. A partir les ces conditions de fonctionnement, la conversion est presque complète, le rendement est de 93.07% à 96.56% pour l' H_2 et le de 94.02% à 97.55% pour le CO. Le butanol peut être converti en hydrogène (H_2) par le reformage à vapeur, l'oxydation partielle, le reformage sec et le reformage autotherme [21].

D'autre hydrocarbure comme l'éthanol (C_2H_5OH) et utilisé pour la pile SOFC avec l'opération de reformage interne direct. **Amornchai Arpornwichanop et al. (2009) [22]** ont étudiés la performance réelle d'un SOFC d'anode supporté. Un modèle isotherme unidimensionnel couplé à un modèle électrochimique détaillé pour le calcul des surtensions ohmique, l'activation, et de concentration. Les composants bruts de (C_2H_5OH), les conditions de fonctionnement sont dans le tableau (I.3). Le travail de **Carlo Resini et al. (2009) [23]** a traité l'activité de Ni-YSZ qui utilisée comme précurseur pour la préparation des anodes de l'SOFC et comme catalyseur de la réaction du vaporeformage d'éthanol. L'effet de l'addition du cobalt est également étudié car la meilleure performance est donnée par catalyseur Ni-Co (25:25)/YSZ.

Tableau I.3. Fractions molaires et les conditions de fonctionnement [22]

Paramètre	Fractions molaires (%)	Température (K)	Pression (atm)
Carburant	Ethanol (12), Lactique acide (1), Glycérol (1), Maltose (0.001), Eau (86).	1023	1
Air	Oxygène (21), Azote (79).	1023	1

P. Dokmaingam et al. (2010) [24] ont utilisés le reformage interne indirect d'une cellule tubulaire (RII-SOFC) alimentée par quatre carburants primaires différents, méthane (CH_4), biogaz, méthanol (CH_3OH) et éthanol (C_2H_5OH) pour avoir l'effet du type de carburant sur l'accouplement thermique entre le reformage endothermique interne avec des réactions électrochimiques exothermiques et les performances de système. Les propriétés thermiques des ces carburants sont dans le tableau (I.4). Une meilleur performance est dans les conditions de fonctionnement qui sont; une température de 1173K, une pression de 1bar et une alimentation au méthanol.

Tableau I.4. Propriétés thermiques des carburants [24]

Carburant	Valeur calorifique LHV	Efficacité thermique (%)	Débit Volumétrique	Efficacité électrique (%)
Méthane	744.7	49.4	0.15	61.1
Biogaz	466.8	39.5	0.18	46.7
Méthanol	631.5	76.3	0.22	85.6
Ethanol	1194.3	69.7	0.096	32.0

II.2. SOFC alimentée par le méthane: Reformage Interne Direct et Indirect

Le méthane est l'hydrocarbure le plus utilisé pour la production de l'hydrogène dans l'industrie 48 %. [3, 17]. Ce type de combustible peut être transformé en hydrogène par le reformage interne. Ce dernier peut s'effectuer directement ou indirectement. D'où le reformage interne direct et reformage interne indirect.

II.2.1. Reformage interne direct

Ce type de reformage a été traité par les auteurs **Jun Li et al.** [25, 26, 27]. Un modèle mathématique bidimensionnel; 2D d'un reformage interne direct (RID) étudier les performances dynamiques de la pile [25] (2007) et [27] (2008). Dans [26] (2008) ont détaillés Un modèle mathématique pour un reformage interne direct de SOFC planaire carré (0.43m, 0.43m) d'anode supporté basé sur la cinétique de reformage à vapeur du méthane, le comportement électrique, la conservation de masse et le bilan énergétique. La simulation numérique est effectuée dans MATLAB en utilisant la méthode de CFD. Les distributions équilibrées des concentrations d'espèce, de la température et de la densité de courant chimiques dans le croisement de flux sont illustrées pour étudier la performance du RID de la pile SOFC. Les conditions de fonctionnement d'admission de l'air et de carburant de [25, 26] sont dans le tableau (I.5).

Tableau I.5. Conditions de fonctionnement [25, 26]

Pression (bar)	3	
Température de l'air (K)	1023	1024
Température de carburant (K)	1023	1024
Références	[25]	[26]

Thinh X Ho et al. (2010) [28] ont étudiés les effets de grandeur et de l'endroit des sources de chaleur sur la performance d'une cellule SOFC à anode supporté. La cellule fonctionne dans les conditions du reformage interne direct du méthane avec la configuration co-

courant. La température de fonctionnement de l'air et de carburant est de 1073 (K) avec des vitesses d'air et de carburant respectivement de 6.3 et 0.8 m/s. Les sources de chaleur dans SOFCs incluent des pertes de chaleur ohmiques et la chaleur libérée par des processus chimiques, électrochimiques et rayonnement. Les compositions de l'air et le carburant utilisé sont dans le tableau (I.6). Les mêmes auteurs **Thin X Ho et al. (2010) [29]** ont développé un modèle tridimensionnel numérique; 3D détaillé pour une cellule SOFC d'anode supportée fonctionnant par les mêmes conditions de [28].

Un modèle dynamique unidimensionnel; 1D d'une cellule planaire d'anode supportée de reformage interne direct; RID-SOFC est développé par **Kang Yingwei et al. (2009) [30]** et **Ying-Wei Kang et al. (2009) [31]**. Dans la référence [30] le modèle est basé sur les bilans massiques, énergétiques et électrochimiques. De plus, une stratégie de solution est présentée pour résoudre le modèle. L'essai de repère de l'agence d'énergie internationale (IEA) est employé pour valider le modèle. Le carburant utilisé est un mélange de méthane avec les composants dans le tableau (I.6) avec des températures de fonctionnement de l'air et de carburant égales à 1023 (K). La PàC SOFC de [31] est alimentée par le méthane humidifié CH₄ (0.33), H₂O (0.67) et l'air d'O₂ (0.21) N₂ (0.79) pour la recherche de système en présentant deux simplifications, les deux stratégies de simplification utilisées s'appellent intégration et la moyenne, respectivement. La température et la pression de fonctionnement pour le carburant et l'air sont respectivement; 1023 K et 1 bar.

Tableau I.6. Fractions molaires du carburant et de l'air alimentant la SOFC [25], [26], [28] et [30]

Constituants	Fractions molaires (%)			
	[25]	[26]	[28]	[30]
Carburant				
1. CH ₄	28	29	17.07	33
2. H ₂	10	9	26.86	/
3. CO	1	1	2.40	/
4. CO ₂	1	1	4.91	/
5. H ₂ O	60	60	48.75	67
Air				
1. N ₂	75	76	79	79
2. O ₂	23	24	21	21
3. CO ₂	1	/	/	/
Références	[25]	[26]	[28]	[30]

Un modèle numérique simule le transfert de la chaleur et de masse pour une cellule SOFC d'anode supporté est présenté par **H. Iwai et al. (2010) [32]**. Le mécanisme de reformage interne direct utilise comme carburant le méthane humidifié (CH_4). Pour l'air de fractions molaire ($\text{N}_2:\text{O}_2 = 0.791: 0.209$) est présenté dans le côté de cathode à un débit massique de ($1.14 \cdot 10^{-9}$ kg/s). Les dimensions et les propriétés physiques du SOFC dans sont dans le tableau (I.7). La température des deux gaz est 1073 K.

Tableau I.7. Propriétés physiques de la PàC SOFC [32]

Localisation	Matériau	Épaisseur (mm)	Conductivité λ (W/mK)
Anode	Ni-YSZ	0.8	6.23
Cathode	LSM	0.04	9.6
Electrolyte	YSZ	0.02	2.7
Canaux	ZMG232	/	22

Le travail de **Tsung Leo Jiang et al. (2009) [33]** est proposé un modèle de structure thermo-électrochimique pour étudier le comportement et l'effort thermique d'une cellule SOFC d'anode supportée. Le carburant utilise est un mélange de 70% de méthane (CH_4) et vapeur d'eau. Les conditions de fonctionnement d'entrée des gaz sont; 1073 K et de 1 atm. Un modèle numérique complet de simulation utilisé l'approche des volumes finis et d'éléments finis.

Un modèle étudiant le champ de la température dans l'anode (Ni-YSZ) poreuse avec un reformage interne direct d'une cellule SOFC est présenté par **Igor Zinovik et al. (2009) [34]**. Le modèle est basé sur la variation de masse, de mouvement, et les équilibres thermiques d'un mélange chimique. Le carburant utilisé est un mélange de méthane (CH_4) et de vapeur d'eau. Les courants électroniques et ioniques dans les anodes sont calculés en utilisant la solution des équations de Poisson pour les potentiels électriques dans le milieu poreux. La densité de courant de transfert est décrite par l'équation de Butler-Volmer.

Y. Liu et al. (2006) [35] ont présenté une étude sur un système de cogénération. Le type de carburant utilisé est un mélange de CH_4 : 84%, N_2 : 15% et CO_2 : 1%. Les températures de fonctionnement du carburant et de l'air sont égales à 300 K et la température de l'air après préchauffent est 930 K. La pression de fonctionnement de cellule est 1 bar. Le but principal est étudié la performance de ce système combiné sous effets des différentes conditions de fonctionnement (débit de carburant, facteur d'utilisation de carburant, la masse de l'adsorbant et la température de l'air d'admission). Les dimensions de la PàC SOFC utilisés sont dans le tableau (I.8).

Tableau I.8. Dimensions de la PàC SOFC [35]

Localisation	Cathode	Anode	Electrolyte	Interconnexion
Épaisseur (cm)	0.2	0.02	0.015	0.01

Le modèle mathématique tridimensionnel; 3D proposé par une ensemble de travaux; [36, 37, 38, 39]. **Qiusheng Wang et al. (2009) [36]** ont développés un modèle mathématique 3D de thermo-fluide couplant la cinétique électrochimique avec la dynamique liquide pour simuler le transfert de la chaleur et de la masse en cellule (SOFC) de reformage interne d'anode supportée; épaisseur est 2 mm. Hydrocarbure utilisé est un mélange de (CH₄, H₂, H₂O, CO et CO₂). Les quantités et les conditions de fonctionnement de ces compositions sont dans le tableau (I.8). Les réactions chimiques et électrochimiques de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans la couche poreuse d'anode ont été analysées. La température, la fraction molaire d'espèce, la densité de courant, les pertes et la performance par l'unité de cellule ont été obtenus par un code commercial de CFD (fluent). De même, **Kasra Nikooyeh et al. (2007) [37]** ont développé un modèle mathématique 3D pour étudier le comportement thermique et électrochimique d'une PàC type SOFC de structure PEN (positive électrode/ électrolyte/ négative électrode) d'anode supporté d'épaisseur de (1000 μm) d'une géométrie planaire carré (10cm, 10cm). La température de fonctionnement des deux gaz est de 1073 K. Les paramètres utilisés sont le méthane (CH₄ de 75%), la tension de 0.7 V et une densité de courant de 0.6 Acm⁻². **E. Vakouftsi et al. (2008) [38]** ont utilisées un modèle mathématique du transport et des phénomènes électrochimiques pour comprendre les processus physiques, électriques et chimiques pour SOFC (anode: Ni-YSZ, cathode: La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-α-YSZ) d'écoulement co-courant. Le travail actuel illustre une simulation tridimensionnelle de CFD d'une unité de cellule planaire SOFC remplie directement par le combustible CH₄. La simulation estime la distribution de l'espèce de gaz, des densités de courant. **E. Vakouftsi et al. (2010) [39]** présente une simulation de transport de masse d'espèce et de température dans une cellule SOFC. Les équations de Navier-Stokes d'énergie et de masse ont été numériquement résolues par le programme commercial CFD-ACE+. Pour réaliser ceci, une géométrie tridimensionnelle pour la cellule SOFC a été construite en supposant que le carburant qui alimente directement est un mélange de méthane et de vapeur.

Un modèle mathématique illustré par **Peter Ivanov et al. (2007) [40]** basé sur un modèle thermodynamique des mélanges gazeux pour une SOFC d'anode supportée avec le reformage interne du méthane. Les fractions molaires de méthane pré reformé à 1163 K sont illustrées dans le tableau (I.9).

Tableau I.9. Fractions molaires du carburant et de l'air alimentant la SOFC [36] et [40]

Constituants	Fractions molaires	
Carburant		
CH ₄	0.171	0.019
H ₂	0.263	0.171
H ₂ O	0.493	0.018
CO	0.029	0.781
CO ₂	0.044	0.011
Air		
N ₂	0.79	/
O ₂	0.21	/
T (K)	1173	1163
Références	[36]	[40]

Vinod M. Janardhanan et al. [41, 42] ont Présenté des travaux sur le reformage interne direct d'une pile à combustible type (SOFC). **(2006) [41]** étudiés les processus chimique et électrochimique dans SOFC d'anode supportée fonctionnant sur CH₄ humidifié (97% CH₄) (3% H₂O). Le reformage interne direct de la PàC type SOFC a comme conséquence la plus grande efficacité globale du système. Le modèle électrochimique assume l'hydrogène comme seule espèce électrochimique active. L'anode est de diamètre (20 mm) et la membrane poreuse épaisse de (0.5mm). **(2007) [42]** présentés une analyse de performance d'une PàC type SOFC planaire d'anode supportée avec les conditions de reformage interne direct. Les températures de fonctionnement de carburant et de l'air sont respectivement (800°C) et (650°C). Le carburant utilisé est un méthane humidifié CH₄ (60%), H₂O (40%). Un modèle détaillé de cellule SOFC est employé pour étudier les influences de divers paramètres d'emploi (nombre d'air, l'aire spécifique de catalyseur, épaisseur d'anode) sur la performance de cellules.

Zhongliang Zhan et al. (2006) [43] décrit des résultats de l'opération de l'alimentation directe du méthane dans la PàC type SOFC (air, LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ, CH₄) pour la production combinée de l'électricité et de syngaz par la réaction globale de l'oxydation partielle. Les prévisions thermodynamiques d'équilibre ont prouvés que la conversion efficace de méthane en syngaz est prévue pour la température de fonctionnement de SOFC > 700 °C et rapports de (O²/CH₄~1). La température de fonctionnement est de 750°C. Les conditions de fonctionnent sont: T≈750 C° et V≈0.4 V.

Qiang Hu et al. (2008) [44] ont présentent une plateforme pour la simulation de la PàC type SOFC. Celle-ci est capable de traiter des processus multi physique entièrement couplés et de simuler les comportements de trois configurations d'écoulement. Les caractéristiques des trois

configurations d'écoulement « croisement de flux, co-courant, contre-courant » ont été analysées et comparées par une méthode de volume.

J. Laurencin et al. (2008) [45] ont développés un modèle pour étudier le comportement thermique et électrochimique d'un SOFC tubulaire alimenté directement avec du méthane et incorporé dans une chaudière. Le cermet habituel de Ni-YSZ a été considéré pour le matériel d'anode. Les mécanismes de reformage interne direct (RID) et l'impact des conditions de fonctionnement sur des gradients de la température et des efficacités électriques de la PàC type SOFC ont été étudiés pour la configuration d'anode supporte. Dans le travail actuel le carburant considéré est un mélange de CH₄ et de H₂O avec rapport S/C = 1 (vapeur / carbone).

Dans le travail de **J-M. Klein et al. (2010) [46]**, le composant principal du gaz naturel est un méthane, qui peut être converti en hydrogène par le reformage interne direct ou progressif (RID ou RIP) dans l'anode de SOFC (Anode Ni-YSZ, Electrolyte YSZ, Cathode LaMnO₃-YSZ). Le modèle emploi le logiciel de CFD-Ace. Ce logiciel développé pour le reformage interne progressif RIP à l'anode d'une SOFC tubulaire. Le modèle est comparé à une SOFC tubulaire fonctionnant dans RID et RIP. La température de fonctionnement est 1173K.

La méthode de l'énergie de Gibbs libre minimum (MGFE) été exploitée pour simplifier le calcul de la dynamique de bilan de matière de l'écoulement de carburant dans le SOFC. Par l'approche de MGFE, la composition d'équilibre des réactions chimiques peut être obtenue en réduisant au minimum l'énergie de Gibbs libérée du mélange des réactifs et des produits (**Handa Xi et al. (2008) [47]**).

II.2.2. Reformage interne indirect

Grzegorz Brus et al. (2008) [48] ont décrit un modèle numérique du processus de transfert de chaleur rayonnante dans la chambre de module d'un reformage interne indirect du SOFC. L'analyse du transfert thermique entre le reformeur et la chambre de SOFC illustré que plus de 98% d'énergie est transportée par rayonnement, moins de 1,9% d'énergie est transporté par la convection et moins de 0,02% d'énergie est transporté par la conduction. La cellule SOFC est alimentée par le méthane (CH₄).

Anchasa Pramuanjaroenkij et al. (2010) [49] ont établi un modèle numérique pour simuler une section de reformage interne indirect dans une cellule SOFC pour démontrer l'effet électrochimique en présence des catalyseurs sélectifs de l'anode et les catalyseurs sélectifs de la cathode dans le paquet de catalyseur.

P. Dokmaingam et al. (2010) [50] ont développés des modèles mathématiques d'une (IT-SOFC) à température intermédiaire avec l'opération de reformage interne indirect (RII-SOFC) alimentée par le méthane. Dans les travaux de **P. Dokmaingam et al. (2009) [51]** des modèles mathématiques de reformage interne indirect pour la pile SOFC (RII-SOFC) alimentée par le méthane ont été développés pour analyser l'accouplement thermique d'un reformage endothermique interne avec des réactions électrochimiques exothermiques pour déterminer la performance de système. Le travail de **D. Sanchez et al. (2010) [52]** fait l'analyse des différents modèles pour décrire le reformage interne indirecte du méthane dans une SOFC tubulaire (Anode Ni-YSZ, électrolyte YSZ, Cathode LaMnO₃). Deux approches ont été généralement employées. Dans le premier cas, le reformage du méthane est considéré comme assez rapidement atteint l'équilibre. Contrairement aux théories basées par la cinétique supposant que la réaction de reformage est très lente et n'atteint pas l'équilibre

III. Modèles thermiques du reformage interne direct d'une pile SOFC

Dans la plupart des cas, le carburant est un mélange de méthane CH₄, l'hydrogène H₂, de la vapeur H₂O, du monoxyde de carbone CO et du dioxyde de carbone CO₂. La production d'électricité dans une pile à combustible type SOFC avec le phénomène de reformage se passe en deux étapes successives:

- Les réactions chimiques de reformage;
- Les réactions électrochimiques.

III.1. Réactions chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau

Suit à ce qu'il a été indiqué précédemment, es réactions chimiques de reformage interne direct du CH₄ dans une PàC type SOFC sont:



La réaction (I.14) est la somme des deux réactions (I.1) et (I.4)

III.1.1. Localisation des réactions chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau

La réaction du vaporeformage est une réaction catalytique par le Ni-YSZ dans l'anode c'est pour cela la majorité des travaux concédèrent que les réactions chimiques de reformage;

réaction du vaporeformage et réaction du gaz a l'eau existent dans toute l'épaisseur de l'anode sans l'interface anode/électrolyte [22, 25, 27, 28, 29, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 46, 50, 53, 54, 55]. Un autre groupe considère que ces deux réactions chimiques de reformage auront lieu dans le canal anodique où les températures sont plus élevées [30, 31, 44, 47].

III.1.2. Enthalpie des réactions chimiques de vaporeformage et du gaz à l'eau

Le changement de l'enthalpie de chaque réaction est une fonction de la température [36], tableau (I.10). Pour les autres travaux, la valeur de l'enthalpie standard, leurs températures de fonctionnement et la numérotation de chaque réaction sont dans le tableau (I.11).

Tableau I.10. Expression des enthalpies des réactions chimiques de vaporeformage et du gaz à l'eau [36]

Numéro	Réaction	L'enthalpie (KJ .mol ⁻¹)
(I.1)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\Delta H_T = 192.220 + 0.0541T - 2.062 \cdot 10^{-5}T^2$
(I.4)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta H_T = -44.034 + 0.00847T - 5.819 \cdot 10^{-7}T^2$
(I.10)	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_T = -238.376 - 0.0124T + 3.036 \cdot 10^{-6}T^2$
(I.11)	$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\Delta H_T = -283.838 - 0.00137T + 2.500 \cdot 10^{-6}T^2$

Tableau I.11. Enthalpie standard des réactions chimiques

Numéro de la réaction	T (K)	ΔH^0 (KJ /mol)	Références
(I.1)	1307	206,1	[30]
(I.4)	1307	-41,15	
(I.10)	1307	241,8	
(I.1)	1023	206,1	[31]
(I.4)	1023	-41,15	
(I.10)	1023	-241,8	
(I.1)	1073	227 ,5	[40]
(I.4)	1073	-31,8	
(I.1)	1073	242	[45]
(I.4)	1073	-38.6	
(I.10)	1073	-242	
(I.1)	1300	227 ,5	[48]
(I.4)	1300	-31,8	

ΔH^0 Représente l'enthalpie standard de la réaction, c'est-à dire l'énergie total consommée (valeur positive) ou produite (valeur négative) par mole transformée à la pression atmosphérique.

III.1.3. Constantes d'équilibres chimiques de vaporeformage et du gaz à l'eau

Les réactions chimiques (I.1, I.4-I, 14) du reformage atteignent l'équilibre thermodynamique avec les constantes d'équilibre chimique qui peuvent être calculées en fonctions de la pression et de la température. Tableau (I.12).

Tableau I.12. Constantes d'équilibres chimiques

Numéro de la réaction	Constantes d'équilibre chimique	Références
(I.1)	$K = \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}} = \exp\left(-\frac{26,830}{T} + 30.114\right)$	[25, 26, 35]
(I.4)	$K = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4.036\right)$	
(I.14)	$K = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{P_{CH_4} P_{H_2O}^2} = \exp\left(-\frac{22,430}{T} + 26.078\right)$	
(I.1)	$K = 1.0267 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z^1 + 3.2770}{T}\right)$	[32, 34, 36]
(I.4)	$K = \exp(-0.2535Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3619)$	
(I.4)	$K = \exp\left(\frac{\Delta S_3^0}{R} - \frac{\Delta H_3^0}{RT}\right) \left(\frac{P_{am}}{RT}\right)$	[33]

Avec: $Z = 1000/T - 1$

III.1.4. Taux des réactions chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau

D'après les travaux effectués par **Igor Zinovik et al. [34]**, **Qiusheng Wang et al. [36]**, **Peter Ivanov [40]** et **Grzegorz Brus et al. [48]**, les taux volumétriques des réactions de reformage (vaporeformage (I.1) et gaz à l'eau (I.4)) en [$\text{mole} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$] sont des fonctions de « P_j , k_r^+ , k_s^- » comme suite:

$$R_r = k_r^+ P_{CH_4} P_{H_2O} - k_r^- P_{CO} P_{H_2}^3 \quad (\text{I.15})$$

$$R_s = k_s^+ P_{CO} P_{H_2O} - k_s^- P_{H_2} P_{CO_2} \quad (\text{I.16})$$

Avec: R_r, R_s, P_j, k sont respectivement les taux des réactions chimiques; du vaporeformage et du gaz a l'eau, la pression partiel des espèces j , le constante du taux des réactions en $[\text{mole} \cdot \text{m}^{-3} \text{Pa}^{-2} \text{s}^{-1}]$.

La constante du taux des réactions de reformage est sous la forme suivante **QiushengWang et al. [36]**:

$$k^+ = k_0 f(p_0) \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (\text{I.17})$$

Les expressions des coefficients k_r^+ et k_s^+ d'après **QiushengWang et al. [36]**, **Peter Ivanov [40]** et **Grzegorz Brus et al. [48]** sont:

$$k_r^+ = 2169 \exp(-225103/RT) \quad (\text{I.18})$$

$$k_s^+ = 0.0183 \exp(-103842/RT) \quad (\text{I.19})$$

Et après **Igor Zinovik et al. [34]**, les expressions des coefficients k_r^+ et k_s^+ sont:

$$k_r^+ = 2395 \exp(-231266/RT) \quad (\text{I.20})$$

$$k_s^+ = 0.0171 \exp(-103191/RT) \quad (\text{I.21})$$

Les coefficients k_r^- et k_s^- sont déterminé en se basant sur les constantes d'équilibre suivantes K_e pour les deux réactions chimiques de vaporeformage et du gaz a l'eau.

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

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

Dans ce cas, les constants d'équilibre (K_{er}, K_{es}) peuvent être calculé à partir des pressions partiales des chaque constituant ou des équations empiriques en fonction de température; tableau (I.11).

Dans les travaux de **Jun Li et al. [25, 26, 27]**, les taux volumétriques des réactions du reformage sont des fonctions de « $k_i, P_j, K_i, \text{DEN}$ » et donnés comme suite:

$$R_r = \frac{k_r}{P_{H_2}^{an2.5} (DEN)^2} \left(P_{CH_4}^{an} P_{H_2O}^{an} - \frac{P_{CO}^{an} P_{H_2}^{an^3}}{K_2} \right) \quad (I.24)$$

$$R_s = \frac{k_s}{P_{H_2}^{an2.5} (DEN)^2} \left(P_{CO}^{an} P_{H_2O}^{an} - \frac{P_{CO_2}^{an} P_{H_2}^{an}}{K_3} \right) \quad (I.25)$$

$$R_{chim} = \frac{k_{chim}}{P_{H_2}^{an3.5} (DEN)^2} \left(P_{CH_4}^{an} P_{H_2O}^{an^2} - \frac{P_{CO_2}^{an} P_{H_2}^{an^4}}{K_1} \right) \quad (I.26)$$

Avec:

k_i Les coefficients de taux des réactions « i=I.1, I.4, I.14 » des réactions chimiques de reformage sont calculés comme suivantes:

$$k_i = A_{k_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad i = I.1, I.4, I.14. \quad (I.27)$$

DEN est défini comme:

$$DEN = 1 + K_{CO}^{ad} P_{CO}^{an} + K_{H_2}^{ad} P_{H_2}^{an} + K_{CH_4}^{ad} P_{CH_4}^{an} + K_{H_2O}^{ad} \frac{P_{H_2O}^{an}}{P_{H_2}^{an}} \quad (I.28)$$

K_j^{ad} les constantes d'adsorption pour les espèces j « CO, H₂, CH₄, H₂O » sont calculés par:

$$K_j^{ad} = A_{K_j^{ad}} \exp\left(-\frac{\Delta H_j^{ad}}{RT}\right) \quad j = CO, H_2, CH_4, H_2O \quad (I.29)$$

$A_{K_j^{ad}}$ est le facteur pré-exponentiel de la constante d'adsorption K_j^{ad} et ΔH_j^{ad} est le changement d'enthalpie de l'adsorption.

Après la recherche bibliographique, les autres expressions de taux des réactions chimiques dans le tableau (I.13).

Tableau II.13. Taux des réactions chimiques

Réaction	Taux des réactions chimiques	Références
(I.1)	$R_r = 1.75 \left(\frac{P_{CH_4}}{101325} \right)^{1.2} W_{Ni} * \exp\left(\frac{-57840}{RT} \right)$	[28]
	$R_r = 4274 \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O} K_r} \right) * \left(\frac{P_{CH_4}}{100000} \right) \exp\left(\frac{-82000}{R_0 T} \right)$	[32]
	$R_r = 4274 e^{-82/RT}$	[33]
	$R_r = 1.9110^8 T^2 e^{-27063/T} P_{CH_4} P_{H_2O} - 1.110^{-7} T^4 e^{-232/T} P_{H_2}^3 P_{CO}$	[38, 39]
	$R_r = 63.6 \times T^2 \exp\left(-\frac{27063}{T} \right) [CH_4][H_2O] - 3.7 \times 10^{-14} \times T^4 \times \exp\left(-\frac{232.78}{T} \right) [CO][H_2]^3$	[46]
	$R_r = A_{cat} K_{CH_4} P_{CH_4} \exp\left(-\frac{E_{CH_4}}{RT} \right)$	[37, 48]
(I.4)	$R_s = 0.0171 e^{-103/RT}$	[26]
	$R_s = \left(\frac{\varepsilon_{channel}}{\varepsilon_{anode}} \right) k_s \left(P_{H_2O} P_{CO} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_s} \right)$	[32]
	$R_s = 1199 T^2 e^{-12500/T} P_{CO} P_{H_2O} - 1199 T^2 e^{-12500/T} P_{CO_2} P_{H_2}$	[38, 39]

III.1.5. Sources de chaleur chimiques

Dans le cas où la pile à combustible est alimentée directement par le méthane humidifié, les réactions chimiques de reformage; vaporeformage et gaz à l'eau donnent des nouveaux termes sources de chaleur chimique.

Dans les travaux de **Thinh X. Ho et al. [28, 29]**, **Qiusheng Wang et al. [36]**, l'expression du terme source de chaleur chimique due aux réactions de reformage chimiques; la réaction du vaporeformage et la réaction du gaz à l'eau est:

$$S = -R_r \Delta H_r - R_s \Delta H_s \quad (II.30)$$

S: La source de chaleur chimique en $[J m^{-3} s^{-1}]$ due à la chaleur des réactions chimique; réaction de vaporeformage et réaction du gaz à l'eau.

Donc: $S = S_r + S_s$

Où

$S_r = -R_r \Delta H_r$: La source de chaleur due à la réaction du vaporeformage; réaction (I.1) en $[\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}]$. $S_s = -R_s \Delta H_s$: La source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau « water-gas shift »; réaction (I.4) en $[\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}]$.

La source de chaleur chimique due à la chaleur des réactions du reformage localise dans la phase 'solide' et la source de chaleur due à la chaleur des réactions de gaz à l'eau localisée dans les pores de l'anode [25, 26, 27].

Avec :

R_r, R_s : Les taux des réactions chimiques de vaporeformage et de gaz a l'eau respectivement en $[\text{mole. m}^{-3} \text{s}^{-1}]$ basé sur le changement molaire de CH_4 et de CO [28].

$\Delta H_r, \Delta H_s$: Le changement l'enthalpie $[\text{J mol}^{-1}]$. La réaction du vaporeformage est fortement endothermique ($\Delta H_r > 0$) tandis que la réaction du gaz a l'eau est légèrement exothermique ($\Delta H_s < 0$) [28].

III.2. Réactions électrochimiques

La réaction électrochimique principale de l'oxydation de l'hydrogène 'H₂' (I.10) est celle que l'on souhaite exploiter au maximum. Les auteurs qui utilise cette réaction seulement sont [25,26, 28, 30, 33, 35, 37, 41, 44, 46, 47, 49, 54, 56, 57].

Par contre la réaction de l'oxydation de monoxyde de carbone 'CO' (I.11) et de méthane 'CH₄' (I.9) ne sont pas exploitées par les chercheurs [25, 26, 28, 29, 31, 33, 37]. Elle crée des perturbations au niveau des tensions de sortie puisqu'elles n'ont pas le même potentiel chimique que la réaction principale. Cette réaction n'est pas prise en considération dans les modèles thermiques de calcul. C'est le cas considéré dans mon modèle de calcul (Chapitre II).

On note qu'un groupe d'auteurs; [32, 34, 36] ont considéré la réaction électrochimique (I.10) d'oxydation de monoxyde de carbone 'CO' dans leurs modèles thermiques de calculer.

III.2.1. Localisation des réactions électrochimiques

Après la recherche tout les auteures [25, 26,28, 30, 33, 35, 37, 41, 45, 46, 47, 49, 54, 56, 57] ont confirmé que les réactions électrochimiques anodique (Oxydation d'hydrogène H₂, Oxydation de CO) localisent dans interface; anode /électrolyte.

Le résumé de bilan des différentes réactions intervenant d'une pile SOFC fonctionne directement avec du méthane. Tableau (I.14).

III.2.2. Taux des réactions électrochimiques

Les taux de consommation de H₂ et d'O₂ par les réactions électrochimiques sont déterminés par la densité de courant. Le taux de consommation de H₂ est deux fois celui de l'O₂. Une plus grande densité de courant a comme conséquence des vitesses plus rapides de consommation de H₂ et d'O₂ dans la réaction électrochimique.

Les expressions des taux de consommation de H₂ et d'O₂ résument dans le tableau (I.15).

Tableau I.15. Taux des réactions électrochimiques

Réactions électrochimiques		
Réaction	Taux de réaction	Références
(I.12)	$R_e = \frac{J_{O_2}}{4F}$	[24, 25, 26]
	$R_e = -\frac{J_{O_2}}{4F}$	[41]
	$R_e = \frac{J}{2F}$	[27, 31, 47]
(I.8.a)	$R_e = \frac{J_{H_2}}{2F}$	[24, 25, 26, 27, 31, 47]
	$R_e = -\frac{J_{H_2}}{2F}$	[41]

III.2.3. Sources de chaleur électrochimiques

D'après les travaux de **Qiusheng Wang et al.** [36] l'expression de terme source de chaleur électrochimique par les réactions électrochimique (oxydation de H₂ et l'oxydation de CO est:

$$S_e = \left(\frac{-\Delta h_{hyd-ox}}{2F - \bar{E}} \right) i_{hyd-ox} + \left(\frac{-\Delta h_{co-ox}}{2F - \bar{E}} \right) i_{co-ox} \quad (I.31)$$

$$\text{Ou} \quad \bar{E} = E_{hyd-ox} - (\eta_{hyd} - \eta_{oxy}) = E_{co-ox} - (\eta_{co} - \eta_{oxy}) \quad (I.32)$$

Avec Δh_{hyd-ox} , Δh_{co-ox} sont les changements d'enthalpie pour les réactions (I.8.a) et (I.8.b) respectivement. Les forces électromotrices, E, produit par ces réactions, sont calculées localement par l'équation de Nernst:

$$E_{hyd-ox} = E_{hyd-ox}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(p_{H_2} \left(p_{O_2} / 100000 \right)^{0.5} / p_{H_2O} \right) \quad (I.33)$$

$$E_{co-ox} = E_{co-ox}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(p_{CO} \left(p_{O_2} / 100000 \right)^{0.5} / p_{CO_2} \right) \quad (I.34)$$

Les tensions idéales standard sont données en fonction de la température:

$$E_{hyd-ox}^0 = \frac{-\Delta G_{hyd-ox}^0}{2F} = 1.271 - 2.731 \times 10^{-4} T \quad (I.35)$$

$$E_{co-ox}^0 = \frac{-\Delta G_{co-ox}^0}{2F} = 1.474 - 4.679 \times 10^{-4} T \quad (I.36)$$

ΔG_{hyd-ox}^0 , ΔG_{co-ox}^0 sont les changements de l'énergie libre de Gibbs standard pour chaque réaction, qui sont localement estimés comme fonctions de la température locale de cellules, F est la constante de Faraday.

Les pertes anodiques ' η_{hyd} ' et ' η_{co} ' et les pertes cathodique ' η_{oxy} ' sont:

$$\eta_{hyd} = \left(\frac{2F}{RT} k_{hyd} \left(p_{H_2} / p_{car} \right)^{0.25} \exp(-A_{an}/RT) \right)^{-1} i_{hyd-ox} \quad (I.37)$$

$$\eta_{co} = \left(\frac{2F}{RT} k_{co} \left(p_{CO} / p_{car} \right)^{0.25} \exp(-E_{an}/RT) \right)^{-1} i_{co-ox} \quad (I.38)$$

$$\eta_{oxy} = \left(\frac{4F}{RT} k_{oxy} \left(p_{O_2} / p_{air} \right)^{0.25} \exp(-E_{cat}/RT) \right)^{-1} (i_{hyd-ox} + i_{co-ox}) \quad (I.39)$$

Avec ' i_{hyd-ox} ' et ' i_{co-ox} ' sont les densités de courant électrique locales produites par les réactions d'oxydation (I.8.a) et (I.8.b) respectivement. ' k_{oxy}, k_{co}, k_{hyd} ' sont les coefficients du courant électrique donné comme suit: $k_{hyd} = 2.13 \times 10^8 [A.m^{-2}]$ et $k_{co} = 2.98 \times 10^8 [A.m^{-2}]$.

Dans les travaux de **Jun Li et al. [27]**, **Thinh X. Ho et al. [28]**, la source de chaleur électrochimique comprend les changements d'enthalpie de la réaction globale de cellules et du travail électrique qui localise l'interface électrode-électrolyte, donne comme suit:

$$S_e = -R_e \Delta H_e - 2FR_e E_{cell} \quad (I.40)$$

R_e : Le taux de réaction de la réaction globale de cellules [$\text{mole. m}^{-3} \text{ s}^{-1}$]. ΔH_e est le changement d'enthalpie de réaction électrochimique [J m^{-3}]. Donc la source de chaleur de la PàC type SOFC due à la réaction du reformage interne chimique est la somme des deux termes sources chimique et électrochimique.

Tableau I.14. Bilan des réactions du reformage d'une PàC type SOFC

Réactions chimiques			
Réaction	Expression	Références	
Anode			
Vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	[25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 44, 45, 46, 48, 49, 50, 51, 56]	
Gaz a l'eau	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$		
Reformage Sec	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	[45, 56]	
Oxydation totale du CH_4	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	[50]	
Renversé méthanation	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$		
Oxydation partielle de CH_4	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	[34]	
Réactions électrochimique			
Réaction	Expression	Références	
Cathode			
Réduction d'oxygène	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	[25, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 37, 39, 42, 46, 49, 51, 56]	
Anode			
Oxydation d'hydrogène	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2e^-$		
Oxydation de CO	$\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2e^-$		

Chapitre II

Modélisation Mathématique et Résolution Numérique du RID dans une Pile SOFC planaire alimentée par le Méthane

Introduction

Ce chapitre concerne la mise en place d'un modèle physique, mathématique et la méthode de résolution numérique permettant de simuler le comportement du reformage interne direct pour la production de l'hydrogène. Le modèle physique est une cellule SOFC planaire alimentée en co-courant. Le modèle mathématique décrivant le phénomène de transfert thermique et la méthode de résolution numérique sont exposées dans ce chapitre.

I. Modèle physique

I.1. Géométrie du problème

La géométrie adoptée pour la simulation du phénomène de reformage interne au sien de la pile SOFC est présentée sur la figure (II.1), et doit faire apparaître deux figures.

- Un premier compartiment, fig (a), correspondant à la pile élémentaire; cellule, de la pile à combustible type SOFC planaire alimentée en co-courant.
- Un second, fig (b), montre le domaine d'étude. Ce dernier est composé de:
 - Deux interconnexions; interconnexion anodique et cathodique.
 - Deux électrodes; une anode et une cathode.
 - Un électrolyte.

I.2. Hypothèses

La modélisation s'appuie sur un certain nombre d'hypothèses:

- Le calcul est bidimensionnel et stationnaire.
- L'air et le carburant sont considérés incompressibles.
- Les différents gaz pris en compte peuvent tous être considérés comme des gaz parfaits.
- Négligence le mode de transfert due au rayonnement.
- L'interface électrolyte/anode est considérée comme une ligne.
- Application de la loi de Darcy pour le calcul des écoulements.
- L'effet thermique dû aux sources de chaleur (ohmique, concentration, activation et électrochimique) dans la cellule est négligeable.

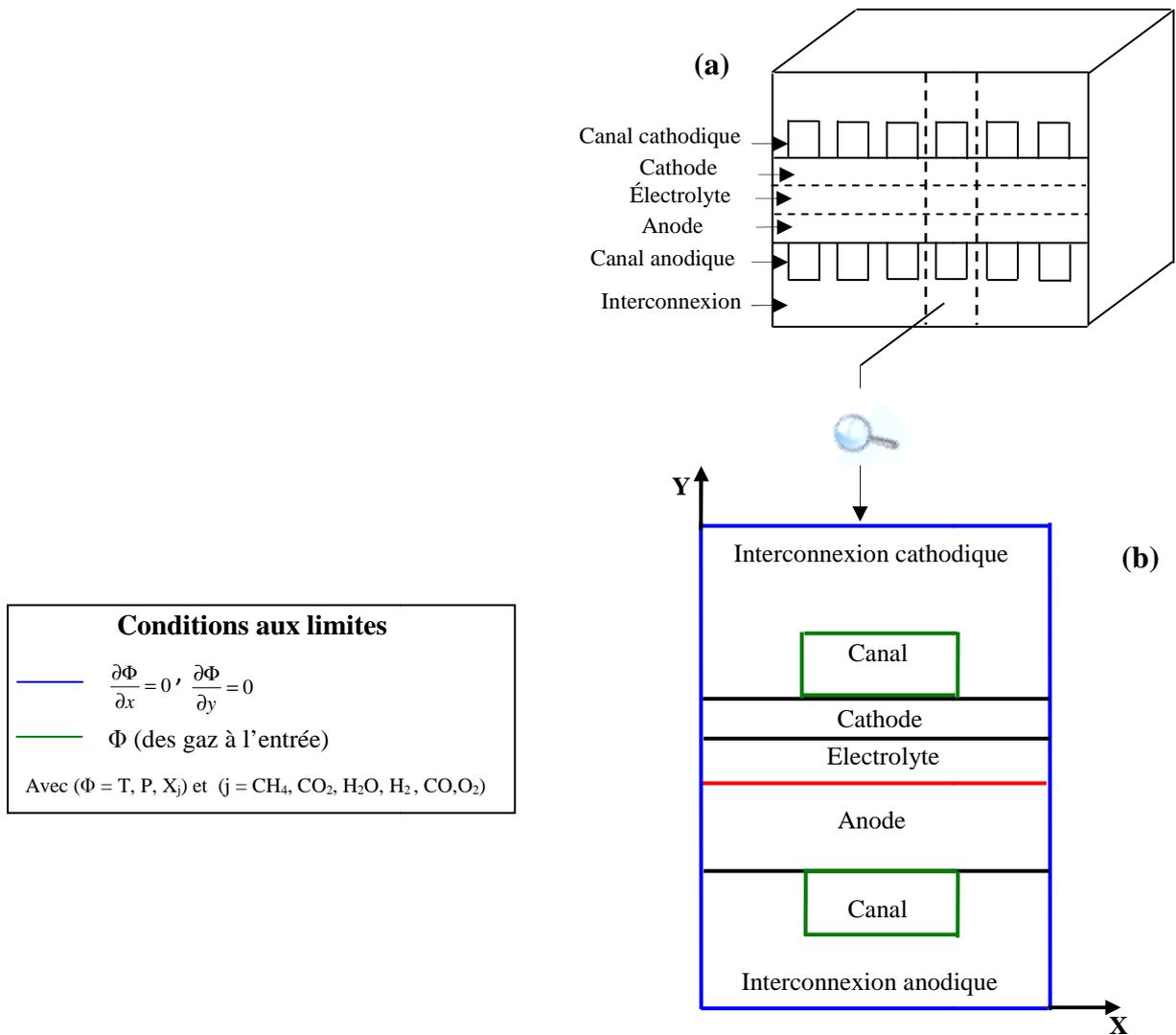


Fig.II.1. Schéma représentatif d'une pile SOFC
(a): Schéma d'une cellule SOFC planaire, (b): Modèle physique et conditions aux limites.

II. Modèle mathématique

L'étude, des champs thermiques d'une cellule d'une pile à combustible type SOFC alimentée par les gaz; l'air et le carburant (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , O_2 , H_2O), suivant un plan perpendiculaire au sens de l'écoulement des gaz, nécessite un couplage d'équations de conservation (de masse, d'énergie et d'espèces) fig. (III.1). Pour accomplir cette étude, il est utile de calculer les écoulements. Ce dernier est gouverné par la loi de Darcy. Toutes ces équations peuvent être modélisées par l'équation générale de transport:

II.1. Équation de transport

L'équation de transport est donnée par:

$$\underbrace{\text{div}(\varepsilon\rho U\Phi)}_{\text{I}} = \underbrace{\text{div}(\Gamma_\Phi \text{grad}\Phi)}_{\text{II}} + S_\Phi \quad (\text{II.1})$$

(I): le terme convectif,

(II): le terme diffusif.

Avec ' Φ ' est une variable générale, ' Γ_Φ ' est le coefficient de diffusion et ' S_Φ ' est le terme source.

Pour obtenir les équations; de continuité (éq. II.2), de conservation d'espèces (éq. II.3), et celle de l'énergie (éq. II.4) à partir de l'équation de transport, on pose respectivement:

- $\Phi = 1, \Gamma_\Phi = 0$ et $S_\Phi = 0$
- $\Phi = Y_j$ et $\Gamma_\Phi = \rho D_{\text{eff}}$ avec $j = (\text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O})$
- $\Phi = T$, $\Gamma_\Phi = \lambda_{\text{eff},i}$ avec $i = (\text{éle}, \text{an}, \text{cat}, \text{int})$ respectivement.

Donc:

➤ **Équation de continuité:** $\text{div}(\varepsilon\rho U) = 0$ (II.2)

➤ **Équation de conservation d'espèces:** $\text{div}(\varepsilon\rho U Y_j) = \text{div}(\rho D_{\text{eff},i} \text{grad}(Y_j)) + S_j$ (II.3)

➤ **Équation de conservation d'énergie:** $\text{div}(\varepsilon\rho C_p U T) = \text{div}(\lambda_{\text{eff},i} \text{grad}(T)) + S_T$ (II.4)

II.2. Loi de Darcy

Elle est notamment utile pour calculer les paramètres dynamiques des écoulements à travers des milieux poreux; les deux électrodes (anode et cathode).

$$U = -\frac{\kappa}{\varepsilon \cdot \mu} \text{grad}(p) \quad (\text{II.5})$$

II.3. Équation de pression

Le calcul de la vitesse nécessite le paramètre physique, la pression. Cette dernière est obtenue par la combinaison entre l'équation de continuité (II.2) et la loi de Darcy (II.5).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\kappa \cdot \rho}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\kappa \cdot \rho}{\mu} \frac{\partial P}{\partial y} \right) = 0 \quad (\text{II.6})$$

Pour obtenir la pression à partir de l'équation de transport on pose:

$$\Phi = P, \quad \Gamma_{\Phi} = \frac{\kappa \cdot \rho}{\mu} \quad \text{et} \quad S_{\Phi} = 0.$$

III. Domaine d'étude et leurs équations

III.1. Interconnexions

Le matériau imperméable des interconnexions permet seulement le transfert de chaleur par conduction et on suppose que le terme source de chaleur est nul.

L'équation d'énergie pour les interconnexions s'écrit:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{\text{int},i} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{\text{int},i} \frac{\partial T}{\partial y} \right) = 0 \quad (\text{II.7})$$

Avec $i = (\text{an}, \text{cat})$

Contrairement aux interconnexions anodiques et cathodiques, les matériaux poreux des deux électrodes; l'anode et la cathode, permettent le transport de masse des espèces de gaz et le transfert de chaleur par diffusion et convection.

III.2. Cathode

III.2.1. Équation d'énergie

L'équation d'énergie du côté cathodique est:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_{\text{cat}} (\rho c_p u)_{\text{air}} \cdot T \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_{\text{cat}} (\rho c_p v)_{\text{air}} \cdot T \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{\text{eff}, \text{cat}} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{\text{eff}, \text{cat}} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + S_{T, \text{cat}} \quad (\text{II.8})$$

$S_{T, \text{cat}}$: La source d'énergie dans la cathode.

Dans la présente étude, seulement les sources de chaleurs du type chimiques sont prises en considérations. D'où:

$$S_{T,cat} = 0 \quad (\text{II.9})$$

III.2.2. Équation de conservation des espèces

L'équation de conservation de l'espèce oxygène dans la cathode est:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_{cat} (\rho u)_{air} \cdot Y_{O_2}) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_{cat} (\rho v)_{air} \cdot Y_{O_2}) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_{air} D_{eff,O_2} \cdot \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_{air} D_{eff,O_2} \cdot \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial y} \right) + S_{cat,O_2} \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

S_{cat,O_2} : La source massique de la consommation de l'oxygène dans la cathode.

$$S_{cat,O_2} = -\frac{M_{O_2}}{2F} i \quad (\text{II.11})$$

III.3. Électrolyte

Les SOFC ont un électrolyte solide, conducteur ionique et isolant électronique. La conduction ionique se fait par diffusion qui est un phénomène activé thermiquement, d'où l'équation d'énergie s'écrit:

$$\left(\lambda_{ele} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{ele} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + S_{T,ele} = 0 \quad (\text{II.12})$$

Pour la même raison mentionnée dans (III.2.1.). D'où:

$$S_{T,ele} = 0 \quad (\text{II.13})$$

III.4. Anode

L'anode est très souvent un cermet (céramique métallique) à base de nickel dispersé sur de la zircone stabilisée Ni-YSZ. Il catalyse l'oxydation de H₂ et facilite la conduction des électrons.

III.4.1. Équation de l'énergie

$$\frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_{an} (\rho c_p u)_{carb} \cdot T) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_{an} (\rho c_p v)_{carb} \cdot T) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{eff,an} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{eff,an} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + S_{T,an} \quad (\text{II.14})$$

Avec ε_{an} , ρ_{carb} , $C_{p,carb}$, $\lambda_{eff,an}$, $S_{T,an}$, sont respectivement; la porosité de l'anode, la masse volumique du carburant, la chaleur spécifique du carburant et la conductivité thermique effective anodique, la source de chaleur dans l'anode.

➤ **Expression de la masse volumique d'un carburant cas du mélange**

Le carburant utilisé est un mélange gazeux de cinq constituants « CH₄, H₂, CO₂, CO et H₂O »

Pour calculer la masse volumique d'un carburant, on applique la loi des gaz parfaits [58].

- Loi des gaz parfaits

$$PV = nRT \quad (\text{II.15})$$

Avec P, V, n, R et T sont respectivement la pression du carburant, le volume occupé par le carburant, le nombre de mole, la constante universelle des gaz parfaits et la température.

Le nombre de mole est obtenu par la relation suivante:

$$n = \frac{m}{M} \quad (\text{II.16})$$

Avec m est la masse et M est la masse molaire.

On remplace le nombre de mole par son expression dans l'équation (II.13) on obtient:

$$PV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow PM = \frac{m}{V} RT \quad \text{Avec: } \frac{m}{V} = \rho$$

$$\text{Donc: } PM = \rho RT \Rightarrow \rho = \frac{PM}{RT}$$

Le carburant est un mélange de gaz. La masse volumique s'écrit comme suit [58]:

$$\rho_{carb} = \frac{P_{carb} M_{carb}}{RT} \quad (\text{II.17})$$

$$M_{carb} = \sum M_j X_j = M_{CH_4} X_{CH_4} + M_{H_2} X_{H_2} + M_{CO_2} X_{CO_2} + M_{CO} X_{CO} + M_{H_2O} X_{H_2O} \quad (\text{II.18})$$

X_j: La fraction molaire de chaque constituant 'j'.

Donc:

La masse volumique du mélange [42, 58] est donnée par la relation suivante:

$$\rho_{carb} = \frac{P_{carb} (M_{CH_4} X_{CH_4} + M_{H_2} X_{H_2} + M_{CO_2} X_{CO_2} + M_{CO} X_{CO} + M_{H_2O} X_{H_2O})}{RT} \quad (\text{II.19})$$

➤ **Expression de la chaleur spécifique d'un mélange des carburants**

La relation qui calcule la chaleur spécifique d'un mélange des carburants est donnée par [61]:

$$Cp_{carb} = \int_{T_1}^{T_2} \sum X_j Cp_j dT \quad (\text{II.20})$$

Avec: Cp_j est la chaleur spécifique de chaque constituant j (voir: équation (II.71)).

➤ Expression de la conductivité thermique effective

Après les travaux [33, 34, 49], la conductivité thermique effective; λ_{eff} est donnée par la relation suivante:

$$\lambda_{eff} = \varepsilon \lambda_{carb} + (1 - \varepsilon) \lambda_{sol} \quad (II.21)$$

Où la conductivité thermique d'un mélange des carburants [61] est:

$$\lambda_{carb} = \int_{T_1}^{T_2} \sum X_j \lambda_j dT \quad (II.22)$$

Avec: λ_j est la conductivité thermique de chaque constituant j.

III.4.1.1. Source de chaleur

La source de chaleur dans l'anode est la somme des deux types de sources de chaleurs; la source de chaleur chimique et la source de chaleur électrochimique.

$$S_{T,an} = S_{chim,T} + S_{electr,T} \quad (II.23)$$

III.4.1.1.1. Source de chaleur chimique

La source de chaleur chimique dans l'anode est due aux réactions chimiques; la réaction du vaporeformage et la réaction du gaz à l'eau [25, 26, 27, 28, 29, 31, 36, 37, 48].

Donc:

$$S_{chim,T} = S_r + S_s \quad (II.24)$$

S_r : La source de la chaleur due à la réaction du vaporeformage qui est un procédé endothermique.

$$S_r = -R_r \Delta H_r \quad (II.25)$$

S_s : La source de chaleur due à la réaction shift; réaction du gaz à l'eau qui est une réaction exothermique.

$$S_s = -R_s \Delta H_s \quad (II.26)$$

L'enthalpie ΔH de chaque réaction chimique; la réaction du vaporeformage ΔH_r et la réaction du gaz à l'eau ΔH_s utilisée dans les calculs [36] est:

$$\Delta H_r = 192.220 + 0.0541T - 2.062 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (II.27)$$

$$\Delta H_s = -44.034 + 0.00847T - 5.819 \cdot 10^{-7}T^2 \quad (II.28)$$

L'expression des taux des réactions chimiques R utilisée dans les calculs [34], [36], [40] et [48] est:

$$R_r = k_r^+ p_{CH_4} p_{H_2O} - k_r^- p_{CO} (p_{H_2})^3 \quad (II.29)$$

$$R_s = k_s^+ p_{CO} p_{H_2O} - k_s^- p_{CO_2} p_{H_2} \quad (II.30)$$

Ainsi, les constantes du taux des réactions chimiques k^+ , k^- et les constants d'équilibre K_{er} , K_{es} utilisées dans les calculs [34], [36], [40], [48] sont:

$$k_r^+ = 2169 \exp(-225103/RT) \quad (II.31)$$

$$k_s^+ = 0.0183 \exp(-103842/RT) \quad (II.32)$$

Les coefficients ' k_r^- ' et ' k_s^- ' sont déterminés en se basant sur les constantes d'équilibre suivantes K_{er} , K_{es} pour les deux réactions.

$$K_{er} = \frac{k_r^+}{k_r^-} \quad (II.33)$$

$$K_{es} = \frac{k_s^+}{k_s^-} \quad (II.34)$$

Les constants d'équilibres K_{er} , K_{es} peuvent être calculé à partir des équations empiriques suivantes [32, 36, 57]:

$$K_{er} = 1.0267 \times 10^{10} \exp(-0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.2770) \quad (II.35)$$

$$K_{es} = \exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169) \quad (II.36)$$

Z: est un variable en fonction de la température [32, 36, 57].

$$Z = \frac{1000}{T} - 1 \quad (II.37)$$

➤ Expressions des pressions partielles

La pression partielle P_j de chaque constituant « j » est égale au produit de sa fraction molaire par la pression totale [47, 58].

$$P_j = X_j P_{carb} \quad (II.38)$$

P_{carb} : La pression du mélange des gaz à l'entrée des canaux. Les expressions des pressions partielles de chaque constituant du gaz sont illustrées dans le tableau ci-dessous. Tableau II.1.

Tableau II.1. Pressions partielles des constituants du gaz

Espèces j	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	$P_{H_2O} = X_{H_2O} P_{car}$

III.4.1.1.2. Source de chaleur électrochimique

La source de chaleur électrochimique comprend les changements d'enthalpie de la réaction globale et l'effet du travail électrique dans le cas d'une cellule. Elle est localisée à l'interface électrode-électrolyte; [27], [28] comme suit:

$$S_{électr, T} = -R_{électr} \Delta H_{électr} - 2FR_{électr} E_{cell} \quad (II.39)$$

E_{cell} : la tension de fonctionnement de cellule [V].

III.4.2. Équation de conservation des espèces

Comme la pile fonctionne par un carburant qui est un mélange des cinq constituants; CH₄, H₂, CO₂, CO et H₂O, l'équation générale de conservation de la masse s'écrit donc:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_{an} (\rho u)_{carb} Y_j) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_{an} (\rho v)_{carb} Y_j) \\ & = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_{an} (\rho D)_{carb} \cdot \frac{\partial Y_j}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_{an} (\rho D)_{carb} \cdot \frac{\partial Y_j}{\partial y} \right) + S_{an, j} \end{aligned} \quad (II.40)$$

Y_j : La fraction massique du chaque constituant j.

$S_{an, j}$: La source massique du chaque constituant « j » dans l'anode.

III.4.2.1. Équation de conservation de masse de chaque constituant

➤ 1^{er} constituant; CH₄

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_{an} (\rho u)_{carb} \cdot Y_{CH_4}) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_{an} (\rho v)_{carb} \cdot Y_{CH_4}) \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_{an} (\rho D)_{carb} \cdot \frac{\partial Y_{CH_4}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_{an} (\rho D)_{carb} \cdot \frac{\partial Y_{CH_4}}{\partial y} \right) + S_{an,CH_4}
\end{aligned} \tag{II.41}$$

Le terme source du méthane; S_{an,CH_4} explique la consommation du méthane dans l'anode. Il est obtenu à partir de la réaction de vaporeformage.

$$S_{an,CH_4} = S_{chim,CH_4} \tag{II.42}$$

$$S_{chim,CH_4} = S_{r,CH_4} \tag{II.43}$$

➤ 2^{ème} constituant; H₂

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_{an} (\rho u)_{carb} \cdot Y_{H_2}) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_{an} (\rho v)_{carb} \cdot Y_{H_2}) \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_{an} (\rho D)_{carb} \cdot \frac{\partial Y_{H_2}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_{an} (\rho D)_{carb} \cdot \frac{\partial Y_{H_2}}{\partial y} \right) + S_{an,H_2}
\end{aligned} \tag{II.44}$$

S_{an,H_2} est le terme source de l'hydrogène. Il est exprimé par la somme des deux réactions chimique et électrochimique.

$$S_{an,H_2} = S_{chim,H_2} + S_{électr,H_2} \tag{II.45}$$

$$S_{chim,H_2} = S_{r,H_2} + S_{s,H_2} \tag{II.46}$$

- La source chimique S_{chim,H_2} exprime la production de l'hydrogène dans l'anode par les deux réactions. Il s'agit de la réaction du vaporeformage et de celle du gaz à l'eau.

- La source électrochimique $S_{électr,H_2}$ est la consommation de l'hydrogène par la réaction d'oxydation d'hydrogène à l'interface anode/électrolyte.

➤ 3^{ème} constituant; CO₂

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_{an} (\rho u)_{carb} \cdot Y_{CO_2}) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_{an} (\rho v)_{carb} \cdot Y_{CO_2}) \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_{an} (\rho D)_{carb} \cdot \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_{an} (\rho D)_{carb} \cdot \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial y} \right) + S_{an,CO_2}
\end{aligned} \tag{II.47}$$

Avec S_{an,CO_2} est le terme source du dioxyde de carbone. Il est donné par la somme des deux réactions chimique et électrochimique.

$$S_{an,CO_2} = S_{chim,CO_2} + S_{électr,CO_2} \quad (II.48)$$

$$S_{chim,CO_2} = S_{s,CO_2} \quad (II.49)$$

- La source chimique S_{chim,CO_2} explique la production du dioxyde de carbone dans l'anode par la réaction du gaz à l'eau.

- La source électrochimique $S_{électr,CO_2}$ explique la production du dioxyde de carbone par la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone à l'interface anode/électrolyte.

➤ 4^{ème} constituant; CO

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_{an} (\rho u)_{carb} \cdot Y_{CO}) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_{an} (\rho v)_{carb} \cdot Y_{CO}) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_{an} (\rho D)_{carb} \cdot \frac{\partial Y_{CO}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_{an} (\rho D)_{carb} \cdot \frac{\partial Y_{CO}}{\partial y} \right) + S_{an,CO} \end{aligned} \quad (II.50)$$

Avec $S_{an,CO}$ est le terme source du monoxyde de carbone. Il est exprimé par la somme des deux réactions chimique et électrochimique.

$$S_{an,CO} = S_{chim,CO} + S_{élec,CO} \quad (II.51)$$

$$S_{chim,CO} = S_{r,CO} + S_{s,CO} \quad (II.52)$$

- La source chimique $S_{chim,CO}$ exprime la production du monoxyde de carbone par la réaction du vaporeformage et la consommation par la réaction du gaz à l'eau dans l'anode.

- La source électrochimique $S_{électr,CO}$ exprime la du monoxyde de carbone par la réaction d'oxydation de monoxyde de carbone à l'interface anode/électrolyte.

➤ 5^{ème} constituant; H₂O

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_{an} (\rho u)_{carb} \cdot Y_{H_2O}) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_{an} (\rho v)_{carb} \cdot Y_{H_2O}) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_{an} (\rho D)_{carb} \cdot \frac{\partial Y_{H_2O}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_{an} (\rho D)_{carb} \cdot \frac{\partial Y_{H_2O}}{\partial y} \right) + S_{an,H_2O} \end{aligned} \quad (II.53)$$

Avec S_{an,H_2O} est le terme source de l'eau. Il est exprimé par la somme des deux réactions chimique et électrochimique.

$$S_{an, H_2O} = S_{chim, H_2O} + S_{elec, H_2O} \quad (II.54)$$

$$S_{chim, H_2O} = S_{r, H_2O} + S_{s, H_2O} \quad (II.55)$$

- La source chimique S_{chim, H_2O} est la consommation de l'eau dans l'anode par les deux réactions. Il s'agit de la réaction du vaporeformage et la réaction du gaz à l'eau.
- La source électrochimique S_{elec, H_2O} est la production de l'eau par la réaction d'oxydation d'hydrogène à l'interface anode/électrolyte.

III.4.2.2. Source de masse

III.4.2.2.1. Source de masse chimique

Dans l'anode, les expressions des différentes sources massiques de l'équation de conservation d'espèce résultent des réactions chimiques $S_{chim, j}$; la réaction du vaporeformage et la réaction du gaz à l'eau ($S_{r, j}$, $S_{s, j}$) sont illustrés dans le tableau (II.2).

Tableau II.2. Expressions des sources massiques chimiques [32, 36, 48, 49]

Termes sources	Espèces				
	CH_4	H_2	CO_2	CO	H_2O
$S_{r, j}$	$-R_r M_{CH_4}$	$3R_r M_{H_2}$	0	$R_r M_{CO}$	$-R_r M_{H_2O}$
$S_{s, j}$	0	$R_s M_{H_2}$	$R_s M_{CO_2}$	$-R_s M_{CO}$	$-R_s M_{H_2O}$
$S_{chim, j} = S_{r, j} + S_{s, j}$	$-R_r M_{CH_4}$	$(3R_r + R_s) M_{H_2}$	$R_s M_{CO_2}$	$(R_r - R_s) M_{CO}$	$-(R_r + R_s) M_{H_2O}$

III.4.2.2.2. Source de masse électrochimique

A l'interface anode/électrolyte, les expressions des différentes sources massiques de l'équation de conservation d'espèce résultent des réaction électrochimiques; les réactions d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone respectivement: $S_{elec, j}$, $S_{oxy-H_2, j}$ et $S_{oxy-CO, j}$ sont illustrés dans tableau (II.3).

Tableau II.3. Expressions des sources massique électrochimiques [32, 36, 48, 49]

Termes sources	Espèces				
	CH_4	H_2	CO_2	CO	H_2O
$S_{oxy-H_2,j}$	/	$-\frac{M_{H_2} \cdot i_{H_2}}{2F}$	0	0	$\frac{M_{H_2O} \cdot i_{H_2}}{2F}$
$S_{oxy-CO,j}$	/	0	$\frac{M_{CO_2} \cdot i_{CO}}{2F}$	$-\frac{M_{CO} \cdot i_{CO}}{2F}$	0
$S_{electr,j} = S_{oxy-H_2,j} + S_{oxy-CO,j}$	/	$-\frac{M_{H_2} \cdot i_{H_2}}{2F}$	$\frac{M_{CO_2} \cdot i_{CO}}{2F}$	$-\frac{M_{CO} \cdot i_{CO}}{2F}$	$\frac{M_{H_2O} \cdot i_{H_2}}{2F}$

Les expressions des différentes sources massiques totale de l'équation de conservation d'espèce;

$S_{an,j}$ sont illustrés dans le tableau (II.4).

Tableau II.4. Expressions des sources massiques totale [32, 36, 48, 49]

Termes Sources	Espèces				
	CH_4	H_2	CO_2	CO	H_2O
$S_{chim,j}$	$-R_r M_{CH_4}$	$(3R_r + R_s) M_{H_2}$	$R_s M_{CO_2}$	$(R_r - R_s) M_{CO}$	$-(R_r + R_s) M_{H_2O}$
$S_{electr,j}$	/	$-\frac{M_{H_2} \cdot i_{H_2}}{2F}$	$\frac{M_{CO_2} \cdot i_{CO}}{2F}$	$-\frac{M_{CO} \cdot i_{CO}}{2F}$	$\frac{M_{H_2O} \cdot i_{H_2}}{2F}$
$S_{an,j} = S_{chim,j} + S_{electr,j}$	$-R_r M_{CH_4}$	$\left(3R_r + R_s - \frac{i_{H_2}}{2F}\right) M_{H_2}$	$\left(R_s + \frac{i_{CO}}{2F}\right) M_{CO_2}$	$\left(R_r - R_s - \frac{i_{CO}}{2F}\right) M_{CO}$	$\left(-R_r - R_s + \frac{i_{H_2}}{2F}\right) M_{H_2O}$

IV. Résolution numérique

IV.1. Conditions aux limites

Les conditions aux limites le long du contour de la PàC SOFC sont des conditions aux limites du type Neumann pour la température (T), les fractions massiques des chaque constituant (Y_j) et la pression (P):

Conditions aux limites:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = 0, \frac{\partial \Phi}{\partial y} = 0 \quad (\text{II.56})$$

Aux parois internes des canaux anodiques et cathodiques (quatre parois internes), les valeurs de la température, des fractions massiques et de la pression sont ceux à l'entrée des gaz.

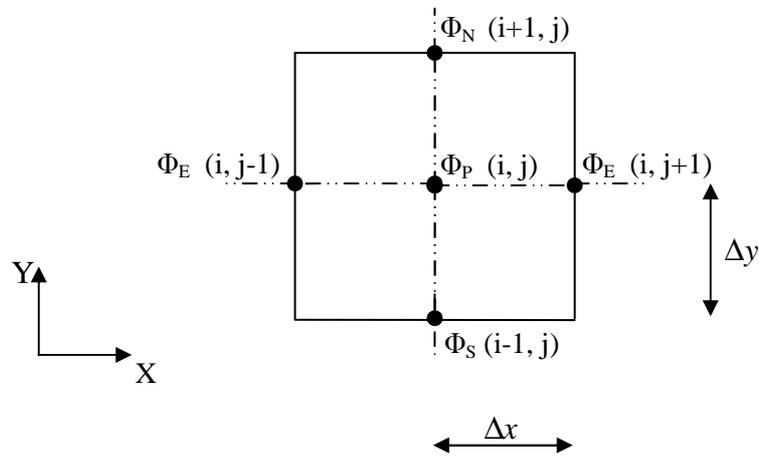
Avec ($\Phi = T, P, Y_j$) et ($j = CH_4, CO, CO_2, H_2O, H_2, O_2$)

IV.2. Discrétisation de l'équation de transport

L'équation de transport (II.1) pour 2-D et suivant les cordonnées (x, y) s'écrit sous cette forme:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho u\Phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\varepsilon\rho v\Phi)}{\partial y} = \Gamma_\Phi \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} \right) + S_\Phi \quad (II.57)$$

La méthode des différences finies est la méthode utilisée pour la discrétisation du terme convectif et du terme diffusif de l'équation du transport (III.1).



IV.2.1. Discrétisation du terme convectif

Selon l'axe X:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho u\Phi)_{(i,j)}}{\partial x} = \left(\frac{(\varepsilon\rho u\Phi)_{(i,j+1)} - (\varepsilon\rho u\Phi)_{(i,j-1)}}{2\Delta x} \right) \quad (II.58)$$

Selon l'axe Y:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho v\Phi)_{(i,j)}}{\partial y} = \left(\frac{(\varepsilon\rho v\Phi)_{(i+1,j)} - (\varepsilon\rho v\Phi)_{(i-1,j)}}{2\Delta y} \right) \quad (II.59)$$

IV.2.2. Discrétisation du terme diffusif

Selon l'axe X:

$$\Gamma_\Phi \frac{\partial^2\Phi_{(i,j)}}{\partial x^2} = \Gamma_\Phi \left(\frac{\Phi_{(i,j-1)} - 2\Phi_{(i,j)} + \Phi_{(i,j+1)}}{\Delta x^2} \right) \quad (II.60)$$

Selon l'axe Y:

$$\Gamma_{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi_{(i,j)}}{\partial y^2} = \Gamma_{\Phi} \left(\frac{\Phi_{(i-1,j)} - 2\Phi_{(i,j)} + \Phi_{(i+1,j)}}{\Delta y^2} \right) \quad (\text{II.61})$$

En remplaçant le terme convectif et le terme diffusif par leurs expressions dans l'équation (II.57) et après un réarrangement on obtient l'équation suivante:

$$\Phi_{(i,j)} = \left[A_{E(i,j)} \Phi_{(i,j+1)} + A_{W(i,j)} \Phi_{(i,j-1)} + A_{N(i,j)} \Phi_{(i+1,j)} + A_{S(i,j)} \Phi_{(i-1,j)} + S_{(i,j)} \right] / A_{P(i,j)} \quad (\text{II.62})$$

Avec les expressions des coefficients $A_{E(i,j)}$, $A_{W(i,j)}$, $A_{N(i,j)}$, $A_{S(i,j)}$ et $A_{P(i,j)}$:

$$A_{E(i,j)} = \left(\frac{-(\rho u)_{(i,j+1)}}{2\Delta x} + \frac{\Gamma_{\Phi(i,j)}}{\Delta x^2} \right) \quad (\text{II.63})$$

$$A_{W(i,j)} = \left(\frac{(\rho u)_{(i,j-1)}}{2\Delta x} + \frac{\Gamma_{\Phi(i,j)}}{\Delta x^2} \right) \quad (\text{II.64})$$

$$A_{N(i,j)} = \left(\frac{-(\rho u)_{(i+1,j)}}{2\Delta y} + \frac{\Gamma_{\Phi(i,j)}}{\Delta y^2} \right) \quad (\text{II.65})$$

$$A_{S(i,j)} = \left(\frac{(\rho u)_{(i-1,j)}}{2\Delta y} + \frac{\Gamma_{\Phi(i,j)}}{\Delta y^2} \right) \quad (\text{II.66})$$

$$A_{P(i,j)} = \left(\frac{2\Gamma_{\Phi(i,j)}}{\Delta x^2} + \frac{2\Gamma_{\Phi(i,j)}}{\Delta y^2} \right) \quad (\text{II.67})$$

La résolution du système d'équation (II.62) est faite par la méthode de Gauss Seidel. Cette dernière consiste à estimer une solution ' $\Phi_{(i,j)}^k$ ' dans l'itération 'k' pour calculer ' $\Phi_{(i,j)}^{k+1}$ ', et au lieu d'utiliser les premières (i-1, j) et (i, j-1) composantes de ' Φ^k ', on utilise les (i-1,j) et (i,j-1) composantes de ' Φ^{k+1} '. Donc l'équation (II.62) dans l'itération (k+1) s'écrit:

$$\Phi_{(i,j)}^{k+1} = \left[A_{E(i,j)} \Phi_{(i,j+1)}^k + A_{W(i,j)} \Phi_{(i,j-1)}^{k+1} + A_{N(i,j)} \Phi_{(i+1,j)}^k + A_{S(i,j)} \Phi_{(i-1,j)}^{k+1} + S_{(i,j)} \right] / A_P \quad (\text{II.68})$$

➤ La condition de convergence

$$\left| \Phi_{(i,j)}^{k+1} - \Phi_{(i,j)}^k \right| \leq \varepsilon \quad (\text{II.69})$$

On pose que: $\phi_{i,j}^k = \phi_{i,j}^{k+1}$ et on recalcule la même formule jusqu'à ce qu'elle vérifie la condition de convergence.

V. Tableaux des données

Les données des propriétés physiques des gaz et des composants de la cellule utilisés dans le programme sont données ci-dessous.

V.1. Propriétés physiques des gaz

Les propriétés physiques des gaz; du carburant et de l'air, sont illustrées dans les tableaux (II.5-II.8). La conductivité thermique, la chaleur spécifique et la viscosité dynamique de chaque constituant de gaz sont des polynômes d'ordre quatre de température [59]. Ils sont exprimés par les relations suivantes.

$$\lambda_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (\text{II.70})$$

$$Cp_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (\text{II.71})$$

$$\mu_j = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (\text{II.72})$$

Ou a, b, c, d et e sont des constantes empiriques pour chaque type de gaz. Tableaux (II.5-II.7).

Tableau II.5. Coefficients de la conductivité thermique des gaz [59]

Gaz	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

Tableau II.6. Coefficients de la chaleur spécifique des gaz [59]

Gaz	a	b	C	D	e
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

Tableau II.7. Coefficients de la viscosité dynamique [59]

Gaz	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	1.37 e-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

Tableau II.8. Propriétés physiques des espèces

Propriétés physique	Espèces						Références
	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	O ₂	
X _j %	0.29	0.6	0.09	0.01	0.01	/	[26]
	0.33	0.67	0	0	0	/	[31]
M _j [g/mol]	16	18	2	44	28	32	
D _j [cm ² s ⁻¹]	$D_j = 0.364 \left(\frac{T}{273} \right)^{1.5}$					$D_{O_2} = 0.181 \left(\frac{T}{273} \right)^{1.5}$	[60]

V.2. Propriétés physiques des composants solides

Les données des propriétés physiques des composants de la cellule sont illustrées dans le tableau (II.9).

Tableau II.9. Propriétés de la partie solide

Paramètres	Anode	Electrolyte	Cathode	Interconnexions	Références
κ [m^2]	10^{-12}	10^{-18}	10^{-12}	/	[31, 43, 50]
ε [%]	0.4	/	0.5	/	[31, 43]
λ [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	2	2	2	2	[30, 31]
e [m]	0.2e-3	0.05e-3	0.05e-3	0.3e-3	[36]

VI. Structure du programme

Le programme numérique utilisé pour le calcul est le Fortran 6.6 et la visualisation des champs thermiques est faite par le logiciel Tecplot.

Le programme numérique de calcul est composé d'un programme principal qui permet de calculer:

- De la vitesse de chaque espèce «j».
- Des propriétés physiques des espèces λ_j , Cp_j et μ_j qui sont des fonctions de la température.
- Des pressions partiales de chaque espèce (P_j).
- Des fractions massiques dans chaque nœud de chaque espèce (Y_j).
- Des taux des réactions chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau.
- De la source thermique due à la réaction du vaporeformage.
- De la source thermique due à la réaction du gaz à l'eau.
- De la source thermique due à la réaction chimique.
- Des champs thermiques (T).
- Des conditions aux limites le long du contour de la cellule et aux quatre parois internes anodiques et cathodiques.

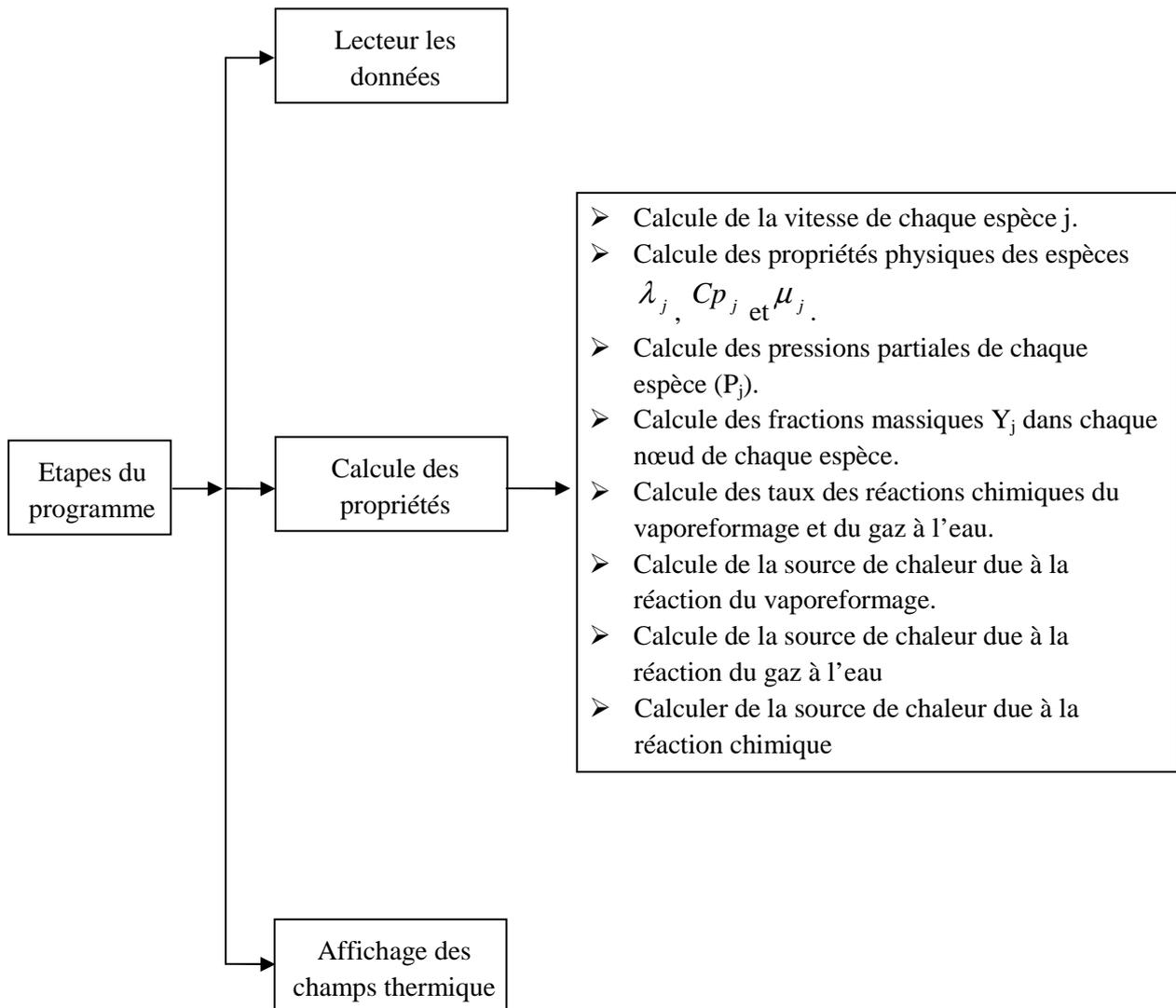


Fig.II.2. Etapes du programme

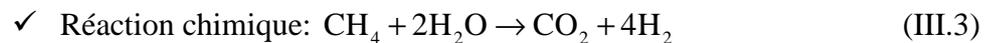
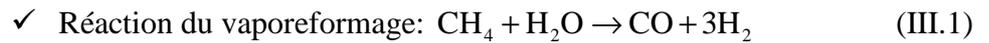
Chapitre III

Champs thermiques d'une pile SOFC en
présence des sources de chaleur chimiques
dans le cas du RID du méthane:
Résultats et Interprétations

Introduction

Ce dernier chapitre présente les champs thermiques d'une pile à combustible standard (Ni-YSZ//YSZ//LSM) type SOFC à anode supportée. Cette étude est faite dans le plan perpendiculaire à l'écoulement des gaz. La PàC est alimentée par l'air et le carburant; CH₄, H₂, CO₂, CO et H₂O d'où la naissance du phénomène du reformage interne. Dans ce cas on s'intéresse au reformage interne direct au sien de l'anode [25 - 47]. Cette technique est basée sur deux réactions chimiques. Il s'agit de la réaction du vaporeformage et la réaction du gaz à l'eau.

Le but principal de ce chapitre est la visualisation des champs thermiques sous l'effet des réactions chimiques; la réaction du vaporeformage (III.1), la réaction du gaz à l'eau (III.2) et la réaction chimique globale (III.3) et la confirmation du comportement thermique des ces réactions chimiques; la réaction du vaporeformage qui est une réaction endothermique, la réaction du gaz à l'eau qui est une réaction exothermique et la réaction chimique globale qui est une réaction endothermique.



L'analyse des champs de température est faite pour quatre effets. On affiche les champs thermiques sans aucun effet de source de chaleur. Ensuite on montre l'effet de la source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, l'effet de la source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau et enfin l'effet de la source de chaleur due à la réaction globale qui est la somme des deux réactions précédentes.

Comme le comportement thermique de la PàC est influencé par plusieurs paramètres tels que les fractions molaires, la pression et la température. Á cet effet la présentation des champs thermiques est faite sous l'influence de ces paramètres.

D'après l'étude bibliographique, les fractions molaires à l'entrée sont différentes d'un auteur à un autre. On les résume dans deux cas qui sont défini ci-dessous; tableau (III.1). Les pressions (P_g) et les températures des gaz (T_g) à l'entrée prises sont: 1 bar [22, 30, 31, 33, 34, 35, 44, 56, 57], 2 bar [32], 3 bar [25, 26, 27], 1173 K [30, 36, 39] et 1273 K [39] respectivement.

Tableau III.1. Fractions molaires des carburants alimentant les SOFC

	Fractions molaires %					Références
	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	
Carburant 1	29	60	9	1	1	[26]
Carburant 2	33	67	0	0	0	[30, 31]

I. Champs thermiques d'une pile SOFC en présence des sources de chaleur chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau

Les fractions molaires de premier cas sont: CH₄: 0.29, H₂: 0.6, CO₂: 0.09, CO: 0.01 et H₂O: 0.01. Les champs thermiques sont affichés pour trois valeurs de pression des gaz. Pour chaque pression, on prend deux valeurs de températures. Pour chaque valeur de température des gaz à l'entrée on montre l'effet des différentes sources de chaleur citées ci-dessus.

I.1. Effet des températures des gaz à un bar

Les champs thermiques pour $P_1 = 1$ bar, $T_g = 1173$ K et sans source de chaleur, on a un transfert de chaleur des canaux, milieu plus chaud, vers les autres constituants de la PàC; fig. (III.1.(a)). L'allure des champs thermiques est invariable quelque soit la source de chaleur prise, fig. (III.1. (b, c, d)). Dans ces conditions de fonctionnement, on remarque que le phénomène de reformage n'a pas eu lieu; $\Delta T = 0$ K, tableau (III.2).

À la même pression mais à une température plus supérieure $T_g = 1273$ K, on a une apparition très faible du phénomène de reformage. Sous l'influence de la source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, la température minimale est localisée dans l'anode loin des canaux $T_{\min} = 1272.72$ K; fig. (III.2. (b)) et une diminution de température $\Delta T = -0.2$ K par apport à la température minimale du champ thermique sans aucun effet. Par contre une augmentation $\Delta T = 0.03$ K due à la réaction exothermique. Cette augmentation est localisée presque dans la totalité de l'anode, fig. (III.2. (c)). L'endothermicité de la réaction chimique totale est démontré par la diminution $\Delta T = -0.14$ K, fig. (III.2. (d)).

Le tableau (III.2), contient la température de la PàC; maximale et minimale, sous l'influence de la nature de la source de chaleur et de la variation de la température; ΔT . Cette dernière est la différence entre la température de la PàC sous l'influence de la source de chaleur prise et la température minimale de la PàC quand la source de chaleur est nulle (T_{\min}). D'où la relation suivante: $\Delta T = T_{\text{PàC}} - T_{\min}$.

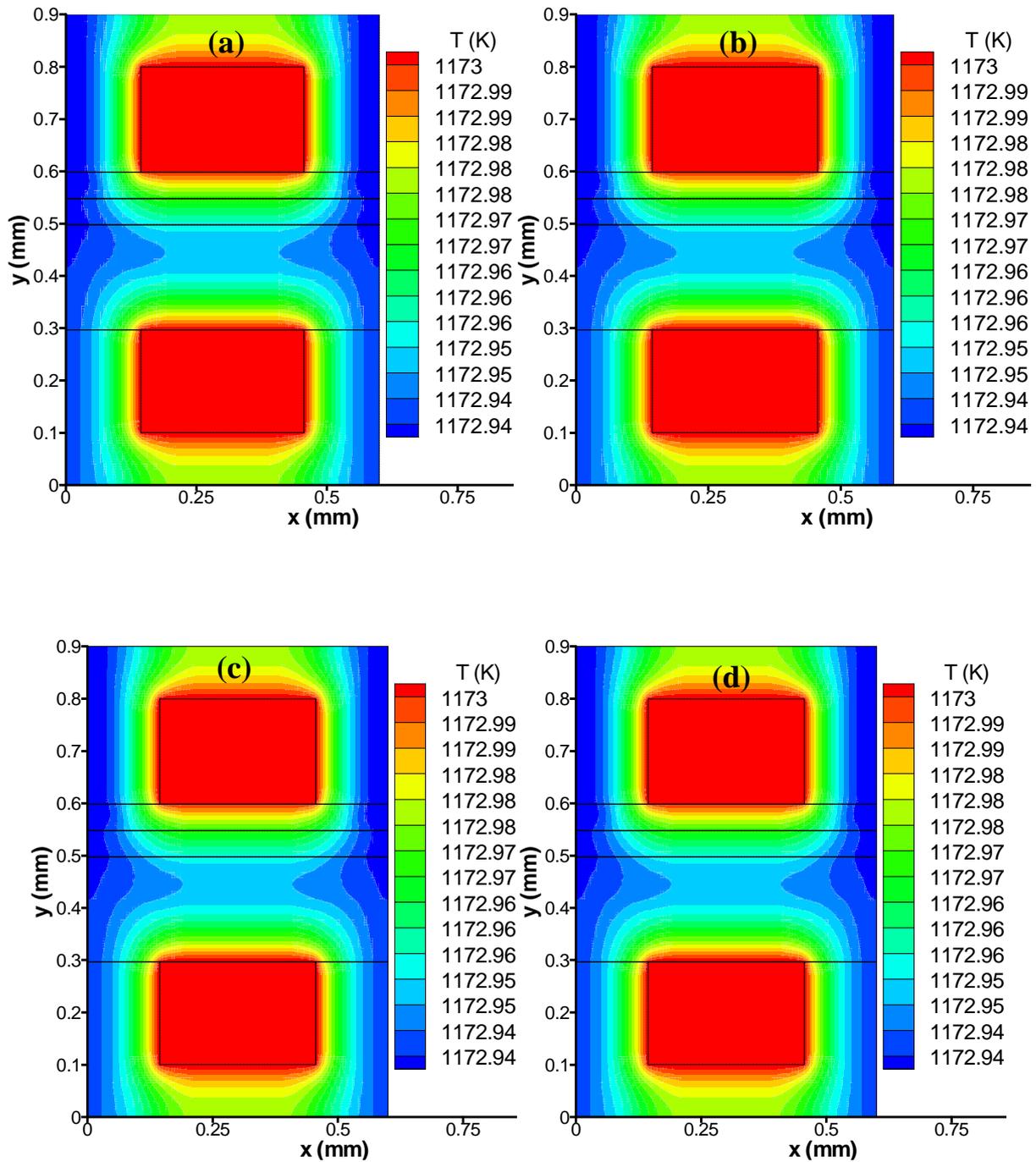


Fig. III.1. Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (29% CH_4 , 60% H_2O , 1% CO) pour $P = 1$ bar, $T = 1173$ K
 (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage,
 (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau,
 (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

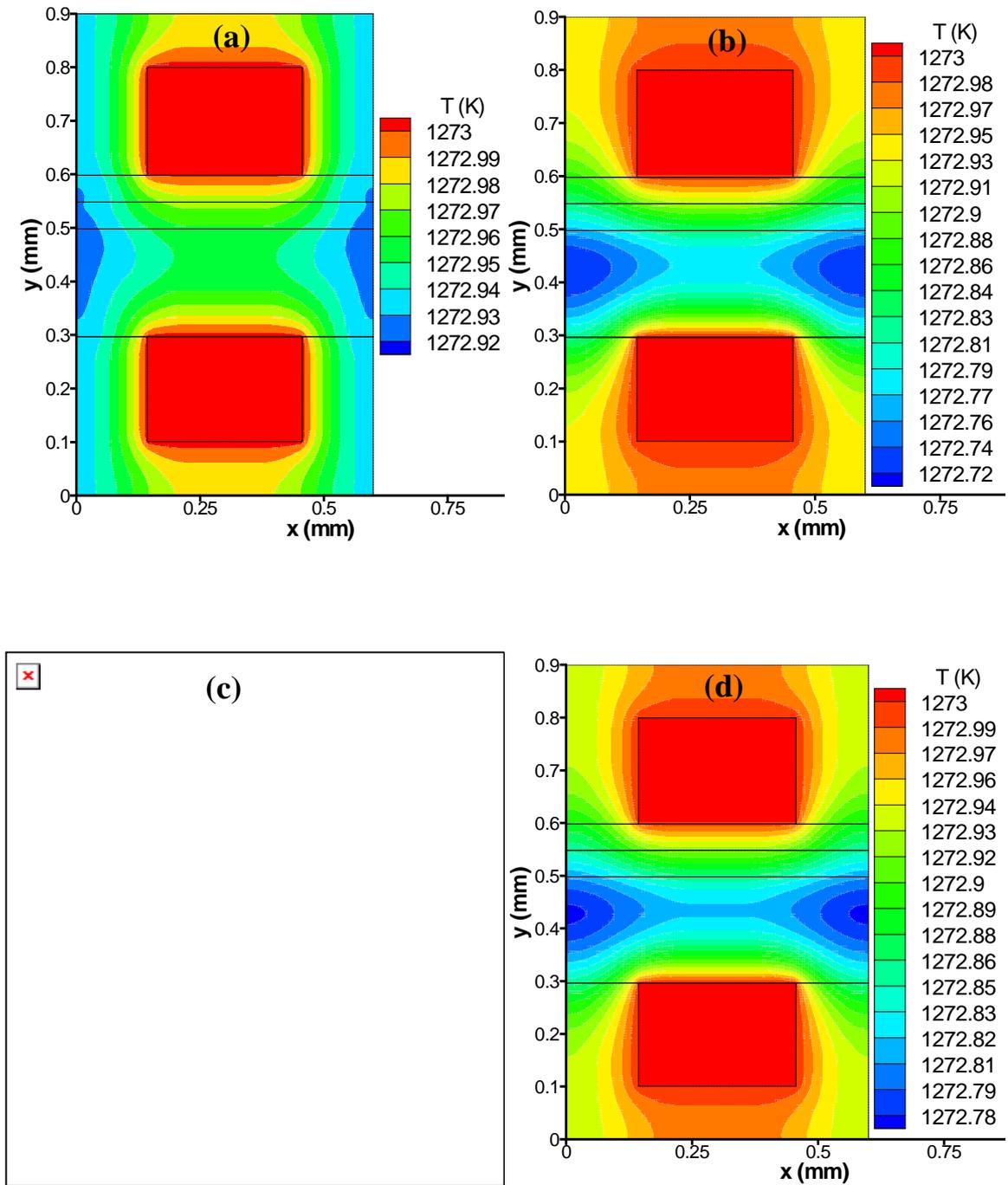


Fig. III.2. Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (29% CH₄, 60% H₂O, 1% CO) pour P = 1 bar, T = 1273 K
 (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage,
 (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau,
 (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

Tableau III.2. Températures; T_{\max} , T_{\min} et la variation de température ΔT à $P_1=1$ bar

Sources de chaleur: S_T	Température (K)					
	$T_g = 1173$ K			$T_g = 1273$ K		
	T_{\max}	T_{\min}	ΔT	T_{\max}	T_{\min}	ΔT
$S_T = 0$	1173	1172.94	/	1273	1272.92	/
$S_T = S_r$	1173	1172.94	0	1273	1272.72	-0.2
$S_T = S_s$	1173	1172.94	0	1273	1272.95	0.03
$S_T = S_{\text{chim}}$	1173	1172.94	0	1273	1272.78	-0.14

I.2. Effet des températures des gaz à deux bar

Pour la $P_g = P_2 = 2$ bar, l'apparition du phénomène de reformage est à $T_g = 1173$ K. L'endothermicité de la réaction du vaporeformage est confirmé par la diminution de la température; $\Delta T = -0.13$ K. La température minimale, $T_{\min} = 1172.81$ K est toujours localisé dans les parties de l'anode loin des canaux, fig. (III.3. (b)), tableau (III.3). Par contre l'exothermicité de la réaction du gaz à l'eau est affirmé par l'élévation de la température; $\Delta T = 0.11$ K qui se trouve dans l'anode, fig. (III.3. (c)), tableau (III.3).

À $T_g = 1273$ K, la source de chaleur due à la réaction du vaporeformage a réduit la température par une $\Delta T = -0.81$ K; fig. (III.4. (b)) et la source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau a augmenté la température par une $\Delta T = 0.26$ K, fig. (III.4. (c)). La réaction chimique a diminué la température par une $\Delta T = -0.52$ K; fig. (III.4. (d)), tableau (III.3).

Tableau III.3. Températures; T_{\max} , T_{\min} et la variation de température ΔT à $P_2=2$ bar

Sources de chaleur: S_T	Température (K)					
	$T_g = 1173$ K			$T_g = 1273$ K		
	T_{\max}	T_{\min}	ΔT	T_{\max}	T_{\min}	ΔT
$S_T = 0$	1173	1172.94	/	1273	1272.92	/
$S_T = S_r$	1173	1172.81	-0.13	1273	1272.11	-0.81
$S_T = S_s$	1173.05	1172.95	0.11	1273.18	1272.97	0.26
$S_T = S_{\text{chim}}$	1173	1172.92	-0.02	1273	1272.4	-0.52

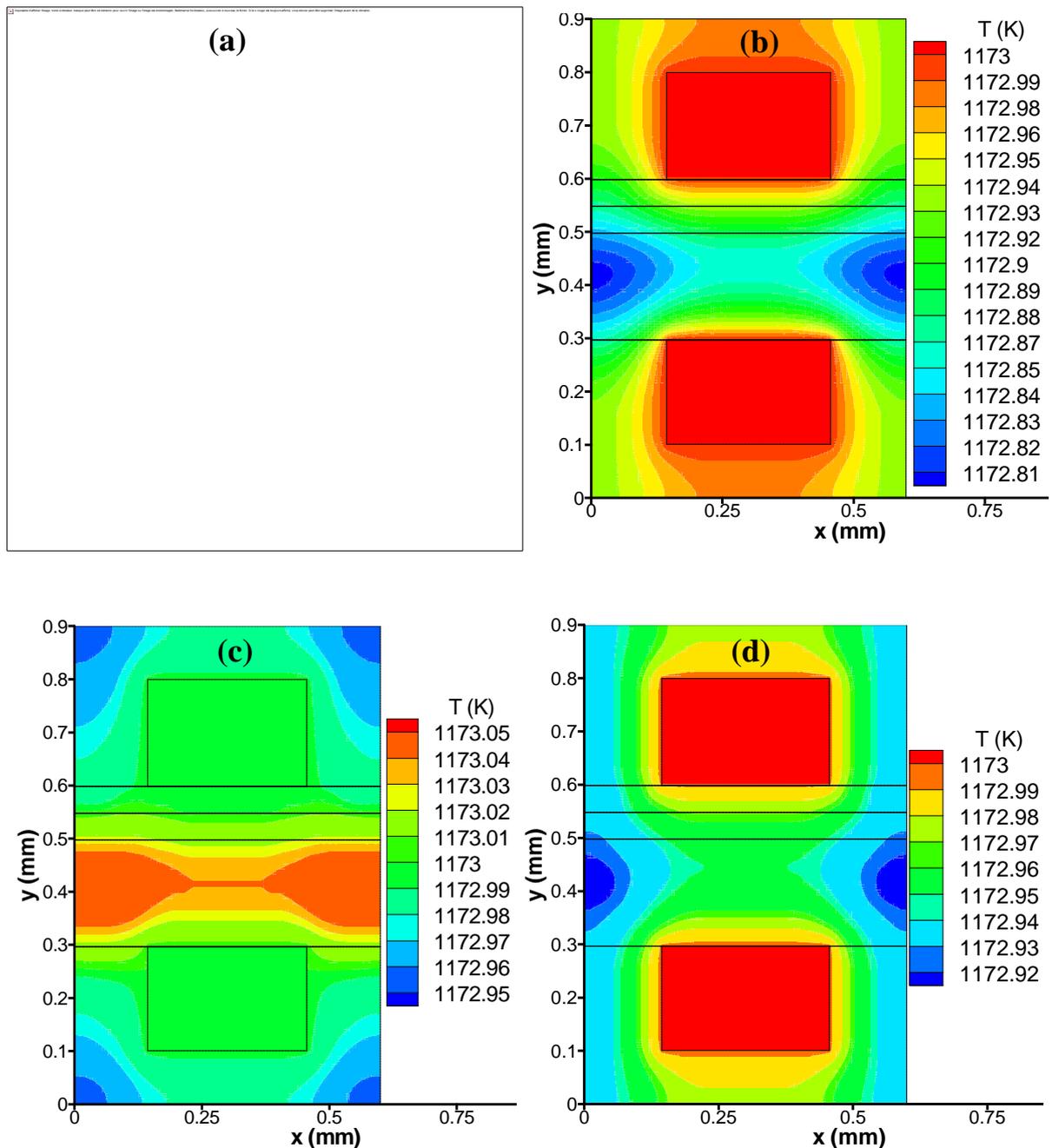


Fig. III.3. Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (29% CH_4 , 60% H_2O , 1% CO) pour $P = 2$ bar, $T = 1173$ K
 (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage,
 (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau,
 (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

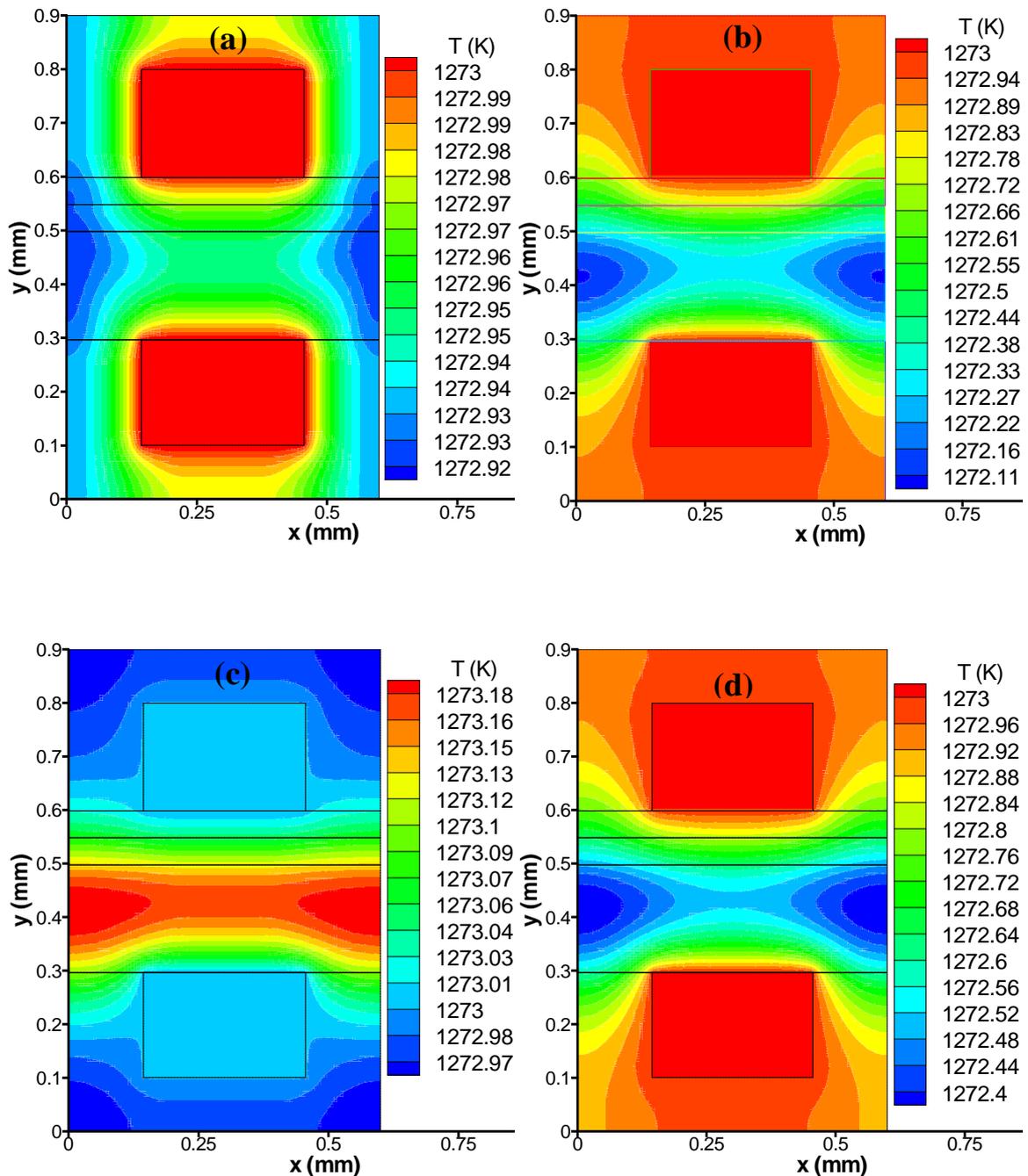


Fig. III.4. Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (29% CH_4 , 60% H_2O , 1% CO) pour $P = 2$ bar, $T = 1273$ K
 (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage,
 (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau,
 (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

I.3. Effet des températures des gaz à trois bar

Quand la PàC fonctionne à $P_3 = 3$ bar, $T_g = 1173$ K et sous l'influence de la source de chaleur due à la réaction du vaporeformage on a un abaissement de température de la PàC $\Delta T = -0.3$ K, tableau (III.4). Ceci est provenu de la consommation de chaleur par la réaction du vaporeformage; fig. (III.5. (b)). La figure (III.5. (c)) montre une augmentation de température $T_{\max} = 1173.2$ K. Cette production d'énergie est donnée par la réaction du gaz à l'eau. L'endothermicité de la réaction chimique est confirmée par la figure (III.5. (d)).

À $T_g = 1273$ K, la même explication pour la figure (III.6. (b, c, d)) mais on a une différence importante dans la consommation et la production d'énergie, tableau (III.4).

Tableau III.4. Températures; T_{\max} , T_{\min} et la variation de température ΔT à $P_3 = 3$ bar

Sources de chaleur: S_T	Température (K)					
	$T_g = 1173$ K			$T_g = 1273$ K		
	T_{\max}	T_{\min}	ΔT	T_{\max}	T_{\min}	ΔT
$S_T = 0$	1173	1172.94	/	1273	1272.92	/
$S_T = S_r$	1173	1172.64	-0.3	1273	1271.29	-1.63
$S_T = S_s$	1173.2	1172.96	0.26	1273.52	1272.99	0.6
$S_T = S_{\text{chim}}$	1173	1172.9	-0.04	1273	1271.66	-1.26

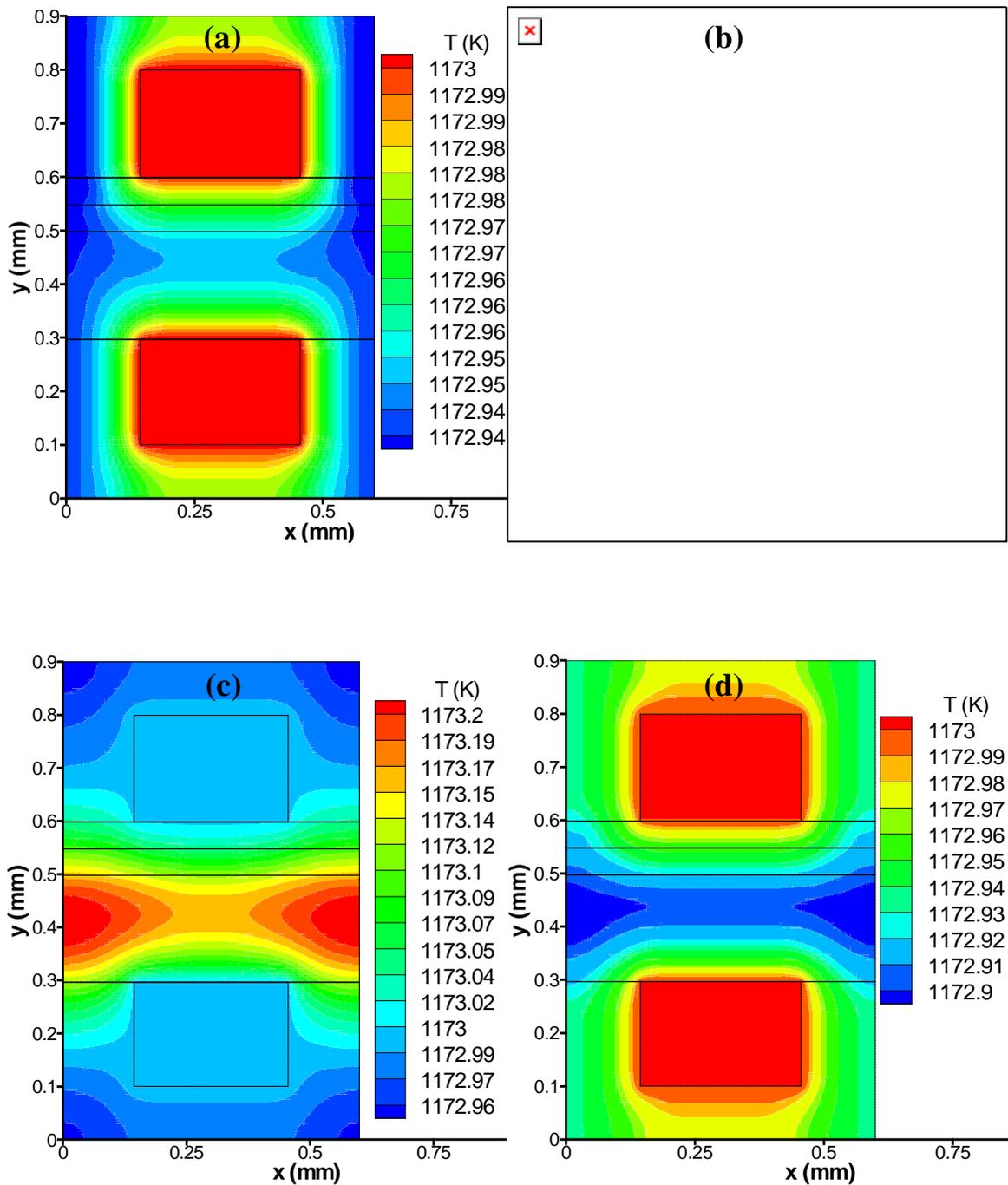


Fig. III.5. Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (29% CH_4 , 60% H_2O , 1% CO) pour $P = 3$ bar, $T = 1173$ K
 (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage,
 (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau,
 (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

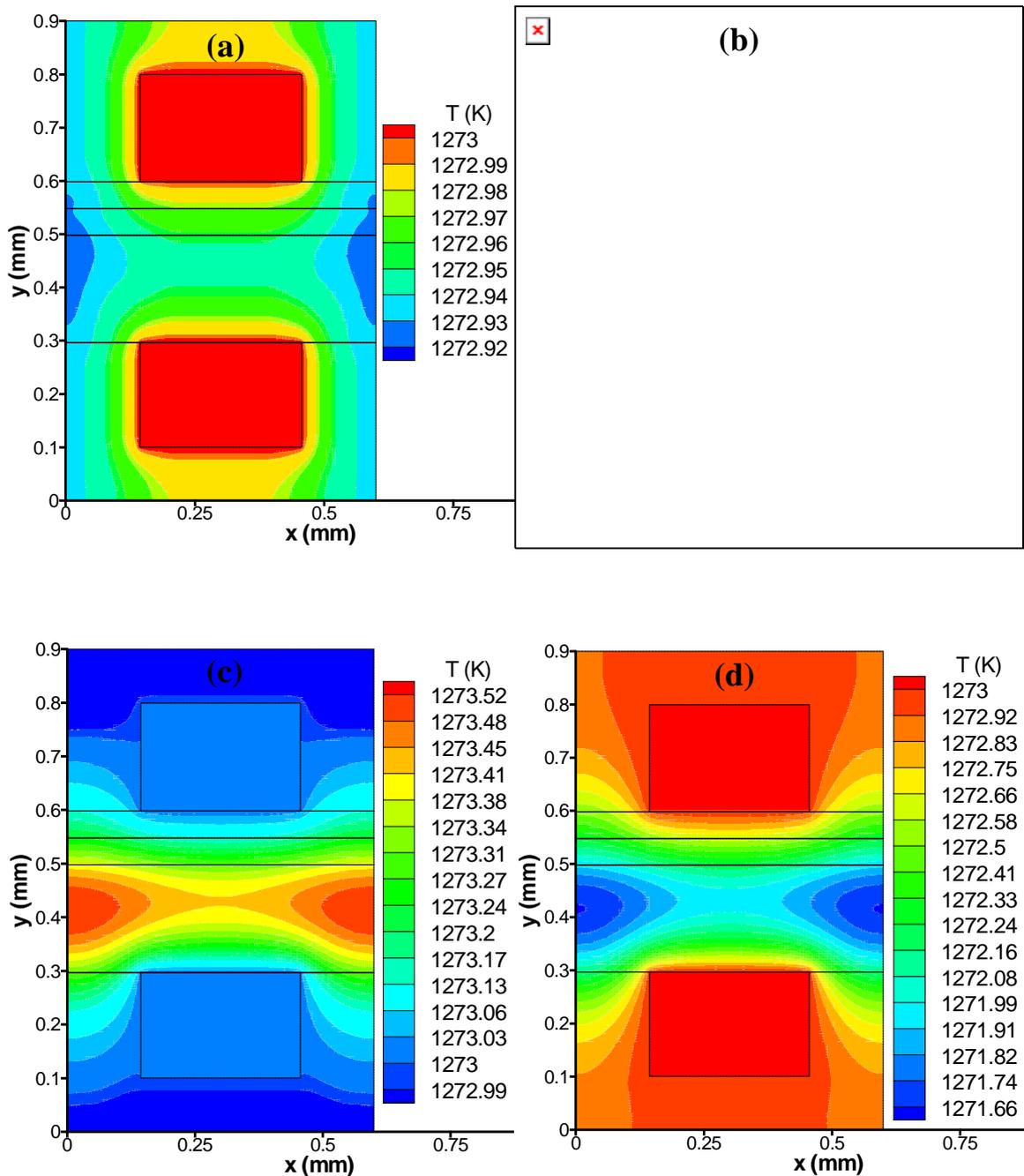


Fig. III.6. Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (29% CH₄, 60% H₂O, 1% CO) pour P = 3 bar, T=1273 K
 (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage,
 (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau,
 (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

II. Champs thermiques d'une pile SOFC en présence des sources de chaleur chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau: Effet de la pression des gaz

La variété dans les valeurs de la pression et la température de la PàC nous sert à comprendre le phénomène du reformage. D'après les figures (III.1-12) qui présentent les champs thermiques, on a conclut que:

- Le champ thermique avec aucun effet de source de chaleur est invariable ce qui signifié que l'effet de la pression est négligeable. Fig. (III. 1, 3, 5, 7, 9, 11. (a)).

- Quel que soit les réactions; la réaction endothermique ou exothermique, le champ thermique est constant à $P_1=1$ bar et $T_g = 1173$ K; fig. (III.1. (b, c, d)) ce qui signifié que le phénomène du reformage n'est pas fait cause de faible pression.

- Le début du phénomène du reformage direct au sein de l'anode est à $P_2 = 2$ bar et $T_g = 1173$ K. La réaction endothermique a diminué la température avec un écart de $\Delta T = - 0.13$ K et la réaction exothermique a augmenté la température avec un écart de $\Delta T = 0.11$ K; fig. (III.5. (b, c)).

- La consommation et la production d'énergie est maximale à haute pression et haute température; $P_3 = 3$ bar et $T_g = 1273$ K. L'absorption de la chaleur par la réaction du vaporeformage a diminué la température de la PàC avec un écart de $\Delta T = - 1.63$ K en même temps que la production de la chaleur par la réaction du gaz à l'eau a augmenté la température de la PàC avec un écart de $\Delta T = 0.6$ K; fig. (III.11. (b, c)).

- L'effet des sources de chaleur dû aux réactions chimiques; réaction du vaporeformage et la réaction du gaz à l'eau augmente avec l'augmentation de pression et de la température.

III. Champs thermiques d'une pile SOFC en présence des sources de chaleur chimiques de vaporeformage et de gaz à l'eau: Effet des fractions molaires du gaz

Pour le deuxième cas. Dans l'absence de toute source de chaleur ($S_T=0$), on a un transfert de chaleur des milieux chauds; les canaux, vers les autres composant de la PàC. Le champ thermique est invariable quelque soit la pression du fonctionnement de la PàC. Fig. (III.7-12. (a)), tableau (III.6) comme le premier cas.

Le phénomène du vaporeformage est apparu à $T_g = 1173\text{K}$ et $P_1 = 1$ bar avec un gradient de température égal à -0.05K ; fig. (III.7. (b)). À partir de ces dernières conditions, l'effet de la source de chaleur due à la réaction du vaporeformage accroît avec l'accroissement de la température et la pression des gaz à l'entrée jusqu'à un écart de $\Delta T = -2.05\text{K}$ à $P_3 = 3$ bar et $T_g = 1273\text{K}$; fig. (III.7-12. (b)).

Pour ces fractions molaires, la source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau n'a pas d'effet sur le champ thermique fig. (III.7-12. (c)). Le comportement thermique est le même que le cas où $S_T = 0$. Pour ce la l'effet de la source de chaleur due à la réaction chimique est le même que l'effet de la source de chaleur due à la réaction du vaporeformage.

La différence principale entre les deux cas est que le carburant de deuxième cas contient deux constituants; CH_4 et H_2O . Dans ce dernier cas, l'effet de la source de chaleur dû à la réaction du gaz à l'eau est nul; fig. (III.7-12 (c)). Ce résultat résulte de deux causes:

- La fraction molaire du constituant principal monoxyde de carbone; CO à l'entrée est nulle.
- Le monoxyde de carbone produit par la réaction du vaporeformage est insuffisant pour la réaction du gaz à l'eau.

Pour le deuxième cas, le phénomène du vaporeformage est apparu à $P_1 = 1$ bar et $T_g = 1173\text{K}$ par contre pour le premier cas le phénomène du vaporeformage est absent. La cause de cet effet est dans la différence des valeurs. Les fractions molaires de méthane CH_4 et de vapeur d'eau H_2O sont élevées dans le deuxième cas par rapport au premier cas avec un écart de 0.04 et 0.07 respectivement. Ce dernier donne un gradient thermique important $\Delta T = -2.05\text{K}$, fig. (III.11. (f)), tableau (III.6) à haute pression et à haute température par contre une variation de $\Delta T = -1.63\text{K}$, fig. (III.5. (f)), tableau (III.5).

Tableau III.5. Températures T_{\max} , T_{\min} et la variation de température ΔT pour chaque pression cas des fractions molaires du carburant: CH₄: 29%, H₂O: 60%, CO₂: 1%, CO: 1% et H₂: 9%

Pression	Sources de chaleur: S_T	Température (K)					
		$T_g = 1173 \text{ K}$			$T_g = 1273 \text{ K}$		
		T_{\max}	T_{\min}	ΔT	T_{\max}	T_{\min}	ΔT
P₁=1 bar	$S_T = 0$	1173	1172.94	/	1273	1272.92	/
	$S_T = S_r$	1173	1172.94	0	1273	1272.72	-0.2
	$S_T = S_s$	1173	1172.94	0	1273	1272.95	0.03
	$S_T = S_{\text{chim}}$	1173	1172.94	0	1273	1272.78	-0.14
P₂=2 bar	$S_T = 0$	1173	1172.94	/	1273	1272.92	/
	$S_T = S_r$	1173	1172.81	-0.13	1273	1272.11	-0.81
	$S_T = S_s$	1173.05	1172.95	0.11	1273.18	1272.97	0.26
	$S_T = S_{\text{chim}}$	1173	1172.92	-0.02	1273	1272.4	-0.52
P₃=3 bar	$S_T = 0$	1173	1172.94	/	1273	1272.92	/
	$S_T = S_r$	1173	1172.64	-0.3	1273	1271.29	-1.63
	$S_T = S_s$	1173.2	1172.96	0.26	1273.52	1272.99	0.6
	$S_T = S_{\text{chim}}$	1173	1172.9	-0.04	1273	1271.66	-1.26

Tableau III.6. Températures T_{\max} , T_{\min} et la variation de température ΔT pour chaque pression cas des fractions molaires du carburant: CH_4 : 33%, H_2O : 67%, CO_2 : 0%, CO : 0% et H_2 : 0%

Pression	Sources de chaleur: S_T	Température (K)					
		$T_g = 1173 \text{ K}$			$T_g = 1273 \text{ K}$		
		T_{\max}	T_{\min}	ΔT	T_{\max}	T_{\min}	ΔT
$P_1=1 \text{ bar}$	$S_T = 0$	1173	1172.93	/	1273	1272.84	/
	$S_T = S_r$	1173	1172.88	-0.05	1273	1272.59	-0.25
	$S_T = S_s$	1173	1172.93	0	1273	1272.84	0
	$S_T = S_{\text{chim}}$	1173	1172.88	-0.05	1273	1272.59	-0.25
$P_2=2 \text{ bar}$	$S_T = 0$	1173	1172.93	/	1273	1272.84	/
	$S_T = S_r$	1173	1172.76	-0.17	1273	1271.81	-1.03
	$S_T = S_s$	1173.05	1172.93	0	1273.18	1272.84	0
	$S_T = S_{\text{chim}}$	1173	1172.76	-0.17	1273	1271.81	-1.03
$P_3=3 \text{ bar}$	$S_T = 0$	1173	1172.93	/	1273	1272.84	/
	$S_T = S_r$	1173	1172.55	-0.38	1273	1270.79	-2.05
	$S_T = S_s$	1173.2	1172.93	0	1273	1272.84	0
	$S_T = S_{\text{chim}}$	1173	1172.55	-0.38	1273	1270.79	-2.05

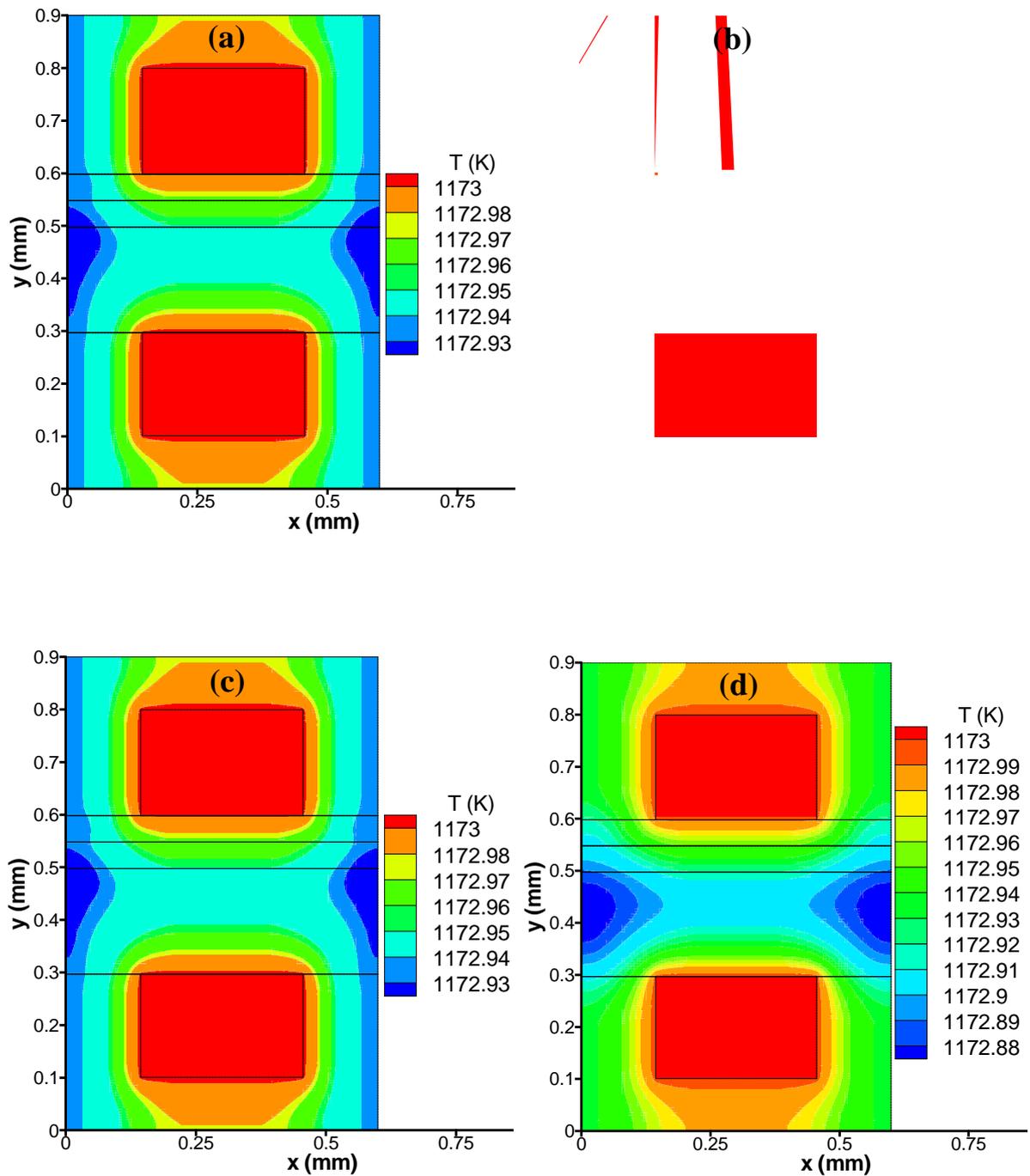


Fig. III.7. Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (33% CH_4 , 67% H_2O , 0% CO) pour $P = 1$ bar, $T=1173$ K
 (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage,
 (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau,
 (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

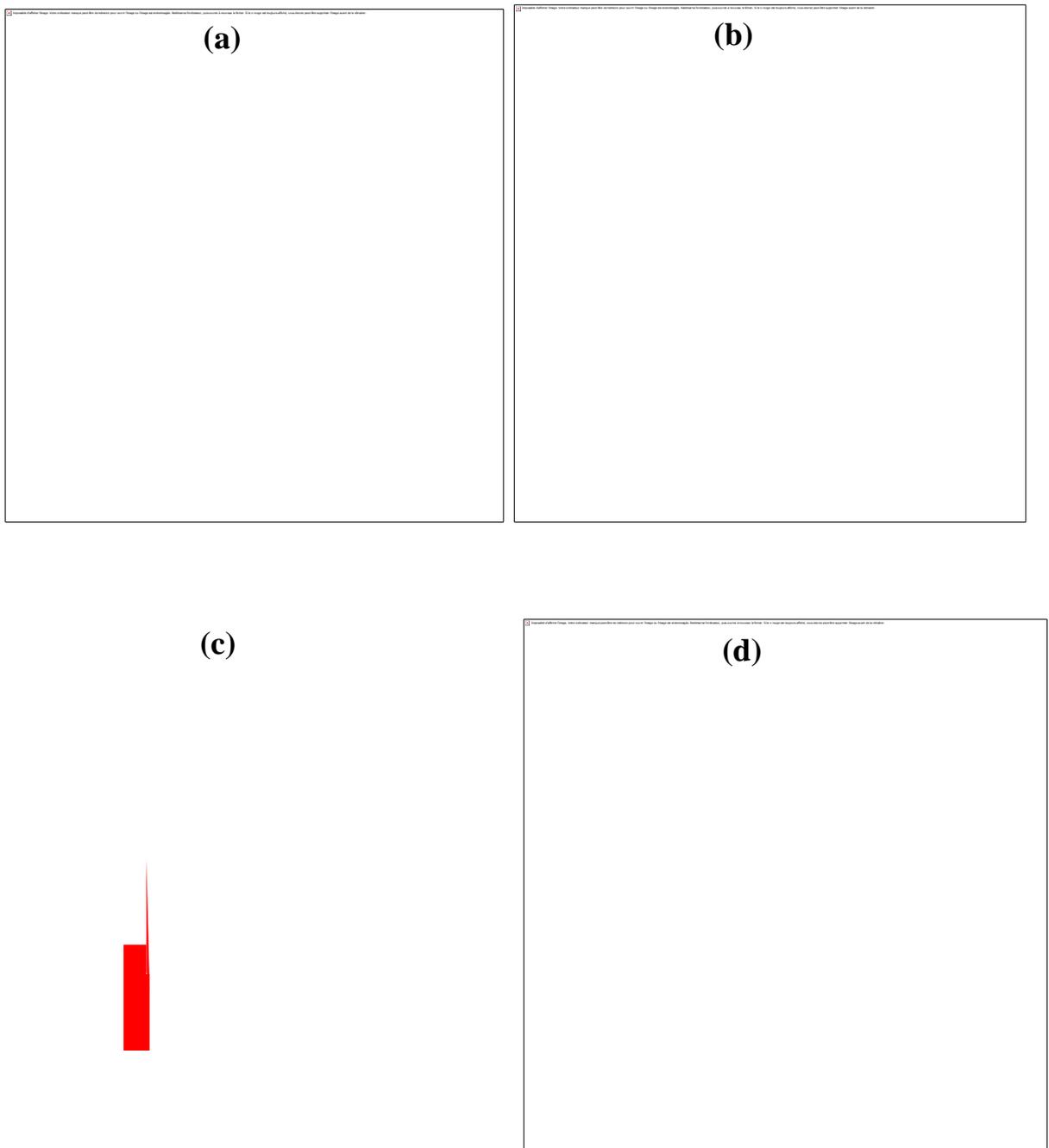


Fig. III.8. Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (33% CH₄, 67% H₂O, 0% CO) pour P = 1 bar, T=1273 K
(a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage,
(c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau,
(d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

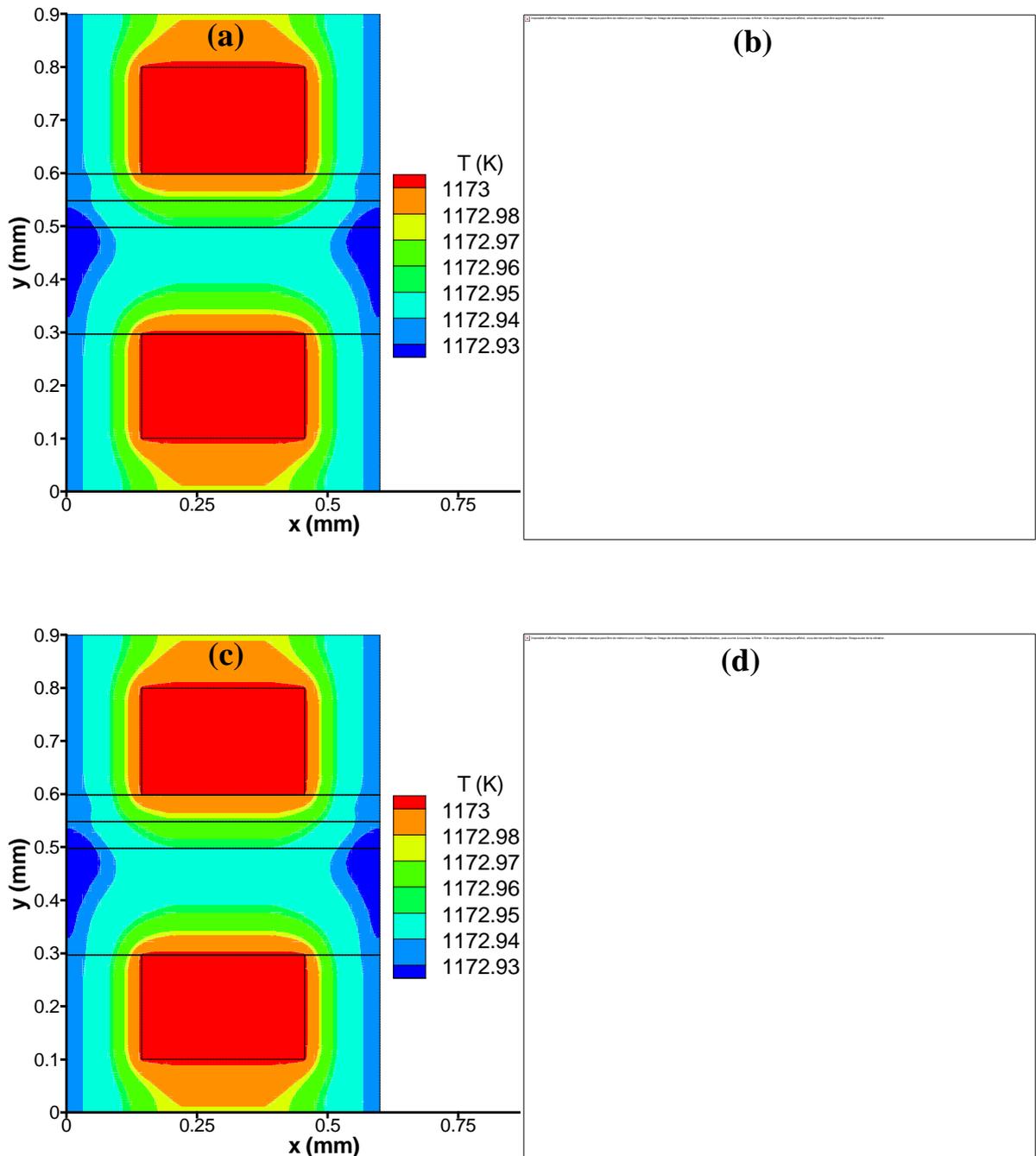


Fig. III.9. Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (33% CH_4 , 67% H_2O , 0% CO) pour $P = 2$ bar, $T=1173$ K
 (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage,
 (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau,
 (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

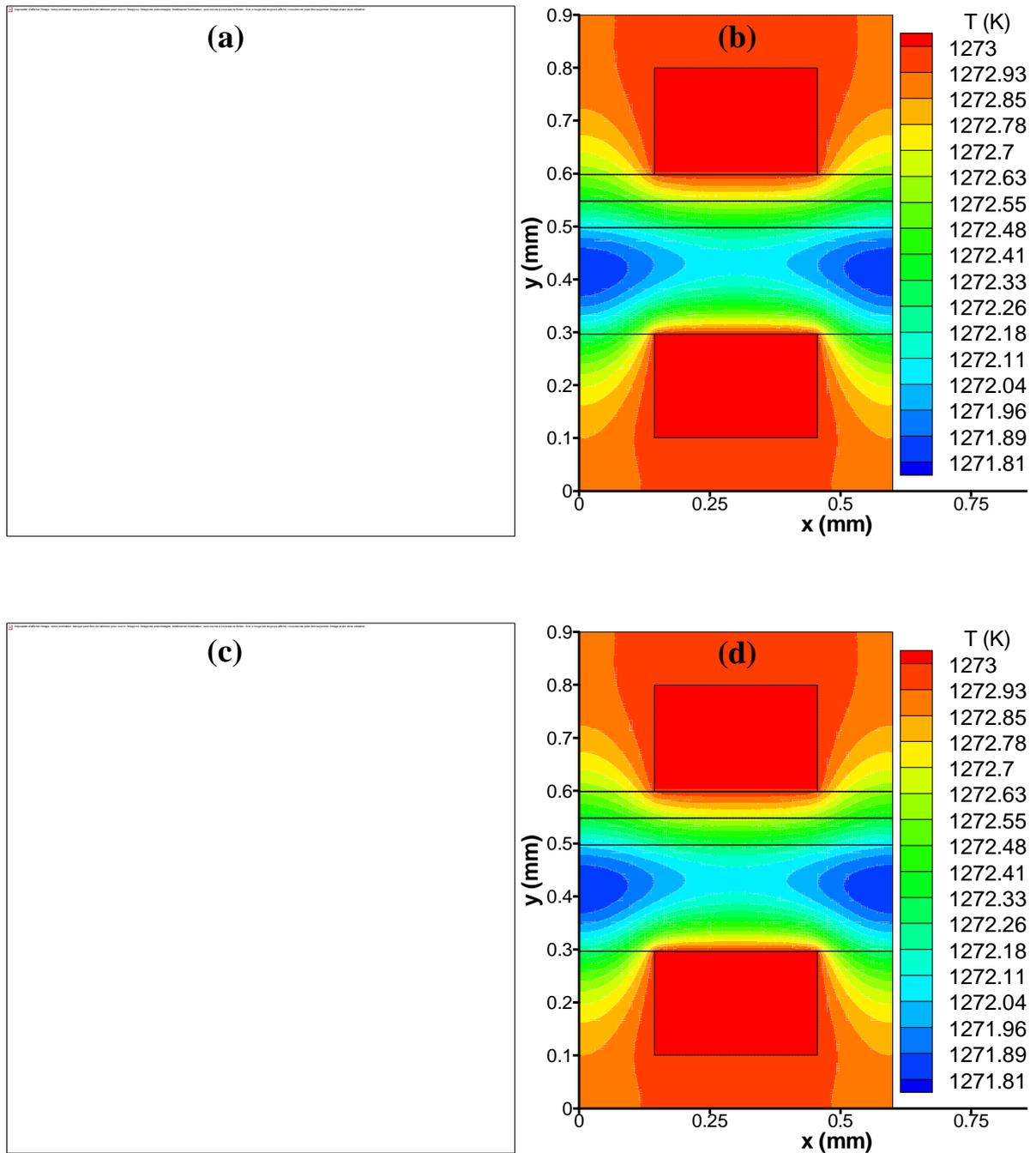


Fig. III.10. Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (33% CH₄, 67% H₂O, 0% CO) pour P = 2 bar, T=1273 K
 (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage,
 (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau,
 (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

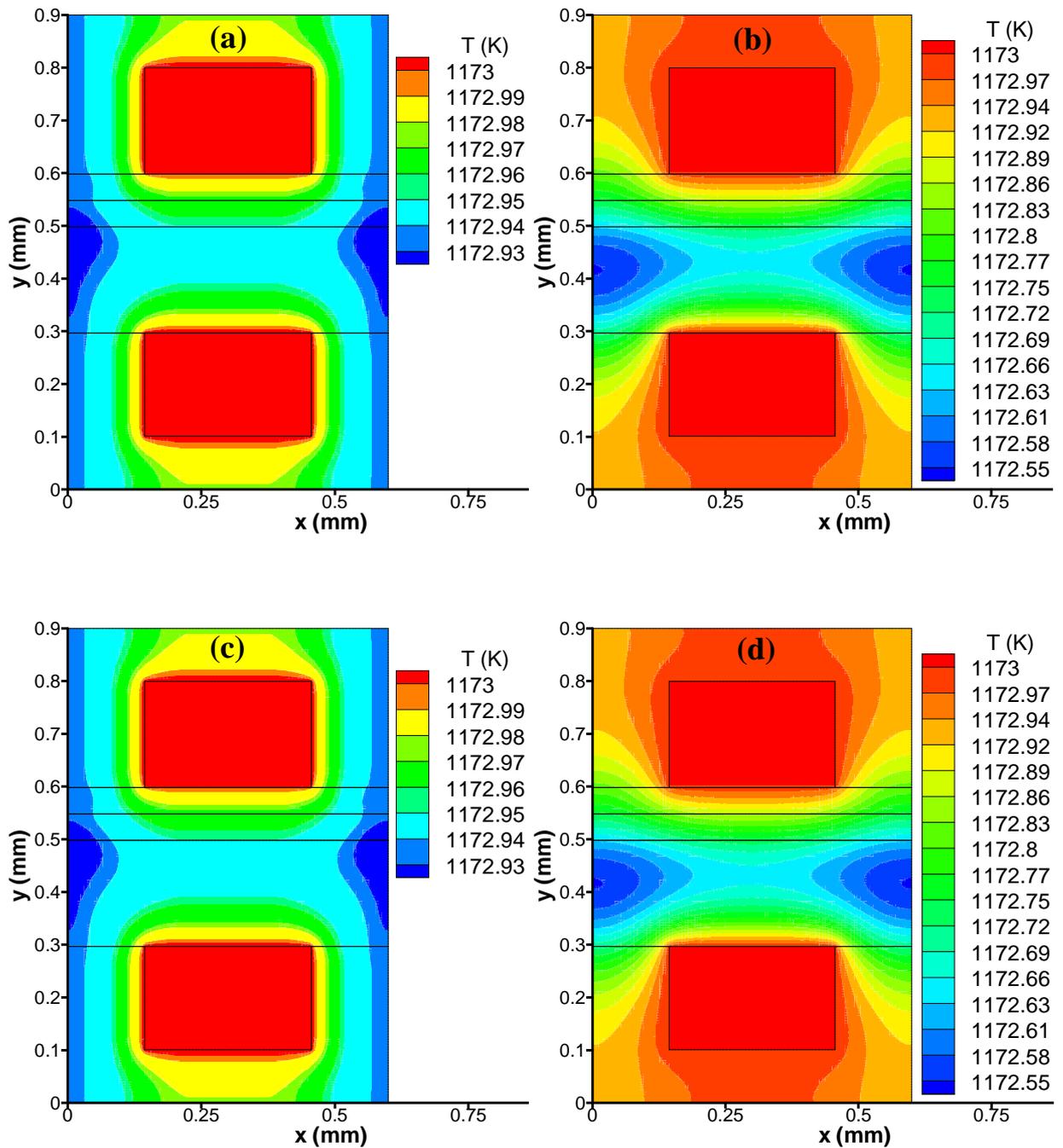


Fig. III.11. Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (33% CH_4 , 67% H_2O , 0% CO) pour $P = 3$ bar, $T = 1173$ K
 (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage,
 (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau,
 (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

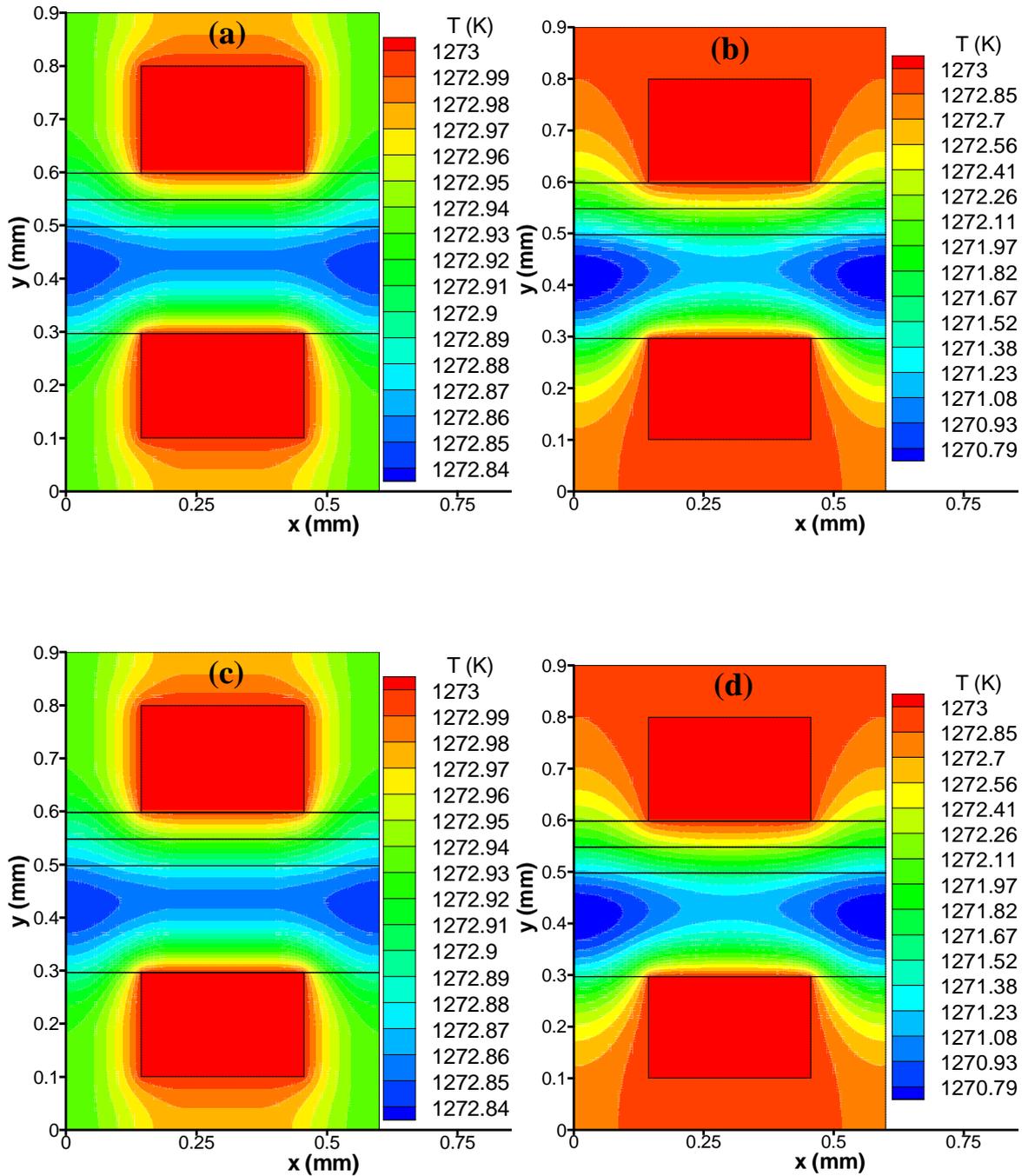


Fig. III.12. Champs thermiques dans le cas d'une SOFC alimentée par un carburant (33% CH_4 , 67% H_2O , 0% CO) pour $P = 3$ bar, $T=1273$ K
 (a): sans source de chaleur, (b): source de chaleur due à la réaction du vaporeformage,
 (c): source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau,
 (d): source de chaleur due à la réaction chimique globale.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, on discute les champs thermiques d'une pile SOFC sous l'influence des effets des sources de chaleur chimiques. Il s'agit de la source de chaleur due à la réaction du vaporeformage qui est une réaction endothermique et la source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau (shift) qui est une réaction exothermique. La pile à combustible utilisée est une pile standard (Ni-YSZ//YSZ//LSM) type SOFC à anode supportée. L'affichage des résultats est fait dans le plan perpendiculaire à l'écoulement des gaz alimentant la pile à combustible; l'air dans les canaux cathodiques et le carburant; CH₄, H₂, CO₂, CO, H₂O dans les canaux anodiques. Il s'agit donc du reformage interne direct.

Les champs thermiques sont affichés pour trois valeurs de pression des gaz. Pour chaque pression, on prend deux valeurs de températures. Pour chaque valeur de température des gaz à l'entrée on montre l'effet des différentes sources de chaleur. L'analyse des champs de température est faite pour quatre effets. On affiche les champs thermiques sans aucun effet de source de chaleur. Ensuite on montre l'effet de la source de chaleur due à la réaction du vaporeformage, l'effet de la source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau et enfin l'effet de la source de chaleur due à la réaction globale qui est la somme des deux réactions précédentes.

Les résultats confirment:

- L'endothermicité de la réaction chimique du vaporeformage;
- L'exothermicité de la réaction chimique du gaz à l'eau;
- L'endothermicité de la réaction chimique globale.

Notre étude numérique prouve que les meilleures conditions pour le reformage interne direct (RID) pour une pile à combustible du type SOFC planaire alimentée par le méthane sont:

- Aux hautes températures (1173K, 1273K)
- Aux pressions de l'ordre de 2 bar et 3 bar.

Références bibliographiques

- [1] J. Laurencin. **Fonctionnement sous méthane d'une pile à combustible « SOFC »: optimisation des performances et de la durabilité.** Thèse de Doctorat. Institut Polytechnique de Grenoble. 2008.
- [2] Mihai Radulescu. *Systèmes de cogénération d'électricité et de chaleur avec piles à combustible de type PEMFC ou SOFC et vaporeformage externe.* Thèse de Doctorat. Université Henri Poincaré, Nancy I. 2006.
- [3] Emmanuelle Ambpoise. *Production embarquée d'hydrogène par reformage catalytique des hydrocarbures.* Thèse de Doctorat. Université Strasbourg. 2010.
- [4] Anthony Le Valant. *Production d'Hydrogène par Vaporeformage du Bioéthanol Brut.* Thèse de Doctorat. 2008.
- [5] Fabien Auprêtre. *L'hydrogène comme vecteur énergétique.* Compagnie Européenne des Technologies de l'hydrogène. 2007.
- [6] M. Arthur Mofakhami. *Hydrogène & Applications.* IEA Energy Technology Essentials. 2007.
- [7] *L'hydrogène, Nouvelle énergie propre au service de l'environnement.* Air liquide, Partenaire Technologique du Challenge Bibendum. 2010.
- [8] Robert Lankester. *Les nouvelles énergies une alternative crédible.* Université de la Méditerranée. 2006.
- [9] D. Tigreat. *Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés.* 2008.
- [10] Julien Hafsaoui. *Membrane duale de reformage et de filtration pour la production d'hydrogène par réaction de craquage de méthane.* Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Paris. 2009.
- [11] *Carburant renouvelable- hydrogène.* Technologies du développement durable. Canada. 2006.
- [12] Amel Tabet Aoul-benyoucef. *Elaboration et caractérisation de nouveaux cermets d'anodes pour piles à combustible de type.* Thèse de Doctorat. Université de Abou-Bakr Belkaïd de Tlemcen. 2008.
- [13] Th. Seitarides et al. *Modular biomass gasification-based solid oxide fuel cells (SOFC) for sustainable development.* Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 1251-1276.
- [14] *Rapport de synthèse sur les piles à combustible.* Université de Technologie de Belfort-montbéliard . 2008.
- [15] J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman et M.G. Klett. *Fuel cell handbook.* 1998.

- [16] Caroline levy et al. *Production d'énergie à partir d'une pile à combustible SOFC fonctionnant au méthane sec. Etude de l'influence des matériaux d'anode*. 2009.
- [17] Charles-Emile Hubert. *Etude du fonctionnement et optimisation de la conception d'un système pile à combustible PEM exploitée en cogénération dans le bâtiment*. Thèse de Doctorat. Ecole des Mines de Paris. 2005.
- [18] Lionel Combemale. *Elaboration et réactivité interfaciale d'oxydes pérovskites à base de Lanthane Strontium Chrome Ruthénium (LSCrRu) comme composés d'anode de piles à combustible à température intermédiaire (ITSOFC)*. Thèse de doctorat. Université de Bourgogne. 2005.
- [19] Chassagnette Nicolas et Pujalte Pierre. *La Pile SOFC destinée à la cogénération*. Ecole des Mines D'Albi Carmaux. 2002.
- [20] Mr Halouane Mourad. *Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés*. Mémoire de Magister. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou. 2011.
- [21] 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.
- [22] Amornchai Arpornwichanop, Nuttapon Chalermpanchai, Yaneeporn Patcharavorachot, Suttichai Assabumrungrat et Moses Tade. *Performance of an anode-supported solid oxide fuel cell with direct-internal reforming of ethanol*. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 7780-7788.
- [23] Carlo Resini, Maria Concepcion's Herrera Delgadoc, Sabrina Presto, Luis J. Alemany, Paola Riani, Rinaldo Marazza, Gianguido Ramis et Guido Busca. *Ytria-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.
- [24] P. Dokmaingam, S. Assabumrungrat, A. Soottitantawat et 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.
- [25] 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.
- [26] 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. 1862-1775 (2008).
- [27] 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*. Journal of Power Sources

179 (2008) 673-682.

- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Kang Yingwei, LI Jun, CAO Guangyi, TU Hengyong, LI Jian and YANG Jie. *One-dimensional Dynamic Modeling and Simulation of a Planar Direct Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 17(2) 304-317 (2009).
- [31] 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.
- [32] H. Iwai, Y. Yamamoto, M. Saito, H. Yoshida. *Numerical simulation of intermediate-temperature direct-internal-reforming planar solid oxide fuel cell*. Energy (2010) 1e10.
- [33] Tsung Leo Jiang, Ming-Hong Chen. *Thermal-stress analyses of an operating planar solid oxide fuel cell with the bonded compliant seal design*. International Journal of Hydrogen Energy 34(2009) 8223-8234.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] QiushengWang, Lijun Li, ChengWang. *Numerical study of thermoelectric characteristics of a planar solid oxide fuel cell with direct internal reforming of methane*. Journal of Power Sources 186 (2009) 399-407.
- [37] 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.
- [38] E. Vakouftsi, G.E. Marnellos, C. Athanasiou et F. Coutelieres. *CFD modeling of a biogas fuelled SOFC*. Journal Homepage. Ionics (2010).
- [39] E. Vakouftsi, G.Marnellos, C.Athanasiou, F.A.Coutelieres. *A detailed model for transport processes in a methane fed planar SOFC*. Chemical Engineering Research and Design (2010).
- [40] Peter Ivanov. *Thermodynamic modeling of the power plant based on the SOFC with internal steam reforming of methane*. Electrochimica Acta 52 (2007) 3921-3928.
- [41] 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.

- [42] 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.
- [43] Zhongliang Zhan, Yuanbo Lin, Manoj Pillai, Ilwon Kim, Scott A. Barnett. *High-rate electrochemical partial oxidation of methane in solid oxide fuel cells.* Journal of Power Sources 161 (2006) 460-465.
- [44] Qiang Hu, Shaorong Wang, Ting-Lian Wen. *Analysis of processes in planar solid oxide fuel cells.* (2008).
- [45] 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.
- [46] J.-M. Klein, 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.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] 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 (2010) 6482-489.
- [50] 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.
- [51] P. Dokmaingam, S. Assabumrungrat, A. Soottitantawat. Sramala, N. Laosiripojana. *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.
- [52] D. Sanchez, R. Chacartegui, A. Muñoz1, T. Sánchez. *On the effect of methane internal reforming modelling in solid oxide fuel cells.* International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 1834-1844.
- [53] Qiusheng Wang, Lijun Li, Cheng Wang. *Numerical Study of Thermoelectric Characteristics of a Planar Solid Oxide Fuel Cell with Direct Internal Reforming of Methane.* doi: 10.1016/j.jpowsour. 2008.10.034.

- [54] Gaurav K. Gupta, Jonathan R. Marda, Anthony M. Dean, Andrew M. Colclasure, Huayang Zhu, Robert J. Kee. *Performance predictions of a tubular SOFC operating on a partially reformed JP-8 surrogate*. Journal of Power Sources 162 (2006) 553-562.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [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] 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)*. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Rabat. 2010.
- [95] FLUENT. (CFD) Fluent 6.2.16.
- [60] J.R. Ferguson, J.M. Fiard, R. Herbin. *Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources 58 (1996) 109-122.
- [61] M.Bertin, J.P.Faroux, J.Renault, *Thermodynamique*. Dunod. 1981.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الحقل الحراري في المستوي العمودي لخلية لبطارية وقودية (Ni-YSZ/YSZ/LSN) من نوع (خلية وقودية ذات نواة صلبة) SOFC. هذه الأخيرة مغذاة مباشرة بالهواء و الوقود المكون من; H_2O , CO , CO_2 , H_2 , CH_4 أين توجد ظاهرة إعادة التشكيل الداخليّة المباشرة RID. في هذه الحالة, SOFC لها منابع حرارية أصلها الكتروكيميائي و كيميائي. هذه الأخيرة نوعان, منبع حراري بسبب تفاعل إعادة التشكيل بالبخار و التي هي مستهلكة للطاقة الحرارية و منبع حراري بسبب تفاعل غاز- ماء و التي هي باعثة للطاقة الحرارية. هذان النوعان من التفاعلات الكيميائية, الكسور المولية للغازات عند المدخل, الضغط و درجة حرارة الغازات هم الخصائص المدروسة. الحقول الحرارية في كافة الخلية هم نتيجة لحساب عددي ذي بعدين مبرمج ب (Fortran).

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude des champs thermiques suivant un plan perpendiculaire à l'écoulement des gaz d'une pile à combustible standard (Ni-YSZ//YSZ//LSM) type SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) à anode supportée. Cette dernière est alimentée directement par l'air et un carburant composé de; CH_4 , H_2 , CO_2 , CO , H_2O . D'où le phénomène du reformage interne direct (RID). Dans ce cas, la SOFC sera le lieu des sources de chaleur d'origine électrochimiques et chimiques. Ces dernières sont de deux types. Il s'agit de la source de chaleur due à la réaction du vaporeformage qui est une réaction endothermique et la source de chaleur due à la réaction du gaz à l'eau qui est une réaction exothermique. En présence de ces deux réactions chimiques, les fractions molaires des gaz à l'entrée, la pression et la température des gaz alimentant la pile à combustible; PàC, sont les paramètres étudiés. Les champs de températures dans toute la pile (l'interconnexion, la cathode, l'anode et l'électrolyte) sont les résultats d'un calcul numérique bidimensionnel programmé par le Fortran.

Abstract

The objective of this work is the study of thermal fields in a perpendicular plane to the flow of gas from a standard SOFC fuel cell (Ni-YSZ/YSZ/LSM) with anode supported. The latter is powered directly by the air and a fuel composed of; CH_4 , H_2 , CO_2 , H_2O , CO , thus the phenomenon of direct internal reforming (RID). In this case, the SOFC will be the site of electrochemical and chemical heat sources. The latter are of two types. These are source of heat due to the steam reforming reaction which is an endothermic reaction and the heat source due to the reaction of gas with water which is an exothermic reaction. In the presence of these two chemical reactions, the mole fractions of the inlet gas, pressure and temperature of gas supplying the Fuel Cell (FC), are the parameters studied. Fields of temperatures throughout the battery (the interconnection, the cathode, anode and electrolyte) are the results of a two-dimensional numerical calculation programmed in Fortran.