

ETUDE ET SIMULATION D'UNE CHAÎNE
ENERGETIQUE ASSOCIANT
PHOTOVOLTAÏQUE ET PILE A COMBUSTIBLE
POUR L'EQUIPEMENT D'UN SITE ISOLE



Stage du D.E.A. Energétique Physique

Stagiaire : E. GUYEZ

Tuteur : P. BAURENS

Site : C.E.A. Grenoble

Période : 1^{er} Mars – 31 août 2002

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord Monsieur Pierre Serre-Combe, chef du Laboratoire Hydrogène et Pile À Combustible du CEA de Grenoble, qui m'a permis de réaliser ce projet de fin d'étude au sein de son équipe.

Mon attention se tourne ensuite vers mon tuteur Monsieur Pierre Baurens. En tant que responsable de stage, il a su par ses conseils m'indiquer les grandes orientations à suivre, me suggérer des pistes face aux impasses. Je retiens en particulier les débats philosophiques qu'il anime avec passion.

Je ne voudrais pas oublier Monsieur Hervé Colin, Monsieur Pascal Boulanger et Monsieur Wolfgang Schmitt du GENEC (Groupement des Energies Nouvelles de l'Etablissement de Cadarache) pour leur précieuse collaboration. Malgré la distance, ils ont trouvé le temps nécessaire pour répondre à mes questions et pour me transmettre toutes les données utiles à ce projet.

Je remercie également Monsieur Pascal Schott et Monsieur Jean-Philippe Poirot Crouvezier pour leur aide quant à l'utilisation du logiciel de simulation et pour le déchiffrement de certaines notes manuscrites.

Enfin je salue Antoine, Loïc, Julien et Patrick, ainsi que les personnes du bâtiment C2 pour leur bonne humeur, l'ambiance chaleureuse des pauses café et des repas.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	P.1
I. PRESENTATION DE L'ENTREPRISE	P.3
1) Historique et place du laboratoire au sein du C.E.A.	P.3
2) Activités du laboratoire.....	P.4
II. RECUEIL DES LOIS ET DES MODELES PHYSIQUES DECRIVANT LES PROPRIETES DES COMPOSANTS DE LA CHAINE	P.5
1) Les panneaux solaires.....	P.5
2) L'Electrolyseur.....	P.9
3) Les réservoirs d'hydrure pour le stockage de l'hydrogène.....	P.12
4) La piles à Combustibles P.E.M.F.C.	P.17
5) Les batteries.....	P.19
III. MODELES DE SIMULATION DES COMPOSANTS DE LA CHAINE	P.22
1) Convertisseurs Photovoltaïques.....	P.22
2) Electrolyseur.....	P.23
3) Réservoir d'hydrures.....	P.24
4) Pile à combustible.....	P.27
5) Batteries.....	P.28
IV. IDENTIFICATION DE LA FOURNITURE D'ENERGIE PRIMAIRE ET DU BESOIN	P.29
1) Source d'énergie primaire et conditions atmosphériques	P.29
2) Charge	P.29

V. EVALUATION DES PERFORMANCES ENERGETIQUES DE LA CHAINE PAR LA SIMULATION.....	P.30
1) Objectifs généraux	P.30
2) Critères de performance.....	P.30
3) Pré-étude de sensibilité.....	P.31
4) Chaîne énergétique de référence	P.34
CONCLUSION.....	P.39
NOMENCLATURE ET ACRONYMES.....	P.40
REFERENCES.....	P.43
SOMMAIRE DES ANNEXES.....	P.45

INTRODUCTION

En mars 2002, j'ai commencé un stage de six mois au sein du Laboratoire Hydrogène et Pile À Combustible (LHPAC) du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Grenoble. La vocation de ce laboratoire est de développer des composants et des systèmes de piles à combustibles (PAC), réacteurs électrochimiques qui produisent de l'électricité à partir de la combustion de l'hydrogène. L'intérêt de tels dispositifs est d'utiliser un vecteur d'énergie, l'hydrogène, dont les réserves semblent inépuisables à l'échelle humaine. Etant données les prévisions de pénuries sur les sources d'énergies plus classiques (pétrole, gaz, ...) d'ici un peu plus d'une cinquantaine d'années, l'essor des PAC semblent inévitable.

Au niveau environnemental, les PAC apparaissent comme d'excellents moyens de production d'électricité car elles sont non polluantes. Il faut néanmoins émettre une réserve sur l'origine de l'hydrogène (hydrocarbures fossiles, énergie renouvelable...) et son mode de production. La réunion de panneaux solaires et d'une PAC peut permettre de réaliser un système autonome n'utilisant que des énergies renouvelables et "propres".

L'étude et la simulation d'un tel dispositif pour l'équipement d'un site isolé sont les objectifs principaux de mon stage. Plus précisément il s'agit d'analyser et d'évaluer les performances de la chaîne énergétique suivante par rapport aux besoins du site :

- Énergie primaire : le soleil
- Convertisseurs photovoltaïques
- Stockage partiel de l'énergie électrique en hydrogène (et oxygène) gazeux par l'intermédiaire d'un électrolyseur et d'un système de stockage à définir.
- Convertisseur électrochimique : pile à combustible H₂/O₂
- Énergie secondaire utilisée : électricité (et chaleur)

Par ailleurs, ce stage doit permettre au laboratoire de se doter des outils d'analyse de l'intérêt énergétique et de définition d'une telle chaîne.

Pour remplir cette mission, j'ai adopté la démarche suivante qui constitue également le plan de ce rapport :

- Après une rapide **présentation de l'entreprise** (première partie), je me suis attachée à établir un **recueil des lois et modèles physiques décrivant les fonctions de chacun des composants de la chaîne énergétique** (deuxième partie). Ces lois permettent d'établir les liens entre les variables d'entrée et de sortie des éléments.
- **Réalisation de modèles de simulation pour chaque élément** (troisième partie): Pour chaque modèle, il s'agit de définir les hypothèses, les variables d'entrée et de sortie, les paramètres dimensionnant, les perturbations et les conditions d'asservissement. Les lois établies dans la deuxième partie sont appliquées et des essais de simulation sont réalisés.

- **Dimensionnement de l'installation, simulation du fonctionnement des chaînes énergétiques possibles et évaluation de leurs performances techniques** (quatrième partie) : En se basant à la fois sur les données concernant l'énergie primaire et les besoins énergétiques du site à équiper et sur les résultats de simulation des composants, il s'agit de déterminer la taille des composants. Puis la comparaison des performances des différentes structures doit permettre de s'orienter vers une solution optimale.

Remarque : Un grand nombre de variables sont utilisées dans ce rapport, leur signification a été autant que possible délivrée au moment de leur utilisation. En cas de doute, une nomenclature a été établie en fin de rapport pour faciliter la lecture.

I. PRESENTATION DE L'ENTREPRISE

1) Historique et place du laboratoire au sein du C.E.A. Grenoble

Historique :

Le C.E.A. Commissariat à l'Energie Atomique a été créé le 18 octobre 1945 par le gouvernement provisoire que présidait le Général de Gaulle. Il est chargé à cette époque de « poursuivre les recherches scientifiques et techniques en vue de l'utilisation de l'énergie atomique dans divers domaines de la science, de l'industrie, et de la défense de la nation ». Les missions du CEA vont évoluer tout au long de ses cinquante années d'existence : Lié à l'énergie atomique, le CEA va développer un grand nombre de réacteurs de recherche, d'accélérateurs de particules, de prototypes nucléaires pour les sous-marins, créant toujours des grandes premières dans le monde de la recherche. Aujourd'hui les activités du CEA se sont diversifiées, les travaux de recherche se sont étendus au monde des micro et nanotechnologies (microélectronique par exemple), à l'astrophysique, à l'imagerie médicale, aux énergies nouvelles.

Structure :

Le CEA est organisé selon une structure à trois niveaux : la direction générale, les directions et les départements.

La direction générale est assurée par plusieurs administrateurs qui sont en lien direct avec les pouvoirs publics. Ils remplissent à leur égard la fonction de conseillers scientifiques.

Les directions sont de différents ordres : les directions de centres (5 civiles et 7 militaires) et les directions fonctionnelles dont l'un des rôles est d'assurer la mise en œuvre des décisions prises. (Les centres d'étude sont localisés sur la figure n°I.A)

Les départements sont l'échelon opérationnel de base du CEA. Ils sont constitués d'unités telles que les services, sections, laboratoires, groupes... Le chef de département est responsable de la réalisation des objectifs scientifiques et techniques définis par son directeur.

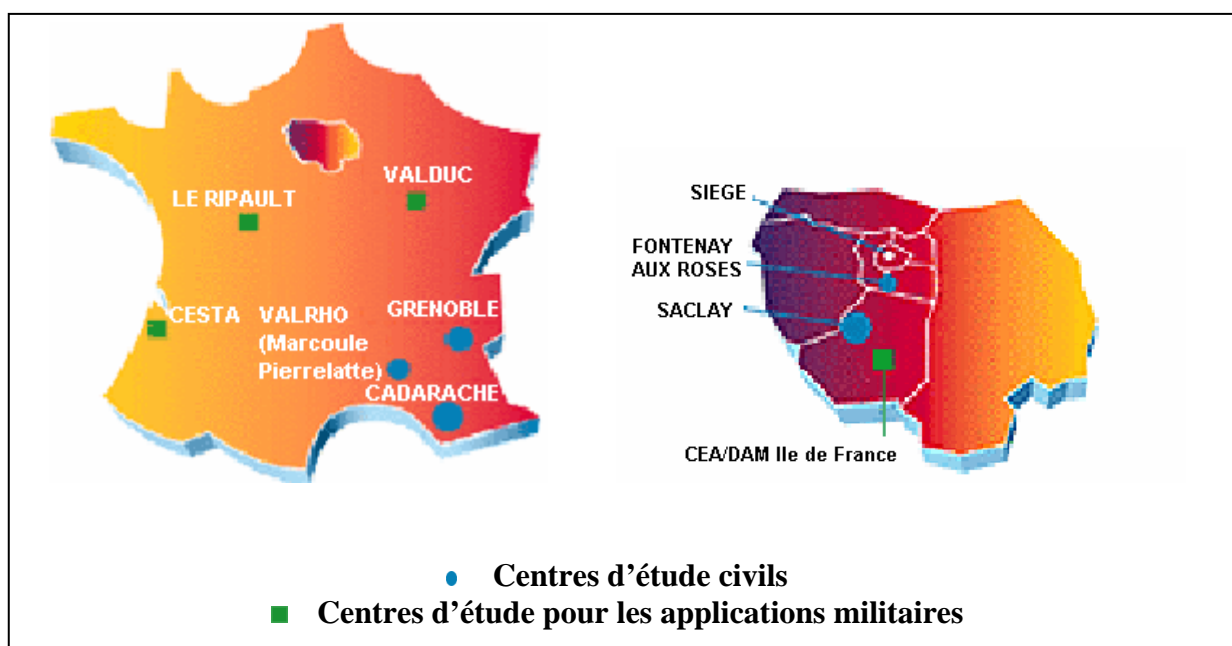


Figure n°I.A : Centres d'étude du CEA

Place du LHPAC au sein du CEA :

Le LHPAC est un laboratoire du Service Conversion et Stockage de l'Énergie (S.C.S.E.) appartenant au Département des Technologies pour les Énergies Nouvelles (D.T.E.N.) du pôle de la direction de la recherche technologique.

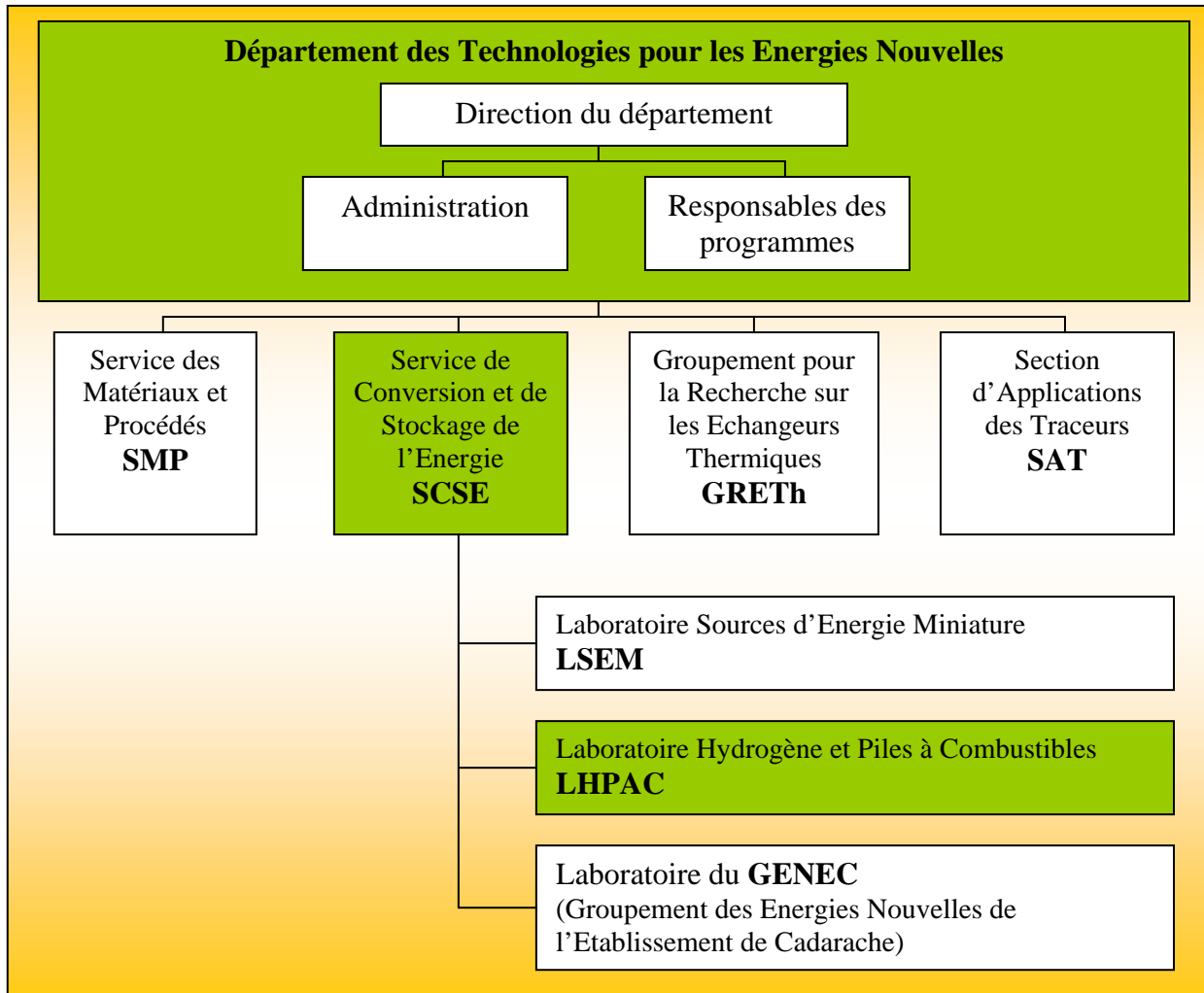


Figure n°I.B : Organigramme du DTEN

2) Activités du laboratoire LHPAC

Le Laboratoire Hydrogène et Pile À Combustible est dirigé par monsieur P. Serre-Combe. Ses missions sont de développer des composants et des systèmes de piles à combustibles ; d'étudier des procédés de production, de transport et de stockage de l'hydrogène et de participer à l'évaluation de la sûreté des équipements. Pour atteindre ces objectifs, les ingénieurs et techniciens du laboratoire se basent sur la confrontation des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par les modèles de simulation, préalablement établis.

II. RECUEIL DES LOIS ET DES MODELES PHYSIQUES DECRIANT LES PROPRIETES DES COMPOSANTS DE LA CHAINE

1) Les panneaux solaires

1.a) Principe de fonctionnement

Notions de base :

Les matériaux de base utilisés dans les convertisseurs photovoltaïques sont des semi-conducteurs (ex. : Silicium). Ces matériaux peuvent produire de l'électricité lorsqu'ils sont excités par des photons. Le principe est présenté sur la figure II.A. L'étape principale est l'adsorption par les électrons de la bande de valence de suffisamment d'énergie pour franchir la bande interdite BI qui les sépare de la bande de conduction BC. Le rayonnement solaire ξ est composé de photons dont l'énergie varie de l'infrarouge à l'ultraviolet. Ceux dont l'énergie E_{ph} est supérieure au gap d'énergie E_g que représente la bande interdite peuvent être absorbés par le semi-conducteur. Il y a alors transformation de l'énergie solaire en énergie électrique.

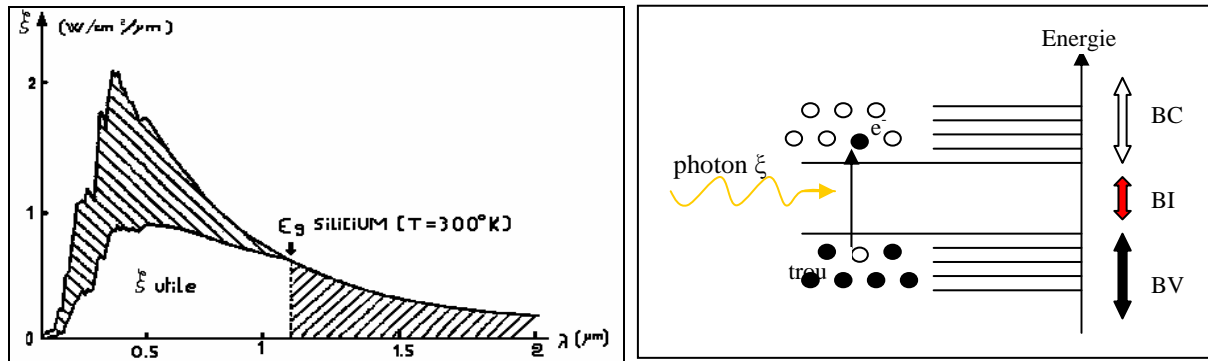


Figure n°II.A : spectre du rayonnement solaire et Transition de bandes énergétiques d'un électron dans un convertisseur photovoltaïque

En pratique les convertisseurs photovoltaïques (CPV) sont constitués par la superposition d'un semi-conducteur dopé N et d'un autre dopé P. Le convertisseur est alors en configuration diode et comporte trois zones : le front qui reçoit le rayonnement, la zone de déplétion ou de champ (siège d'un champ électrostatique) à la jonction des deux semi-conducteurs, et la zone arrière ou de base. Le schéma électrique équivalent en fonctionnement est donc celui d'une diode associée à des résistances pour prendre en compte les pertes au niveau des connexions et sur les bords du convertisseur. Sur la figure II.B, la résistance R représente la charge appliquée aux bornes du convertisseur.

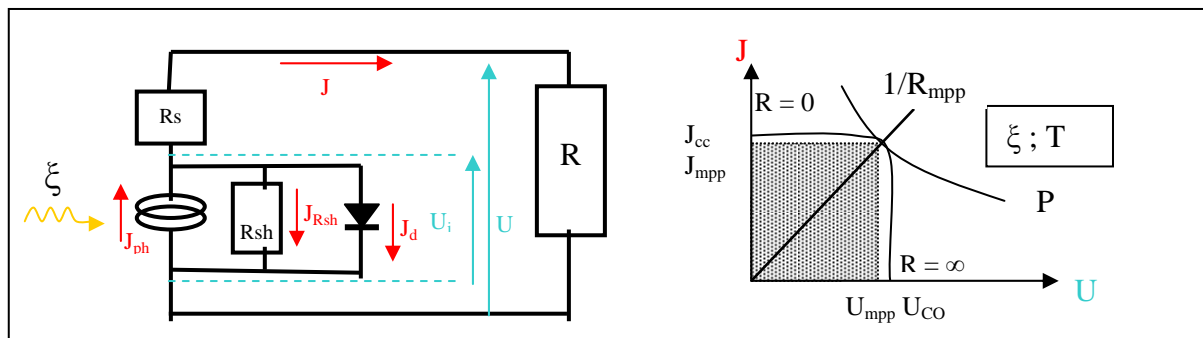


Figure n°II.B : Schéma électrique équivalent et caractéristiques du CPV éclairé

La caractéristique d'un convertisseur photovoltaïque exprime la densité de courant J en fonction de la tension de charge U , elle dépend de la température de fonctionnement et de la valeur du rayonnement solaire. Il existe un point de fonctionnement optimal (mpp) pour lequel la puissance est maximale. On appelle U_{mpp} et J_{mpp} la tension et la densité de courant correspondante. Le rendement optimal est défini comme le rapport de la densité de puissance électrique (optimale) et du rayonnement : $\chi_{mpp} = U_{mpp} \cdot J_{mpp} / \xi$. Il décroît légèrement avec l'augmentation de température (à $\xi=1000\text{W/m}^2$) et varie avec le rayonnement (à $T=25^\circ\text{C}$) selon la courbe ci-dessous (figure n°II.C).

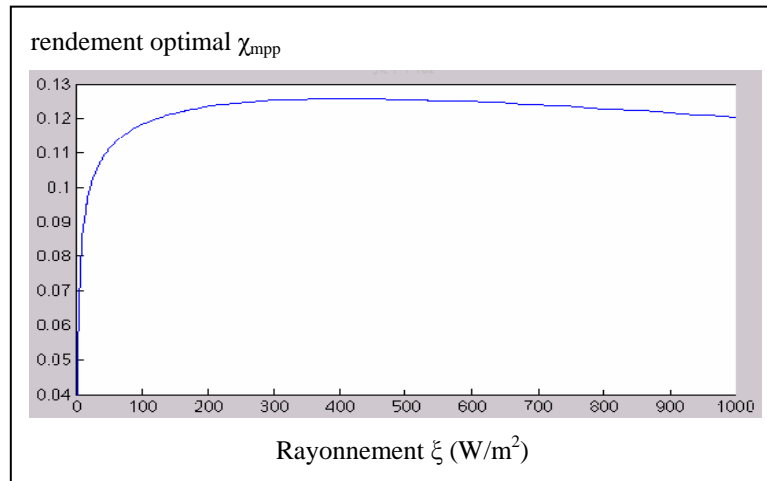


Figure n°II.C : Rendement des convertisseurs photovoltaïques en fonction du rayonnement

Développement industriel [2] :

D'un point de vue technologique, l'unité de production est la cellule photovoltaïque. Typiquement celle-ci présente à ses bornes une tension de l'ordre de 0.5V et délivre un courant voisin de 3A pour une surface de 120cm^2 . Ces cellules sont ensuite montées en série ou en parallèle dans des modules afin de constituer une source de tension et de puissance donnée. L'ensemble complet constitué par un ou plusieurs modules, par les dispositifs de contrôle, de régulation et de raccordement forme un système (panneaux solaires).

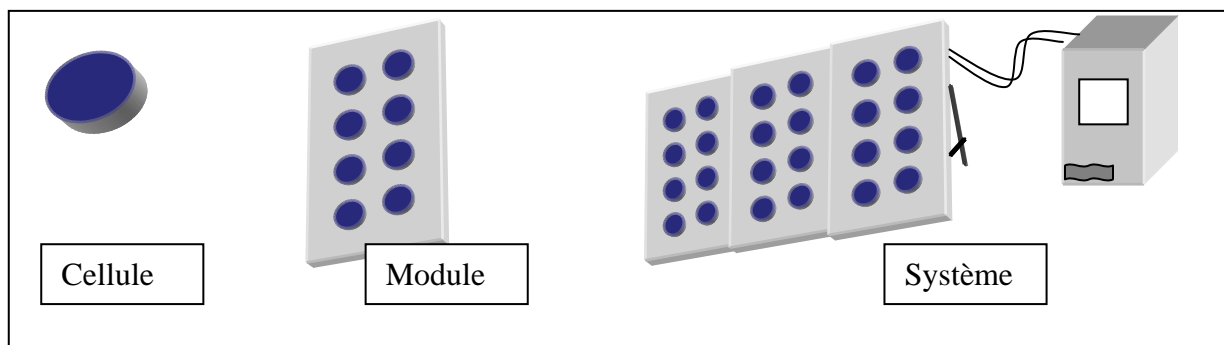


Figure n°II.D : Architecture des convertisseurs photovoltaïques

1.b) Principales catégories de convertisseurs photovoltaïques

Les filières technologiques qui réalisent des convertisseurs photovoltaïques sont celles du silicium massif, du silicium en couche mince et des chalcogénures (ex : AlSb). Elles se distinguent par leur rendement énergétique, leur taille, leur mode de fabrication et leur tension de fonctionnement. Les deux premières filières utilisent le silicium comme matériau de base. Il présente l'avantage d'être très répandu sous forme d'oxyde (sable) au sein de l'écorce terrestre. Pour son utilisation industrielle, celui-ci doit être purifié, puis mis en forme.

Sans rentrer dans les détails de fabrication, voici représentée (figure n°II.E) la structure de cellules issues des deux premières filières : (I = semi-conducteur intrinsèque)

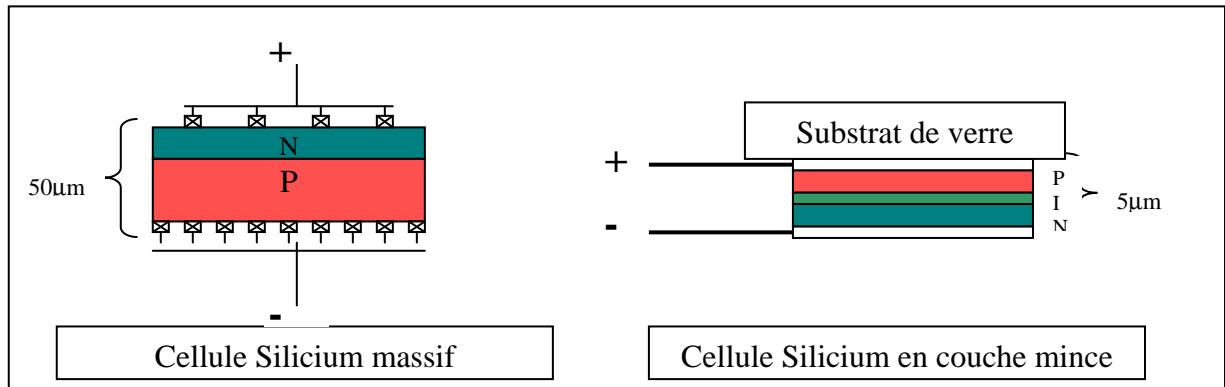


Figure n°II.E: Structure des cellules photovoltaïques fabriquées selon deux procédés différents

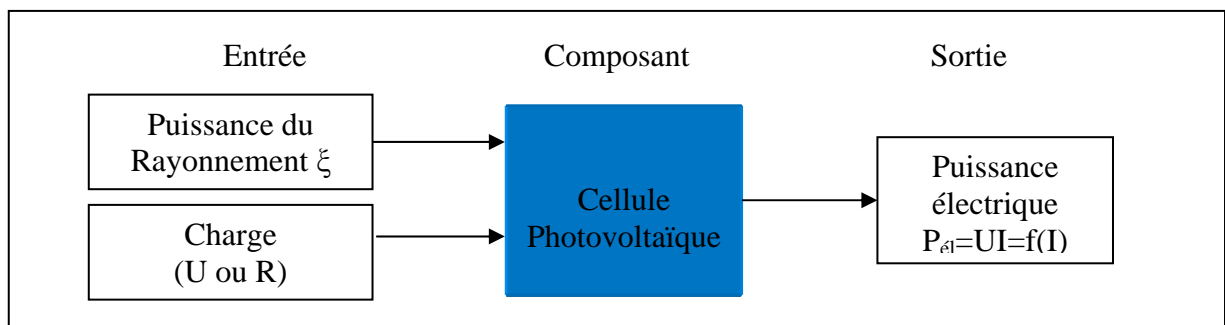
Les cellules issues de la filière silicium massif sont constituées de deux zones de silicium dopées successivement N puis P, les rendements atteints par ces cellules varient entre 12 et 15% pour les mono-cristallins, et entre 11 et 14% pour les multi-cristallins en usage industriel. Cependant l'épaisseur des cellules est au minimum de 50µm (en pratique voisine de 300µm) et les pertes engendrées par la fabrication des cellules atteignent 60%.

Au niveau de la filière couche mince, l'absorption du rayonnement solaire est bien meilleure, ce qui permet d'obtenir des cellules d'épaisseur très fine (5µm) et de limiter les pertes par éboutage et sciage. Néanmoins pour l'instant les rendements atteints par cette filière ne sont que de l'ordre de 8 – 10% en sortie de fabrication, et diminuent encore après vieillissement.

Certaines cellules sont produites également à partir de chalcogénures tel que les composés III-V (AlSb, InP, AsGa) ou encore les composés II-VI (CdSe, CdTe). Cependant bien que cette filière semble atteindre de bons rendements, elle reste encore au stade du développement en laboratoire du fait notamment de la toxicité des éléments utilisés.

1.c) Lois et modèles physiques [1-3]

Les entrées et la sortie principales d'une cellule photovoltaïque sont représentées ci-dessous :



La connexion du composant avec sa charge va déterminer la valeur du point de fonctionnement sur la courbe caractéristique $I=f(U)$. Le schéma électrique de la figure n°II.B correspond à un modèle physique dit « à une diode » d'une cellule photovoltaïque. Selon ce modèle, le courant délivré par une cellule de surface S est :

$$I = J \times S = (J_{ph} - J_d - J_{Rsh}) \times S = I_{ph} - I_d - I_{Rsh}$$

où :

- **le courant photonique I_{ph}**

correspond en première approximation au courant de court-circuit I_{CC} et dépend de l'éclairement ξ et de la température de la cellule T_c . Sa valeur, mesurée dans des conditions de référence ($\xi_{ref} = 1\text{kW/m}^2$ et $T_{Cref} = 20^\circ\text{C}$), est une caractéristique intrinsèque de la cellule, elle est notée I_{CCref} . Un coefficient de courant α traduit la sensibilité aux variations de température.

$$I_{ph} = I_{CC} = I_{CCref} \times \frac{\xi}{\xi_{ref}} + \alpha \times (T_c - T_{Cref})$$

- **le courant traversant la diode équivalente I_d est égal à :**

$$I_d = I_0 \times e^{\left(\frac{e}{AkT_c} \times (U + R_s \times I) \right)}$$

A : Facteur de diode

Le courant de saturation I_0 varie avec la température selon l'expression suivante dans laquelle I_{0ref} est la valeur de cette densité de courant dans les conditions de référence, E_g la valeur du saut énergétique du semi-conducteur constituant la cellule photovoltaïque.

$$I_0 = I_{0ref} \times \left(\frac{T_c}{T_{cref}} \right)^3 \times e^{\left(\frac{E_g}{AkT_{cref}} \times \left(1 - \frac{T_{cref}}{T_c} \right) \right)}$$

- **le courant traversant la résistance shunt équivalente I_{Rsh} s'écrit :**

$$I_{Rsh} = \frac{U + R_s \times I}{R_{sh}}$$

Remarque : La température de cellule est fonction de la température extérieure T_{ext} :

$$T_c - T_{ext} = (\text{NOCT} - 20) \times \frac{\xi}{0.8}$$

Où NOCT est la température de la cellule mesurée en circuit-ouvert dans des conditions de fonctionnement normal (température ambiante 20°C , vitesse du vent supérieure à 1m/s , et rayonnement solaire égal à 0.8kW/m^2).

La puissance électrique d'un ensemble de convertisseurs photovoltaïques $P_{él_pva}$ est égale à :

$$P_{él_pva} = U \times I \times n_{cs} \times n_{cp} \times n_{ms} \times n_{mp} = U_{pva} \times I_{pva}$$

n_{cs} : nombre de cellules en série

n_{cp} : nombre de cellules en parallèle

n_{ms} : nombre de modules en série

n_{mp} : nombre de modules en parallèle

U_{pva} : tension aux bornes des CPV

I_{pva} : courant délivré par les CPV

2) L'Électrolyseur [4-5]

2.a) Généralités

Un électrolyseur est un dispositif qui utilise l'énergie électrique pour faire des réactions chimiques. Dans le cadre de notre étude, les électrolyseurs employés réalisent l'électrolyse de l'eau afin de produire de l'hydrogène.

Une cellule d'électrolyse est constituée d'un récipient, rempli par un électrolyte (solution aqueuse d'hydroxyde de Potassium généralement), séparé en deux compartiments (anode et cathode) par une membrane ou un diaphragme. Chaque compartiment comprend outre l'électrolyte une électrode. Seuls les ions peuvent passer d'un compartiment à l'autre. Les électrodes sont les lieux des réactions d'oxydoréduction. Un générateur de courant relie les deux électrodes.

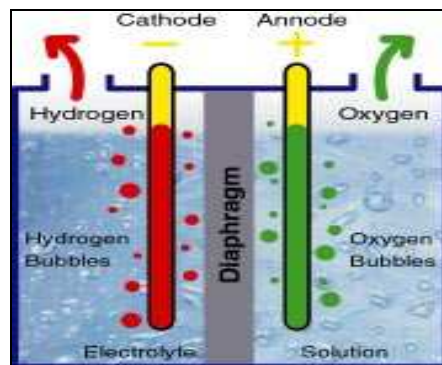
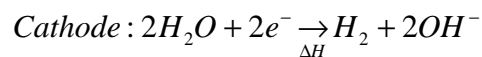
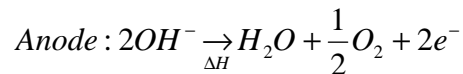


Figure n°II.F : cellule d'électrolyse

Les réactions aux électrodes sont :



Un électrolyseur est composé d'un grand nombre de cellules d'électrolyse mises en série. Les systèmes les plus modernes utilisent des électrodes bipolaires (une face joue le rôle de l'anode et l'autre celui de la cathode) ce qui permet un gain de place (figure n°II.G).

Les réactions d'oxydoréduction qui ont lieu à chaque électrode s'accompagnent d'un dégagement de chaleur qu'il faut évacuer par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur.

Le débit d'hydrogène produit est proportionnel au courant d'électrolyse, mais le rendement dépend de la tension. Pour fixer un ordre de grandeur, le rendement d'un électrolyseur est souvent voisin de 70%.

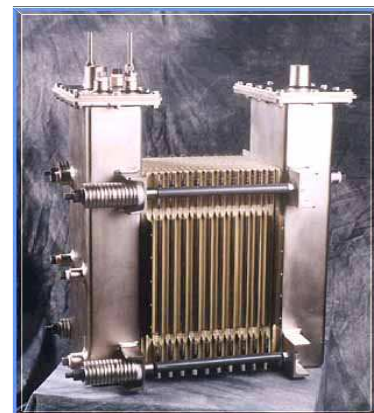
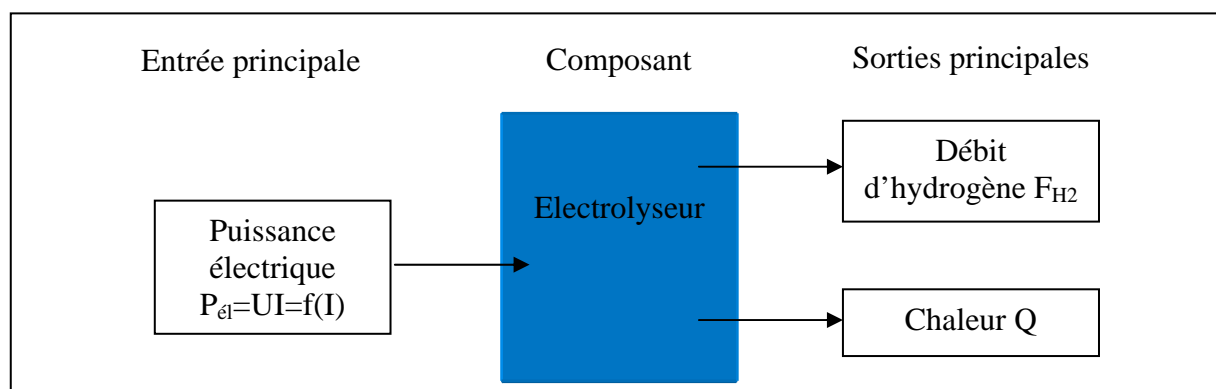


Figure n°II.G : électrolyseur

Remarque : En annexe n°1 est présenté un dispositif dont la particularité est de réaliser directement la photo-électrolyse de l'eau.

2.b) Lois et modèles physiques

Les entrées et sorties principales d'un électrolyseur sont représentées ci-dessous :



L'électrolyseur est une charge pour le système, son point de fonctionnement est défini en fonction de sa connexion avec la source d'énergie.

- **Expression du débit d'Hydrogène et d'Oxygène :**

La loi de Faraday exprime le débit massique F_i de l'élément i en fonction du courant I :

$$F_i = \frac{M_i}{\nu_i F} \times \chi_c \times I \quad \text{en kg/h}$$

χ_c = rendement de courant ($\neq 1$ s'il existe des réactions secondaires, généralement 95 – 98 %)

ν_i = valence de l'élément i

M_i = Masse atomique de l'élément i

A.N.: $F_{\text{H}_2} = 0.98 \times \frac{I}{26800} \text{ kg/h}$

- **Expression de la tension et de la puissance d'électrolyse :**

Nous avons vu qu'un électrolyseur est constitué par la juxtaposition de cellules d'électrolyse placées en série. La tension globale U est ainsi la somme des tensions des cellules (u).

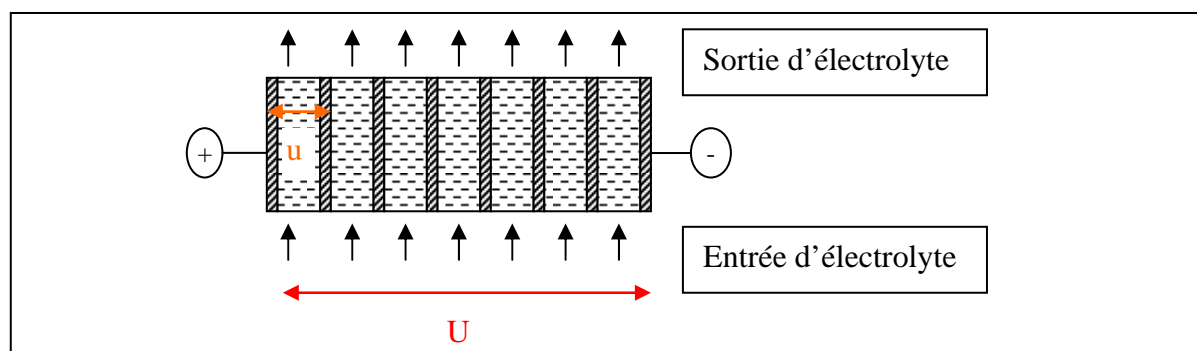


Figure n°II.H: Electrolyseur à électrodes bipolaires (les 7 cellules sont en série)

$$U = u \times n_{cs}$$

n_{cs} : nombre de cellules en série

La tension de cellule est la somme de différents termes (Cf. annexe n°3) :

$$u = E_{rev}(P, T) + \eta_{Aa}(I, T) + \eta_{Ac}(I, T) + RI_{electrolyte} + RI_{diaphragme}$$

(P : Pression T : Température S : Surface d'électrolyse)

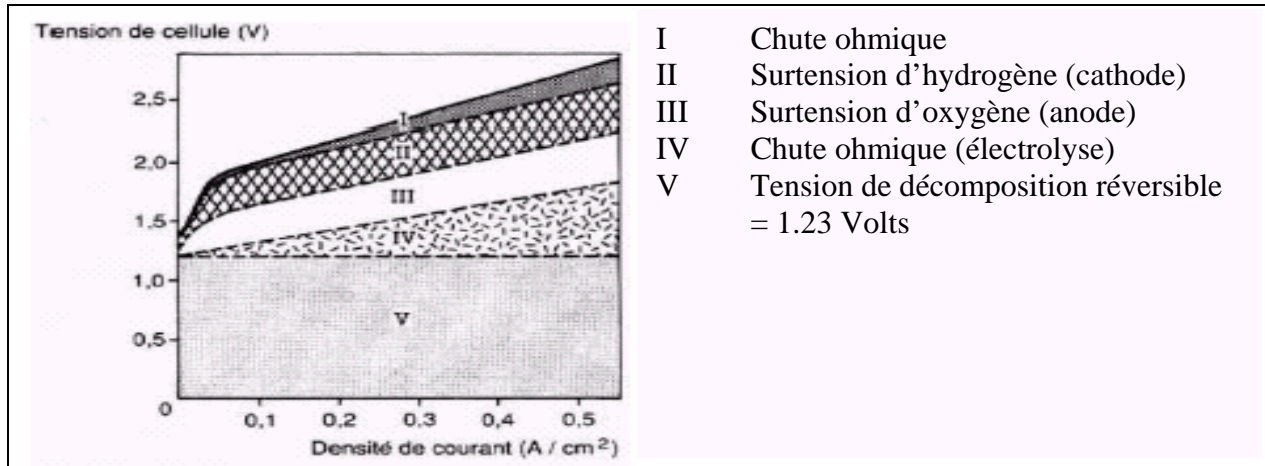


Figure n°II.I : Tension d'une cellule d'électrolyse en fonction de la densité de courant

- **Expression du rendement de l'électrolyseur χ_{el} :**

Par définition :

$$\chi_{el} = \frac{F_{H_2} \times PCI_{H_2}}{P_{el}}$$

Les électrolyseurs sont souvent décrits par leur consommation électrique. Ce terme exprime la quantité d'énergie électrique nécessaire à la production d'un kilogramme d'hydrogène :

$$C_{el} = \frac{P_{el}}{F_{H_2}} \text{ en Wh/kg}$$

- **Discussion à propos de la chaleur à évacuer:**

Dans un électrolyseur, une partie de la puissance est dégradée en chaleur du fait de la réaction elle-même et des irréversibilités l'accompagnant. L'évacuation de la chaleur se fait en partie par conduction et par convection naturelle à la surface externe de l'électrolyseur et en partie par convection forcée de l'électrolyte.

Le bilan d'enthalpie exprime la répartition de la puissance entre les différents phénomènes (Cf. annexe n°3 pour la démonstration) :

$$\left\langle m_{st} C_{p_{st}} \frac{dT}{dt} \right\rangle^a = \langle UI \rangle^b + \left\langle (N_{H_2O_e} - N_{H_2O_s}) \times \left(\Delta H_{H_2O}^\circ + \left(C_{p_{H_2O}} - C_{p_{H_2}} - \frac{1}{2} C_{p_{O_2}} \right) \times (T - 298) \right) \right\rangle^c - \langle h S_{st} \times (T - T_{ext}) \rangle^d - \langle N_{H_2O_e} C_{p_{H_2O}} \times (T - T_e) \rangle^e$$

^a : inertie thermique de l'électrolyseur

^b : Puissance électrique fournie

^c : Puissance consommée par la réaction d'électrolyse

^d : Puissance thermique échangée avec l'extérieur

^e : Puissance thermique échangée avec l'électrolyte entrant

Pour l'utilisateur, la puissance consommée (motorisation des pompes et ventilateur) pour l'évacuation de la chaleur est liée au terme "e" du bilan. La température d'entrée de l'électrolyte T_e ne dépend que de la valeur de la température extérieure (source froide). La régulation thermique est réalisée en général par le contrôle du débit d'électrolyte.

3) Les réservoirs d'hydrure pour le stockage de l'hydrogène

3.a) Généralités et principe de fonctionnement :

Les hydrures sont des matériaux qui ont la capacité d'adsorber de l'hydrogène (réaction d'hydrogénation) ou de le relâcher (réaction de déshydrogénation). Les paramètres de régulation de ces mécanismes sont la température, la pression de fonctionnement, et le taux d'hydrogénation H/M qui exprime le nombre de moles d'hydrogène fixées par mole d'hydrure. La valeur maximale de H/M indique le niveau de la capacité molaire de l'hydrure. Selon les hydrures, celle-ci peut varier entre 0.5 et 1.5 moles d' H_2 par mole d'hydrure. La capacité d'un hydrure est généralement exprimée en pourcentage massique ou volumique. Les valeurs des matériaux standards vont de 1 à 3% pour le pourcentage massique. L'utilisation d'hydrure pour le stockage de l'hydrogène nécessite de conditionner ce dernier dans une enceinte dont la pression et la température sont « réglables ».



Figure n°II.J: Hydrure

- **Classes d'hydrures :**

On distingue deux catégories d'hydrures : ceux qui réagissent à température ambiante et ceux dont le point de fonctionnement est supérieur à 200°C. En ce qui concerne la pression d'équilibre, selon l'hydrure, celle-ci pourra être réduite (<0.1 Bar), ambiante ou légèrement supérieure (1 à 5 Bars) ou encore relativement élevée (10 à 200 Bars)

Les matériaux qui constituent les hydrures sont des métaux purs ou des alliages ; du point de vue de la microstructure, on retrouve des composés intermétalliques, des solutions solides ou des alliages polyphasiques ou amorphes (dans le cas des solutions solides, la réaction d'hydrogénation correspond à un changement de phase solide). Les hydrures classiques sont : $LaNi_5$, $FeTi$, $ZrCo_2$, $CeCo_3$, Mg_2Ni ...

- **Mécanisme d'adsorption et de désorption :**

L'adsorption et la désorption de l'hydrogène au sein d'un grain de poudre d'hydrure suivent différentes étapes représentées sur la figure n°II.K. L'adsorption commence par un phénomène de nucléation de MH_x , puis de croissance de ces nucléus jusqu'à la périphérie du grain d'hydrure. La désorption se fait au niveau de l'interface M / MH_x vers l'intérieur du grain [9].

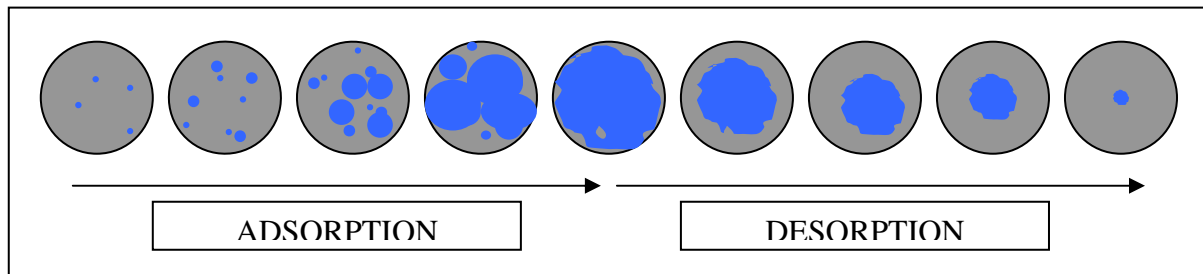


Figure n°II.K : Adsorption et désorption d'hydrogène au sein d'un grain de poudre d'hydrure (gris : hydrure non-hydrogéné – bleu : hydrure hydrogéné)

- **cycle :**

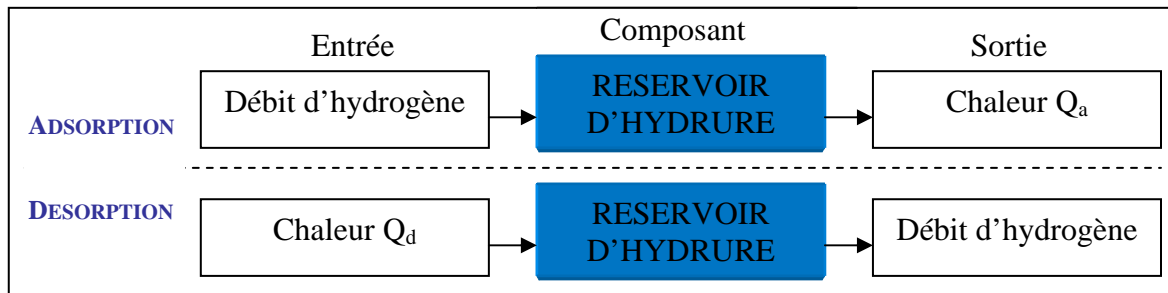
On appelle cycle d'un hydrure la succession d'une phase d'adsorption et d'une désorption. Lorsque les hydrures subissent un grand nombre de cycles (plus de 100 000), leurs capacités se trouvent altérées. Les raisons exactes de ce phénomène ne sont pas connues, mais il semble que les grains de poudre d'hydrure deviennent de plus en plus petits entraînant une diminution de leur capacité de stockage. D'autre part les hydrures sont très sensibles à la présence d'autres éléments comme l'oxygène ou la vapeur d'eau qui au cours du temps viennent « empoisonner » l'hydrure. La pureté de l'hydrogène est donc un facteur déterminant. Dans le cadre de cette étude, nous ne devrions pas être confrontés à ce problème étant donné le rythme d'utilisation prévu [11].

- **vitesse d'adsorption et de désorption :**

Lorsque qu'une réaction se fait en plusieurs étapes, la vitesse de celle-ci correspond à la vitesse de l'étape la plus lente. Dans le cas de l'adsorption, l'étape limitant est la nucléation de noyaux d'hydrures hydrogénés ; lors de la désorption, l'étape limitant est la diffusion (l'hydrogène libéré doit diffuser dans l'hydrure pour atteindre la périphérie et s'en échapper). Plus on avance dans la phase de désorption, plus la distance de diffusion est importante puisque l'interface M/MH_x se rapproche du centre du grain. Dans le cadre de notre étude, le débit d'hydrogène libéré par l'électrolyseur est plus faible que le débit critique maximum déterminé par l'hydrure. En effet une étude menée sur un dispositif similaire [10] évalue le débit maximum d'adsorption autour de $1.5 \times 10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{min}$. pour un hydrure ayant atteint 90% de sa capacité d'adsorption. Ce débit est comparable à celui fourni par l'électrolyseur. A 50% de sa capacité, l'hydrure est capable d'adsorber un débit maximum de $8 \times 10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{min}$.

3.b) Lois et modèles physiques [7-8]

L'entrée et la sortie principale d'un réservoir d'hydrure changent selon le régime de fonctionnement :



A l'intérieur du réservoir, des équilibres de pression et température s'établissent entre l'enceinte gazeuse (hydrogène) et la matière que constitue l'hydrure. Les relations qui caractérisent ces équilibres sont présentées à la suite.

- **Pression d'équilibre et température :**

Chaque hydrure est caractérisé par une courbe de Van't Hoff qui permet d'exprimer la pression d'équilibre P_{eq} en fonction de la température de l'hydrure, connaissant par ailleurs les variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS associées à la réaction d'hydrogénation.

$$\ln(P_{eq}) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

- **Pression et taux d'hydrogénation :**

La deuxième relation intéressante est celle qui relie la pression P de l'installation au rapport H/M . L'allure de la courbe $P = f(H/M)$ à température imposée est représentée figure n°II.L.

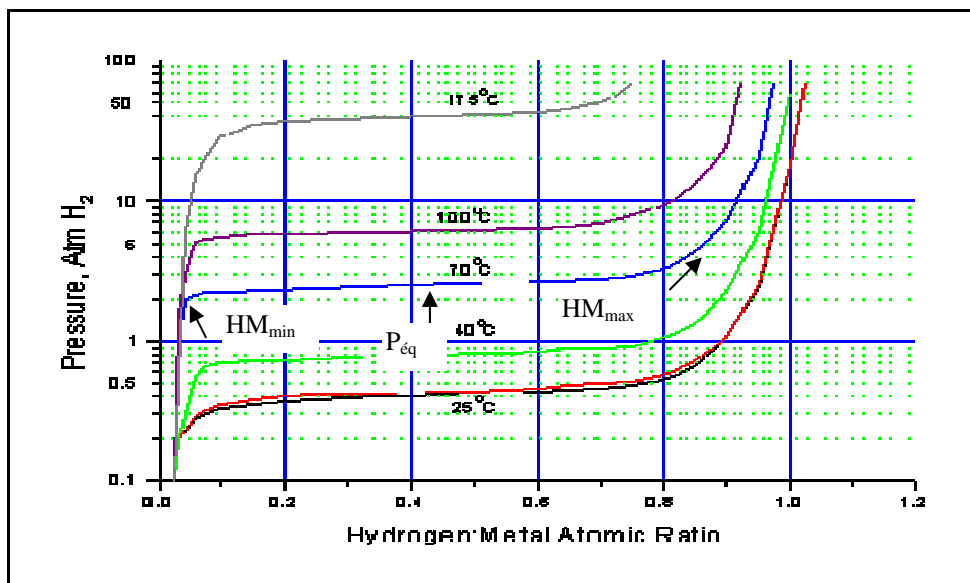


Figure n°II.L : courbe de la pression d'hydrogène en fonction du taux d'hydrogénation

On distingue sur cette courbe plusieurs zones suivant les valeurs de H/M :

- Pour H/M inférieur à une valeur minimale HM_{\min} (~ 0.05) : de très faibles variations de H/M entraînent des sauts énormes de pression. Nous remarquons également que pour ces faibles valeurs d'hydrogénation, les pressions chutent en dessous du bar pour atteindre des valeurs très faibles (jusqu'à moins de 0.001 bars.) Ainsi un hydrure ne pourra jamais être complètement déshydrogéné à moins d'atteindre des niveaux de vide très élevés.
- Pour H/M compris entre HM_{\min} et une valeur maximale HM_{\max} , la pression atteint un plateau qui peut présenter une légère pente. L'équation caractéristique de cette zone est :

$$\ln\left(\frac{P}{P_{\text{éq}}}\right) = a \times \left[\left(\frac{H}{M}\right) - \left(\frac{H}{M}\right)_{\text{éq}} \right]$$

a : pente du plateau
 $H/M_{\text{éq}}$: valeur de H/M au milieu du plateau
 $P_{\text{éq}}$: pression d'équilibre à la température T correspondante

- Au-delà de HM_{\max} , la pression augmente très rapidement, il est ainsi également très difficile de remplir complètement l'hydrure.

Il est important de signaler que fréquemment cette courbe présente non pas un mais deux ou trois plateaux, il existe alors des valeurs H/M de transition $HM_{tr}(1, 2, \dots)$ autour desquelles s'effectue les changements de plateaux. La pression d'équilibre des plateaux est toujours plus élevée dans le sens croissant de H/M. La présence de plusieurs plateaux correspond à des changements de microstructures de l'hydrure.

• Hystérésis : H

Enfin la plupart des hydrures présentent un phénomène d'hystérésis, ainsi la courbe $P = f(H/M)$ est légèrement décalée en pression si l'hydrure fonctionne en adsorption ou en désorption (la pression est supérieure dans le premier cas). L'importance de ce phénomène est caractérisée par la valeur du logarithme du rapport des pressions :

$$H = \ln\left(\left(\frac{Pa}{Pd}\right)_{H/M}\right)$$

Pa pression d'adsorption pour H/M
 Pd pression à la désorption pour la même valeur de H/M

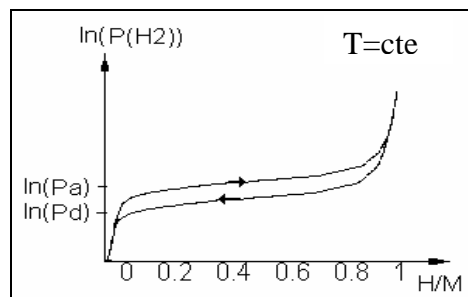


Figure n°II.M : Cycle de pression suivi par un hydrure lors de la succession d'une phase d'adsorption et de désorption (phénomène d'hystérésis)

La valeur de H est à peu près constante sur toute la gamme des H/M, mais diminue à haute température. Le phénomène d'hystérésis n'apparaît qu'à partir du moment où la valeur de H/M a dépassé un certain seuil correspondant à une transformation complète d'une partie de l'hydrure (le retour arrière nécessite alors plus d'énergie pour permettre la nucléation).

- **Relations entre le débit d'hydrogène et la chaleur échangée**

Ces relations dépendent du type de conditionnement thermique choisi. Au cours de ce stage, deux modèles thermiques ont été envisagés mais nous ne présenterons ici que la physique du deuxième modèle

Le premier modèle est constitué d'une enceinte contenant de la poudre d'hydrure et de l'hydrogène gazeux. Un réseau de canalisation sillonne l'intérieur de cette enceinte, il transporte un fluide caloporteur dont le rôle est de réchauffer ou de refroidir l'hydrure. L'enceinte présente deux vannes de communication vers l'extérieur pour l'entrée et la sortie de l'hydrogène suivant le régime de fonctionnement.

Le deuxième dispositif est constitué d'une enceinte contenant également de la poudre d'hydrure et de l'hydrogène gazeux, mais cette fois le contrôle thermique de l'hydrure est réalisé par la mise en circulation de l'hydrogène qui tourne en boucle entre l'enceinte et un échangeur. L'enceinte présente maintenant une entrée et une sortie d'hydrogène.

C'est un modèle à deux températures et à deux volumes de contrôle. Le premier est constitué uniquement par la poudre d'hydrure (volume de l'hydrure), le deuxième par l'hydrogène gazeux et la structure de conditionnement (volume de l'enceinte). Les réactions entre l'hydrogène gazeux et l'hydrure ont lieu à l'interface entre les deux volumes. Le schéma de la figure n°II.N présente le modèle et les flux de matière et d'énergie en jeu.

Remarque :

Lors de l'adsorption : $T_m > T_{enc} > T_e > T_{ext}$ $N_{H2,e} > N_{H2,s} > 0$ et $N_{H2_m,s} = 0$

Lors de la désorption : $T_e > T_{enc} > T_m > T_{ext}$ $N_{H2,s} > N_{H2,e} > 0$ et $N_{H2_m,e} = 0$

La pression de l'enceinte et de l'hydrure sont les mêmes, elles s'ajustent d'elles-mêmes en fonction du taux d'hydrogénation de l'hydrure et de la température de l'enceinte.

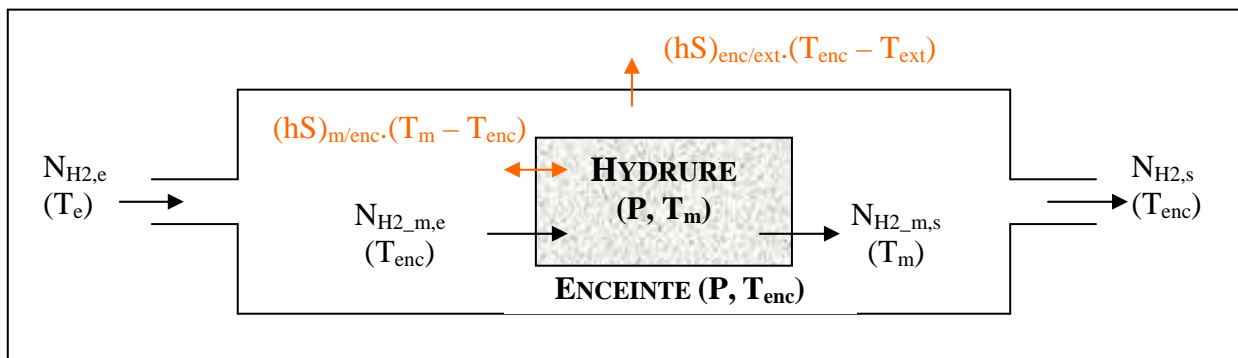


Figure n°II.N : Représentation des volumes de contrôle utilisés et leurs liens avec leur environnement

L'annexe n°5 expose le détail des bilans de masse et d'enthalpie pour les deux volumes et dans les deux régimes de fonctionnement. Du point de vue de l'utilisateur, la chaleur à évacuer ou à fournir s'exprime en fonction du débit d'hydrogène entrant ($N_{H2,e}$), de sa température (T_e) et de la température de l'enceinte (T_{enc}) :

$$Q = -N_{H2,e} \times C_{p_{H2}} \times (T_{enc} - T_e)$$

4) Pile à Combustibles P.E.M.F.C* . [12]

4.a) Généralités et principes de fonctionnement :

Une pile à combustible (P.A.C.) est une machine électrochimique qui transforme l'énergie chimique stockée dans l'hydrogène et l'air en énergie électrique. Cette transformation s'accompagne d'une production d'eau, de chaleur et de travail. La PAC contient ainsi une chaîne électrochimique mais aussi tous les auxiliaires nécessaires à son fonctionnement (compresseur, humidificateur, échangeur ...)

La chaîne électrochimique est constituée par un empilement de cellules électrochimiques séparées par des plaques bipolaires qui assurent en particulier la conduction électronique d'une cellule à l'autre. Une cellule électrochimique de base est composée de deux systèmes « électrodes » connectés par le même électrolyte, comme représenté sur la figure n°II.O.

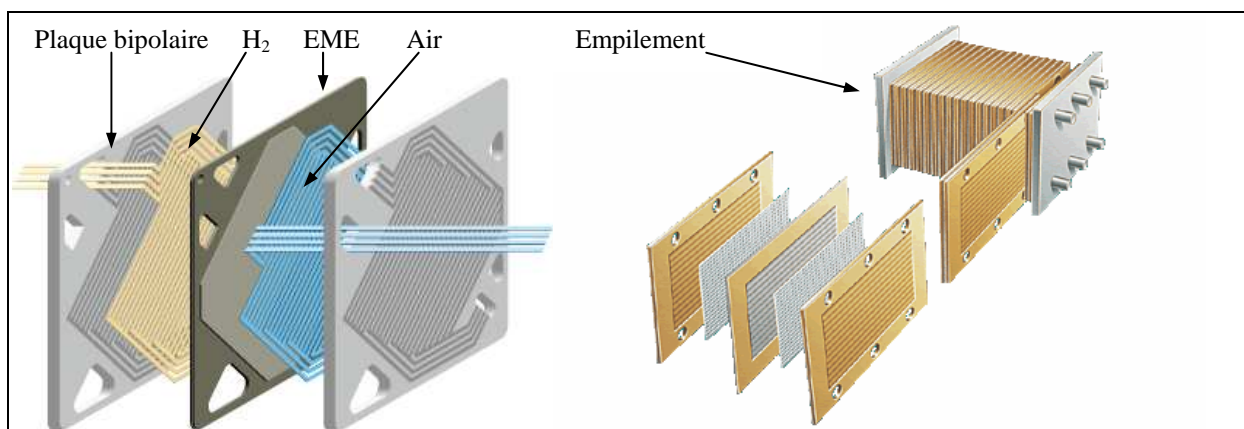


Figure n°II.O : Cellule élémentaire et empilement.

Chaque système électrode est composé :

- ◆ d'un compartiment gaz qui assure les entrées –sorties du système pour les espèces fluides : H₂, H₂O vapeur coté anode et O₂, H₂O sous forme vapeur et éventuellement liquide pour le coté cathode. Ce compartiment fait office de réservoir de réactifs et d'alimentation selon le besoin du système électrode attendant, lieu de la réaction. Il contient la majeure partie des espèces non chargées du système (fluides).

- ◆ d'un diffuseur qui assure le transport des fluides « réactifs ou produits » de la réaction du compartiment vers l'interface du système électrode. Le transport des espèces s'y fait par diffusion - convection dans les pores d'une matrice solide.

- ◆ d'un système « électrode » biphasique constitué par un conducteur électronique métallique, et un électrolyte. Les espèces contenues dans l'électrolyte sont les gaz en solution, et des ions H₃O⁺. La phase électronique contient les électrons. La réaction électrochimique a lieu à l'intérieur du sous système à l'interface des deux conducteurs électriques.

- ◆ d'un électrolyte dans lequel les protons migrent d'un système électrode à l'autre sous l'effet du champ électrique généré par les réactions respectives.

* PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell

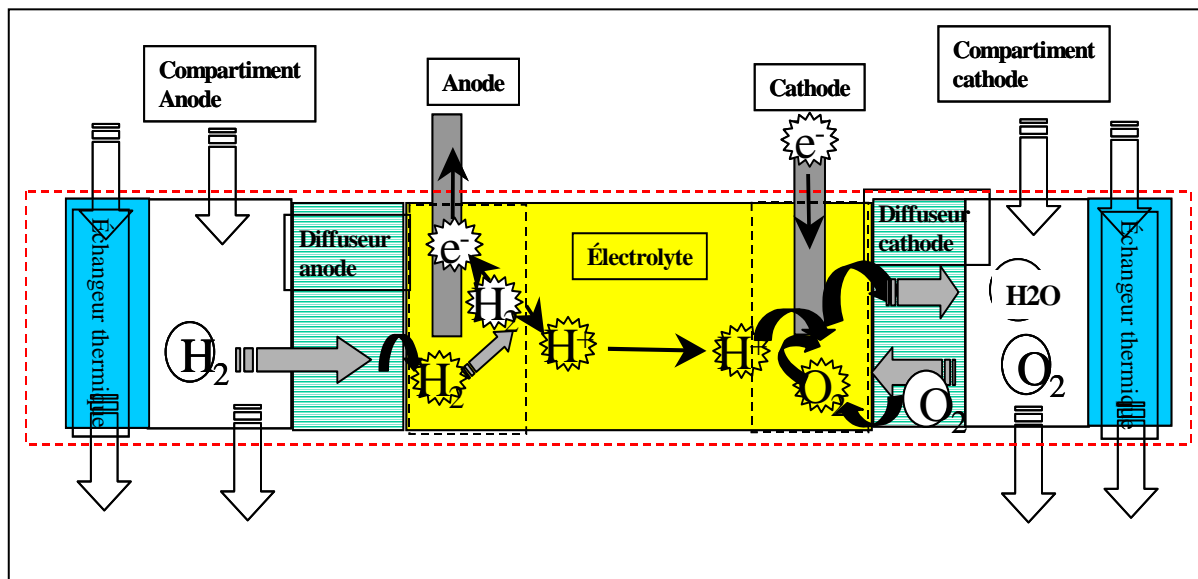


Figure n°II.P : Schéma de principe d'une cellule électrochimique de PAC

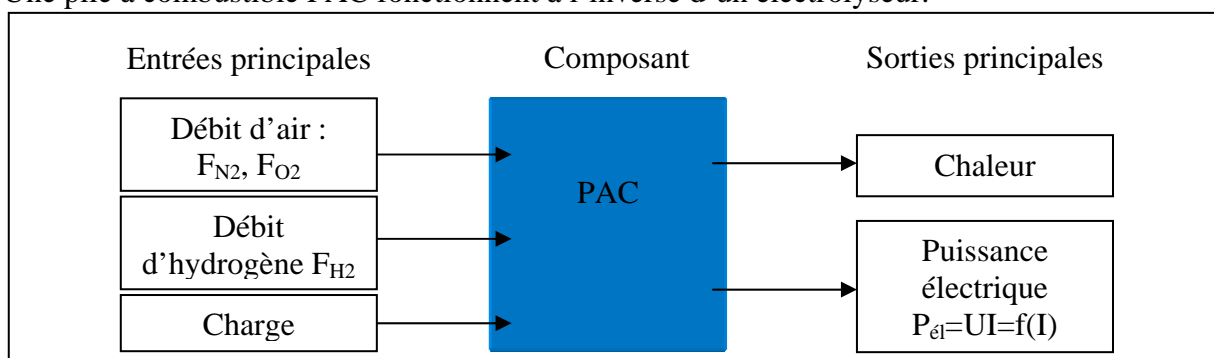
Dans notre cas, la cellule est du type PEMFC, c'est à dire que l'électrolyte est un polymère polysulfonné. La partie conducteur électronique des « électrodes » est un assemblage de carbone et de platine, ce dernier jouant le rôle de catalyseur. La partie structure, qui sert entre autres de lieu d'échanges thermiques avec l'extérieur, est constituée des matériaux solides de l'assemblage Electrode – Membrane – Electrode et des plaques bipolaires situées entre les cellules. Celles-ci sont intégrées généralement au sous système compartiment.

La distribution des gaz réactifs aux électrodes (compartiment) est réalisée par une nappe de canaux de gaz serpentant sur la surface du diffuseur électrode.

Le refroidissement est en général assuré par convection forcée d'un caloporteur circulant dans un serpentin intégré à la plaque bipolaire. Les températures de fonctionnement sont comprises entre 20 et 100°C.

4.b) Lois et modèles physiques :

Une pile à combustible PAC fonctionnent à l'inverse d'un électrolyseur.



La PAC correspond à une source d'énergie, en fonction du besoin de la charge un point de fonctionnement (Tension / Courant) va s'établir. La quantité d'hydrogène consommée (et d'air) est proportionnelle à la quantité d'électricité absorbée par la charge. Les bilans de masse sur la PAC, présentés en annexe n°6, expriment le lien entre ces variables :

$$N_{H_2,sortie} - N_{H_2,entree} = -\frac{I}{2F}$$

La résolution du bilan d'enthalpie libre sur le volume constitué par la PAC permet d'établir le lien entre la tension de fonctionnement et le courant (ou la densité de courant J). La figure n°II.Q présente graphiquement ce lien (la démonstration est réalisée en annexe n°6)

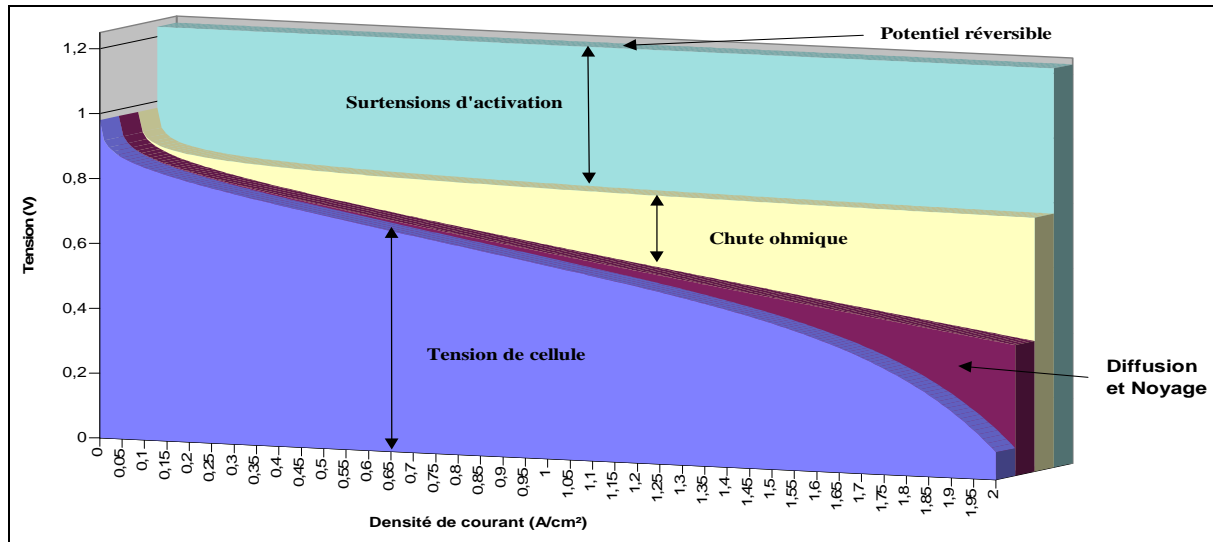


Figure n°II.Q : Evolution caractéristique de la tension avec le courant pour une cellule à combustible

La chaleur produite par les irréversibilités dans la pile est évacuée par un réfrigérant et par les flux de gaz (O₂, N₂ et H₂) circulant au travers de la pile. Le bilan d'enthalpie en annexe n°6 montre comment la puissance thermique se répartit.

Le rendement énergétique (thermique) de la PAC est par définition :

$$\chi_{PAC} = \frac{P_{el}}{F_{H_2} \times PCI_{H_2}}$$

5) Batteries

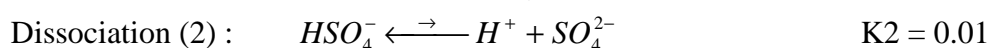
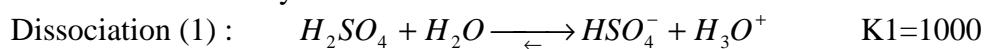
5.a) Généralités et principes de fonctionnement :

Dans le domaine du photovoltaïque, les accumulateurs au plomb/acide restent les plus courants aujourd'hui. C'est pourquoi, seules les batteries au plomb ont été étudiées.

Le principe de fonctionnement d'une batterie est basé, comme pour la pile à combustible, sur la conversion d'énergie chimique en énergie électrique (et vice versa) via une réaction d'oxydoréduction. La batterie stocke plus ou moins d'énergie chimique en fonction de son utilisation. Dans une batterie au plomb, c'est le couple Pb/H₂SO₄/PbO₂ qui subit les réactions d'oxydoréduction.

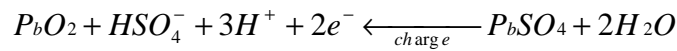
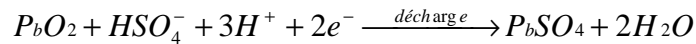
En charge et en décharge, ces réactions sont les suivantes :

- dans l'électrolyte :

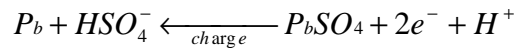
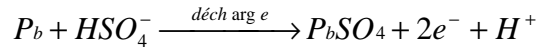


(K= constante d'équilibre de la réaction)

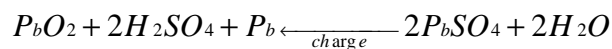
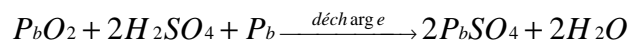
- au niveau de l'électrode positive : (avec un potentiel de 1.685 Volt)



- au niveau de l'électrode négative :(avec un potentiel de -0.356 Volt)



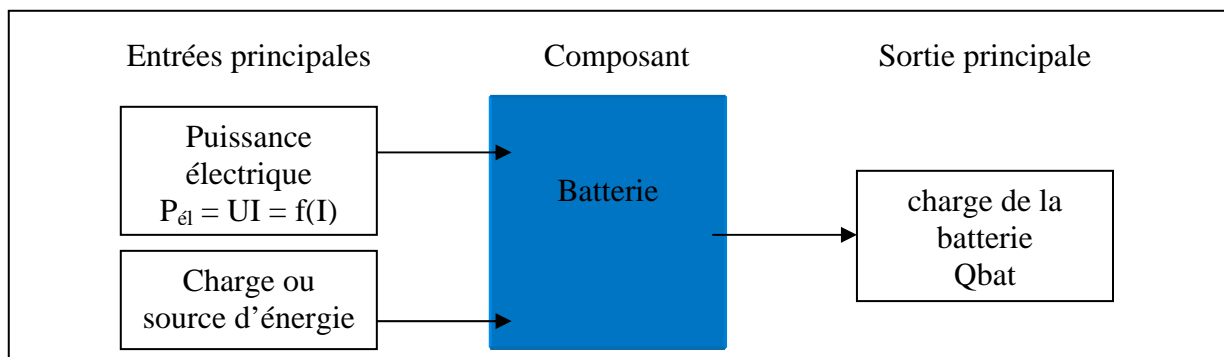
Au total, la réaction chimique s'écrit (avec une différence de potentiel aux bornes de 2.041 V)



L'électrolyte prenant part aux réactions, il faut donc qu'il y ait dans chaque élément, non seulement la quantité de plomb et d'oxyde de plomb compatible avec la capacité désirée, mais aussi celle d'acide sulfurique .

En annexe n°8 sont regroupées les définitions des termes caractérisant une batterie.

5.b) Lois et modèles physiques :



Lors de la charge, la batterie est connectée à une source d'énergie qui lui fournit une certaine puissance électrique (entrée positive), la charge de la batterie augmente. Lorsqu'elle est connectée à une charge, la batterie prend le rôle de source d'énergie ; sa capacité diminue au fur et mesure qu'elle cède de la puissance électrique (entrée négative). La valeur de la tension et du courant sont fixés par le point de fonctionnement de l'installation.

- **expression de la capacité Qbat(t) :**

$$Q_{bat}(t + \Delta t) = Q_{bat}(t) + Q_{exc}(t) + Q_{self}(t)$$

♦ **Q_{exc}(t) :** représente la quantité d'énergie apportée ou soutirée à la batterie. Elle est liée à la valeur du courant :

$$Q_{exc}(t) = \chi \times I \times \Delta t$$

χ représente le rendement de charge de la batterie, il prend les valeurs suivantes selon les conditions de fonctionnement :

$\chi = 1$	si $I < 0$	décharge
$= a_w$	si $0 < I < I_g$	charge
$= a_w \times (I_g / I)$	sinon	surcharge

où **I_g** est le courant seuil à partir duquel des phénomènes d'hydrolyse parasites apparaissent diminuant l'efficacité de la charge. Ce courant ne dépend que de la capacité nominale C_{bat} et de l'état de charge SOC (annexe n°7).

$$I_g = \begin{cases} b_w \times C_{bat} \times (1 - SOC) & \text{si } SOC < SOC_{max} \\ b_w \times C_{bat} \times (1 - SOC_{max}) & \text{sinon} \end{cases}$$

a_w et **b_w** sont des paramètres dimensionnels du rendement de charge.

♦ **Q_{self}(t)** : représente la quantité d'énergie perdue par autodécharge de la batterie. Elle dépend de la valeur de la capacité de la batterie :

$$Q_{self}(t) = - \frac{q_s * Q_{bat}}{100 * t_s} * \Delta t$$

avec : q_s le coefficient d'autodécharge de la batterie (0.166 % par jour)
 t_s le nombre de seconde par jour (3600×24)

- **expression de la tension :**

$$U = U_{co} - g \times DOD + R_{int,d} * I_{bat} \quad \text{lors de la décharge}$$

$$U = U_{co} - g \times DOD + R_{int,c} * I_{bat} \quad \text{lors de la charge}$$

La tension aux bornes de la batterie U correspond à la tension en circuit ouvert U_{co} à laquelle il faut soustraire ou ajouter la perte ohmique (qui dépend du régime de fonctionnement) et la tension dépendant de la profondeur de la décharge DOD.

La résistance interne peut s'exprimer de la façon suivante en utilisant différents paramètres dimensionnels (r_d , m_d , c_d , r_c , m_c , c_c) dont les valeurs sont fixées à partir de l'expérimentation :

$$R_{int,d} = \frac{r_d}{C_{bat}} \left(1 + m_d \frac{DOD}{c_d - DOD} \right) \quad \text{pour la décharge}$$

$$R_{int,c} = \frac{r_c}{C_{bat}} \left(1 + m_c \frac{SOC}{c_c - SOC} \right) \quad \text{pour la charge}$$

III. MODELES DE SIMULATION DES COMPOSANTS DE LA CHAINE

Le travail de simulation a occupé une très grande partie de mon temps au cours de ce stage. J'ai adapté les paramètres du modèle concernant les convertisseurs photovoltaïques dans un premier temps, ce qui m'a permis également d'apprendre à utiliser le logiciel de simulation Matlab—Simulink. Ensuite j'ai développé entièrement les modèles de l'électrolyseur, des réservoirs d'hydrure et de la pile à combustible en me basant à chaque fois sur les lois établies dans la deuxième partie (II). Le modèle de batterie a été adapté. La simulation de chacun des composants à partir de ces modèles a été réalisée et a abouti à des résultats cohérents. Pour ne pas alourdir ce rapport, j'ai reporté en annexe une partie des résultats.

Les modèles à établir doivent permettre de simuler le comportement des composants en transitoire afin de déterminer si leur fonctionnement conjoint est possible. Pour chaque modèle, différents facteurs sont définis. Les paramètres dimensionnels sont fixés lors de la construction et de l'assemblage du dispositif. Les perturbations sont des paramètres qui agissent sur les processus physiques en jeu mais qui sont non contrôlables par l'utilisateur, contrairement aux paramètres de commande qui sont des variables d'entrée sur lesquels l'utilisateur agit pour permettre un fonctionnement optimal du composant.

1) Convertisseurs photovoltaïques :

Un système photovoltaïque est un convertisseur d'énergie qui dépend des paramètres ci-après :

Entrées	Paramètres dimensionnels	Perturbation	Paramètre de commande	Sorties
ξ U_{pva}	$I_{Cref}, \xi_{ref}, T_{ref}, \alpha, A,$ $Rs, Rsh, I_{0ref}, E_g, S,$ $n_{cs}, n_{cp}, n_{ms}, n_{mp}.$	T_{ext}	U_{pva}	T_c I_{pva}

Ces différents paramètres interviennent dans les lois établies dans la deuxième partie.

Le modèle de simulation à réaliser pour les convertisseurs photovoltaïques doit permettre de simuler le comportement général de ces derniers. Il doit pouvoir délivrer des signaux de courant en sortie qui reflètent ceux obtenus par un dispositif réel dans les mêmes conditions. Le modèle doit être établi pour correspondre à un système photovoltaïque dont le fonctionnement nominal permet d'atteindre une puissance de 5 kW avec une tension de charge d'environ 48V (Cf partie IV). Par hypothèse, la valeur de cette tension de charge sera supposée ajustable pour permettre au système photovoltaïque de toujours fonctionner au meilleur rendement possible.

L'utilisation conjointe de deux modèles, développés par le GENEC, permet d'atteindre ces objectifs : Le premier ("PV array") modélise le fonctionnement d'un convertisseur dans sa globalité. Le tableau ci-dessous résume les paramètres, les entrées et sorties de ce modèle :

Entrées	Paramètres dimensionnels	Perturbation	Sorties
ξ U_{pva}	$I_{Cref}, \xi_{ref}, T_{ref}, \alpha, A,$ $Rs, Rsh, I_{0ref}, E_g, S,$ $n_{cs}, n_{cp}, n_{ms}, n_{mp}.$	T_{ext}	$T_c,$ $I_{pva},$ I_{ph}, I_0

Le deuxième modèle (IMPPT) simule le fonctionnement d'un régulateur, il permet de calculer la tension et le courant optimum correspondant aux conditions d'ensoleillement et de température extérieure. Il teste toutes les valeurs de tension de zéro à la tension de circuit ouvert U_{co} , et retient celle qui permet d'atteindre la plus forte puissance.

Entrées	Paramètres dimensionnels	Sorties
ξ , I_{ph} , I_0 , T_c	rendement du régulateur $\chi_{rég}$ A , R_s , R_{sh} , n_{cs} , n_{cp} , n_{ms} , n_{mp}	U_{mpp} , I_{mpp} , P_{mpp}

L'indice "mpp" (maximum power point) correspond au point de fonctionnement optimal.

La simulation d'un ensemble de CPV par ces deux modèles est présentée en détail dans l'annexe n°2. Les conclusions sont les suivantes : En fixant les paramètres dimensionnels à des valeurs adéquates, le fonctionnement de 72 modules de 70 W et 15.5 V chacun a pu être simulé. En plaçant en parallèle 24 blocs de 3 modules (en série), l'ensemble des CPV modélisés délivre une puissance nominale de 5025 W lorsqu'une tension de charge de 46.44 V est appliquée. Avec une surface active pour un module de 0.58 m², le rendement de conversion¹ est de 12%.

2) Electrolyseur :

Les paramètres de fonctionnement d'un électrolyseur sont regroupés dans le tableau ci-après :

Entrées	Paramètres dimensionnels	Perturbations	Paramètres de commande	Sorties
I , P $F_{H_2O_s}$	S , χ_c , n_{cs} , a_{H_2O} , α_a , α_c , j_{0a} , j_{0c} , ρ_0 , d , ε , RI_{diaph} . m_{st} , Cp_{st} , h_{st} , S_{st}	T_{ext} , T_e	P $F_{H_2O_s}$	U F_{H_2} F_{O_2}

Ces différents paramètres interviennent dans les lois établies dans la deuxième partie et en annexe n°3.

Les objectifs pour le modèle d'électrolyseur sont de faire correspondre au courant électrique un débit d'hydrogène équivalent, et d'établir en parallèle un système de gestion de la thermique de l'électrolyseur. Les valeurs attribuées aux paramètres dimensionnels doivent permettre de modéliser un électrolyseur de 4kW et d'un rendement de 60%

La méthode que j'ai utilisé pour développer ce modèle, a été de découpler la « physique » du dispositif en deux blocs principaux : le premier traite des flux de matière et de courant (bloc « hydrélec. »). Il applique les relations permettant de calculer la tension et les débits de matière. Le deuxième correspond à la thermique de l'électrolyseur (bloc « thermique »), il résout en transitoire le bilan d'enthalpie appliqué au composant (annexe n°3). Ci-dessous sont résumés les paramètres utilisés par les modèles :

Blocs	Entrées	Paramètres dimensionnels	Perturbations	Paramètres de commande	Sorties
Hydrélec.	I $F_{H_2O_s}$ T , P	S , χ_c , n_{cs} , a_{H_2O} α_a , α_c , j_{0a} , j_{0c} ρ_0 , d , ε , RI_{diaph} .	/	P $F_{H_2O_s}$	U F_{H_2} F_{O_2} , $F_{H_2O_e}$
Thermique	$P_{él}$ $F_{H_2O_e}$, $F_{H_2O_s}$	m_{st} , Cp_{st} h_{st} , S_{st}	T_{ext} , T_e	$F_{H_2O_s}$	T

¹ rendement de conversion photovoltaïque = $P_{mpp} / (S \cdot \xi)$

Les résultats de simulation du modèle d'électrolyseur sont présentés en annexe n°4. On remarque par exemple que le suivi de la thermique de l'électrolyseur dans les conditions de la simulation montre que la température de ce dernier met environ une heure pour atteindre sa valeur d'équilibre en fonctionnement.

3) Réservoir d'hydrures :

Les paramètres de fonctionnement d'un réservoir d'hydrure sont regroupés ci-dessous :

Entrées	Paramètres dimensionnels	Perturbations	Paramètres de commande	Sorties
$F_{H2,e}$ H/M_{ini} , P_{ini} , T_{ini}	$\Delta H, \Delta S, a,$ $H/M_{min}, H/M_{max},$ $\rho_{MHx}, m_M, M_M, x, V_{tot},$ $h_{m/enc}, S_{m/enc},$ $h_{enc/ext}, S_{enc/ext},$	T_{ext} T_e en adsorption	$F_{H2,e}$ $F_{H2,s}$ T_e en désorption	$Q_{thermique}$ $F_{H2,s}$ T_{enc} $T_m,$ P

La plupart de ces paramètres ont été présentés dans les lois établies dans la deuxième partie et en annexe n°5. Voici la signification des variables qui n'ont pas encore été explicitées :

ρ_{MHx} = Densité de l'hydrure hydrogéné

m_M = Masse de l'hydrure déshydrogéné

M_M = Masse molaire de l'hydrure déshydrogéné

H/M_{ini} = Taux d'hydrogénation initial

P_{ini} et T_{ini} = Pression et température initiale de l'hydrure et l'enceinte

Le modèle de simulation doit être conçu en vue d'établir les liens entre débits d'hydrogène (entrant et sortant) et puissance thermique à évacuer ou à fournir.

Le développement de modèles de simulation était l'un des objectifs du stage. Deux modèles ont été créés sur la base deux modes différents de gestion de la thermique. Seul le modèle utilisant l'hydrogène comme fluide caloporteur est présenté dans ce rapport car il semble novateur. Dans ce modèle, trois blocs principaux ont été construits : le premier est le bloc « chimique », son rôle est d'établir la valeur de la pression P , du taux d'hydrogénation H/M et du nombre de mole d'hydrogène gazeux présent dans l'enceinte n_{H2_enc} (ainsi que ses variations dn_{H2_enc}/dt) Les deux autres blocs (« thermique hydrure » et « thermique enceinte ») traitent des bilans d'enthalpie sur les deux volumes de contrôle constitués par l'hydrure et l'enceinte. Ils permettent de suivre l'évolution des températures de l'enceinte et de l'hydrure en cours de fonctionnement. La puissance thermique $Q_{thermique}$ est également calculée.

Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres nécessaires au fonctionnement de chacun des blocs du modèle :

Blocs	Entrées	Paramètres dimensionnels	Perturbations	Paramètres de commande	Sorties
Chimique	T_{enc}, T_m F_{H2e}, F_{H2s} $P_{ini}, T_{ini}, H/M_{ini}$	$\Delta H, \Delta S, a, V_{tot}$ $H/M_{min}, H/M_{max},$ ρ_{MHx}, m_M, M_M, x	/	F_{H2e}, F_{H2s}	$H/M, P$ n_{H2_enc} $d(n_{H2_enc})/dt$
Thermique hydrure	$T_{enc}, T_{ini},$ F_{H2_m}	$h_{m/enc}, S_{m/enc},$	/	/	T_m
Thermique enceinte	$T_m, T_{ext}, T_e, T_{ini},$ F_{H2e}, n_{H2_enc} $d(n_{H2_enc})/dt$	$h_{m/enc}, S_{m/enc},$ $h_{enc/ext}, S_{enc/ext}$	T_{ext} T_e en adsorption	F_{H2e} T_e en désorption	T_{enc} $Q_{thermique}$

Le débit d'hydrogène $F_{H_2,m}$ est positif lorsqu'il correspond au débit entrant dans l'hydrure ($F_{H_2,m,e}$) et négatif lorsqu'il correspond au débit sortant ($F_{H_2,m,s}$).

Ce modèle a été paramétré pour décrire les caractéristiques d'un réservoir d'hydrure à base de $LaNi_5$. La figure n°IV.A présente le modèle de simulation en fonctionnement avec ses résultats.

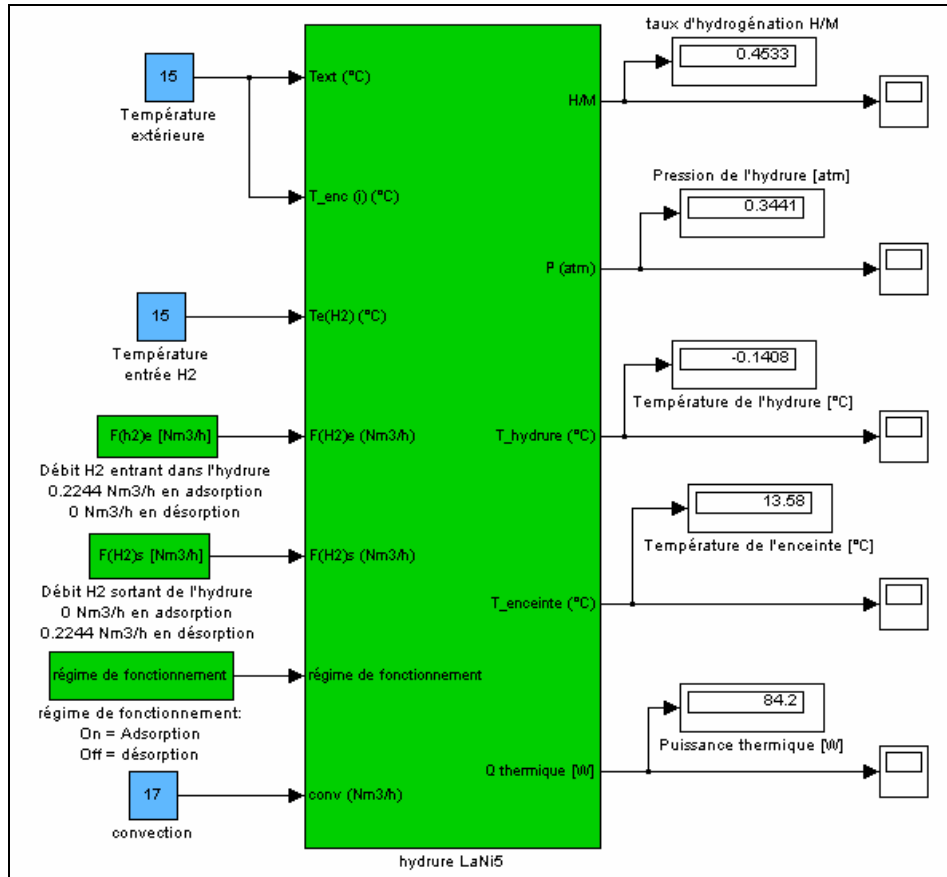


Figure n°III.A: Simulation d'un réservoir d'hydrure par le modèle « hydrure $LaNi_5$ »

Pour cette simulation, les valeurs des paramètres sont les suivants :

$\Delta H = -30.8 \text{ kJ/mol}$	$\Delta S = -0.108 \text{ kJ/mol/K}$	$a = 0.13$
$H/M_{ini} = 0.4$	$H/M_{min} = 0.5$	$H/M_{max} = 6$
$\rho_{MHx} = 6800 \text{ kg/m}^3$	$m_M = 550 \text{ kg}$	$M_M = 0.4325 \text{ kg/mol}$
$X = 6$	$V_{tot} = 0.25 \text{ m}^3$	$h_{m/enc} = 5 \text{ W/m}^2/\text{K}$
$h_{enc/ext} = 1 \text{ W/m}^2/\text{K}$	$S_{m/enc} = 1.12 \text{ m}^2$	$S_{enc/ext} = 2.33 \text{ m}^2$

Le modèle a été utilisé pour simuler le comportement d'un réservoir d'hydrure qui fonctionnerait pendant 32 jours et réaliserait ainsi un cycle complet : 16 jours en adsorption suivis de 16 autres journées en désorption. Suivant le régime de fonctionnement les débits d'hydrogène entrant et sortant du réservoir changent avec un minimum de $17 \text{ Nm}^3/\text{h}$ pour le contrôle de la thermique. La température d'entrée de l'hydrogène est égale à la température extérieure.

Les graphiques ci-dessous représentent les variations du taux d'hydrogénation H/M, de la pression P (atm), de la température en degré Celsius de l'hydrure T_m et de l'enceinte T_{enc} et enfin de la puissance thermique $Q_{thermique}$ (W). L'unité de temps est la seconde.

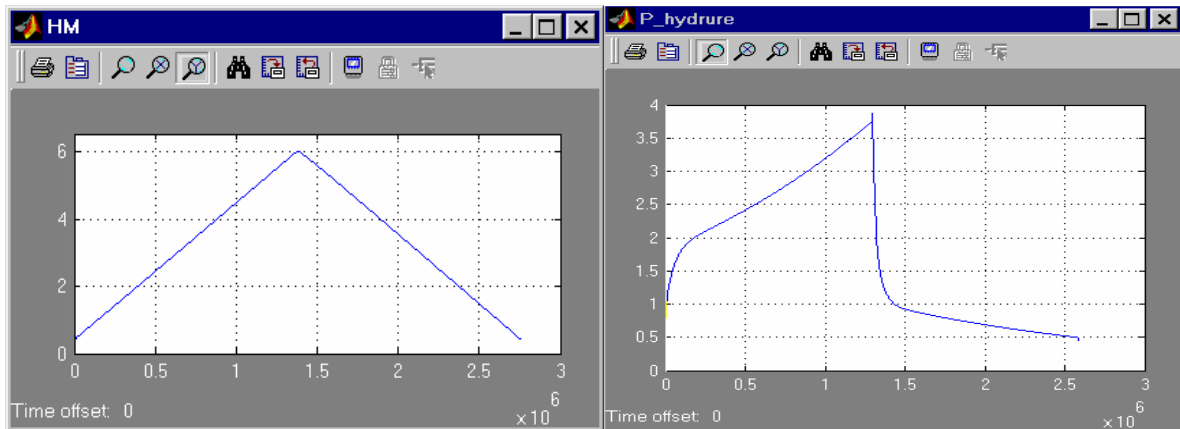


Figure n°III.B et n°III.C : Variations dans le temps du taux d'hydrogénation HM et de la pression P

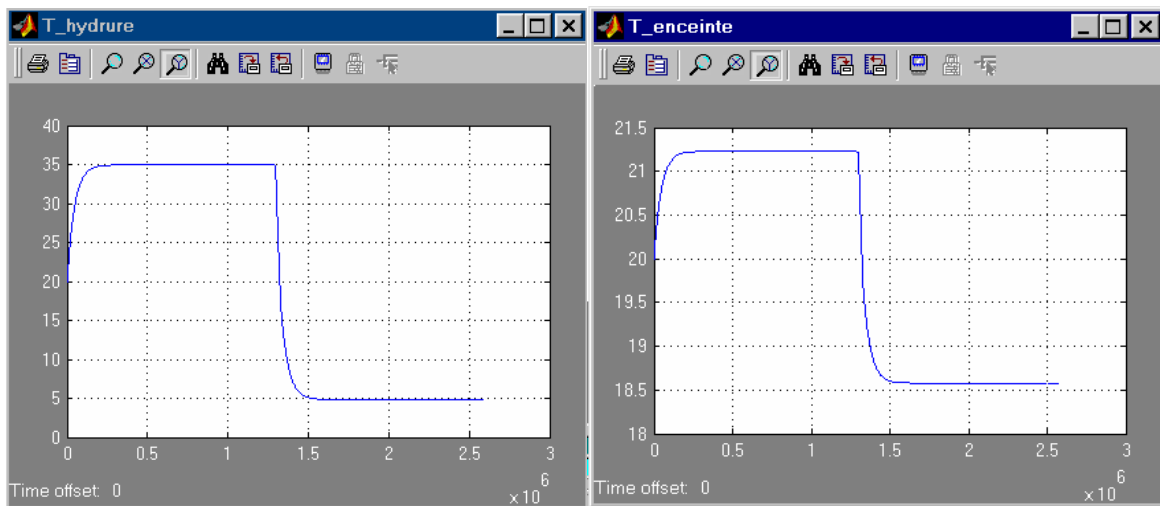


Figure n°III.D et n°III.E : Variations dans le temps de la température de l'hydrure et de l'enceinte

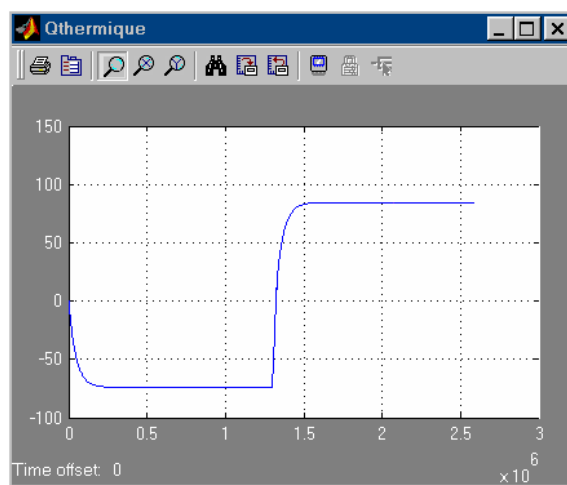


Figure n°III.F: Variations dans le temps de la puissance thermique

La puissance thermique évacuée ou fournie par la convection forcée de l'hydrogène s'établit à environ - 75 W lors de l'adsorption et autour de + 85 W lors de la désorption. La température de l'hydrure varie entre 5 et 35°C, la pression maximale atteinte est 4 atm.

4) Pile à combustible :

Les paramètres de fonctionnement d'une pile à combustible (PAC) sont regroupés ci-dessous :

Entrées	Paramètres dimensionnels	Perturbations	Paramètres de commande	Sorties
I, F _{cal} , T _{cal,e} , P, T _{ini} T _{a,e} , T _{c,e}	n _{cs} , V _a , V _c h _{cal/pac} , S _{cal/pac} , Cp _{cal} h _{pac/ext} , S _{pac/ext} , Cp _{pac} m _{pac} , rm, ΔH _{H2O} ,	T _{ext}	P F _{cal} , T _{cal,e} , T _{a,e} , T _{c,e} , T _{ini} St _{H2} , St _{O2} , X _{one} , α	U, χ F _{H2,e} , F _{H2Ov,a,e} F _{air,e} , F _{H2Ov,c,e} T _{pac} , T _{cal} , Q _{therm}

La plupart de ces paramètres ont été présentés dans les lois établies dans la deuxième partie et en annexe n°6. Voici la signification des variables qui n'ont pas encore été explicitées :

V_a = volume du compartiment anodique

V_c = volume du compartiment cathodique

rm = coefficient d'épaisseur de la membrane en nafion

St_i = rapport à la stœchiométrie du composé i

Le modèle de simulation doit permettre de déterminer le débit d'hydrogène consommé par la PAC en fonction de la puissance électrique délivrée. La puissance thermique nécessaire au contrôle de la température de l'installation doit également être calculée. L'utilisation du modèle doit permettre de simuler le fonctionnement de la pile sur de longues durées (environ 1 an).

Un certain nombre de modèles de simulation de PAC ont été développés au LHPAC mais leurs missions différaient des objectifs précédemment cités. En effet ces modèles très précis permettent de suivre l'ensemble des phénomènes physiques à tous les niveaux dans la pile mais ne sont pas adaptés pour des simulations sur de longues périodes. Ainsi pour les besoins de cette étude, un modèle a été bâti d'un point de vue système en considérant notamment la température de la PAC uniforme. Les bilans de masse sont réalisés en stationnaire et ceux d'enthalpie en dynamique. Dans ce modèle, trois sous-systèmes fonctionnent en simultanés : le premier traite des phénomènes chimiques au sein d'une cellule de PAC, le deuxième permet de déterminer la température de l'ensemble des cellules de la PAC, enfin le dernier correspond à la thermique du fluide caloporteur. Ci-dessous sont résumés les paramètres utilisés par les sous-systèmes :

Blocs	Entrées	Paramètres dimensionnels	Paramètres de commande	Sorties
chimie d'une cellule	T _{pac} , I, T _{a,e} , T _{c,e}	rm,	P, T _{a,e} , T _{c,e} , St _{H2} , St _{O2} , X _{one} , α	U, P _{N2} , P _{O2} , P _{H2} , P _{sat} (T), N _{H2,a,e et s} , N _{H2Ov,a,e et s} , N _{O2,c,e et s} , N _{N2,c,e et s} , N _{H2Ov,c,e et s} , N _{H2Ol,c,s} , N _{H2Ol,a,s}
Thermique PAC	I, U, P _{N2} , P _{O2} , P _{H2} , P _{sat} (T), N _{H2,a,e et s} , N _{H2Ov,a,e et s} , N _{H2Ol,a,s} , N _{O2,c,e et s} , N _{N2,c,e et s} , N _{H2Ov,c,e et s} , N _{H2Ol,c,s} , T _{a,e} , T _{c,e} , T _{cal}	V _a , V _c , h _{cal/pac} , S _{cal/pac} , Cp _{cal} h _{pac/ext} , S _{pac/ext} , Cp _{pac} m _{pac} , ΔH _{H2O} ,	T _{a,e} , T _{c,e} ,	T _{pac} Q _{électrique}
Thermique caloporteur	T _{cal,e} , F _{cal} , T _{pac}	h _{cal/pac} , S _{cal/pac} , Cp _{cal}	T _{cal,e}	T _{cal} , Q _{thermique}

En annexe n°7 sont présentés les résultats obtenus par le modèle de simulation.

5) Batteries :

Les paramètres de fonctionnement d'une batterie sont regroupés ci-dessous (Ils ont été présentés dans les lois établies dans la deuxième partie) :

Entrées	Paramètres dimensionnels	Sorties
I	C_{bat}, SOC_{max} $U_{co}, g,$ a_w, b_w, q_s $r_d, m_d, c_d, r_c, m_c, c_c$	Q_{bat} U

Le modèle de simulation doit être conçu en vue d'établir les liens entre courant consommé (<0) ou délivré (>0) et la capacité Q_{bat} de la batterie.

Le développement d'un modèle de simulation correspondant à ce composant à été réalisé par le GENECE. Il s'agit d'un modèle empirique qui s'attache à décrire les opérations de charge – décharge des batteries au Plomb. Dans le cadre de cette étude, ce modèle a été adapté : La tension en circuit ouvert U_{co} et le paramètre g sont constants. Ce modèle ne prend pas en compte l'effet de la température et du courant de décharge sur la capacité nominale de la batterie (C_{bat}).

Les résultats de simulation de ce modèle sont présentés en annexe n°9.

IV. IDENTIFICATION DE LA FOURNITURE D'ENERGIE PRIMAIRE ET DU BESOIN

Le site choisi pour identifier la fourniture d'énergie primaire et le besoin est une ferme dans l'Aude déjà équipée de panneaux solaires et batteries. Afin de dimensionner les tailles des composants, un certain nombre de données sont nécessaires notamment la puissance locale du rayonnement solaire, les conditions atmosphériques et la charge.

1) Source d'énergie primaire et conditions atmosphériques

Les données utiles sont la puissance du rayonnement solaire sur une plaque inclinée d'un angle 60° (ξ en W/m^2), l'énergie fournie par ce rayonnement sur une journée, un mois ou un an et la température (T_{ext}). Les valeurs du rayonnement solaire et de la température au fil des heures sur toute une année ont été relevées sur le site du CEA de Cadarache, qui est situé plus au nord et à l'est que la ferme de l'Aude. En voici l'évolution et les valeurs moyennes :

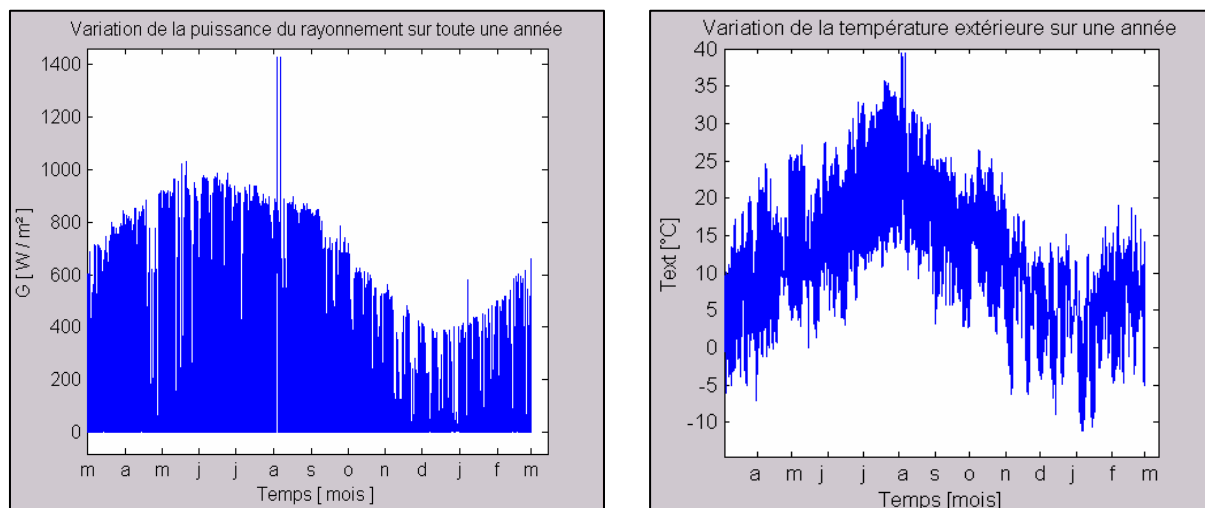


Figure n°IV.C et n°IV.D : Variation du rayonnement solaire et de la température extérieure sur un an

mois	m	a	m	j	j	a	s	o	n	d	j	f	année
<Text> [°C]	6	10.9	14.1	17.6	22.7	20.6	14.8	13.6	7.4	4.1	2.2	6.1	11.7
<Gh> [Wh/m²/j]	4748	5061	6084	7412	6911	6507	4653	3123	1892	1317	1967	2655	4371

Tableau n°1 : Valeurs moyennes mensuelles de la température extérieure et du rayonnement solaire

2) Charge

Les données disponibles sont les valeurs moyennes des besoins énergétiques journaliers de la ferme pour chacun des mois de l'année. Par ailleurs l'article en référence n°15 fournit une allure générale de référence des variations de charge sur une journée d'été et d'hiver. En combinant ces paramètres, un profil de variation de puissance de charge a été établi. La puissance oscille sur une journée entre 45 et 1200 W.

mois	m	a	m	j	j	a	s	o	n	d	j	f	année
<charge> [kWh/j]	12.3	12.6	12	11.8	13.1	13.2	12.3	12.2	12.3	12.5	12.5	12.4	12.4

V. EVALUATION DES PERFORMANCES DE LA CHAÎNE ENERGETIQUE PAR LA SIMULATION

1) Objectifs généraux

Dans le cadre de l'alimentation électrique de sites isolés, les panneaux solaires sont utilisés pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique. Cependant le décalage entre les besoins et les ressources au cours d'une journée, de plusieurs semaines ou d'une année nécessite de pouvoir stocker de l'énergie. Le stockage de cette énergie peut se faire de différentes façons et par exemple sur des batteries par conversion électrochimique ou encore sous forme d'hydrogène dans des réservoirs sous pression ou dans des hydrures. L'utilisation d'un électrolyseur et d'une pile à combustible est alors nécessaire pour effectuer la conversion par rapport à l'énergie électrique. Un stockage mixte peut également être envisager.

Les objectifs de ce chapitre sont de définir les critères de performance d'une chaîne énergétique idéale, de définir également quels sont les paramètres influant sur ces critères, et enfin d'évaluer les résultats obtenus par des chaînes énergétiques caractéristiques et par une première chaîne de référence. En parallèle il s'agit également de vérifier le bon fonctionnement de l'ensemble des modèles de simulation et la cohérence des résultats.

2) Critères de performance

Suivant les applications, les critères ci-dessous seront plus ou moins importants. Souvent ils sont atteints les uns aux dépens des autres.

- Prix :

Il s'agit du prix d'investissement de l'installation sur une période correspondant à la plus grande durée de vie de l'un des composants (pour permettre la comparaison). Une évaluation du prix d'achat des différents éléments est indiquée en annexe n°10.

- Durée de vie des composants :

Au vue des conditions opératoires envisagées, l'éléments apparemment le plus critique est la batterie (plus de données). Sa durée de vie dépend énormément de son régime d'utilisation. Sur la figure n°V.A, elle est exprimée en nombre de cycle effectué en fonction du taux de décharge autorisé.

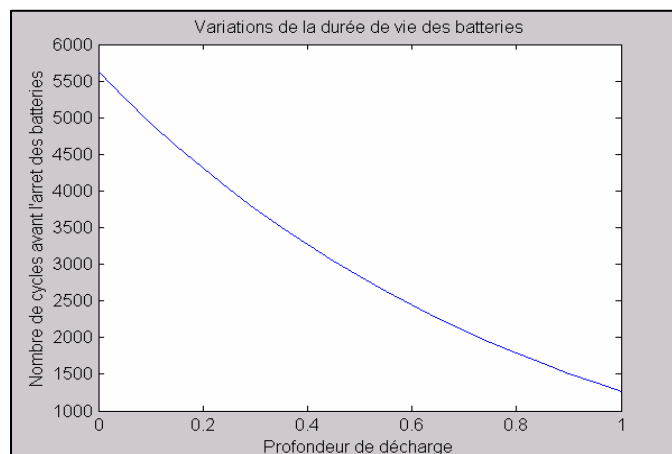


Figure n°V.A : Variation de la durée de vie de batteries de 1350Ah en fonction de la profondeur de décharge

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation des batteries se fait selon des cycles incomplets (pas de recharge complète), aussi l'effet réel de différents modes de fonctionnement sur la durée de vie n'est pas connu. On supposera en première approche que l'impact est le même.

- Rendement des composants :

L'utilisation des éléments au maximum de leur rendement permet de réaliser des gains sur la quantité d'énergie à stocker par exemple.

- Réserve d'énergie de secours :

Il peut être important de disposer d'une réserve d'énergie, été comme hiver, en cas de périodes de mauvais temps prolongées ou d'endommagement des panneaux solaires par exemple.

- Sécurité :

Le dispositif doit être sans danger pour ses utilisateurs.

- Maintenance :

Suivant sa fréquence, une maintenance sur certains composants peut s'avérer très contraignante et coûteuse.

- Encombrement, poids, nuisances sonores :

Suivant les sites, la taille, le poids ou les nuisances sonores de l'installation peuvent être des contraintes fortes, voire primordiales.

Remarque : Le combustible primaire étant gratuit, un mauvais rendement global du dispositif n'a pas d'effet sur le coût de fonctionnement.

3) Pré-étude de sensibilité

Dans un premier temps, on cherche à évaluer l'impact sur les critères de performances d'un certain nombre de « paramètres » intervenant dans la confection de la chaîne :

- Influence du choix du nombre de panneaux solaires :

L'utilisation du nombre maximum de panneaux solaires correspond au cas absurde où l'installation ne dispose d'aucun moyen de stockage de l'énergie. Il faut alors énormément de panneaux solaires pour atteindre une puissance électrique convenable à faible rayonnement solaire (et lunaire) et pouvoir couvrir la charge. Il n'est pas nécessaire de simuler ce cas pour s'apercevoir qu'il ne remplit pas les critères de coût, de réserve d'énergie et d'encombrement.

Considérant à présent des installations avec un stockage temporaire de l'énergie, il faut connaître précisément le **rendement de la chaîne de stockage** pour pouvoir déterminer le nombre optimum de panneaux solaires :

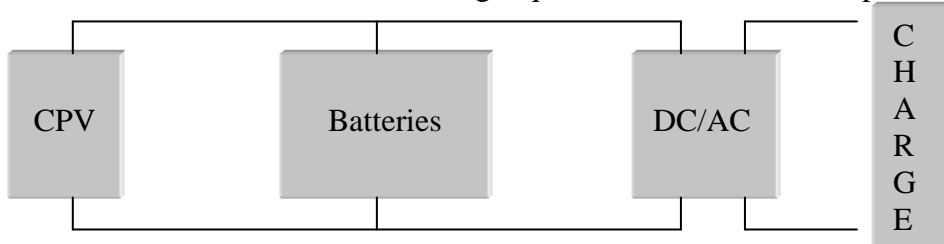
Si le stockage se fait sur batteries, le rendement énergétique, qui correspond au rapport de l'énergie délivrée sur l'énergie absorbée sur une période dont l'état de charge initial et final sont les mêmes, dépend énormément des conditions d'utilisation et donc du nombre de panneaux solaires. Le problème est alors complexe, car il est bouclé.

Lorsque le stockage passe par l'hydrogène, les rendements de l'électrolyseur et la pile à combustible sont connus et en première approche celui du réservoir d'hydrure (par exemple) pris égal à 100%.

- Nombre de batteries

Le choix du nombre de batteries est à relier avec la stratégie de gestion du stockage de l'énergie. Ici on peut simplement souligner que plus le nombre de batteries est grand, plus l'amplitude de variation de l'état de charge des batteries est faible.

Avant de continuer la présentation des paramètres, illustrons nos propos par les résultats de simulations obtenus avec une chaîne énergétique dont la structure est représentée ci-dessous.



En faisant varier le nombre de panneaux solaires ou de batteries, les allures de l'état de charge varient, de même que celles des rendements des batteries :

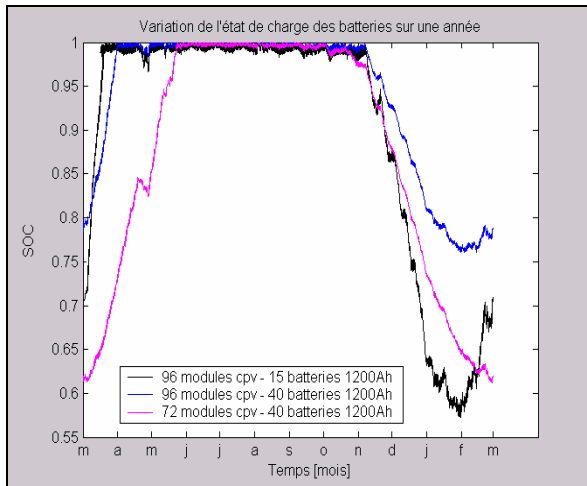


Figure n°V.B : Variation de l'état de charge des batteries sur une année

Ces simulations ont été effectuées avec des modules photovoltaïques d'une puissance nominale de 70 W et des batteries d'une capacité de 1200 Ah chacune et de tension nominale de 48 V.

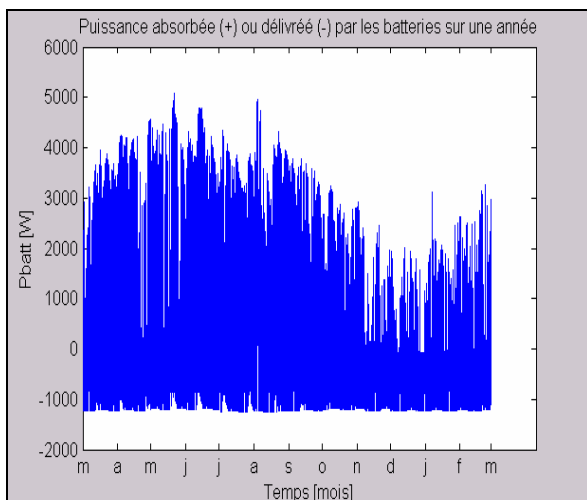


Figure n°V.C : Puissance absorbée ou délivrée par les batteries sur une année

Cette simulation a été effectuée avec 72 modules CPV (3*24) et 40 batteries placées en parallèle. La puissance absorbée (+) varie entre 1 et 5kW, elle suit les variations de puissances des CPV. La puissance délivrée (-) (la nuit) est à peu près constante (comme la charge). En intégrant les puissances de charge et de décharge sur un an, on obtient les valeurs des énergies absorbées et délivrées. L'état de charge initial et final étant le même, le rendement des batteries peut s'écrire :

$$\chi_{batt} = E_{délivrée} / E_{absorbée}$$

Pour les trois cas étudiés, les rendements respectifs des batteries sont :

$$\chi_{batt} = \frac{10.392 \times 10^9}{28.918 \times 10^9} = 36\% \quad \text{avec 96 CPV et 15 batteries (cas 1)}$$

$$\chi_{\text{batt}} = \frac{10.378 \times 10^9}{31.5 \times 10^9} = 32\% \quad \text{avec 96 CPV et 40 batteries (cas 2)}$$

$$\chi_{\text{batt}} = \frac{10.7 \times 10^9}{22.2 \times 10^9} = 48\% \quad \text{avec 72 CPV et 40 batteries (cas 3)}$$

On constate que le cas 2 n'est pas du tout intéressant puisque le rendement des batteries est le plus faible, et que le nombre de composant est le plus élevé, donc le plus coûteux et le plus encombrant. Comparons entre eux les deux autres cas selon les critères préalablement établis. En prenant en compte les différences de durée de vie des batteries (7.5 ans dans le cas 1 et 10 ans dans le cas 3), les coûts d'installation sont de 286 080€ pour le cas 1 et de 515 160€ pour le cas 3. Le cas 1 est le plus intéressant financièrement même si le rendement de ses batteries est moins bon. Dans les deux cas, l'installation est relativement encombrante d'autant plus que les batteries doivent être stockées au sec. La maintenance, les nuisances sonores et la sécurité de ces installations ne sont pas un problème mais elles ne disposent pas de systèmes de secours. Un groupe électrogène de secours est en général adjoint augmentant le prix et la maintenance beaucoup plus importante.

- Stratégie de gestion du stockage de l'énergie

Les trois chaînes énergétiques précédentes ne stockaient l'énergie que sur des batteries, mais nous avons pu constater que celles-ci présentaient un certain nombre d'inconvénients. L'utilisation, en complément des batteries, d'un électrolyseur, d'un réservoir de stockage pour l'hydrogène, et d'une pile à combustible peut permettre d'améliorer le dispositif. En effet une part de l'énergie stockée l'été sous forme d'hydrogène est reconvertie en électricité, l'hiver, pour éviter les décharge fortes des batteries. On espère ainsi prolonger leur durée de vie en diminuant l'amplitude des cycles de charge-décharge. Le nombre de batteries est également réduit et l'adjonction d'une réserve d'hydrogène permettra d'augmenter momentanément la puissance locale ou servira en secours.

Avec ses deux dispositifs de stockage de l'énergie, la chaîne énergétique doit se doter d'un système de répartition de l'énergie. Plusieurs possibilités peuvent être envisager sachant que dans tous les cas l'électrolyseur sera utilisé majoritairement la journée au printemps et en été et la PAC la nuit en automne et en hiver. Une première possibilité consiste à faire fonctionner l'électrolyseur et la PAC à une puissance donnée sur une durée déterminée. La mise en œuvre est alors aisée mais il apparaît clairement que le dispositif n'est pas utilisé au maximum de ses possibilités. A contrario de cette première stratégie « simple », la mise en place d'un système de commande permet de faire fonctionner à différents régimes la chaîne liée à l'hydrogène. En prenant l'état de charge des batteries comme paramètre de commande, il peut être décider que l'électrolyseur ne fonctionnera que lorsque l'état de charge (SOC) des batteries sera supérieur à 90% et qu'il y a un excès de puissance électrique des CPV par rapport à la charge. De même la PAC ne sera mise en route que lorsque l'état de charge sera inférieur à 80% et qu'il manque de l'énergie pour approvisionner la charge. Les valeurs de ces limites d'état de charge sont à déterminer en fonction de l'impact sur la durée de vie des batteries.

- Stockage de l'hydrogène :

Il existe différents modes de stockage de l'hydrogène mais seulement deux d'entre eux semblent intéressants dans notre cas. L'hydrogène peut être stocké sous pression avec la certitude d'une installation efficace mais avec les risques potentiels liés à la pression et avec les coûts financier et énergétique liés à l'ajout d'un compresseur. La deuxième solution consiste à stocker l'hydrogène dans des réservoirs d'hydrures, c'est celle qui a été étudiée. Le stockage par les hydrures se fait dans des conditions de température et de pression sans risque pour l'utilisateur mais la masse et le coût peuvent être élevés. La taille du réservoir est donc à optimiser en fonction du nombre et du coût des batteries.

- Type de pile à combustible et stockage d'oxygène :

Il existe deux modes de fonctionnement des piles à combustible PEMFC, le fonctionnement en hydrogène – air avec un rendement nominal autour de 45%, et celui en hydrogène et oxygène qui atteint un rendement nominal plus élevé (55%). Ce dernier cas implique un stockage de l'oxygène produit par l'électrolyseur. Celui-ci peut se faire sous pression mais on retrouve les inconvénients cités plus haut.

4) Chaîne énergétique de référence

4.a) Présentation de la structure

A partir des critères de performances et connaissant les principaux paramètres de régulation une première chaîne énergétique a été bâtie pour servir de base de travail pour la suite du projet et pour vérifier le fonctionnement global de l'ensemble des composants.

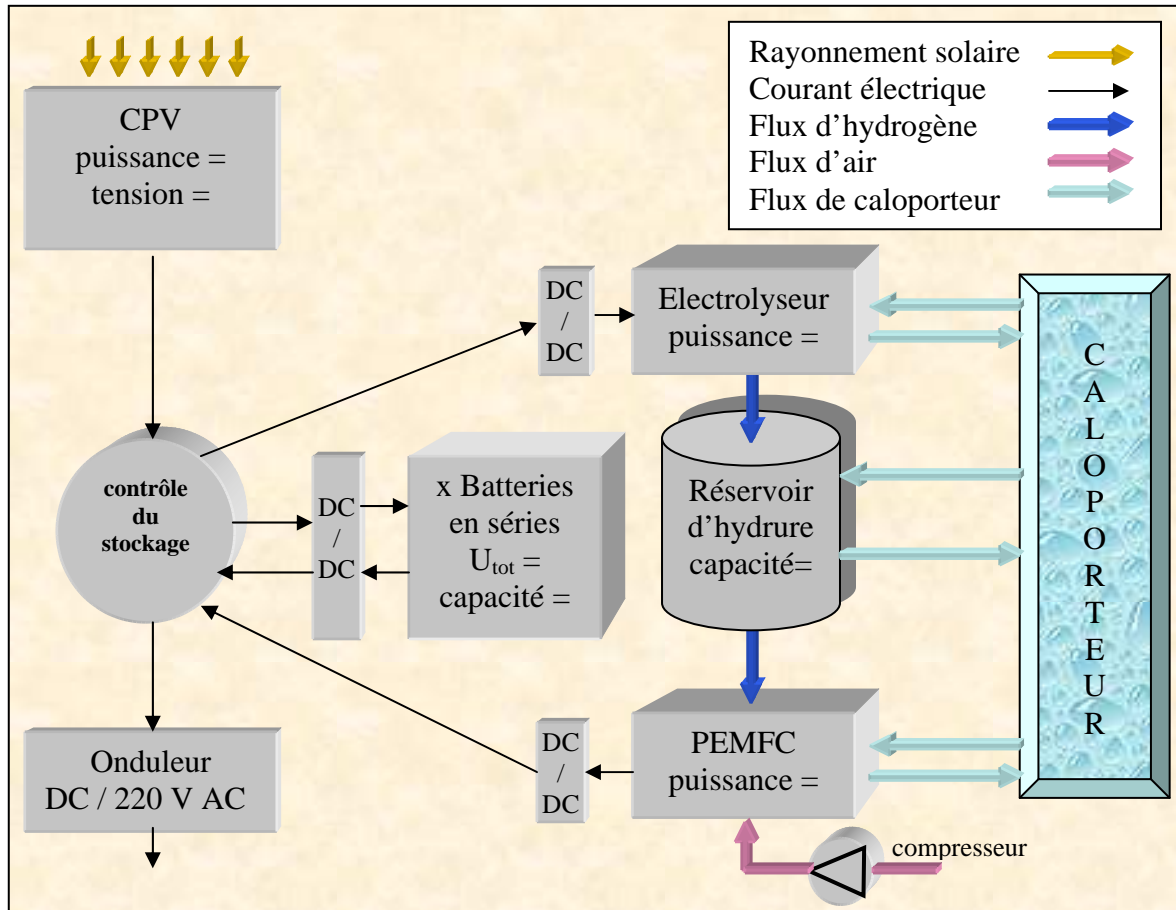


Figure n°V.D : Schéma de principe de la chaîne énergétique de référence

Les paramètres de la chaîne ont été fixés aux valeurs suivantes :

- ◆ 72 CPV : 24 groupes en parallèle (de 3 modules en série) d'une puissance nominale totale de 5kW
- ◆ 1 Régulateur : il permet de déterminer le régime de fonctionnement optimal des panneaux solaires
- ◆ 6 Batteries : elles sont placées en parallèle (48V - 1200Ah chacune)
- ◆ 1 Electrolyseur : 4 kW nominal – 5 bars
- ◆ 1 Réservoir d'hydrure : 4200kg de LaNi5 dans une enceinte de 1.5m3
- ◆ 1 PAC H2/air : 1.2 kW nominal – 2 bars
- ◆ 3 DC/DC : rendement 90%
- ◆ 1 DC/AC : rendement 90%

◆ Stratégie de gestion de l'énergie : L'électrolyseur est mis en service lorsque l'état de charge des batteries dépassent 90% et que la puissance délivrée par les CPV est supérieure à celle de la charge. Le déclenchement de la PAC se fait pour un état de charge inférieure à 80% et un manque de puissance des CPV par rapport à la charge.

Remarque :

L'utilisation d'un système de recherche du point optimum couplé avec un convertisseur DC/DC permet de faire fonctionner les convertisseurs photovoltaïques à la tension correspondant à leur meilleur rendement.

L'ensemble de l'installation est plus performant avec une alimentation en courant continu, un seul convertisseur DC/AC est utilisé au niveau de la liaison avec la charge. C'est ce que conclut en effet une étude comparative de deux chaînes dont le mode de fonctionnement était soit en DC, soit en AC [15].

4.b) Résultats de la simulation de la chaîne de référence et commentaires

Voici les principaux résultats obtenus pour chacun des éléments :

◆ Convertisseurs Photovoltaïques :

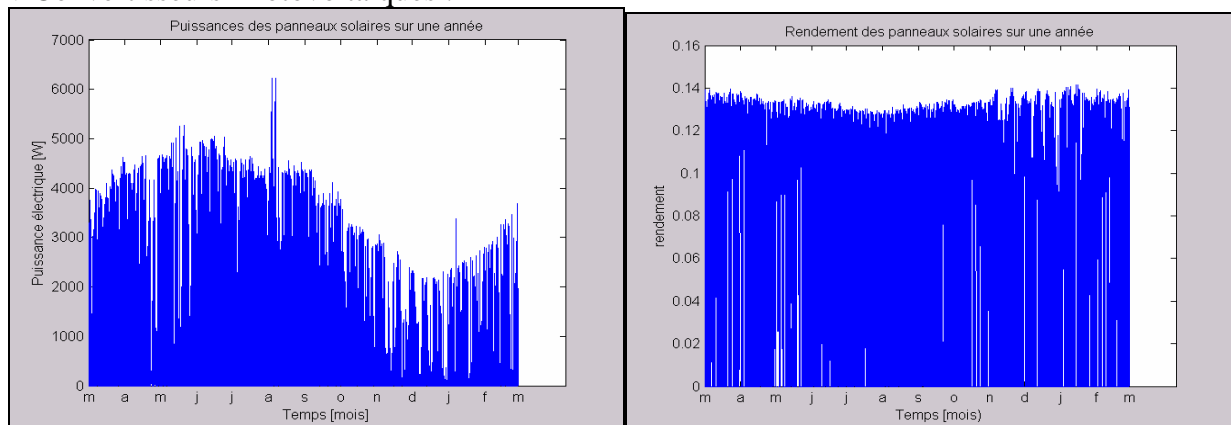


Figure n°V.E et V.F : Puissance et rendement des panneaux solaires sur une année

La puissance électrique délivrée par les panneaux solaires suit bien les mêmes variations que celles de la puissance rayonnée (cf figure n°IV.C) et le rendement proche de 13% est conforme à la valeur attendue.

◆ Batteries

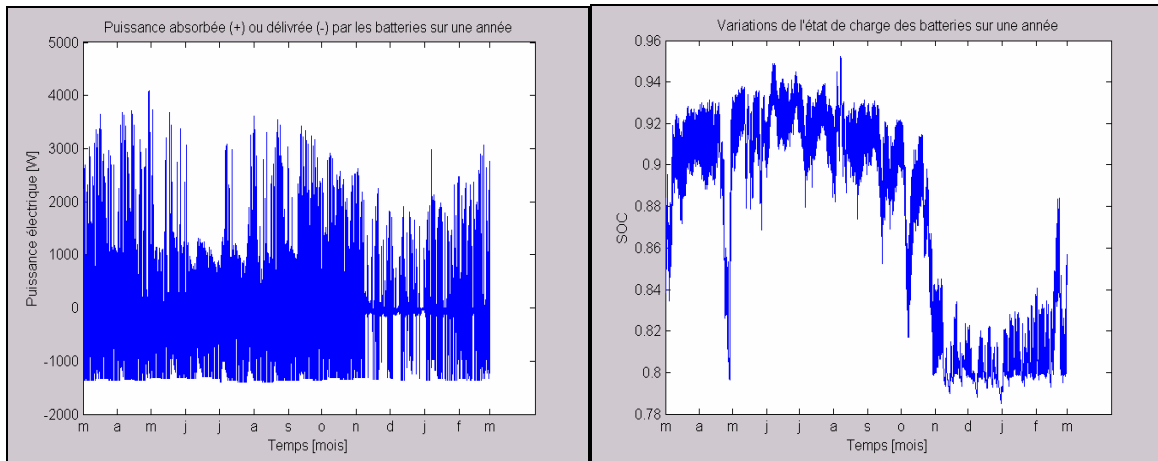


Figure n°V.G et V.H : Puissance et état de charge des batteries

Le taux de charge est maintenu au-dessus de 80%. On constate également que sur une courte période au moi d'avril la charge est redescendue autour de 80% car l'énergie solaire disponible était insuffisante. Par ailleurs, le rendement des batteries vaut 85%.

◆ Electrolyseur :

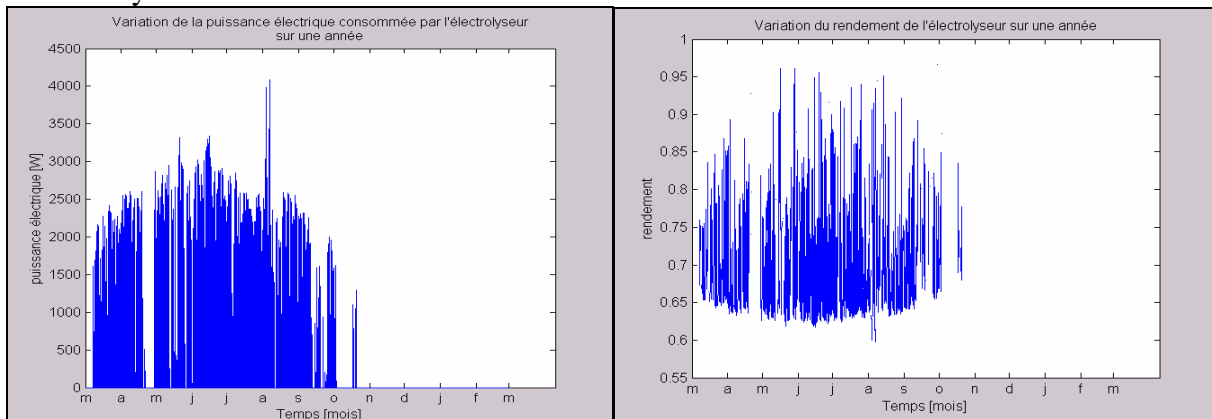


Figure n°V.I et V.J : Puissance et rendement de l'électrolyseur

L'électrolyseur ne fonctionne qu'au printemps et en été. Son utilisation permet de produire sur une année 656 Nm³ d'hydrogène. Par ailleurs, la température de l'électrolyseur n'a pas excédé 70°C (valeur maximale correspondant à un pic de puissance au moi d'août).

◆ PAC :

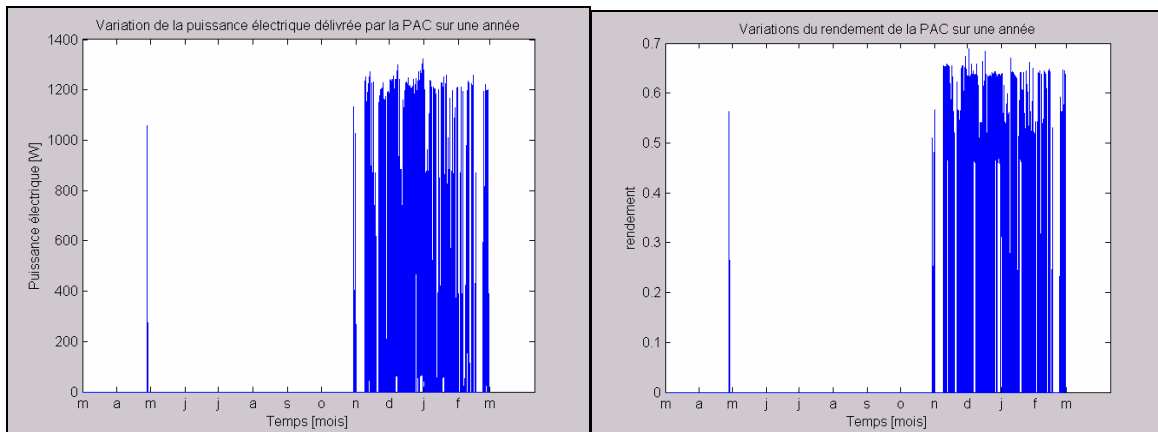


Figure n°V.K et V.L : Puissance et rendement de la PAC

Le fonctionnement de la pile à combustible se fait avec de très bon rendement (50 à 60%) ce qui implique un coût plus élevé. Elle est utilisée en automne et en hiver, et exceptionnellement le reste de l'année. Pour produire l'énergie électrique nécessaire, la PAC consomme 455 Nm³ d'hydrogène. Sa température n'excède pas 60°C.

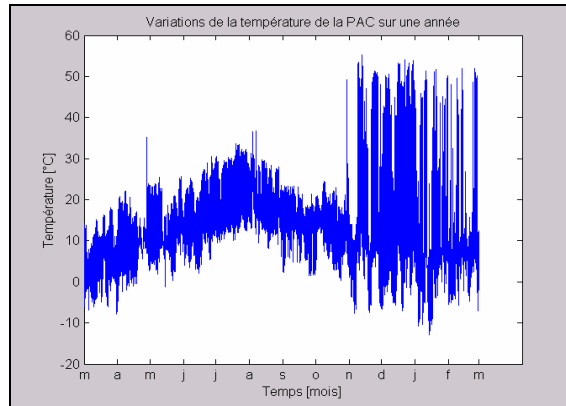


Figure n°V.M : Température de la PAC

◆ Hydrure :

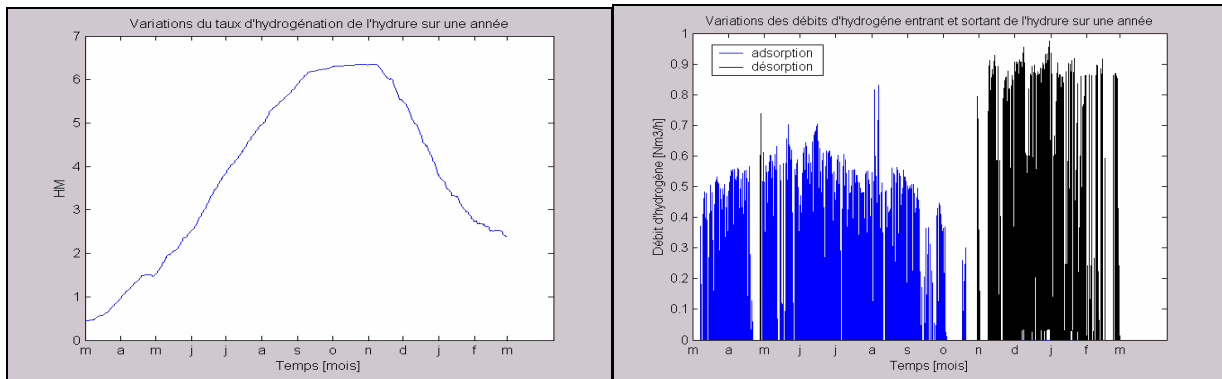


Figure n°IV.N et IV.O : Variation du taux d'hydrogénation et des débits d'hydrogène entrant et sortant du réservoir d'hydrure

Le taux d'hydrogénation final diffère de sa valeur initiale car il y a plus d'hydrogène produit que consommé.

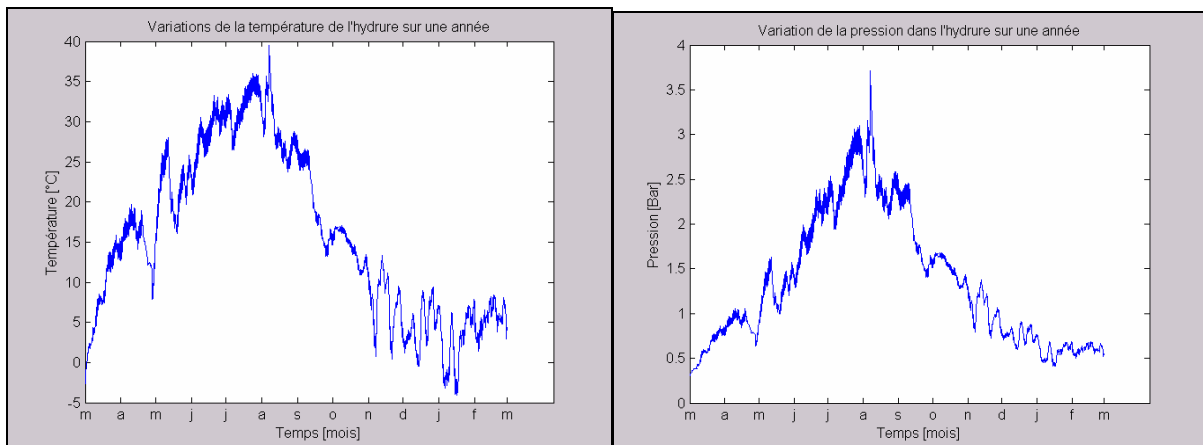


Figure n°V.P et V.Q : Variation de la température et de la pression relative dans l'hydrure

Dans cette simulation, en adsorption la température d'entrée de l'hydrogène est égale à celle de l'électrolyseur et il n'y a pas de refroidissement par convection de l'hydrogène. En désorption, un flux de 10 Nm³/h d'hydrogène entrant à la température du fluide caloporteur de la PAC est utilisé en convection pour réchauffer l'hydrure. De cette façon la température de l'hydrure reste dans une gamme de fonctionnement acceptable et la pression relativement faible.

Analyses des résultats et améliorations possibles :

◆ Commentaires généraux :

Globalement la simulation a permis d'évaluer le comportement général de l'ensemble des composants. A première vue, il semble que le fonctionnement de cette chaîne énergétique soit possible. L'étude des aspects thermiques montre que les différents composants restent à des températures de fonctionnement acceptables. Le rendement du stockage sur batteries avec le passage dans le convertisseur DC/DC est de 70% (90%×85%×90%); celui du stockage d'hydrogène n'atteint que 26% (90%×65%×50%×90% en considérant les convertisseurs DC/DC, l'électrolyseur et la PAC).

◆ Répartition de l'énergie entre les différents composants :

Dans le cadre de notre simulation, la mise en route de l'électrolyseur et de la PAC dépend de la valeur de l'état de charge (SOC) des batteries. Les valeurs seuils étaient fixées respectivement à 90 et 80 %, mais sur une année l'électrolyseur va finalement produire plus d'hydrogène que nécessaire pour le fonctionnement de la PAC. Le système doit être optimisé. Différentes possibilités peuvent être envisagées, par exemple augmenter la valeur maximale de SOC pour produire moins d'hydrogène et diminuer la taille des réservoirs d'hydrure ou augmenter la valeur minimale de SOC pour augmenter la durée de vie des batteries. Ces choix sont à réaliser en fonction de l'impact budgétaire sur l'installation.

L'observation de la courbe de puissance de la PAC de la figure n°V.K montre que la PAC a été mise en route une journée au mois de mai. Il semblerait plus réaliste de laisser les batteries se décharger un peu plus.

◆ Utilisation ou non d'un régulateur pour les panneaux solaires :

L'utilisation d'un régulateur permet de faire fonctionner les CPV à leur meilleur rendement, cependant il nécessite l'utilisation d'un convertisseur DC/DC aux bornes des batteries. Le rendement du DC/DC étant de 90%, l'énergie stockée dans les batteries doit traverser deux fois le convertisseur entraînant une perte de 19% de l'énergie. Ainsi les gains réalisés par le régulateur sont peut être plus faibles que les pertes.

◆ Gestion de la thermique des composants :

Pour déterminer l'énergie thermique à dépenser, il est nécessaire de connaître les gammes de température sur lesquelles les composants fonctionnent sans altération. Les valeurs des flux de caloporteurs en seront déduit. Pour cette simulation, les choix ont été effectués de sorte à rester autour de valeurs ambiantes (-10°C – 75°C) mais les valeurs ne sont pas optimisées (ex : 1kg/h de caloporteur pour la PAC).

Pour affiner la modélisation de la chaîne, il faudrait évaluer la puissance électrique des pompes (par référence à des dispositifs expérimentaux par exemple) et la prendre en compte au niveau de la répartition du courant.

En annexe n°10 sont présentés les résultats obtenus pour le dimensionnement budgétaire. Le coût de l'installation de 271 260€ est légèrement moins élevé que celui des chaînes constituées uniquement de batteries et de panneaux solaires. Ces chiffres restent cependant très approximatifs et doivent être vérifiés.

CONCLUSION

Le travail mené est bien avancé puisque l'ensemble des composants de la chaîne a été étudié d'un point de vue théorique, puis modélisé à l'aide du logiciel « Matlab – Simulink ». Certains modèles ont été entièrement développés (électrolyseur – hydrure – PAC), d'autres ont été adaptés pour correspondre aux besoins de notre dispositif (CPV – batteries). Après avoir testé chacun des modèles isolément, des essais de simulation de l'ensemble de la structure ont été réalisés. Les résultats obtenus semblent cohérents, montrent que le fonctionnement conjoint des éléments est possible, mais ne permettent pas encore de conclure sur la définition du système le plus performant.

Un certain nombre de critères de performance ont été défini et une pré-étude de sensibilité a permis de mettre en lumière différents « paramètres » influant vis à vis de ces critères. Pour pouvoir s'approcher à présent d'une solution optimale, il apparaît nécessaire de poursuivre l'étude menée par la réalisation d'un prototype à échelle réduite qui permettra de vérifier les résultats de simulation obtenus mais aussi d'apporter de nouveaux éléments sur les choix à effectuer. De plus il est important de mieux connaître les effets des décharges sur la durée de vie des batteries pour déterminer les meilleures conditions de fonctionnement.

L'étude financière réalisée très succinctement montre que la constitution d'une chaîne énergétique avec les modes de stockage de l'énergie est intéressante. L'optimisation budgétaire passe par un choix stratégique de la quantité d'hydrure et du nombre de CPV et de batteries.

D'un point de vue plus personnel, ce stage m'a permis de découvrir les différents aspects du travail de modélisation de systèmes : débutant par une phase bibliographique assez importante, il faut ensuite construire un modèle physique réaliste à partir des informations recueillies. Cette phase est très intéressante car elle se base vraiment sur la physique des phénomènes. L'utilisation du logiciel "Matlab-Simulink" pour la réalisation des modèles de simulation est très accessible. Ce logiciel est de plus très pertinent car il permet notamment de comparer l'importance relative de différents termes d'une équation, de visualiser graphiquement l'évolution d'un paramètre dans le temps. L'étude de la chaîne énergétique dans sa globalité a été très passionnante et m'a montré combien un problème d'optimisation pouvait être complexe. Un « bémol » peut cependant être apporté : l'existence d'une partie expérimentale qui permettrait de comparer les résultats de simulation à la réalité, aurait rendu cette étude très complète. Dans tous les cas, par ses différents aspects ce stage a été très enrichissant et m'a beaucoup appris.

NOMENCLATURE ET ACRONYMES

Acronymes

CEA :	Commissariat à l'Energie Atomique
DRT :	Direction de la Recherche Technologique
DTEN :	Département des Technologies pour les énergies nouvelles
SCSE :	Service de Conversion et de Stockage de l'Energie
LHPAC :	Laboratoire Hydrogène et Pile À Combustible
GENEC :	Groupeement des Energies Nouvelles de l'Etablissement de Cadarache
PAC :	Pile A Combustible
PEMFC :	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
CPV :	Convertisseur Photovoltaïque
IMPPT :	Idéal Maximum Power Point Tracker
PCI :	Pouvoir Calorifique Inférieur
BI :	Bande Interdite
BV :	Bande de valence
BC :	Bande de conduction
EME :	Electrode Membrane Electrode
SOC :	State Of Charge
DOC:	Deep Of Discharge

Nomenclature

Indices pour les convertisseurs photovoltaïques :

0	↔	saturation	opt	↔	optimal
c	↔	cellule	p	↔	parallèle
cc	↔	court-circuit	ph	↔	photonique
co	↔	circuit ouvert	pva	↔	panneaux solaires
d	↔	diode	ref	↔	référence
ext	↔	extérieur	Rsh	↔	résistance shunt
él	↔	électrique	s	↔	série
g	↔	gap (trou)	sh	↔	shunt
m	↔	module			

Indices pour l'électrolyseur :

a	↔	anode	ext	↔	extérieur
A	↔	activation	H ₂	↔	hydrogène
c	↔	cathode	H ₂ O	↔	eau
calo	↔	fluide caloporteur	O ₂	↔	oxygène
e	↔	entrée	s	↔	sortie
él	↔	électrique			
st	↔	structure			

Indices pour les hydrures :

a	↔	adsorption	H2	↔	hydrogène
calo	↔	fluide caloporteur	m	↔	hydrure dans sa totalité (hydrogéné ou non)
d	↔	désorption	M	↔	hydrure déshydrogéné
e	↔	entrée	MHx	↔	hydrure hydrogéné
enc	↔	enceinte	s	↔	sortie
éq	↔	équilibre	x	↔	nombre de mole
ext	↔	extérieur			

Indices pour les batteries :

bat	↔	batterie	exc	↔	en exercice
c	↔	charge	g	↔	gassing
co	↔	circuit ouvert	self	↔	autodécharge
d	↔	décharge			

Indices pour la pile à combustible:

a	↔	anode	g	↔	gassing
bat	↔	batterie	H2	↔	hydrogène
c	↔	cathode	H2O	↔	eau
cal	↔	caloporteur	O2	↔	oxygène
d	↔	décharge	st	↔	structure
ext	↔	extérieur			

Constantes physiques et variables :

e	↔	charge élémentaire	= $1,6 \cdot 10^{-19}$ J
E°	↔	tension de décomposition réversible dans les conditions normales	= 1.23 V
F	↔	constante de Faraday	= 96 487 C/mol
k	↔	constante de Boltzmann	= $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K
R	↔	constante des gaz parfaits	= 8.31 J/K/mol
PCI _{H2}	↔	Pouvoir Calorifique Inférieur de l'hydrogène	= 242 kJ/mol (= 121 MJ/kg = 33.3 kWh/kg)

A	↔	facteur de diode	
a _i	↔	activité du composé i	
a _w	↔	coefficient de rendement des batteries	
b _w	↔	coefficient de rendement des batteries	
Cp _i	↔	capacité calorifique molaire ou massique du composé i	J/mol/K ou J/kg/K
d	↔	épaisseur	m
E	↔	énergie	eV
h _{i/j}	↔	coefficient d'échange thermique entre les composés i et j	W/m ² /K
H _i	↔	enthalpie molaire ou massique du composé i	J/mol ou J/kg
I	↔	courant	A
j	↔	densité de courant	A/m ²
j ₀	↔	densité de courant à l'équilibre	A/m ²

m_i	↔	masse du composé i	kg
M_i	↔	Masse molaire du composé i	kg/mol
n_i	↔	nombre de mole du composé i	mol
ncs	↔	nombre de cellule en série	
N_i	↔	flux molaire du composé i	mol/s
P	↔	pression ou puissance	Pa ou W
R	↔	résistance	Ω
R_i	↔	taux de création du composé i	mol/s
$S_{i/j}$	↔	surface séparant les composés i et j	m^2
t	↔	temps	s
T_i	↔	température du composé i	K
U	↔	tension	V
α	↔	coefficient de partage de l'énergie pour l'électrolyseur ou coefficient de courant pour les convertisseurs photovoltaïques	
ε	↔	fraction volumique des gaz	
φ	↔	flux de chaleur échangé	W
ρ	↔	résistivité	Ω/m
η	↔	surtension	V
ξ	↔	puissance du rayonnement solaire	W/m^2
χ	↔	rendement	

REFERENCES

PHOTOVOLTAIQUE :

Référence n°1 : **Solar Cell, Photovoltaic System Engineering**
Auteurs Tomas Markvart
Ouvrage Solar Electricity

Référence n°2 : **L'énergie photovoltaïque**
Auteurs C. Tracy
Ouvrage Cours du DEA Energétique physique
Année 2002

Référence n°3 : **Propriétés du rayonnement solaire**
Auteurs A. Chiron de la Casanière
Ouvrage Cours du DEA Energétique physique
Année 2002

ELECTROLYSEUR :

Référence n°4 : **Cellule d'électrolyse**
Auteurs Roger Rapp
Ouvrage Technique de l'ingénieur J 4 800

Référence n°5 : **Hydrogène par électrolyse de l'eau**
Auteurs Alain Damien
Ouvrage Technique de l'ingénieur J 6 366

Référence n°6 : **Over 18% solar energy conversion to generation of hydrogen fuel ; theory and experiment for efficient solar water splitting**
Auteurs S. Licht, B. Wang, S Mukerji, T. Soga, M. Umeno, H. Tributsch
Ouvrage International journal of Hydrogen energy 26, 653-659
Année 2001

HYDRURES :

Référence n°7 : **Comparaison de différents hydrures en vue du stockage de l'hydrogène rejeté par un sous-marin nucléaire**
Auteurs C. Kassel, J. Kwinta, B. Limacher, P. Gasnier, J.P. Loche
Ouvrage Rapport interne du CEA C/131-89/Cea
Année 1989

Référence n°8 : **Compilation of IEA/DOE/SNL Hydride Database**
Auteurs G. Sandrock, G. Thomas
Ouvrage IEA Technical Report IEA/H2/A12-97
Année 1997

Référence n°9 : **The effect of metal atom substitution on the reaction kinetics of LaNi₅-H**
Auteurs G. Zhou, J. Goudy
Ouvrage Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd.164, S. 1249-1254
Année 1988

Référence n°10 : **Solar energy Storage by Metal Hydride**
Auteurs C. Huang, H. Goto, A. Sato, T. Hayashi, H. Uchida
Ouvrage Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd.164, S. 1391-1396
Année 1988

Référence n°11 : **Current Problems in the Development and Application of Hydrogen Storage Materials**
Auteurs C. Huang, K. Terao, H. Uchida
Ouvrage Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd.164, S. 1275-1284
Année 1988

PILE A COMBUSTIBLE :

Référence n°12 : **La pile à combustible**
Auteurs P. Baurens
Ouvrage Cours du DEA Energétique physique
Année 2002

Référence n°13 : **Modélisation dynamique des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques dans groupe électrogène à pile à combustible destiné à l'application automobile**
Auteurs J.P. Poirot Crouvezier
Ouvrage Thèse de l'INPG
Année 2000

SYSTEME :

Référence n°14 : **Cost effective reliable and innovative stand alone PV system**
Auteurs Hervé Colin (GENEC)
Ouvrage Final report for the non nuclear Energy Programme
Année 2001

Référence n°15 : **Hybrid energy Storage systems for stand-alone electric power systems : optimisation of system performance and cost through control strategies**
Auteurs S.R. Vosen, J.O. Keller
Ouvrage International journal of Hydrogen energy 24, 1139-1156
Année 1999

Référence n°16 : **Development of Hydrogen Technology Component models for systems**
Auteurs T.H. Schucan, E. G. Skolnik, M. Bracht, C.E. Gregoire Padró
Ouvrage Hydrogen Energy Progress XII 1, 111-120
Année 1998

SOMMAIRE DES ANNEXES

ANNEXE n°1 :	Production d'hydrogène par des cellules photo-électrochimiques... P.46
ANNEXE n°2 :	Modèles de Convertisseurs Photovoltaïques..... P.48
ANNEXE n°3 :	Détails des relations utilisées dans le modèle physique de l'électrolyseur P.49
ANNEXE n°4 :	Modèle de simulation de l'électrolyseur..... P.51
ANNEXE n°5 :	Bilans de masse et d'enthalpie appliqués aux hydrures..... P.52
ANNEXE n°6 :	Bilans de masse et d'enthalpie appliqués aux piles à combustible... P.56
ANNEXE n°7 :	Modèle de simulation de la PAC..... P.61
ANNEXE n°8 :	Définition des termes caractéristiques des batteries P.62
ANNEXE n°9 :	Modèle de simulation des batteries..... P.63
ANNEXE n°10 :	Dimensionnement budgétaire de la chaîne énergétique P.65

ANNEXE n°1 : Production d'hydrogène par des cellules photo-électrochimiques

La chaîne énergétique que nous étudions permet la production d'hydrogène par l'utilisation conjointe de convertisseurs photovoltaïques et d'un électrolyseur. Il existe cependant d'autres dispositifs qui utilisent également l'énergie solaire pour produire de l'hydrogène. On ne présente ici qu'un système utilisant des convertisseurs à jonctions multiples car ses résultats sont les plus performants.

La production d'hydrogène se fait par l'utilisation d'un dispositif qui juxtapose plusieurs semi-conducteurs de gap énergétique bien choisis (AlGaAs et Silicium amorphe) avec des électrodes qui servent à l'électrolyse de l'eau.

Le schéma ci dessous en donne une représentation :

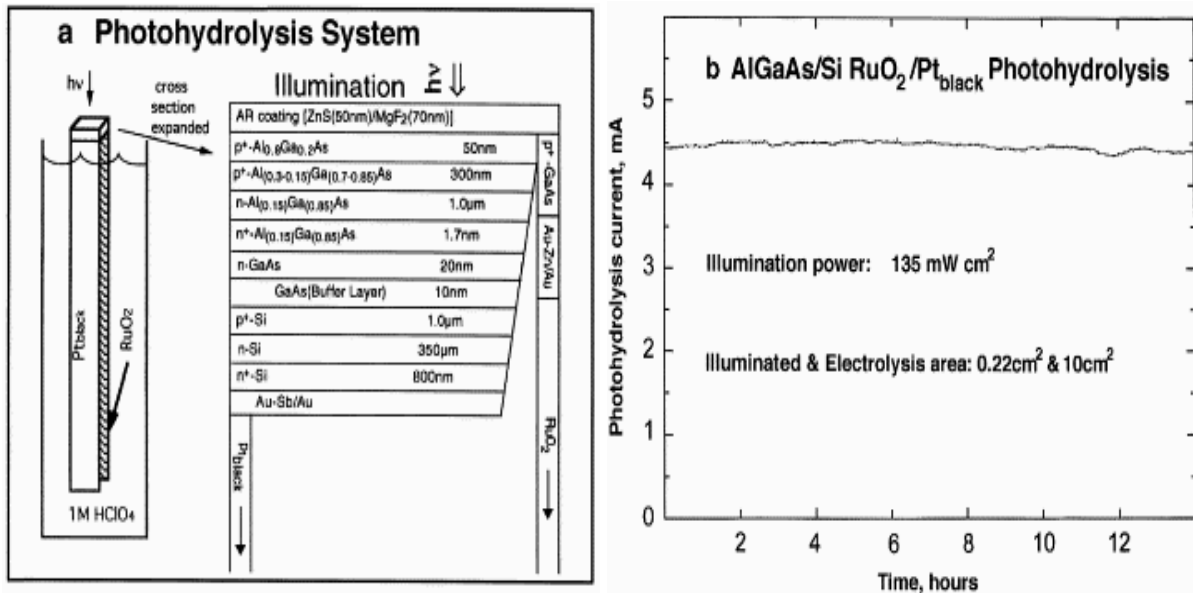


Figure n°: système de photo-électrolyse

L'objectif principal de ce système est d'atteindre un rendement d'électrolyse très proche de un. Ainsi on cherche à travailler à une tension d'électrolyse voisine de la tension de décomposition réversible (1.23 Volt.) Au niveau du convertisseur photovoltaïque, le choix d'une configuration à jonctions multiples permet d'absorber un maximum de photons sur une large bande du spectre solaire et de maximiser la part utile de ce rayonnement (cf. partie II.1).

Le système étudié présente deux gaps énergétiques :

$$E_{Gw} = 1.6 \text{ eV pour AlGaAs}$$

$$E_{Gs} = 1.0 \text{ eV pour Si}$$

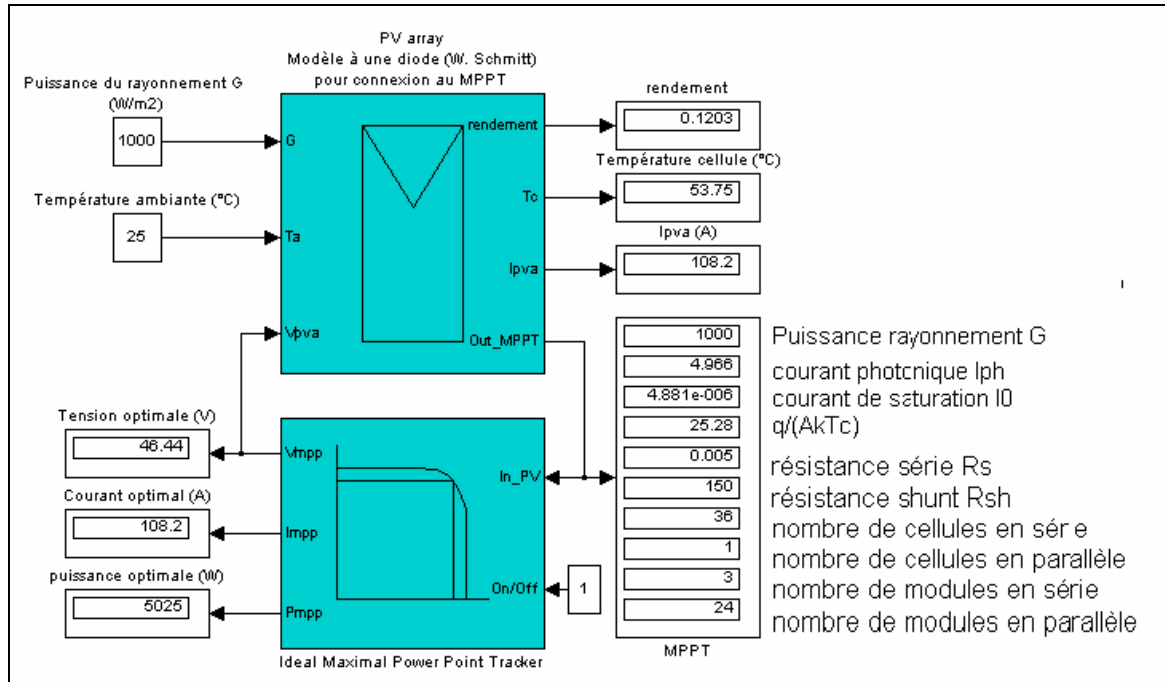
Ainsi la couche supérieure (indice w) du convertisseur (AlGaAs) absorbe les photons les plus énergétiques et laisse passer ceux de plus faible énergie qui sont en partie absorbés par le Silicium (indice s) ($E_{ph} > 1 \text{ eV}$.) La tension en sortie de convertisseur U_{PV} est fonction de la densité de courant j_{PV} mais vérifie toujours : $U_{PV} < 0.6 * (E_{Gw} + E_{Gs})$ en raison du courant de saturation ($< 1.57 \text{ Volt} = U_{PV} \text{ circuit ouvert}$)

Pour pouvoir réaliser l'électrolyse de l'eau, la tension photovoltaïque U_{PV} doit être supérieure ou égale à la tension nécessaire pour l'électrolyse U_{H_2O} . Le choix des matériaux utilisés pour les électrodes influe grandement sur la valeur des surtensions, et donc sur U_{H_2O} . Ainsi l'utilisation de Platine noir à l'anode et de RuO_2 à la cathode permet d'atteindre une tension d'électrolyse de 1.36 Volt. En se plaçant sur la caractéristique $J=f(U)$ du convertisseur, pour $U_{PV} = 1.36$ V la densité de courant J_{PV} est de 20.1 mA/cm². La surface de la zone photovoltaïque étant de 0.22cm², le système fonctionne sous 4.42 mA.

Dans ces conditions, le dispositif atteint un rendement photovoltaïque de 20%, d'électrolyse de 90%, soit un rendement global de 18%. A première vue, les résultats sont très bons et même meilleurs que ceux obtenus avec la juxtaposition de panneaux solaires et d'un électrolyseur. Cependant les surfaces mises en jeu étant très petites, la densité de courant et donc le débit d'hydrogène sont extrêmement faibles (de l'ordre du mg/h au lieu du dixième de kg/h.) (Pour travailler avec un débit d'hydrogène du bon ordre de grandeur, il faudrait disposer d'une surface de 14 m², soit de 680 000 photo-électrolyseurs à jonctions multiples.)

ANNEXE n°2 : Modèles de Convertisseurs Photovoltaïques

Dans les conditions standards, la simulation d'un convertisseur photovoltaïque de 5 kW par les modèles PV array et MPPT est illustrée ci-dessous :



La tension optimale est de 46.44 V et le courant optimal de 108.2 A.

Les paramètres dimensionnels utilisés pour cette simulation sont les suivant :

$I_{CCref} = 4.92 \text{ A}$	(courant de court-circuit dans les conditions standards)
$\xi_{ref} = 1 \text{ kW/m}^2$	(puissance surfacique de référence du rayonnement)
$T_{Cref} = 300 \text{ K}$	(température de référence de la cellule photovoltaïque)
$\alpha = 0.0017 \text{ A/K}$	(coefficient de température du courant)
$A = 1.403$	(facteur de diode)
$R_s = 0.005 \text{ } \Omega$	(résistance série)
$R_{sh} = 150 \text{ } \Omega$	(résistance shunt)
$I_{0ref} = 3.047 \cdot 10^{-7} \text{ A}$	(courant de saturation de référence)
$E_g = 1.11 \text{ eV}$	(gap énergétique des semi-conducteurs utilisés dans un CPV)
$S = 0.58 \text{ m}^2$	(surface active d'un module)
$n_{cs} = 36$	(nombre de cellules en série)
$n_{cp} = 1$	(nombre de cellules en parallèle)
$n_{ms} = 3$	(nombre de modules en série)
$n_{mp} = 24$	(nombre de modules en parallèle)

ANNEXE n°3 : Détails des relations utilisées dans le modèle physique de l'électrolyseur

Expression de la tension de cellule d'électrolyse :

La tension d'une cellule u résulte de la combinaison de plusieurs phénomènes. Le point de départ est la tension réversible, qui correspond à la tension minimum nécessaire pour réaliser l'électrolyse de l'eau lorsque tous les phénomènes sont supposés réversibles.

- $$E_{rev} = E^\circ + \frac{3RT}{4F} \times \ln(P) - \frac{RT}{2F} \times \ln(a_{H_2O})$$

Avec E° : Tension de décomposition réversible (conditions normales 0°C, 1 Atm.) = 1.23 Volts

P et T : Pression et température de l'électrolyse

a_{H_2O} : Activité de la solution (~1 en première approximation)

A cette tension, il faut rajouter les surtensions d'activation à l'anode et à la cathode, elles correspondent aux énergies nécessaires pour produire l'ionisation ou les transferts d'ions aux électrodes. (Il existe également des surtensions de diffusion qui sont dues à la présence de gradients de concentration entre l'électrode et l'électrolyte mais ceux-ci sont généralement négligeables) Pour chaque électrode, la surtension d'activation s'exprime ainsi :

- $$\eta_A = \frac{RT}{2\alpha F} \times \ln(j_0) - \frac{RT}{2\alpha F} \times \ln(j)$$

Avec α = coefficient de partage de l'énergie en faveur de la réaction directe

j_0 = densité de courant d'échange à l'équilibre (kA/m²)

j = densité de courant observée (kA/m²)

Dans le cas de l'électrolyse de l'eau dans une solution de KOH, on a par exemple :

à l'anode : $j_{0a} = 77.7$ kA/m² et $\alpha_a = 0.23$

à la cathode : $j_{0c} = 2.74$ kA/m² et $\alpha_c = 0.16$

Le transport des ions au travers de l'électrolyte et du diaphragme doit vaincre la résistance électrique de ces milieux. Il y a ainsi une chute ohmique due à l'électrolyte et une autre due au diaphragme.

- $$RI_{\text{électrolyte}} = \rho \times d \times j$$

Avec ρ : résistivité de l'électrolyte [$\Omega \cdot \text{cm}$]

(si $\varepsilon < 0.3$ alors $\rho = \rho_0 \cdot (1 - \varepsilon)^{-1.5}$)

(si $0.3 < \varepsilon < 0.6$ alors $\rho = \rho_0 \cdot (1 - \varepsilon) / (1 + 0.5\varepsilon)$)

ρ_0 : résistivité de l'électrolyte liquide [$\Omega \cdot \text{cm}$]

ε : Fraction volumique de gaz en sortie

d : épaisseur de la couche électrolytique [cm]

$$0.1 < RI_{diaphragme} < 0.15 \text{ Volt}$$

Il n'y a pas de relation précise indiquant la valeur de la chute ohmique dans le diaphragme, les paramètres influant sont néanmoins la porosité, l'épaisseur, la nature des matériaux et leur résistivité propre.

Expression du bilan d'enthalpie :

Un bilan d'enthalpie s'effectue sur un volume de contrôle bien déterminé dont voici les caractéristiques : L'intérieur de ce volume est composé de toutes les cellules de l'électrolyse remplies d'électrolyte et constitue la structure de l'électrolyseur. Des flux de matières, de puissances électrique et thermique sont échangés entre le volume et son environnement extérieur. Par hypothèse, la température du volume sera considérée uniforme ; par ailleurs nous supposons qu'il n'y a pas d'accumulation de matière dans le volume et que les propriétés physiques de l'électrolyte sont identiques à celles de l'eau.

Entrées	Volume de contrôle	Sorties
Débit d'électrolyte $N_{H_2O_e}$ à la température T_e	Electrolyseur de masse m_{st} , de surface extérieure S_{st} dont le coefficient d'échange est h_{st} et de température T	Débit d'électrolyte $N_{H_2O_s}$, d'hydrogène N_{H_2} et d'oxygène N_{O_2} à la température T
Puissance électrique $P_{el} = UI$		Chaleur libérée par conduction avec l'extérieur

Remarque : Les flux de matières véhiculent également des flux thermiques

L'expression générale du bilan d'enthalpie s'écrit :

$$\frac{dH}{dt} = m_{st} C_{p_{st}} \frac{dT}{dt} = \phi + UI + \sum_i H_{e_i} N_{e_i} - \sum_i H_{s_i} N_{s_i}$$

avec ϕ : flux de chaleur échangé par le volume de contrôle avec l'extérieur
 N_{e_i} et N_{s_i} : les débits molaires de l'élément i entrants et sortants du système
 H_{e_i} et H_{s_i} : les enthalpies correspondantes
 U et I : la tension et le courant d'électrolyse
 Indice st pour la structure de l'électrolyseur et i pour les fluides.

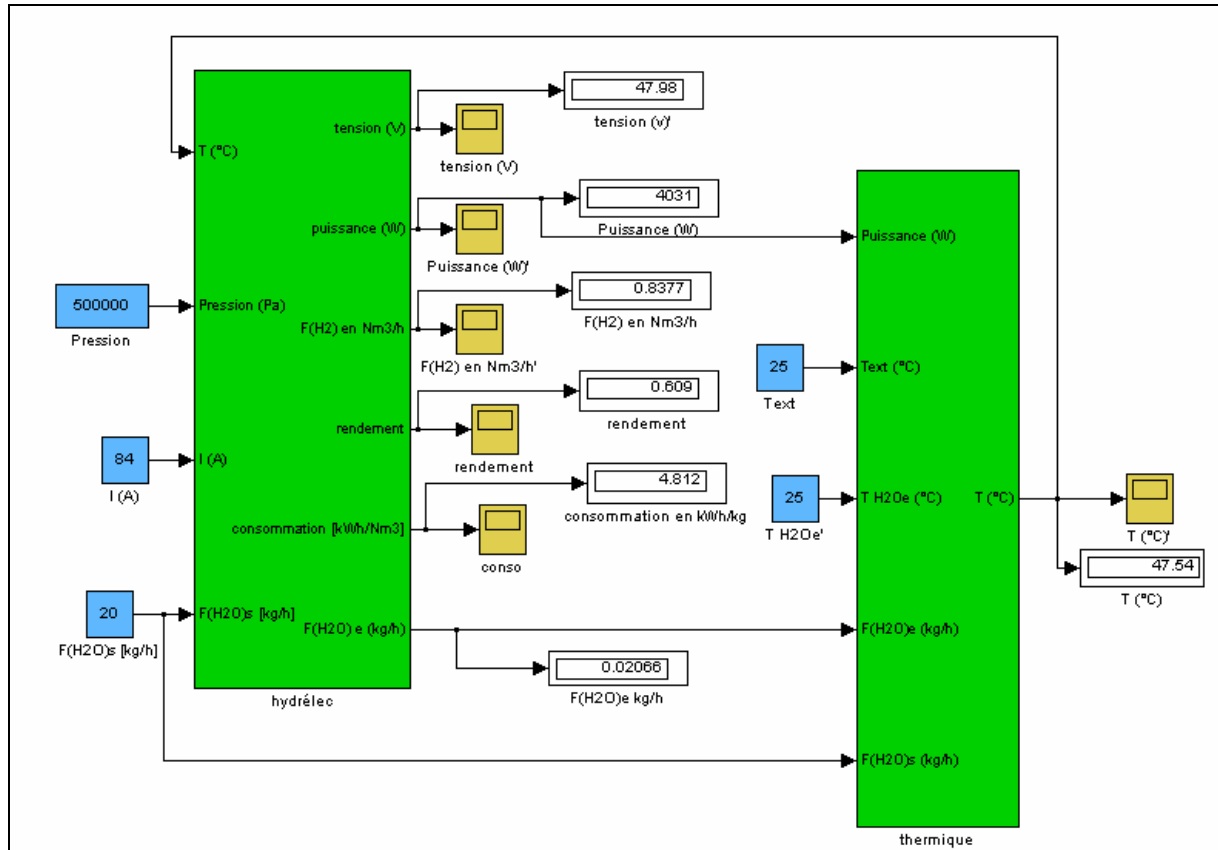
Après développement des équations et en négligeant les $d(H_i)/dt$, le bilan final s'écrit

$$\left\langle m_{st} C_{p_{st}} \frac{dT}{dt} \right\rangle = \langle UI \rangle + \left\langle (N_{H_2O_e} - N_{H_2O_s}) \times \left(\Delta H_{H_2O}^\circ + \left(C_{p_{H_2O}} - C_{p_{H_2}} - \frac{1}{2} C_{p_{O_2}} \right) \times (T - 298) \right) \right\rangle - \langle h S_{st} \times (T - T_{ext}) \rangle - \langle N_{H_2O_e} C_{p_{H_2O}} \times (T - T_e) \rangle$$

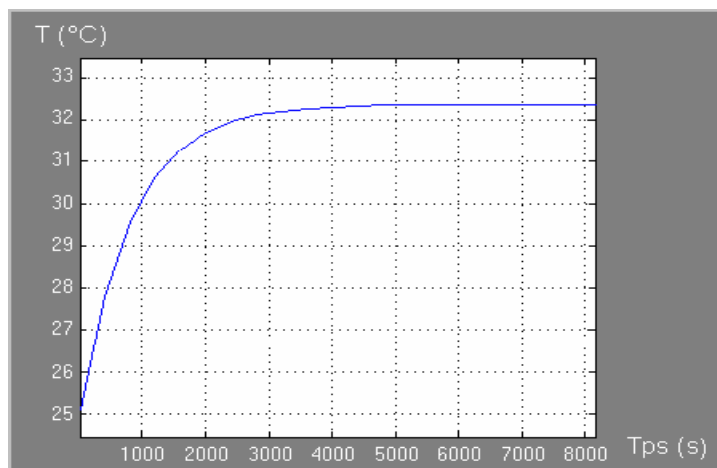
Avec $\Delta H_{H_2O}^\circ$: variation d'enthalpie de formation de l'eau liquide dans les conditions standard (1 atm et 298 K) = -285 kJ/mol
 C_{p_i} : capacité calorifique molaire de l'élément i

ANNEXE n°4 : Modèle de simulation de l'électrolyseur

Dans les conditions standards, la simulation d'un électrolyseur de 4kW est illustrée ci-dessous :



Ainsi pour un courant de 84A, une pression de 5bar, une température extérieure et d'entrée de l'électrolyte de 25°C et un débit d'électrolyte de 20 kg/h en sortie, il en résulte une tension de 48V et un débit de 0.84 Nm^3 d'hydrogène par heure. La température de l'électrolyseur est initialement celle de l'environnement extérieur. Le bloc thermique du modèle permet de suivre l'évolution de celle-ci au cours du temps. (Les conditions d'entrée étant fixes)



L'inertie thermique de l'électrolyseur dépend de la valeur de la masse de celui-ci. Dans cet exemple, un électrolyseur de 100 kg mettra un peu plus d'une heure avant d'atteindre son équilibre thermique

Pour cette simulation, les paramètres dimensionnels prennent les valeurs ci-dessous :

Paramètres du bloc « hydrélec »

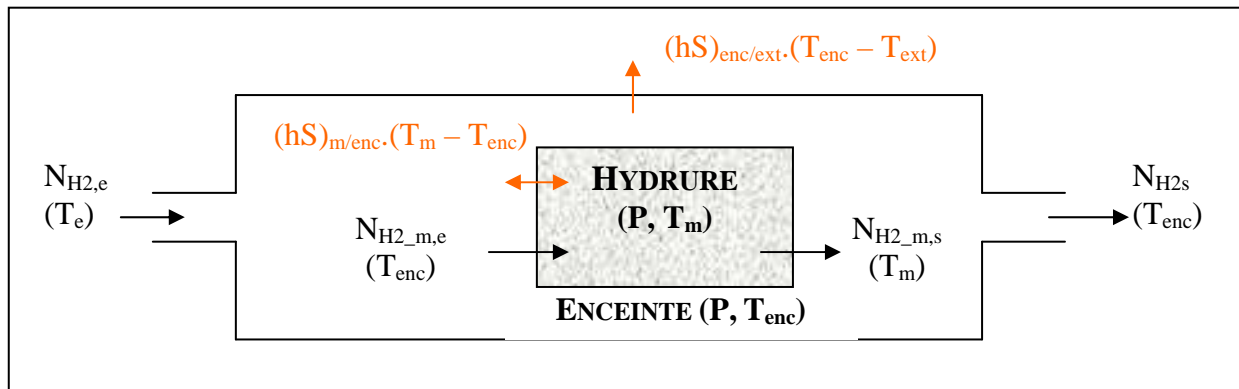
Nombre de cellules en série ncs :	24
Surface d'une électrode Se :	0.2 m ²
Rendement de courant rc :	0.98
chute ohmique dans diaphragme cod :	0.12 V
j0 cathode :	2.74 kA/m ²
alpha cathode ac :	0.16
j0 anode :	77.7 kA/m ²
alpha anode aa :	0.23
fraction volumique des gaz ε :	0.2
résistivité de l'électrolyte ρ0 :	1.6 Ω.cm
épaisseur de l'électrolyte d :	0.2 cm
activité de l'eau a _{H2O} :	0.288

Paramètres du bloc « thermique »

Surface extérieure de la structure S _{st} :	5 m ²
coefficient d'échange de la structure h _{st} :	5 W/m ² /K
masse de la structure m _{st} :	100 kg
capacité calorifique de la structure Cp _{st} :	400 J/kg/K

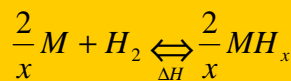
ANNEXE n°5 : Bilans de masse et d'enthalpie appliqués aux hydrures

Le volume défini par l'hydrure n'est constitué que par de la poudre d'hydrure, il n'est en contact qu'avec le volume défini par l'enceinte. Le volume défini par l'enceinte est rempli d'hydrogène gazeux, il communique avec l'extérieur par deux voies : une entrée (par laquelle un débit d'hydrogène $N_{H_2,e}$ pénètre dans l'enceinte à une température T_e et à la pression de l'enceinte) et une sortie (par laquelle un débit d'hydrogène $N_{H_2,s}$ sort de l'enceinte à la température et à la pression de celle-ci.). Sa paroi extérieure échange de la chaleur avec l'atmosphère ambiante



Avec $N_{H_2,e}$: débit d'hydrogène entrant (adsorption) dans l'enceinte à la température T_e
 $N_{H_2,s}$: débit d'hydrogène sortant (désorption) de l'enceinte à sa température T_{enc}
 $N_{H_2,m,e}$: débit d'hydrogène entrant (adsorption) dans l'hydrure à T_{enc}
 $N_{H_2,m,s}$: débit d'hydrogène sortant (désorption) de l'hydrure avec sa température T_m
 P : pression de l'hydrure et de l'enceinte

Les réactions entre l'hydrogène gazeux et l'hydrure ont lieu à l'interface entre les deux volumes :



avec $\Delta H^\circ = \frac{2}{x} H_{MH_x}^\circ - H_{H_2}^\circ - \frac{2}{x} H_M^\circ$ à $T_0 = 298K$ (exothermique lors de l'adsorption)

Soit R_i le taux de création ou de disparition de l'élément i dans le volume de contrôle, $N_{i,e}$ et $N_{i,s}$ les flux molaires de i entrant et sortant du volume et n_i le nombre de moles de l'élément i . Le bilan de masse pour l'élément i est toujours :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = R_i + N_{i,e} - N_{i,s}$$

Appliquons cette relation aux différents éléments de notre réaction sachant qu'aussi bien en adsorption qu'en désorption : $N_{M,e} = N_{M,s} = N_{MH_x,e} = N_{MH_x,s} = 0$ et que : $R_{MH_x} = -R_M = -\frac{2}{x} R_{H_2}$

Volume défini par l'hydrure :

Bilan de masse:

$$\begin{aligned} \text{Adsorption : } \quad \frac{\partial n_M}{\partial t} = R_M = \frac{2}{x} N_{H2_m,e} & \quad \frac{\partial n_{MHx}}{\partial t} = R_{MHx} = \frac{2}{x} N_{H2_m,e} \\ \text{Désorption : } \quad \frac{\partial n_M}{\partial t} = R_M = \frac{2}{x} N_{H2_m,s} & \quad \frac{\partial n_{MHx}}{\partial t} = R_{MHx} = -\frac{2}{x} N_{H2_m,s} \end{aligned}$$

Bilan d'enthalpie :

L'expression générale du bilan s'écrit :

$$\frac{dH}{dt} = \sum n_i \frac{d(H_i)}{dt} + \sum H_i \frac{dn_i}{dt} = \varphi + \sum_i H_{i,e} \cdot N_{i,e} - \sum_i H_{i,s} \cdot N_{i,s}$$

φ correspond aux flux de chaleur échangés avec l'environnement extérieur, $H_{i,e}$ et $H_{i,s}$ sont les enthalpies des fluides entrant et sortant du volume de contrôle.

en adsorption :

$$\begin{aligned} \sum_i H_i \frac{dn_i}{dt} &= H_M(T_m) \times \frac{dn_M}{dt} + H_{MHx}(T_m) \times \frac{dn_{MHx}}{dt} \\ &= \frac{2}{x} N_{H2_m,e} \times (H_{MHx}(T_m) - H_M(T_m)) \\ &= \frac{2}{x} N_{H2_m,e} \times (H_{MHx}^\circ - H_M^\circ + (C_{p_{MHx}} - C_{p_M}) \times (T_m - T_0)) \end{aligned}$$

$$\sum n_i \frac{\partial H_i}{\partial t} = (m \cdot Cp)_m \times \frac{\partial T_m}{\partial t} \quad (\text{indice m pour l'hydrure dans sa totalité})$$

$$\varphi = -(hS)_{m/enc} \cdot (T_m - T_{enc})$$

$$\begin{aligned} \sum_i H_{i,e} \cdot N_{i,e} - \sum_i H_{i,s} \cdot N_{i,s} &= H_{H2}(T_{enc}) \cdot N_{H2_m,e} \\ &= (H_{H2}^\circ + C_{p_{H2}} \times (T_{enc} - T_0)) \times N_{H2_m,e} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (m \cdot Cp)_m \times \frac{\partial T_m}{\partial t} &= -(hS)_{m/enc} \cdot (T_m - T_{enc}) - N_{H2_m,e} \cdot \Delta H^\circ \\ &+ N_{H2_m,e} \times \left(C_{p_{H2}} \times (T_{enc} - T_0) + \frac{2}{x} (C_{p_M} - C_{p_{MHx}}) \times (T_m - T_0) \right) \end{aligned}$$

en désorption, de la même manière le bilan d'enthalpie s'écrit :

$$(m.Cp)_m \times \frac{\partial T_m}{\partial t} = -(hS)_{m/enc} \times (T_m - T_{enc}) + N_{H2_{m,s}} \times \Delta H^\circ - N_{H2_{m,s}} \times \left(Cp_{H2} + \frac{2}{x} (Cp_M - Cp_{MHx}) \times (T_m - T_0) \right)$$

Volume défini par l'enceinte :

Bilan de masse :

Il n'y a ni création ni disparition d'hydrogène dans l'enceinte ($R_{H2} = 0$) Le bilan général est exposé ci-dessous, certains termes sont nuls suivant le régime de fonctionnement :

$$\frac{\partial n_{H2}}{\partial t} = N_{H2_{enc}} = N_{H2_e}(T_e) + N_{H2_{m,s}}(T_m) - N_{H2_{m,e}}(T_{enc}) - N_{H2_s}(T_{enc})$$

Le nombre de moles d'hydrogène présent dans l'enceinte varie ($N_{H2_{enc}}$) pour permettre à l'égalité de pression de l'enceinte et de l'hydrure de s'établir. Cette pression d'équilibre P dépend de la proportion d'hydrogène adsorbée par l'hydrure.

$$N_{H2_{enc}} = \frac{V_{enc}}{R.T_{enc}} \times \frac{\partial P}{\partial t} \quad \text{avec } V_{enc} \text{ le volume gazeux de l'enceinte}$$

Bilans d'enthalpie :

Ils sont établis à nouveau à partir de l'équation générale qui est développée :

- en adsorption :

$$(m_{st} Cp_{st} + n_{H2} Cp_{H2}) \frac{\partial T_{enc}}{\partial t} = (hS)_{m/enc} \cdot (T_m - T_{enc}) - (hS)_{enc/ext} \cdot (T_{enc} - T_{ext}) - Cp_{H2} \cdot (T_{enc} - T_e) \cdot N_{H2_e}$$

- en désorption :

$$(m_{st} Cp_{st} + n_{H2} Cp_{H2}) \frac{\partial T_{enc}}{\partial t} = -(hS)_{m/enc} \cdot (T_{enc} - T_m) - (hS)_{enc/ext} \cdot (T_{enc} - T_{ext}) + Cp_{H2} \cdot (T_e - T_{enc}) \cdot N_{H2_e} + Cp_{H2} \cdot (T_{enc} - T_m) \cdot N_{H2_2}$$

ANNEXE n°6 : Bilans de masse et d'enthalpie appliqués aux piles à combustible

La description des processus physiques qui ont lieu à l'intérieur d'une pile à combustible passe essentiellement par l'écriture des bilans de matière, d'enthalpie et d'enthalpie libre. Un certain nombre d'hypothèses sont à prendre en compte pour résoudre ces bilans, elles seront pour la plupart exposées au fur et à mesure de leur nécessité, sauf celles ci-dessous qui sont nécessaires dans tous les bilans.

Hypothèse 1 : La cellule ne présente pas d'effet de bord

Hypothèse 2 : Il n'y a pas d'accumulation de gaz, d'eau, de charges électriques ni d'espèces électroactives dans la cellule.

Hypothèse 3 : La cellule est divisée thermiquement en deux zones : la première est constituée par le fluide caloporteur dont la température est T_{calo} ; la deuxième englobe tout le reste de la cellule, sa température est T .

Hypothèse 4 : Les gaz entrent et sortent de la cellule saturée en eau.

Hypothèse 5 : Le flux d'eau traversant la membrane de la cathode vers l'anode est égal à une portion fixe du flux d'eau produit à la cathode

La signification de toutes les variables est répertoriée dans la nomenclature.

BILANS DE MASSE EN REGIME STATIONNAIRE :

Ils permettent de relier au courant la quantité de combustibles utilisés. La circulation des gaz étant également utilisée pour gérer la thermique de l'installation, la connaissance des valeurs des débits entrants et sortants est nécessaire.

- **COTE ANODE : $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$**
 - Espèces réactives : H_2, H^+, e^-

$$\frac{\partial n_{H_2}}{\partial t} = N_{H_2, \text{entrée}} - N_{H_2, \text{sortie}} + R_{H_2} = 0$$

$$N_{H_2, \text{entrée}} = St_{H_2} \times \frac{J}{2}$$

$$N_{H_2, \text{sortie}} = (St_{H_2} - 1) \times \frac{J}{2}$$

$$R_{H_2} = -\frac{J}{2}$$

$$\frac{\partial n_{e^-}}{\partial t} = -N_{e^-, \text{sortie}} + R_{e^-} = 0$$

$$N_{e^-, \text{sortie}} = R_{e^-} = J$$

$$\frac{\partial n_{H^+}}{\partial t} = -N_{H^+, \text{sortie}} + R_{H^+} = 0$$

$$N_{H^+, \text{sortie}} = R_{H^+} = J$$

Avec $J = I/F$ le courant molaire d'électrons (moles d'électrons/s) issu des électrodes

R_i le taux de production du composé i

$St_i = N_{i,e}/(N_{i,e} - N_{i,s})$ le rapport à la stœchiométrie du composé i

- Espèces inertes :

Les espèces inertes sont l'eau (à l'état liquide et vapeur) et l'azote.

$$\frac{\partial n_{H_2O,V}}{\partial t} = N_{H_2O,V,entr\acute{e}e} - N_{H_2O,V,sortie} - N_{H_2O,V \rightarrow L,a} = 0$$

$$N_{H_2O,V,entr\acute{e}e} = \frac{x_{sat}(T_e, P_{a,e})}{1 - x_{sat}(T_e, P_{a,e})} \times N_{H_2,entr\acute{e}e} \quad N_{H_2O,V,sortie} = \frac{x_{sat}(T; P_a)}{1 - x_{sat}(T, P_a)} \times N_{H_2,sortie}$$

$$\frac{\partial n_{H_2O,L}}{\partial t} = -N_{H_2O,L,sortie} + N_{H_2O,V \rightarrow L,a} + N_{H_2O,L,c \rightarrow a} = 0$$

$$N_{H_2O,L,c \rightarrow a} = \alpha \times J$$

$$\frac{\partial n_{N_2}}{\partial t} = -N_{N_2,sortie} + N_{N_2,c \rightarrow a} = 0$$

$$N_{N_2,c \rightarrow a} = K_{N_2,m}(T) \times (P_{N_2,c} - P_{N_2,a}) = 0$$

Avec $x_{sat}(T,P) = P_{sat}(T)/P$ la fraction molaire à la saturation de l'eau dans le gaz
 α coefficient de transfert de l'eau liquide de la cathode vers l'anode à travers la membrane
 $K_{N_2,m}$ coefficient de transfert de l'azote de la cathode vers l'anode à travers la membrane

- **COTE CATHODE : $4H^+ + 4e^- + O_2 \rightarrow 2H_2O$**

$$\frac{\partial n_{O_2}}{\partial t} = N_{O_2,entr\acute{e}e} - N_{O_2,sortie} + R_{O_2} = 0$$

$$N_{O_2,entr\acute{e}e} = St_{O_2} \times \frac{J}{4}$$

$$N_{O_2,sortie} = (St_{O_2} - 1) \times \frac{J}{4}$$

$$R_{O_2} = -\frac{J}{4}$$

$$\frac{\partial n_{N_2}}{\partial t} = N_{N_2,entr\acute{e}e,c} - N_{N_2,sortie,c} - N_{N_2,c \rightarrow a} = 0$$

$$N_{N_2,entr\acute{e}e,c} = \frac{1 - x_{on,e}}{x_{on,e}} \times N_{O_2,e}$$

Avec $x_{on} = N_{O_2} / (N_{O_2} + N_{N_2})$ la fraction molaire de l'oxygène dans l' « air »

$$\frac{\partial n_{H_2O,V}}{\partial t} = N_{H_2O,V,entr\acute{e}e} - N_{H_2O,V,sortie} - N_{H_2O,V \rightarrow L,c} = 0$$

$$N_{H_2O,V,entr\acute{e}e} = \frac{x_{sat}(T_{c,e}, P_{c,e})}{1 - x_{sat}(T_{c,e}, P_{c,e})} \times N_{air,entr\acute{e}e}$$

$$N_{air,entr\acute{e}e} = \frac{St_{O_2}}{x_{O_2,e}} \times \frac{J}{4}$$

$$N_{H_2O,V,sortie} = \frac{x_{sat}(T_c, P_c)}{1 - x_{sat}(T_c, P_c)} \times N_{air,sortie}$$

$$N_{air,sortie} = \frac{St_{O_2} - 1}{x_{O_2,s}} \times \frac{J}{4}$$

$$\frac{\partial n_{H_2O,L}}{\partial t} = -N_{H_2O,L,sortie} + R_{H_2O,L} + N_{H_2O,V \rightarrow L,c} - N_{H_2O,L,c \rightarrow a} = 0$$

$$R_{H_2O,L} = \frac{J}{2}$$

BILAN D'ENTHALPIE LIBRE EN REGIME PSEUDOSTATIONNAIRE :

Ce bilan est issu de l'application du premier et deuxième principe de la thermodynamique à une machine électrochimique

$$\frac{dG_{système}}{dt} = -\sum T \frac{dS_i}{dt} + \frac{dW}{dt} + \sum \mu_{i,e}^* N_{i,e} - \sum \mu_{i,s}^* N_{i,s}$$

Dans le cas de la cellule considérée :

- il n'y a pas de travail échangé avec l'extérieur, hors les travaux d'introduction et d'extraction des espèces chargées ou non $\Rightarrow \frac{dW}{dt} = 0$
- il n'y a pas d'accumulation de matière ni de charge à l'intérieur du réacteur et globalement son enthalpie libre reste constante (hypothèse de pseudo stationnarité). $\Rightarrow \frac{dG_{système}}{dt} = 0$

Dans ces conditions, la dissipation d'énergie dans les processus irréversibles est contrebalancée par les flux d'énergie chimique et le travail d'introduction électrique:

$$\sum \mu_{i,e}^* N_{i,e} - \sum \mu_{i,s}^* N_{i,s} = \sum T \frac{dS_i}{dt}$$

or

$$\begin{aligned} \sum \mu_{i,e} N_{i,e} - \sum \mu_{i,s}^* N_{i,s} &= \left[\left(\frac{1}{4} \mu_{O_2}(T, P) + \frac{1}{2} \mu_{H_2}(T, P) - \frac{1}{2} \mu_{H_2O}(T, P) \right) \right] \times J \\ &\quad \left[-(\mu_e^c - \mu_e^a) - (\Phi_c - \Phi_a) \times F \right] \\ &= [E_{rev} - 0 - (\Phi_c - \Phi_a)] \times FJ \\ &= [E_{rev} - U] \times FJ \end{aligned}$$

où U la tension de fonctionnement et E_{rev} est la tension, dite réversible, c'est à dire celle qu'il y aurait en l'absence des mécanismes internes générateurs de dissipations irréversibles.

L'expression de cette tension réversible est la suivante :

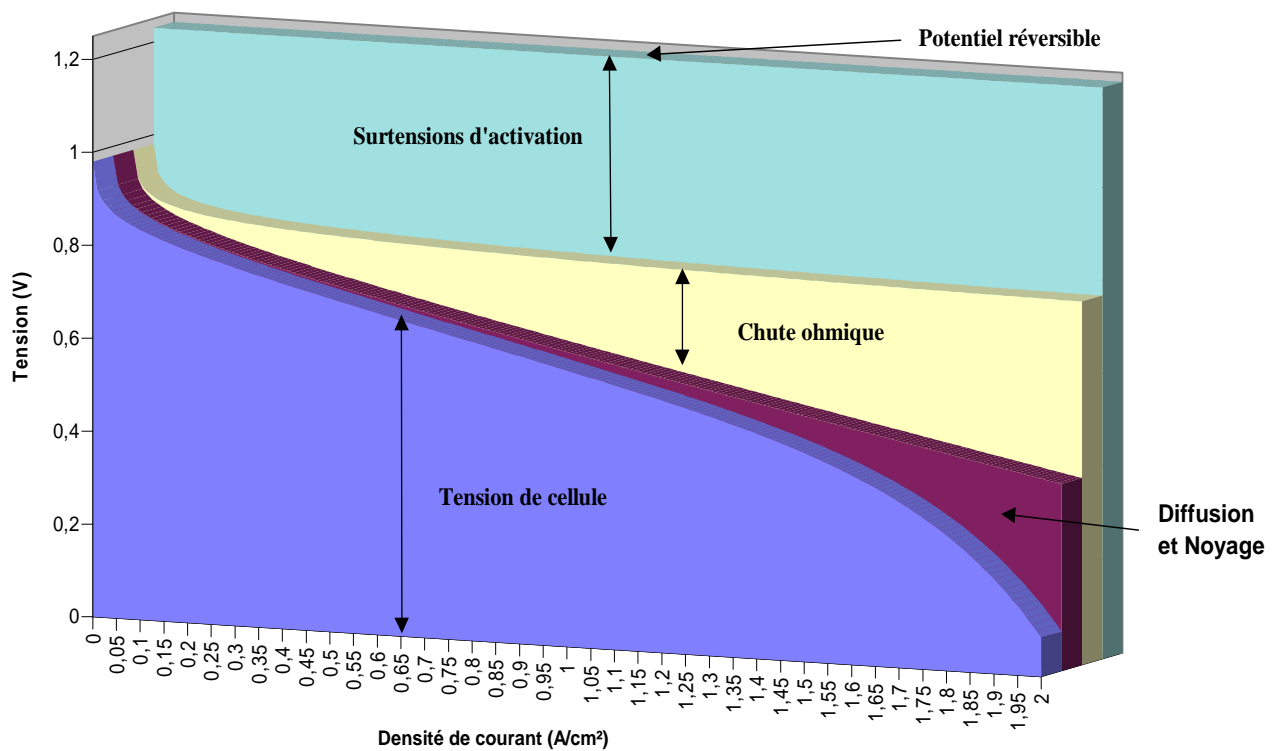
$$E_{rev} = \frac{1}{2F} \left[-\Delta G_{H_2O}^\circ + \Delta T \times \Delta S_{H_2O}^\circ + T \times \Delta C p_{fH_2O} \times \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + RT \ln\left(\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{H_2}}{a_{H_2O}}\right) \right]$$

D'autre part : $\sum T \frac{dSi}{dt} = \eta \times FJ$

d'où $U = E_{rev} - \eta$

η représente la chute de tension générée par les mécanismes irréversibles (conduction thermique et électrique, diffusion de matière, réactions chimiques,...) Elle peut se décomposer en une surtension réactionnelle et une surtension ohmique

$$\eta = \eta_{réaction}(T, I) + \eta_{ohmique}(T, I, P_{O_2}, P_{H_2}) = \eta_{réaction}(T, I) + (R_m(T) \times I)$$



Evolution caractéristique de la tension avec le courant pour une cellule à combustible

BILAN D'ENTHALPIE EN REGIME TRANSITOIRE :

Le bilan d'énergie interne sur le réacteur amène au bilan d'enthalpie suivant. C'est le seul bilan qui soit traité en transitoire dans la modélisation proposée pour la version 0.

$$dH_{\text{système}} = dQ + (h_e + z_e F \Phi_e) N_e - (h_s + z_s F \Phi_s) N_s - Vol_{\text{réact}} \frac{dP}{dt}$$

L'enthalpie du système est celle de toute la matière comprise à l'instant t à l'intérieur de la surface délimitant le « réacteur ». Il se décompose en une enthalpie de structure, une enthalpie de caloporteur, et une enthalpie des fluides internes au compartiment cathode et anode (oxygène+azote+eau coté cathode, hydrogène +azote+eau cote anode).

D'autre part le flux de chaleur échangé avec l'extérieur (flux de chaleur évacuée par convection naturelle de l'air ambiant à la surface externe de la cellule) s'écrit : $hS_{\text{ext}}(T-T_{\text{ext}})$; et l'accumulation d'énergie par compression transitoire des fluides contenus dans les compartiments est négligée.

Après développement des différents termes, le bilan final d'enthalpie s'écrit :

Pour le système :

$$\left\langle \left[\begin{aligned} & (n_{O_2} C_{p_{O_2}} + n_{N_2} C_{p_{N_2}}) + (n_{H_2} C_{p_{H_2}} + n_{N_2a} C_{p_{N_2}}) + \\ & (n_{H_2O,tot} + n_{H_2O,tot}) C_{p_l} + (n_{H_2O,v} + n_{H_2O,v}) \frac{dL}{dT} + C_{str} \end{aligned} \right] \frac{dT}{dt} \right\rangle^0 = \left\langle \left[\begin{aligned} & C_{p_{O_2}} N_{O_2,e} + C_{p_{H_2}} N_{H_2,e} + \\ & C_{p_{N_2}} N_{N_2} + C_{p_l} \times (N_{H_2O,vae} + N_{H_2O,v,e}) \end{aligned} \right] \times (T_e - T) \right\rangle^1$$

$$+ \left\langle [(N_{H_2O,vae} + N_{H_2O,v,e}) - (N_{H_2O,vas} + N_{H_2O,v,s})] \times L \right\rangle^2$$

$$- \left\langle \frac{I}{4F} \times \Delta H_{H_2O}(T, P) \right\rangle^3 - \langle UI \rangle^4$$

$$- \langle (hS)_{\text{ext}}(T - T_{\text{ext}}) \rangle^5 - \langle h_{rf} S_{rf}(T - T_{\text{cal}}) \rangle^6$$

⁰ : inertie thermique de la PAC

¹ : Puissance thermique absorbée par les gaz entrants

² : Puissance consommée par la transformation de l'eau vapeur en eau liquide

³ : Puissance apportée par la réaction chimique

⁴ : Puissance électrique consommée

⁵ : Puissance thermique échangée avec l'extérieur

⁶ : Puissance thermique échangée avec le réfrigérant

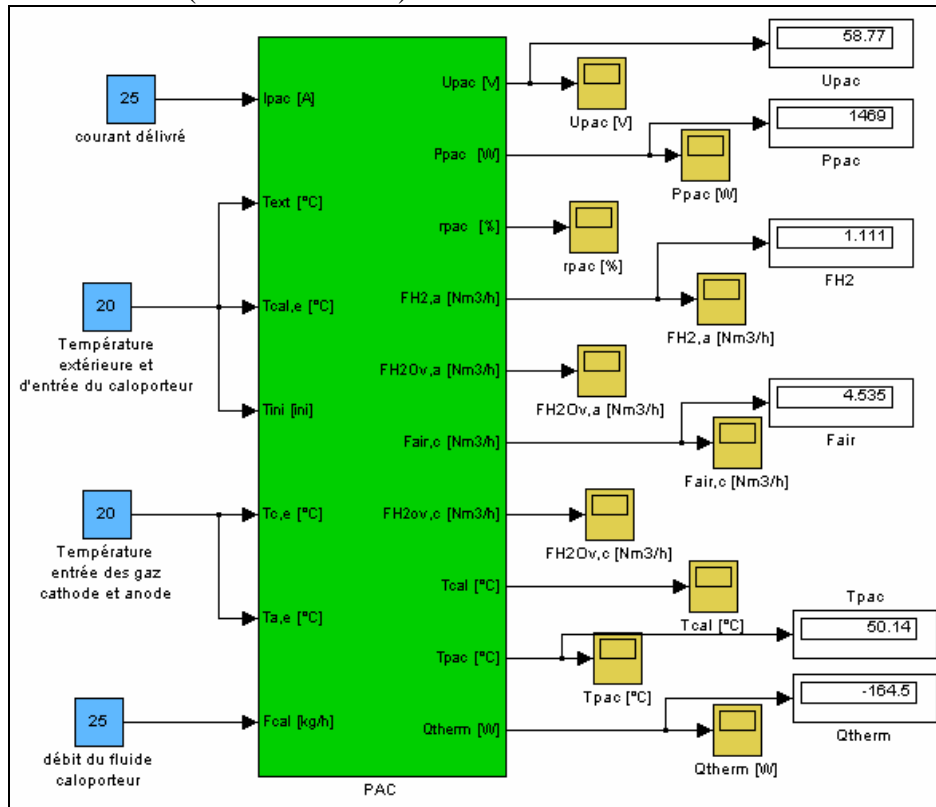
Ainsi les flux d'azote, d'hydrogène et d'oxygène entrant à une température T_e inférieure à la température de la pile contribuent à son refroidissement. La transformation d'une partie de l'eau vapeur en eau liquide intervient également.

Pour le caloporteur, en l'absence d'accumulation de celui-ci (séparation des circuits) :

$$N_{\text{cal}} C_{\text{cal}} \frac{dT_{\text{cal}}}{dt} = N_{\text{cal}} C_{\text{cal}} (T_{\text{cal,e}} - T_{\text{cal}}) - h_{rf} S_{rf} (T_{\text{cal}} - T) = 0$$

ANNEXE n°7 : Modèle de simulation de la PAC

La figure ci-dessous illustre la simulation d'une pile à combustible PEMFC air/hydrogène : La puissance électrique délivrée est de 1.5 kW nominal pour une consommation d'hydrogène de 1.1 Nm³/h (rendement 45%).



Les valeurs des paramètres dimensionnels sont les suivantes :

Nombre de cellules en série n_{cs} :	100
Coefficient d'épaisseur du nafion r_m :	0.45
Coefficient de transfert de l'eau de la cathode vers l'anode :	0.1
Coefficient stœchiométrique de l'hydrogène St_{H_2} :	1.05
Coefficient stœchiométrique de l'oxygène St_{O_2} :	1.8
Fraction molaire de l'oxygène dans l'air en entrée X_{one} :	0.21
Activité de l'eau a_{H_2O} :	1
Pression dans la pile P :	2 Bars
Volume du compartiment anodique de l'ensemble des cellules V_a :	2.5 cm ³
Volume du compartiment cathodique de l'ensemble des cellules V_c :	2.5 cm ³
Masse de la structure m_{st} :	65 kg
Capacité calorifique de la structure Cp_{st} :	100 J/kg/K
Surface extérieure S_{ext} :	0.25 m ²
Coefficient d'échange thermique extérieur h_{ext} :	5 W/m ² /K
Surface caloporteur S_{cal} :	0.336 m ²
Coefficient d'échange thermique caloporteur h_{cal} :	20 W/m ² /K

ANNEXE n°8 : Définition des termes caractéristiques des batteries

La Tension aux bornes :

La résistance interne d'un élément se compose :

- d'une résistance vraie ou résistance ohmique due à la résistance de ses constituants (conducteurs, supports, électrolyte, écartement entre les plaques, séparateurs)
- d'une résistance apparente découlant des différentes polarisations (concentration et activation) dont tout élément est le siège (pendant sa charge et sa décharge).

La tension aux bornes est donc de la forme : $V = fem + R_{int} \times I$

La Capacité :

La capacité C_{bat} d'un élément est la quantité d'électricité, exprimée en Ampère heure (Ah), que l'accumulateur est capable de restituer après avoir reçu une charge complète lorsqu'il est déchargé à un courant d'intensité déterminée maintenue constante. Par exemple, une batterie d'une capacité de 100Ah délivre pour un régime de décharge de 20 h, un courant I_{20} de 5 A.

Rendement en quantité d'électricité :

Le rendement en quantité d'électricité est le rapport entre le nombre d'Ampère heures fournis par un accumulateur et celui qu'il faut pour le remettre dans l'état initial. Ce rendement varie entre 0.70 et 0.95 suivant le type d'accumulateur.

Rendement en énergie :

Le rendement en énergie est le rapport entre le nombre de Watts heure restitués par la batterie et le nombre de Watts heure qui lui sont fournis. Il est toujours inférieur au rendement en quantité d'électricité, la tension en décharge étant toujours inférieure à la tension en charge par suite des différentes polarisations intervenant dans l'accumulateur. Ce rendement varie entre 0.45 et 0.80.

L'état de charge :

L'état de charge, SOC (State Of Charge), caractérise le niveau de charge de la batterie. Sa valeur varie entre 0 pour une batterie totalement vide et 1 pour une batterie remplie. Il est à noter que la température a une influence sur la force électromotrice de l'élément, sur la résistance des constituants, sur la résistivité et la viscosité de l'électrolyte. Par exemple, par grand froid, les éléments perdent une partie importante de leur capacité par suite de l'augmentation de la viscosité de l'électrolyte, qui limite les phénomènes de diffusion. Ainsi, les éléments ressentent une chute de tension supplémentaire due surtout à l'augmentation de la résistivité de l'électrolyte.

$$SOC = Q_{bat} / C_{bat}$$

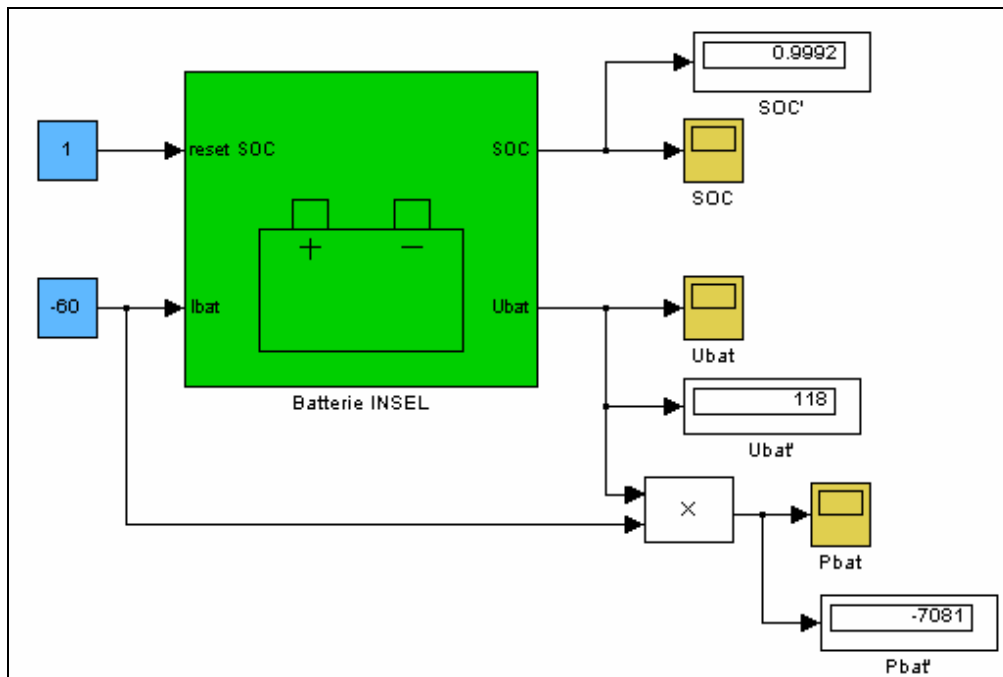
Profondeur de décharge :

La profondeur de décharge, ou Depth of discharge (DOD) en anglais, est le pourcentage de capacité déchargée. Par exemple, si un élément d'une capacité de 100Ah est déchargé de 60 Ah, la profondeur est alors de 0.6.

$$DOD = 1 - SOC$$

ANNEXE n°9 : Modèle de simulation des batteries

La figure ci-dessous illustre la simulation d'un ensemble de 24 batteries connectées en série, d'une capacité nominale de 1200 Ah et d'une tension nominale de 48 V.



Pour cette simulation, les paramètres dimensionnels ont pris les valeurs suivantes :

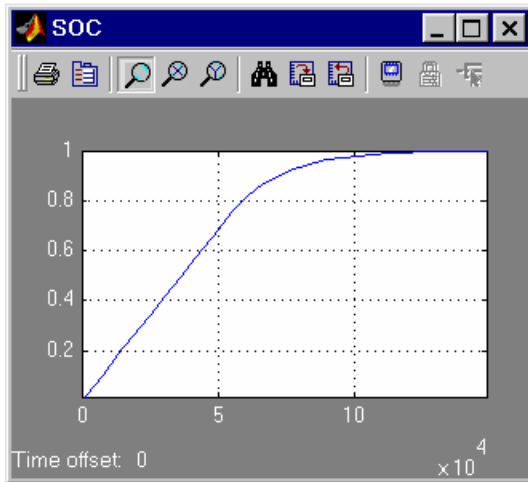
$C_{\text{bat}} = 1200 \text{ Ah}$ (capacité nominale de la batterie)
 $\text{SOC}_{\text{max}} = 0.99925$ (état de charge maximal)
 $U_{\text{co}} = 2 \text{ V}$ (tension d'une batterie complètement chargée en circuit ouvert)
 $g = 0.18 \text{ V}$ (paramètre de tension de l'électrolyte)

$a_w = 0.98$ (paramètre du rendement de charge)
 $b_w = 0.201 \text{ h}^{-1}$ (paramètre du rendement de charge)

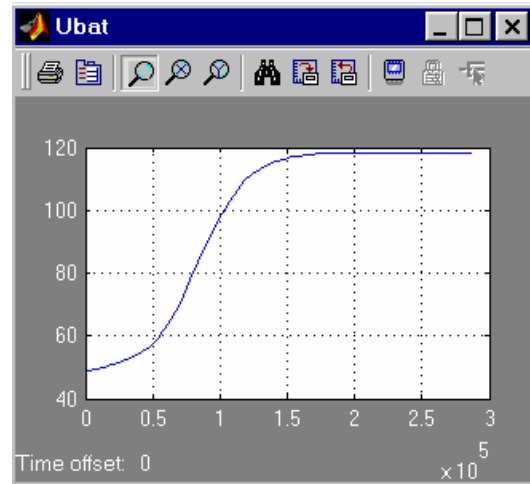
$q_s = 0.166 \text{ \%}$ par jour (coefficient d'autodécharge)

$r_d = 0.48$ (paramètre pour la résistance interne de décharge)
 $m_d = 0.36$ (paramètre pour la résistance interne de décharge)
 $c_d = 1.01$ (paramètre pour la résistance interne de décharge)
 $r_c = 4$ (paramètre pour la résistance interne de charge)
 $m_c = 0.69$ (paramètre pour la résistance interne de charge)
 $c_c = 1.05$ (paramètre pour la résistance interne de charge)

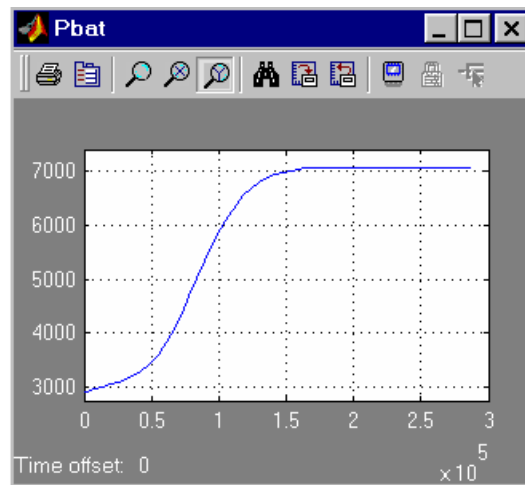
Le modèle permet de simuler par exemple le fonctionnement des batteries lors d'une recharge complète. Ainsi partant d'une situation où l'état de charge initial est proche de 0, le temps de charge des batteries (à 90%) est de 20 h avec un courant de 60 A. Les graphes ci-après permettent de suivre les variations de la tension, de la puissance consommée et de l'état de charge SOC sur la période de recharge.



Etat de charge SOC



Tension aux bornes de la batterie (V)



Puissance électrique consommée (W)

La tension aux bornes de la batterie augmente au fur et à mesure que son état de charge se rapproche de 1. Ainsi la puissance électrique consommée est plus importante en fin de charge.

ANNEXE n°10 : Dimensionnement budgétaire de la chaîne énergétique

Une partie de mon travail a été consacrée à la recherche des données financières concernant les composants de la chaîne. En voici les résultats :

- Convertisseurs photovoltaïques :

Les convertisseurs utilisés sur le site de Reinheimer sont de la marque Bp-solar. Le coût des convertisseurs d'une puissance voisine de 70 W est évalué à 330 €. La durée de vie moyenne est de 20 ans.

- Batteries :

Au niveau des caractéristiques économiques, les entreprises Vaïca et Panasonic ont été sollicitées pour un devis du parc de batteries. Nous attendons leur réponse. Les éléments de batteries Fulmen de 2 volts et d'une capacité légèrement supérieure (1320 Ah) sont vendus 250€ pièce, ce qui amène à un total de 6000€ par batterie de 48 V. La durée de vie des batteries au plomb est estimée à 10 ans avec des cycles de charge – décharge journalier de 20% et à un peu plus de 7 ans (7.4) avec des cycles de 40% d'amplitude (figure n°V.A).

- Electrolyseur :

Voici les caractéristiques des électrolyseurs de trois fournisseurs intéressants :

Société	Prix (€)	Consommation (kWh/Nm ³)	Catégorie	Pression (bar)	Débit H ₂ (Nm ³ /h)	Pureté H ₂ (% vol H ₂)
CASALE Chemicals SA, Suisse	60 000	4.5	alcalin	de 10 à 30	0.5	99.9%
Diamon Lite, Suisse	55 000	6	PEM	13	0.5	99.999%
ErreDue, Italie	10 000	6	alcalin	6	1	99.6%

La durée de vie d'un électrolyseur est estimée à 10 ans

Un choix semble devoir se faire entre pureté de l'hydrogène et consommation. En effet pour préserver l'hydrure, la qualité de l'hydrogène nécessaire est de 99.999%.

- Réservoir d'hydrure :

Considérant l'aspect financier, il est plus intéressant de se baser sur les prix pratiqués sur l'hydrure FeTi. Leur capacité massique est de 1.86%.

Jusqu'à présent seulement trois fournisseurs de réservoirs d'hydrure ont été pris en compte : les entreprises **HERA** au Canada, **Ergenics** aux Etats-Unis et **Japon Steel Works** au Japon. Les prix pratiqués sont de 200€ /kg de FeTi avec un coefficient réductif de 0.5 pour des quantités supérieures à 200 kg. Suivant les options choisies, les prix sont les suivants :

	Avec une PAC H ₂ /O ₂	Avec une PAC H ₂ /air
Quantité d'hydrogène stocké (kg)	16	20
Quantité d'hydrure stocké (kg)	860	1075
Prix (Euros)	86 000	107 500

La durée de vie d'un réservoir dépasse 100 000 cycles de charge-décharge, l'utilisation prévue pour le réservoir permet de considérer ce dernier comme inusable.

- Pile à combustible :

Il n'y a pas pour l'instant de fabrication industrielle de piles à combustible, le coût est évalué à 600 € pour une pile de 1.2 kW. Sa durée de vie est d'environ 10 ans.

- Onduleur et convertisseur DC/DC :

La durée de vie d'un onduleur est d'environ 10 ans et le coût de l'installation proche de 5700 € [15].

- Système global :

Afin de prendre en compte la durée de vie de chacune des pièces, nous calculerons la valeur de l'investissement sur vingt ans.

Coût de l'ensemble CPV, batteries et onduleur seuls :

(cas 1 de la partie V.3 avec 15 batteries déchargées jusqu'à 40% et 96 CPV)

96 Convertisseurs Photovoltaïques : (1×96×330)	31 680€
15 Batteries : (2.7×15×6000)	243 000€
1 Onduleur : (2×1×5700)	11 400€
Total :	286 080€

Coût de l'ensemble de la chaîne énergétique de référence :

(cas de la partie V.4)

72 Convertisseurs Photovoltaïques : (1×72×330)	23 760€
6 Batteries : (2×6×6000)	72 000€
1 Onduleur : (2×1×5700)	11 400€
3 DC/DC : (2×3×5700)	34 200 €
1 Electrolyseur : minimum (2×1×10 000)	20 000€
1 Réservoir d'hydrures :	107 500€
1 Pile à combustible H ₂ /air : (4×1×600)	2 400€
Total :	271 260€

Ainsi les deux dispositifs semblent équivalents financièrement, mais étant donné que les deux systèmes doivent être optimisés, nous ne pouvons conclure avec certitude.