

SIMULATION NUMERIQUE UNIDIMENSIONNELLE DU PHENOMENE DE TRANSFERT DE CHALEUR, MASSE ET CHARGE DANS UNE PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS

B.MAHMAH¹ A.M'RAOUI¹ H.BENMOUSSA² M.BELHAMEL¹

1. Centre de Développement des Energies Renouvelables, BP 62, route de l'observatoire bouzaréah - Alger.
email : mah2bouziane@yahoo.fr
2. Université Hadj Lakhdar de Batna, rue chahid boukhlouf - Batna

Résumé

Le but de notre travail est de modéliser et d'étudier le transfert de chaleur, de masse et de charge dans une pile à combustible à membrane échangeuse de proton alimenté par de l'hydrogène. Ceci nous permet de connaître le phénomène ayant lieu à l'intérieur de la membrane, ainsi nous pouvons mieux prévoir son comportement dans différentes conditions.

Nous avons ainsi établi les équations de transfert de masse, de chaleur et de transport de charge d'une membrane poreuse de type Nafion 117. Pour le transfert de chaleur, nous considérons l'effet de convection, conduction ainsi que l'effet Joule Thomson de l'échauffement de la membrane lors du passage d'un courant électrique. Pour le transfert de masse la diffusion de fick a été considérée avec l'effet de la force électro-osmotique, et enfin pour le transport des espèces nous avons employé une équation de type Darcy pour une membrane poreuse isotrope.

Nous posons ainsi deux équations aux dérivées partielles de type parabolique que nous avons résolu en discrétisant par les différences finies pour l'espace et burlisch-stoer pour l'intégration du temps. Cette procédure est très stable et donne de très bons résultats lors de la validation du code par des problèmes dont la solution est connue.

La résolution de ces équations donne le profil de température et de concentration d'eau à l'intérieur de l'épaisseur de la membrane à différents instants pour des conditions opératoires déterminées, aussi le potentiel de la membrane est calculé.

Les simulations effectuées nous permettent de valider nos équations différentielles et algorithmes de résolution en comparant à des autres travaux effectués dans le même domaine.

Mots Clés : pile à combustible, Hydrogène, Membrane, Modèle mathématique, Phénomène de transfert.

Nomenclature

a	activité	R_m	résistance ohmique de la membrane, W/m^2
C_i	concentration de i , mol/m^3	R	constante universelle des gaz parfait $J/mol.K$
C_i^α	concentration de i dans la phase α , kg/m^3	s	ratio de saturation
c_{p_i}	chaleur spécifique de i , $J/kg.K$	t	temps, s
D_i	coefficient de diffusion de i , cm^2/s	T	température, K
D'	coefficient de diffusion à température constante, cm^2/s	T_0	température de référence, K
F	constante de Faraday	Φ_m	potentiel électrique de la membrane, V
i_x	courant de proton dans la direction x , A/m^2	λ	conductivité thermique, W/mK
J_i	flux de diffusion de i , $mol/m^2.s$	λ_{H_2O/SO_3}	contenance de la membrane en eau, mol_{H_2O}/mol_{SO_3}
k_r^g	perméabilité relative de la phase gaz	μ	viscosité dynamique, kg/ms
K	perméabilité absolue, m^2/s	ρ	densité, kg/m^3
M_i	masse moléculaire de i , kg/mol	σ	conductivité électrique, S/m
N_i	flux de i	indices	
n_t	coefficient d'entraînement	m	membrane
p_0	pression de saturation de référence, Pa	g	gaz
p^α	pression de la phase α	H_2O	eau
p_{sat}	pression de saturation, Pa	H^+	proton

1 Introduction

L'hydrogène sera très probablement le vecteur énergétique du futur, son développement dépendra du progrès que nous connaissons les technologies qui l'utilisent, particulièrement des piles à combustibles.

Les piles à combustibles sont une nouvelle filière électrique et thermique, dotées d'un exceptionnel rendement énergétique (indépendant du cycle de Carnot, qui est le cas de tous les procédés thermiques); elles sont capables de fonctionner avec plusieurs combustibles (hydrogène, méthanol, gaz naturel, ...).

Dans cette étude nous développons un modèle numérique simplifié unidimensionnel d'une membrane PEMFC afin de comprendre le fonctionnement et d'optimiser les conditions opératoires. En effet le rendement d'une pile à combustible dépend considérablement de son humidité et la sécheresse de son cœur. La PEMFC est très sensible comparé aux autres piles qui travaillent à haute températures. Pour empêcher le dessèchement et la déshydratation forte de la membrane ou le l'inondation de la cathode, il faut réaliser un équilibre. Cet équilibre est l'un des obstacles les plus difficile à surmonter.

L'eau ainsi produite par la pile à combustible peut être utilisée pour transporter la chaleur, employé pour l'humidification et le refroidissement, aussi plus simplement comme eau potable.

2 Equation gouvernantes et constitutives :

Les équations gouvernantes et constitutives suivantes sont utilisées dans le modèle pour décrire le phénomène ayant lieu [1] :

- équation de conservation de masse
- équation de moment (Darcy)
- equation de conervation d'énergie
- equation de conervation du courant
- equation du potentiel dans le polymere
- relation linéaire de la pression transmembranaire
- relation de l'activité de l'eau dans l'anode et la cathode
- relatoin de l'activité de l'eau dans la membrane

2.1 Equation de conervation de masse et d'espèce.

Aussi bien pour l'eau que pour les protons l'équation de conervation de la mase est [2] :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} N_i \quad (1)$$

C_i est la concentration molaire et N_i est le flux molaire du à la convection et à l'effet electro-osmotique. Dans une solution diluée, N_i est donné par l'équation de Nernst-Plack avec la relation de Nernst-Einstein :

$$N_i = J_i + C_i u^m \quad (2)$$

où u^m est la vitesse du mélange et J_i est le flux de diffusion. pour l'eau, le flux de diffusion est exprimé par :

$$J_{H_2O} = -D_{c_{H_2O}} \frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial x} + n_t \frac{i_x}{F} \quad (3)$$

où

$$n_t = 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{22} \quad (4)$$

où

$$\lambda_{H_2O/SO_3} = \frac{C_{H_2O}^m}{\frac{\rho_s^m}{M^m} - b C_{H_2O}^m} \quad (5)$$

avec $b = 0.0126$, coefficient d'extension de la membrane dans la direction x déterminé expérimentalement.

Le coefficient de diffusion est exprimé par la relation [3] :

$$D_{c_{H_2O},T} = D' \left\{ \exp \left[2476 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \lambda_{H_2O/SO_3} \frac{1}{a} \frac{1}{17.81 - 789a + 108a^2} \right\} \quad (6)$$

où a est l'activité de l'eau et D' est le coefficient de diffusion mesuré à température constante, il s'exprime par :

$$D' = 2.642276 \cdot 10^{-13} \lambda_{H_2O/SO_3} \quad \text{pour } \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 1.23 \quad (7)$$

$$D' = 7.75 \cdot 10^{-11} \lambda_{H_2O/SO_3} - 9.5 \cdot 10^{-11} \quad \text{pour } 1.23 < \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 6 \quad (8)$$

$$D' = 2.5625 \cdot 10^{-11} \lambda_{H_2O/SO_3} + 2.1625 \cdot 10^{-10} \quad \text{pour } 6 < \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 14 \quad (9)$$

D' est mesuré à $30^\circ C$
le flux total d'eau est exprimé :

$$N_{H_2O} = J_{H_2O} + (C_{H_2O}^m u^m) \quad (10)$$

où u^m est donné par l'équation de moment :

$$u^m = -\frac{K k_r^g}{\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (11)$$

K est la perméabilité absolue du milieu poreux, k_r^g la perméabilité relative, μ est la viscosité dynamique.

$$\mu = \frac{M_{H^+} C_{H^+}}{\rho} \mu_{H^+} + \frac{M_{H_2O} C_{H_2O}}{\rho} \mu_{H_2O} \quad (12)$$

L'équation générale de transfert instationnaire de masse est donc :

$$\frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J_{H_2O} - \frac{\partial}{\partial x} (C_{H_2O}^m u^m) \quad (13)$$

En supposant une électroneutralité de la membrane et une distribution uniforme de des charges, le transfert de proton se simplifie :

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = 0 \quad (14)$$

donc, quand un courant traverse la membrane la concentration de proton reste constante.

2.2 Conservacion de l'énergie

L'énergie est transportée par convection et conduction. l'effet des pertes ohmiques dans la membrane est pris en considération en ajoutant un terme source dans les bilans.

$$\overline{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_m \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \overline{M c_p N} \frac{\partial T}{\partial x} + R_m \quad (15)$$

où

$$\overline{\rho c_p} = \rho_s^m c_{p_m} + \rho_{H_2O}^m c_{p_{H_2O}} + \rho_{H^+} c_{p_{H^+}} \quad (16)$$

avec

$$\rho_{H^+} = M_{H^+} C_{H^+} \text{ et } \rho_{H_2O}^m = M_{H_2O} C_{H_2O} \quad (17)$$

$$\overline{M c_p N} = M_{H_2O} c_{p_{H_2O}}^m N_{H_2O} + M_{H^+} c_{p_{H^+}} N_{H^+} \quad (18)$$

en développant les termes nous obtenons

$$\begin{aligned} \overline{M c_p N} = & M_{H_2O} c_{p_{H_2O}}^m \left(C_{H_2O}^m u^m - D_{c_{H_2O}, T} \frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial x} + 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{22} \frac{i_{m,x}}{F} \right) \\ & + M_{H^+} c_{p_{H^+}} \left(C_{H^+} u^m - \frac{F}{RT} D_{H^+} C_{H^+} \frac{\partial \Phi_m}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

Dans l'équation d'énergie λ_m représente le coefficient de conductivité de la membrane et est supposé constant. le terme source R_m est donné par

$$R_m = \frac{i_x^2}{\sigma_m} \quad (20)$$

où σ_m est la conductivité de la membrane, elle est fonction de la température et de la contenance en eau :

$$\sigma_m = \sigma_{m_{303}} \exp \left(1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (21)$$

avec $\sigma_{m_{303}}$ la conductivité de la membrane à 303 K :

$$\sigma_{m_{303}} = 100 (0.005139 \lambda_{H_2O/SO_3} - 0.00326) \quad \text{pour } \lambda_{H_2O/SO_3} > 1 \quad (22)$$

2.3 Conservacion du courant :

La supposition d'un nombre fixe et uniforme de charges dans la membrane en plus de l'hypothèse d'électroneutralité donne la relation suivante :

$$\frac{\partial i_x}{\partial x} = 0 \quad (23)$$

2.4 Loi d'Ohm

L'équation du potentiel de proton dérivé à partir de la loi d'Ohm,

$$\frac{\partial \Phi_m}{\partial x} = -\frac{i_x}{\sigma_m} + \frac{F}{\sigma_m} C_{H^+} u^m \quad (24)$$

les deux termes représentent le flux de protons divisé par la conductivité de la membrane.

2.5 Activité de l'eau à l'interface

L'activité de la vapeur d'eau à l'interface de la membrane

$$a = \frac{RT}{p_{sat}(T)} C_{H_2O}^g + 2s \quad (25)$$

où $C_{H_2O}^g$ est la concentration en vapeur d'eau et s est le ratio de saturation.

2.6 Activité de l'eau dans la membrane

La relation de l'activité d'eau dans la membrane est donné pour $\lambda_{H_2O/SO_3} \leq 14$:

$$a = \frac{1}{2160} \left(c_1 + c_2 \lambda_{H_2O/SO_3} + 216 \left(c_3 - c_4 \lambda_{H_2O/SO_3} + c_5 \lambda_{H_2O/SO_3}^2 \right)^{1/2} \right)^{1/3} - \frac{134183}{2160} \left(c_1 + c_2 \lambda_{H_2O/SO_3} + 216 \left(c_3 - c_4 \lambda_{H_2O/SO_3} + c_5 \lambda_{H_2O/SO_3}^2 \right)^{1/2} \right)^{1/3} + \frac{797}{2160} \quad (26)$$

avec :

$$c_1 = -41956 \cdot 10^4 \quad c_2 = 139968 \cdot 10^3 \quad c_3 = 382482 \cdot 10^6 \quad c_4 = 251739 \cdot 10^3 \quad c_5 = 419904 \cdot 10^6$$

pour $14 \leq \lambda_{H_2O/SO_3} < 16.8$

$$a = 0.7143 (\lambda_{H_2O/SO_3}) - 9.0021 \quad (27)$$

pour $\lambda_{H_2O/SO_3} > 16.8$

$$a = 3 \quad (28)$$

2.7 Conditions initiales et aux limites

2.7.1 Concentration d'eau

L'équation de transport d'espèce requière une condition initiale et deux conditions aux limites. les conditions aux limites traduisent l'équilibre de la membrane avec le canaux extérieurs [4].

$$a = \left(\frac{RT}{P_{sat}} C_{H_2O}^g \right) \quad (29)$$

$$p_{sat} = p_0 \exp \left(\frac{\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) L_v M_{H_2O}}{R} \right) \quad (30)$$

ayant l'activité à l'interface on peu calculer la concentration d'eau dans la membrane :

$$C_{H_2O}^m = \lambda_{H_2O/SO_3} \frac{\rho_{dry}^m}{M^m} \frac{1}{1 + b\lambda_{H_2O/SO_3}} \quad (31)$$

où λ_{H_2O/SO_3} est une fonction de l'activité :

$$\begin{aligned} \lambda_{H_2O/SO_3} &= 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36a^3 && \text{pour } a < 1 \\ \lambda_{H_2O/SO_3} &= 14 + 1.4(a - 1) && \text{pour } 1 \leq a < 3 \\ \lambda_{H_2O/SO_3} &= 16.8 && 3 \leq a \end{aligned} \quad (32)$$

ces équation sont valables pour le coté anode et cathode.

En condition initiale nous supposons un profils linéaire de concntration d'eau dans la membrane.

2.7.2 Température

- Aux deux extrimités de la membrane le flux de chaleur est continu
- Comme condition initiale le profil de température est supossé linéaire.

3 Discretisation et résolution des équation

Pour la discrétisation des équations nous appliquons la méthode des différences finies pour discrétiser les équations de transfert de chaleur, de masse et de charge dans la membrane [5] :

c'est ainsi que l'épaisseur de la membrane est subdivisé en N parties de longueur $h = \frac{e_m}{N}$, les variables (concentration d'eau, température et potentiel) sont indicé i à l'épaisseur $\frac{i}{N}e_m$:

$$\frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial x} = \frac{c_{i+1} - c_{i-1}}{2h} \quad (33)$$

$$\frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial x} = \frac{c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1}}{2h} \quad (34)$$

Pour intégrer le temps la méthode de Rosenbrok [6] a été utilisée. Cette méthode a été développée pour la résolution des équations aux dérivées ordinaires couplée à des équations stationnaires :

$$\begin{cases} y' = f(y, z) & y(x_0) = y_0 \\ 0 = g(y, z) & z(x_0) = z_0 \end{cases} \quad (35)$$

Cette méthode est particulièrement intéressante dans notre cas, car l'intégration des conditions aux limites au système se trouve simplifiée.

L'algorithme de la méthode est (modifié pour minimiser les multiplications matrice-vecteur) :

$$g_i = \sum_{j=1}^i \gamma_{ij} k_j \quad i = 1, 2, 3 \quad (36)$$

$$\left[\frac{1}{h\gamma_{ii}} - f_y(y_0) \right] g_i = f \left(y_0 + \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} l_j \right) + \frac{1}{h} \sum_{j=1}^{i-1} c_{ij} g_j \quad (37)$$

$$y = y_0 + \sum_{j=1}^5 b_j g_j \quad (38)$$

$$erreur = \sum_{j=1}^5 e_j g_j \quad (39)$$

Les coefficients recalculés sont montrés sur le tableau 1.

4 Résultats de simulation

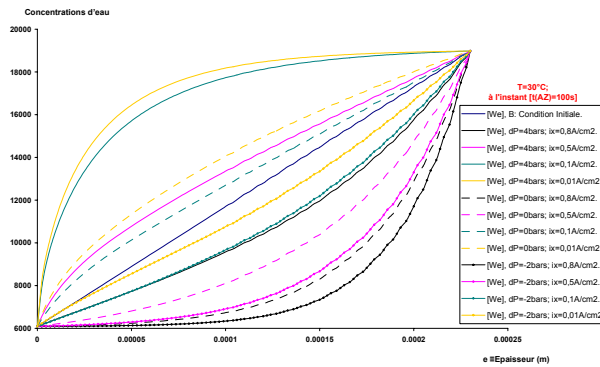


Figure 01 : Les variations des concentrations d'eau à travers l'épaisseur [e] de la membrane à T= 30°C

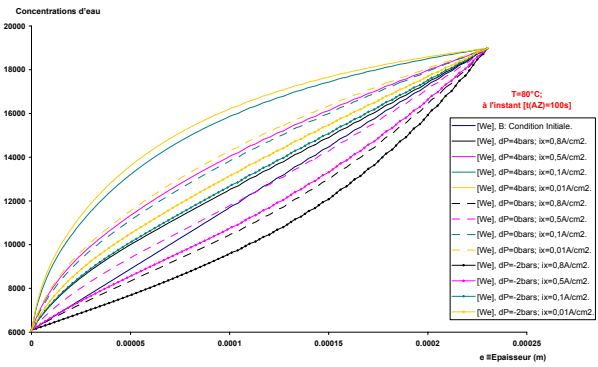


Figure 02 : Les variations des concentrations d'eau à travers l'épaisseur [e] de la membrane à T= 80°C

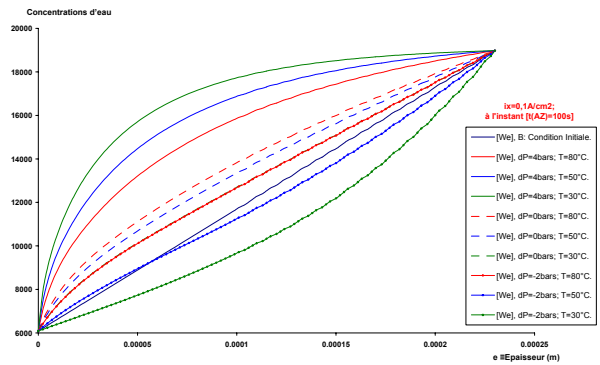


Figure 03 : Les variations des concentrations d'eau à travers l'épaisseur [e] de la membrane à $i_x=0,1 \text{ A/cm}^2$

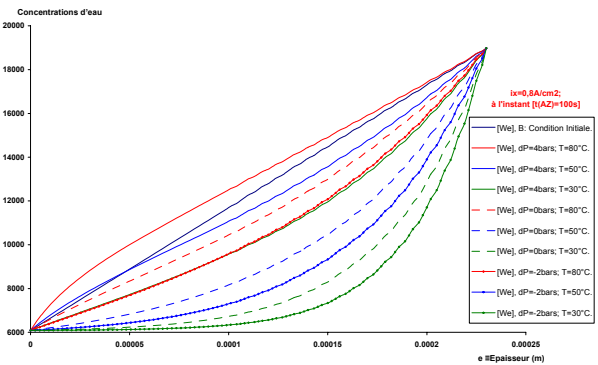


Figure 04 : Les variations des concentrations d'eau à travers l'épaisseur [e] de la membrane à $i_x=0,8 \text{ A/cm}^2$

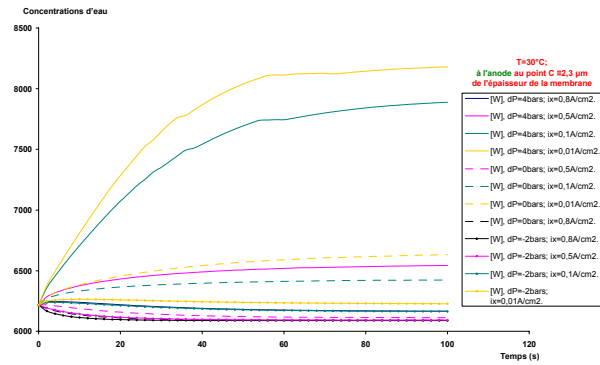


Figure 05 : L'évolution des concentrations d'eau à l'Anode au point C $\approx 2,3 \mu\text{m}$ de l'épaisseur de la membrane dans le temps à T=30°C;

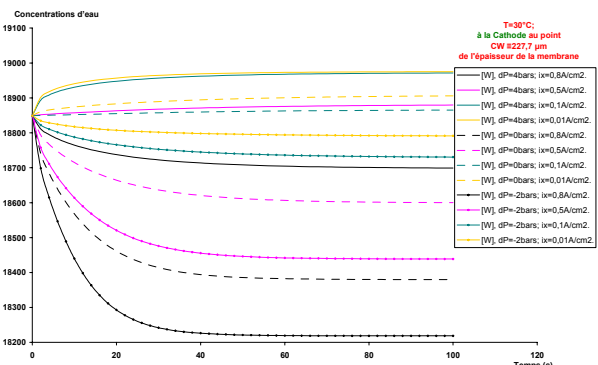


Figure 06 : L'évolution des concentrations d'eau à la Cathode au point CW $\approx 227,7 \mu\text{m}$ de l'épaisseur de la membrane dans le temps à T=30°C;

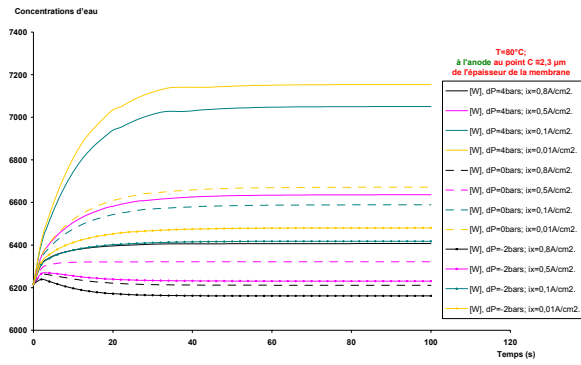


Figure 07 : L'évolution des concentrations d'eau à l'Anode au point C $\approx 2,3 \mu\text{m}$ de l'épaisseur de la membrane dans le temps à $T=80^\circ\text{C}$;

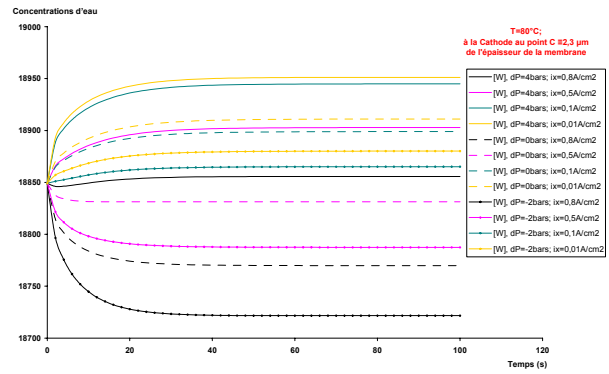


Figure 08 : L'évolution des concentrations d'eau à la Cathode au point C $\approx 227,7 \mu\text{m}$ de l'épaisseur de la membrane dans le temps à $T=80^\circ\text{C}$;

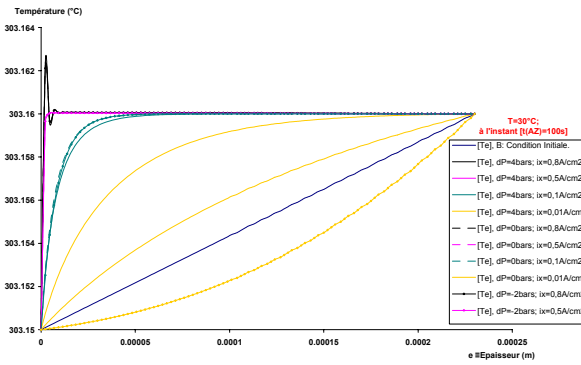


Figure 09 : les profils de la température à travers de l'épaisseur de la membrane à $T=30^\circ\text{C}$ au temps $t=100\text{s}$;

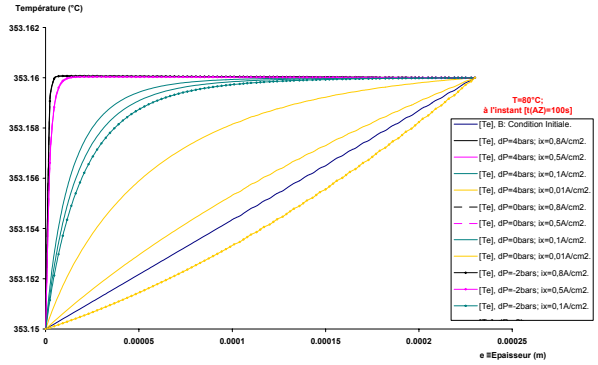


Figure 10 : les profils de la température à travers de l'épaisseur de la membrane à $T=80^\circ\text{C}$ au temps $t=10 \mu\text{s}$;

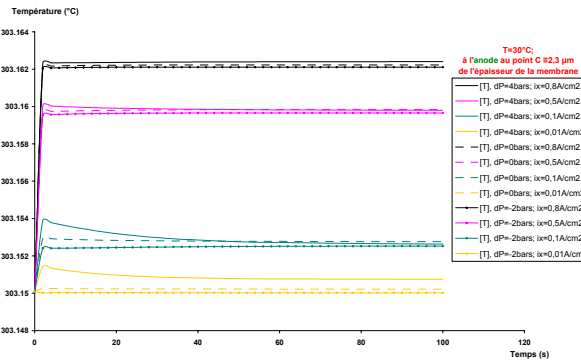


Figure 11 : les profils de la température à l'anode au point C $\approx 2,3 \mu\text{m}$ d'épaisseur de la membrane à $T=30^\circ\text{C}$;

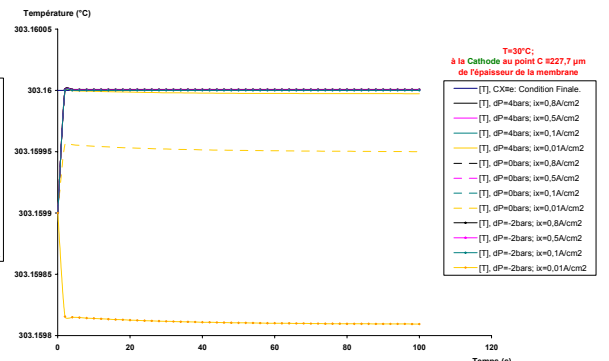


Figure 12 : les profils de la température à la Cathode au point C $\approx 227,7 \mu\text{m}$ de l'épaisseur de la membrane à $T=30^\circ\text{C}$;

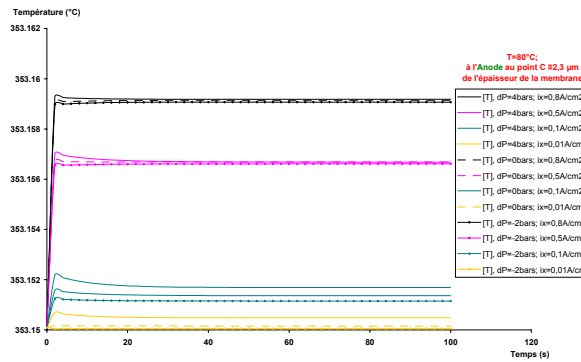


Figure 13 : les profils de la température à l'anode au point C $\approx 2,3 \mu\text{m}$ d'épaisseur de la membrane à $T=80^\circ\text{C}$;

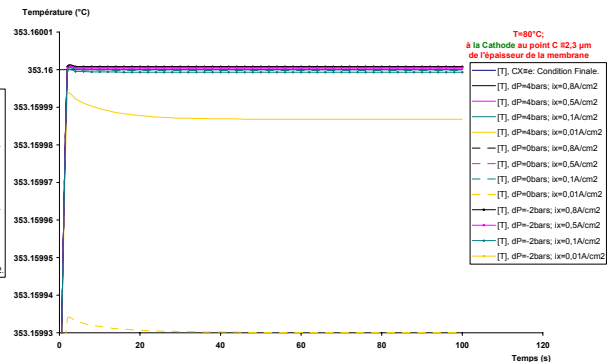


Figure 14 : les profils de la température à la Cathode au point C $\approx 227,7 \mu\text{m}$ de l'épaisseur de la membrane à $T=80^\circ\text{C}$;

TAB. 1 – Les Coefficients de Rosebrock.

$\gamma_{ii} = 0.70751226521$	$a_{31} = 1.7579017655282058$	$c_{21} = -3.63326053462389058$	$c_{32} = 0.72183668065060856$
$a_{21} = 1.7431660785498158$	$a_{41} = -0.9499211435459627$	$c_{31} = 0.93869613030000877$	$c_{42} = 1.82840797635637867$
$a_{32} = 0.32451038110947874$	$a_{43} = -1.3685269893801974$	$c_{41} = -0.52072207237825975$	
$a_{42} = -1.49834452936348798$	$a_{52} = -1.38732997609938959$	$c_{43} = 2.49656139930207998$	
$a_{51} = 0.2041384938123241$	$a_{54} = 1.13219450989902394$	$c_{51} = -1.98296838983755809$	$c_{52} = -0.36131551858941313$
$a_{53} = -1.3224986830735241$	$b_2 = -0.41408541895711873$	$c_{53} = -0.65132301471969174$	$c_{54} = -0.03717426107188301$
$b_1 = 1.66894658736166881$	$b_4 = 0.481916868070299575$	$a_{2X} = 1.233311380872013$	$a_{3X} = 0.8831404561502659$
$b_3 = -0.541835192747446529$		$a_{4X} = 0.1582199030915999$	$a_{5X} = 0.9775730116619548$
$b_5 = 1.238614368590399747$	$c_{2X} = -1.111202060046271$	$e_1 = -0.83416488552148107$	$e_2 = -0.96830990911354571$
$c_{1X} = 0.70751226521$	$c_{4X} = 0.086671290012213$	$e_3 = -0.68361428310536927$	$e_4 = 0.55891536528928148$
$c_{3X} = 0.6098986509086733$		$e_5 = 0.41252114922082496$	
$c_{5X} = -0.28437951602537774$			

Les simulations nous permettent d'obtenir le profil de température et de concentration d'eau à l'intérieur de la membrane en fonction du temps et de la position x dans la membrane.

Nous avons fait varier la pression transmembranaire de -2 bars à 4 bars, une pression négative indique que la pression du coté anodique est plus importante que celle du coté cathodique, aussi nous avons fait varier la température de la membrane de 30°C à 90°C, et le courant de 0.01 A/cm² à 0.8 A/cm².

Ces simulations nous ont permis d'obtenir les courbes au-dessus (figure 1 à 14).

5 Interpretation et Conclusion

Les courbes obtenues nous permettent de connaître l'influence des différents paramètres sur le profil interne de température et concentration d'eau dans la membrane. Nous observons ainsi que plus la pression transmembranaire augmente plus la concentration d'eau augmente dans la membrane, l'hydratation de celle-ci est très important pour son fonctionnement. Un dessèchement de la membrane provoque sa détérioration. Nous observons aussi que plus le courant augmente plus la concentration diminue. La température a une influence moindre. Pour un bon fonctionnement de la membrane il est donc nécessaire d'augmenter la pression si le courant est important. Une pression cathodique plus importante que la pression anodique est préférable. La membrane fonctionne mieux à haute température si le courant est élevé, on observe sur les courbes de températures des faibles températures une singularité qui prouve que le refroidissement de la membrane est difficile.

Ces simulations nous ont permis de comprendre le fonctionnement de membrane de la pile à combustible. Les résultats obtenus sont comparables aux travaux effectués dans le même domaine. Nous fixons comme objectifs dans les prochains travaux d'étudier le refroidissement de la membrane, nous pourrions ainsi optimiser son fonctionnement et connaître ces possibilités énergétiques en plus des avantages électriques.

Références

- [1] Eaton B. M., "One Dimensional, Transient Model of Heat, Mass, and Charge Transfer in a Proton Exchange Membrane", Master Thesis of Science in Mechanical Engineering, Faculty of the Virginia Polytechnic and State University, (2001).
- [2] Bird R. B., Stewart W. E., and Lightfoot E. N., "Transport Phenomena", Wiley International Edition, New York (1960).
- [3] Springer T.E., Wilson M.S., and Gottesfeld S., "Modeling and Experimental Diagnostics in polymer Electrolyte Fuel Cells" Journal of Electrochemical Society, Vol 140, No 12 (1993) pp. 3513-3526.
- [4] Sukkee Um., Wang C.-Y., and Chenb K. S., "Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 147, No. 12 (2000) pp. 4485-4493
- [5] Press W.H., Teukolsky A.A., Vetterling W.T. and Flannery B.P. "Numerical Recipes in Fortran 77, The Art of Scientific Computing", Cambridge University Press, New York (1996).
- [6] Roche M., "Rosenbrock Method for Algebraic Equations"; Numerish Mathematik 50 (1988) pp45-63.