



# Génie chimique dans l'industrie automobile

**Ed Fontes\***, docteur es sciences, chef de produit chez Comsol AB et **Eva Nilsson\***, docteur es sciences, Catella Generics AB

La conception des réacteurs catalytiques a permis aux moteurs de véhicules de devenir considérablement plus propres au cours des deux dernières décennies. Les fabricants automobiles ont consacré beaucoup d'efforts à la réduction des émissions de gaz nocifs produits par le moteur à explosion. Cependant, il s'avère encore difficile d'éliminer les émissions de  $\text{NO}_x$  et  $\text{SO}_x$  qu'engendre ce procédé.

Dans les moteurs automobiles classiques, l'énergie chimique de l'essence est convertie, lors de la combustion, en énergie mécanique au moyen de production de chaleur. Le rendement de ce procédé est limité par la formule du rendement énergétique du cycle de Carnot. Avec la nouvelle génération de piles à combustible, on a un procédé plus efficace et une des principales solutions de remplacement pour la production d'énergie mécanique des véhicules de l'avenir. Ces piles à combustible fonctionnent essentiellement comme des batteries. Toutefois, si les batteries peuvent être considérées comme des réacteurs discontinus, les piles à combustible sont, quant à elles, des réacteurs continus. Dans un moteur fonctionnant grâce à une pile à combustible, l'énergie chimique du combustible est convertie en énergie électrique et, par la suite, en énergie mécanique par un moteur électrique. Ce procédé permet de contourner les limites du cycle de Carnot. Le rendement théorique est alors considérablement plus élevé qu'avec le moteur à explosion. Ainsi, une voiture propulsée par pile à combustible pourra-t-elle parcourir des distances plus importantes en consommant la même quantité de carburant, comparée à une voiture conventionnelle. Les émissions de dioxyde de carbone sont par conséquent réduites puisque de moindres quantités de carburant sont consommées pour une même distance parcourue. Les basses températures permises par ce procédé éliminent pratiquement la production de  $\text{NO}_x$  et de  $\text{SO}_x$ .

La conception des véhicules propulsés par pile à combustible s'est accélérée au cours des cinq dernières années. La compétition entre les différents acteurs de ce secteur augmente et la bataille est déjà commencée pour remporter les parts de ce

marché au potentiel immense. Le développement technologique est une des principales armes à ce stade avancé et de petites entreprises maîtrisant les techniques liées aux piles à combustible se sont associées aux grandes marques de l'industrie automobile.

La modélisation mathématique est un outil important dans le développement des systèmes de piles à combustible. L'association de la modélisation et des expériences a montré qu'elle permettait de réduire les coûts, d'accélérer les étapes de la fabrication des prototypes et d'avoir une compréhension plus rapide de ces nouveaux systèmes. L'optimisation de la pile à combustible, associée à ses équipements auxiliaires et au fonctionnement du moteur électrique, exige un nombre considérable de calculs mathématiques.

Les avancées techniques dans le secteur informatique ont permis de réaliser, avec des stations de travail ou même de simples ordinateurs individuels, des simulations qui exigeaient il y a quelques années des supercalculateurs. Grâce à ce développement, les simulations numériques sont accessibles à un nombre croissant d'ingénieurs.

Dans ce document, nous allons examiner le système composant une pile à combustible au travers d'un ensemble de modèles mathématiques, en se focalisant sur l'électrochimie dans la pile à combustible elle-même. Nous allons examiner les processus tels qu'ils se déroulent au cœur du système de la pile à combustible, c'est-à-dire dans les électrodes et l'électrolyte à l'intérieur des cellules constituant la pile. Ces processus sont étudiés au niveau microscopique, où des agglomérats individuels, formés de particules de catalyseurs, d'un squelette de carbone et de l'électrolyte polymère, sont modélisés, mais également au niveau d'une cellule élémentaire constituée d'une anode, d'une cathode et de l'électrolyte qui les sépare. Nous examinerons également les modèles du réacteur constitué par le reformeur et le brûleur catalytique du convertisseur de combustible. Pour finir, nous étudierons la conception des plaques bipolaires et leur influence sur les pertes par effet Joule dans l'ensemble des cellules de la pile à combustible.

\* Contact : Éric Favre, Comsol France. E-mail : eric@comsol.com



# RECHERCHE

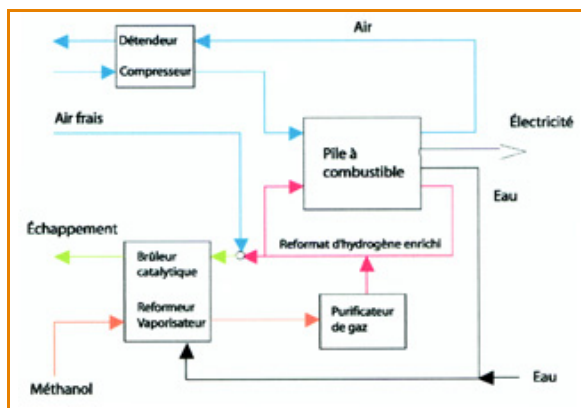


Figure 1 - Schéma simplifié des entrées et sorties dans un système de pile à combustible.

Tous les modèles représentés dans les figures de ce document ont été réalisés avec le progiciel Femlab, qui travaille par éléments finis. Une des fonctions les plus puissantes de Femlab est d'offrir la possibilité de définir arbitrairement des systèmes non linéaires d'équations aux dérivées partielles et de coupler celles-ci de manière totale. Ceci rend Femlab extrêmement efficace pour manipuler les non-linéarités qui interviennent lorsque nous modélisons des réacteurs et lorsque nous traitons la cinétique aux électrodes de la pile à combustible.

## Le système de la pile à combustible

La structure du système de la pile à combustible peut être simplement définie par les composants suivants : un convertisseur de combustible, un système d'aération, la pile à combustible et un système de contrôle de l'eau et de la chaleur. La *figure 1* montre un schéma simplifié des entrées et sorties d'un tel système.

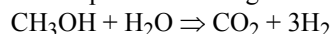
Le combustible, le méthanol dans le cas de la *figure 1*, entre dans le convertisseur de combustible où il est converti en hydrogène. Le reformat d'hydrogène ainsi produit est purifié par élimination des sous-produits qui peuvent endommager le catalyseur de la pile, tel l'oxyde de carbone. Le reformat à haute teneur en hydrogène ainsi purifié et humidifié est conduit vers l'anode où l'hydrogène est oxydé, tandis que l'oxygène est réduit à la cathode. L'eau est utilisée pour humidifier l'hydrogène. Elle est transportée de l'anode à la cathode par électro-osmose. L'air arrive à la pile par un compresseur. L'évacuation de la compression de la chambre cathodique se fait au travers d'un détendeur afin de regagner une partie de l'énergie de la compression. De l'air est également fourni au convertisseur de la pile à combustible. Le courant continu produit au cours de

ce processus est transféré à un convertisseur de puissance avant d'alimenter le moteur électrique. Le combustible utilisé contient encore un peu d'hydrogène, qui est mis en combustion dans un brûleur catalytique, et la chaleur ainsi produite est utilisée dans le convertisseur de combustible.

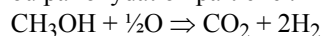
## Le convertisseur de combustible et le système auxiliaire

Dans une pile à combustible, du point de vue environnemental, le combustible optimal est l'hydrogène produit au moyen de sources renouvelables telles que l'énergie solaire. Cependant, l'hydrogène est encore difficile à stocker efficacement, malgré les recherches approfondies réalisées avec des hydrures métalliques et des nanotubes.

Le stockage de l'hydrogène dans les alcools et les hydrocarbures s'avère le moyen le plus efficace à l'heure actuelle. Dans les applications automobiles, l'hydrogène peut être efficacement stocké dans le méthanol. Il est possible de reformer le méthanol en hydrogène dans un reformeur extérieur qui est, en fait, un réacteur tubulaire. Le reformage peut être obtenu par un reformage à la vapeur :



ou par oxydation partielle :



L'oxydation partielle permet les démarrages rapides et, puisqu'il s'agit d'une réaction exothermique, il est nécessaire de dissiper la chaleur produite. Le reformage à la vapeur possède un taux de conversion plus élevé. C'est un procédé plus lent et, en tant que réaction endothermique, il faut fournir de la chaleur au système. Dans un réacteur autothermique, on combine les deux systèmes où la réaction de reformage reçoit la chaleur que lui fournit la réaction d'oxydation partielle.

La conception du reformeur est importante pour les performances et le rendement du système dans son ensemble. Il faut qu'il puisse travailler pour des charges faibles ou élevées, et répondre à des demandes de puissance importantes et sans délai lors de l'accélération du véhicule. Le poids et le volume des réacteurs doivent être minimaux et le système de contrôle de la chaleur doit être optimisé pour répondre aux différentes conditions d'exploitation.

La *figure 2* montre la distribution de température dans un réacteur tubulaire par reformage à la vapeur du méthanol en hydrogène. Sur cette figure, une chemise réchauffe le reformeur tandis que les réactions dans le cœur du réacteur consomment de la chaleur. Les surfaces courbes que l'on voit dans le cœur représentent des isothermes. Des échelles

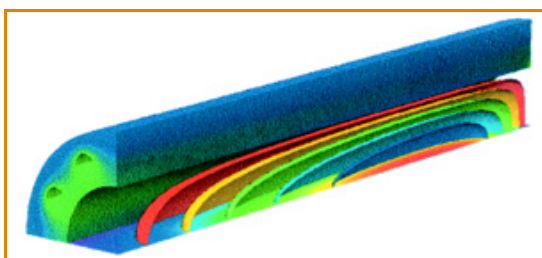


Figure 2 - Distribution de température calculée dans la chemise de réchauffage et dans le cœur d'un réacteur de reformage à la vapeur.

de couleurs différentes sont utilisées pour la chemise de réchauffage et pour le cœur, puisque pour ce dernier, les différences de température sont considérablement plus importantes. La chaleur est échangée depuis les canaux de réchauffage qui traversent le matériau hautement conducteur qui constitue la chemise, ainsi que dans le cœur. Nous pouvons calculer la distribution de température en écrivant le bilan thermique dans le réacteur et en considérant que le transfert de chaleur s'effectue par conduction et par convection.

On alimente la pile à combustible, où l'hydrogène est consommé, avec du reformat à haute teneur en hydrogène. Cependant, pour éviter la formation de sous-produits venus du convertisseur et optimiser le fonctionnement de la pile, on lui fournit généralement un supplément de combustible. Les rejets de la pile sont alors envoyés vers un brûleur catalytique et la chaleur produite pendant la combustion est utilisée ensuite dans le convertisseur de combustible. L'avantage du brûleur catalytique est que la combustion se fait à basse température, minimisant ainsi la production de  $\text{NO}_x$ . Le brûleur catalytique peut être constitué d'un fritté de palladium. La *figure 3* montre la distribution de la réaction à l'intérieur du brûleur catalytique. La répartition du débit est obtenue en combinant le bilan massique avec la loi de Darcy pour l'écoulement dans les

milieux poreux. Dans ce cas, nous supposons qu'au cours d'un accident de fabrication, une des parois du brûleur est devenue trop mince, ce qui conduit à une répartition non uniforme des débits à travers le catalyseur poreux et à une combustion également non uniforme. Dans la *figure 3*, la couleur rouge représente des zones de taux de combustion plus élevés en raison d'un transfert convectif de combustible plus important. Ceci peut conduire à un déséquilibre de température pouvant entraîner l'inflammation du jet de gaz.

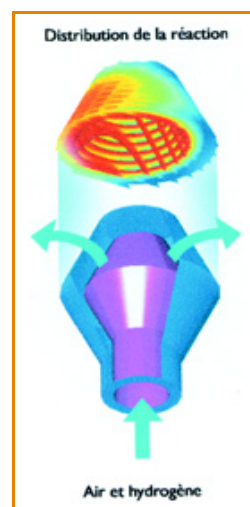
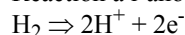


Figure 3 - Distribution de la réaction dans un brûleur catalytique. Une asymétrie dans la paroi poreuse du brûleur induit des non-uniformités dans les performances du procédé.

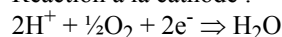
## Les électrodes et l'électrolyte dans la pile à combustible

Une pile à combustible fonctionne sur le principe de la séparation de l'oxydation d'un combustible, par exemple l'hydrogène, et de la réduction de l'oxygène. L'oxydation et la réduction ont lieu respectivement à l'anode et à la cathode. Des électrons sont émis vers un circuit externe à l'anode et reçus par ce même circuit à la cathode.

Réaction à l'anode :



Réaction à la cathode :



Le circuit externe est complété par une charge extérieure, le convertisseur de puissance raccordé au moteur électrique, tandis que le transport de protons dans l'électrolyte complète le circuit à l'intérieur de la pile à combustible (voir la *figure 4*). Le courant est transporté par conduction ionique dans

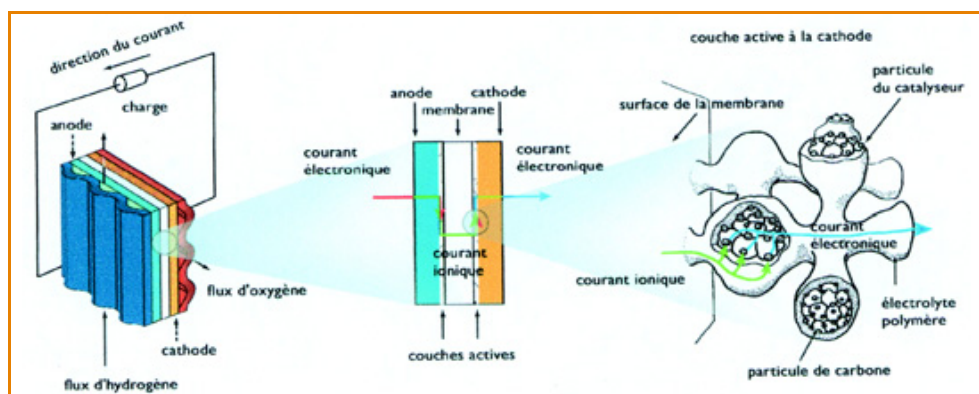


Figure 4 - Schéma de principe d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible à électrolyte polymère solide. Le processus dans la couche active est représenté pour la réaction à la cathode.



# RECHERCHE

l'électrolyte, tandis qu'il s'établit par conduction électronique dans le circuit externe, via les catalyseurs et le renforcement des électrodes à l'anode et à la cathode. Les réactions d'oxydation et de réduction électrochimiques à l'anode et à la cathode servent de transfert de charge entre les conceptions ionique et électronique.

On classe traditionnellement les piles à combustible selon la composition de leurs électrolytes, par exemple une membrane polymère échangeuse de protons sert d'électrolyte dans la pile à

combustible à électrolyte polymère solide (en anglais, PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell). La *figure 4* montre le principe de la pile à combustible, représentée ici par une seule cellule élémentaire et son électrolyte polymère solide. Les électrodes sont du type à diffusion de gaz et sont constituées par une structure d'appui en carbone avec des pores chargés de gaz et par une couche active qui contient également un électrolyte polymère et un catalyseur solide. La structure d'appui en carbone permet la migration des électrons entre les sites réactifs des catalyseurs. Les électrodes de diffusion de gaz sont conçues pour augmenter au maximum la zone disponible pour la réaction, pour minimiser la résistance au transport de l'oxygène et de l'hydrogène vers les sites réactifs, ainsi que pour minimiser la résistance au transport des protons migrant entre les sites réactifs au niveau des électrodes.

L'oxydation de l'hydrogène a lieu aux sites réactifs du catalyseur et sert de réaction de transfert de charge entre les courants électronique et ionique. La réaction exige de l'hydrogène qui est transporté depuis les pores chargés de gaz vers les sites réactifs à la surface du catalyseur. L'hydrogène est converti en protons et en électrons. Les électrons migrent à travers le matériau solide constituant l'électrode vers le circuit externe, tandis que les protons sont portés par la membrane échangeuse de protons vers la cathode. Là, les protons réagissent avec les électrons fournis par le catalyseur solide et l'oxygène pour produire de l'eau. La fourniture d'oxygène au site réactionnel doit se faire depuis les pores chargés de gaz au moyen de l'électrolyte polymère incorporé dans la couche active.

Nous pouvons déceler un problème d'optimisation dans la conception de la cathode. L'oxygène doit diffuser vers le site réactionnel alors que, dans le même temps, un électrolyte polymère est nécessaire



Figure 5 - Répartition de la concentration en oxygène autour et à l'intérieur de deux agglomérats du catalyseur dans une cathode de pile à combustible.

au transport des protons vers ce même site. De manière à minimiser la résistance au transport de l'oxygène, le chemin à parcourir à travers le polymère doit être aussi court que possible, tout en conservant suffisamment de matériau polymère de façon à réduire la résistance pour le courant ionique transporté par les protons.

La concentration de l'oxygène à l'intérieur et aux alentours des agglomérats du catalyseur est indiquée sur la *figure 5*. Des

gradients de concentration élevés se développent dans l'électrolyte polymère, à l'intérieur de l'électrode, pour des charges élevées. La modélisation peut servir d'outil puissant pour l'analyse de la répartition du catalyseur et de l'électrolyte polymère à l'intérieur de la couche active des électrodes de la pile à combustible. Les simulations donnent une indication du degré d'utilisation de l'électrode du catalyseur, particulièrement coûteuse. Dans la *figure 5*, nous pouvons voir le cas de deux agglomérats du catalyseur, recouverts par une fine couche d'électrolyte polymère. Les agglomérats forment un col dans lequel l'électrolyte polymère constitue un ménisque qui augmente encore davantage la résistance au transport de l'oxygène. Le modèle est un modèle théoriquement parfait mais le phénomène décrit reste réaliste. Nous traitons le modèle en deux dimensions à l'aide de la symétrie de rotation et des coordonnées cylindriques.

## La répartition du potentiel dans une pile à combustible

Une fois que les protons sont produits aux sites réactionnels, ils sont transportés à partir de l'anode par migration dans le champ électrique. Les protons sont ainsi transportés de l'électrode négative à l'électrode positive, c'est-à-dire dans la direction opposée au champ électrique. Toutefois, le champ électrique à l'intérieur de la pile à combustible est inversé pendant ce processus de décharge. C'est ce qu'illustre la *figure 6* où le potentiel à travers la pile est indiqué de manière schématique. Le potentiel est inversé par la discontinuité du potentiel à l'interface entre le catalyseur solide et l'électrolyte polymère. Cette discontinuité fait partie de la surtension globale. Elle est créée partiellement par l'énergie apparente d'activation du transfert électronique

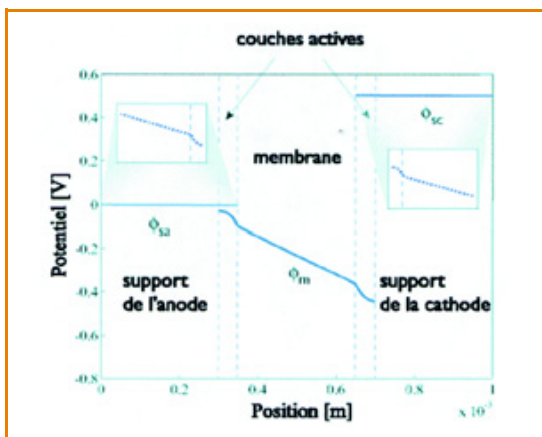


Figure 6 - Croquis représentant le profil de potentiel à travers la pile à combustible lorsqu'une charge est appliquée sur le circuit externe.

entre l'électrolyte et le catalyseur. Comme un des réactifs est l'électron, nous pouvons changer son énergie libre dans l'électrode en modifiant le potentiel, ce qui change également l'énergie d'activation pour la réaction de transfert électronique. Nous pouvons alors voir que le potentiel dans la couche active affiche une courbure qui est typique de la présence de puits ou de sources. La réaction de réduction de l'oxygène, qui s'effectue sur les sites réactionnels des catalyseurs, sert de réaction de transfert de charge entre le courant ionique et le courant électronique. Cette réaction à la cathode exige un apport d'oxygène par les pores chargés de gaz, de protons venus de l'électrolyte polymère, et d'électrons du catalyseur solide. L'eau produite doit être retirée de l'électrode, opération qui s'effectue par évaporation.

La membrane polymère échangeuse de protons a besoin d'être humidifiée de manière à conduire correctement le courant ionique. Les protons entraînent les molécules d'eau par électro-osmose

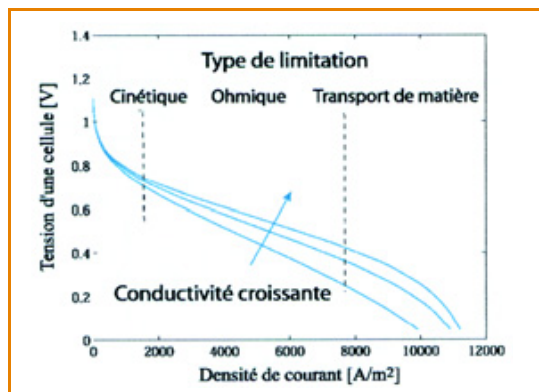


Figure 7 - Polarisation d'une cellule élémentaire pour des conductivités de membrane différentes.

en se déplaçant de l'anode à la cathode. Pour maintenir la membrane humide, le flux d'hydrogène qui entre dans la chambre anodique est humidifié. La figure 7 montre l'influence de la conductivité de la membrane sur la polarisation de la cellule élémentaire.

Une cellule élémentaire produit approximativement  $2\text{kA/m}^2$  pour une tension de pile de 0,8 V. Il est donc nécessaire de coupler plusieurs cellules élémentaires en série de manière à augmenter la tension à des niveaux utilisables. Ceci est réalisé avec un ensemble de cellules de pile à combustible où des plaques bipolaires servent à la fois de séparateurs et de conducteurs de courant entre les anodes et les cathodes adjacentes. Ces plaques bipolaires servent également à alimenter en gaz les électrodes grâce à leur structure à canaux. En complément, les bords des plaques servent de tubulure pour la pile à combustible. La figure 8 montre le principe qui régit un tel ensemble de cellules bipolaires.

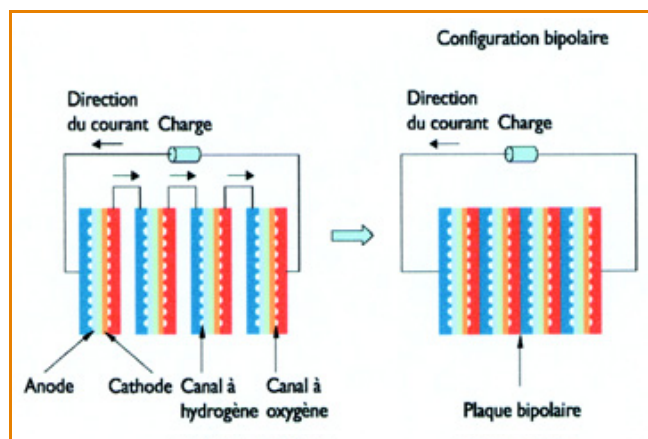


Figure 8 - Croquis représentant un ensemble de cellules bipolaires constituant la pile à combustible.

La conception de la plaque bipolaire est très importante pour les performances de la pile à combustible. Les plaques doivent pouvoir distribuer efficacement le gaz pour diminuer au minimum les limitations de transport de masse tout en fournissant un circuit au courant électronique. La figure 9 montre la répartition du potentiel dans la zone de contact entre l'électrode et la plaque bipolaire. La résistance de contact devra être minimisée et, si la plaque bipolaire est fabriquée dans un matériau métallique, il est important qu'il n'y ait pas de formation de couches d'oxyde de faible conductivité entre l'électrode et la plaque. Les échelles de couleurs indiquées sur la figure sont différentes pour la plaque et l'électrode en raison de la grande différence de conductivité des deux



# RECHERCHE

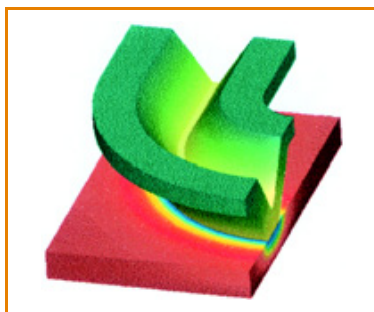


Figure 9 - Distribution du potentiel sur la zone de contact entre une plaque bipolaire et le support de l'électrode dans une pile à combustible. L'échelle de couleurs allant du vert au jaune foncé représente le potentiel dans la plaque métallique. Les couleurs allant du bleu au rouge représentent le potentiel dans l'électrode.

matériaux. Nous pouvons utiliser des modèles comme celui illustré sur la *figure 9* pour analyser

l'influence de la conception de la plaque bipolaire sur les performances de la pile.

## Le proche avenir

Les automobiles propulsées avec des piles à combustible sont aujourd'hui une réalité. Elles sont produites en petites séries ou en prototypes. Le coût des matériaux utilisés à l'heure actuelle est encore trop élevé pour une production de masse. Toutefois, les grandes entreprises du secteur automobile s'engagent de manière active à résoudre ces problèmes et prévoient une production à l'échelle industrielle dans les trois années à venir. Il en résulte que certains bus et véhicules circulant dans les zones urbaines seront, dans le futur, propulsés par des piles à combustible. Nous sommes convaincus que la modélisation contribuera au succès de cette nouvelle évolution et nous espérons également que Femlab pourra contribuer à ces travaux.

## Le logiciel Femlab

Femlab est un logiciel existant depuis 1998, qui fonctionne sous l'environnement Matlab, et qui permet de modéliser tous les phénomènes physiques, linéaires ou non, temporels ou stationnaires, pouvant s'écrire sous forme d'équations aux dérivées partielles. Les applications sont très variées, du génie chimique à l'électromagnétisme en passant par la mécanique des structures, avec un couplage entre ces différents modes. L'utilisateur peut également définir entièrement ses propres équations. Femlab est un outil de recherche, de développement et d'optimisation, également utilisé à des fins pédagogiques, qui fonctionne sous Unix, Linux, PC ou Mac. Il est développé par la société Comsol, qui existe depuis 1986, et qui est à l'origine des premières boîtes à outils spécialisées de Matlab (« toolboxes »). Comsol a réalisé un chiffre d'affaires en l'an 2000 de 90 MF pour 80 personnes environ et vise, à l'horizon 2005, un chiffre d'affaires de 500 MF pour un effectif de 500 personnes.

- Contact : [www.femlab.com](http://www.femlab.com)

