

Modélisation par Représentation Énergetique  
Macroscopique et Commande d'une Système Pile à  
Combustible basse Température alimenté en  
Hydrocarbure

Daniela Chrenko

22 septembre 2008

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Classement Général . . . . .	1
1.2	Introduction des Piles Combustible . . . . .	2
1.2.1	Principe Basique . . . . .	2
1.2.2	Courant et Tension . . . . .	4
1.2.3	Fuel Cell Modeling . . . . .	5
1.3	The Fuel Cell Systems . . . . .	5
1.4	Fuel Processing - traduction francais? . . . . .	6
1.4.1	Diesel Carburant . . . . .	6
1.4.2	Reformer . . . . .	7
1.4.3	Échangeur de Chaleur . . . . .	9
1.4.4	Désulfuration . . . . .	10
1.4.5	Water Gas Shift Reaction - traduction? . . . . .	10
1.4.6	Oxydation préférentielle . . . . .	10
1.4.7	Condenseur . . . . .	10
1.4.8	Fuel Processing unit pour PEFC et HTPEMFC . . . . .	11
1.5	Dynamique du Système . . . . .	11
	<b>Nomenclature</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Methology de la Modélisation</b>	<b>12</b>
2.1	Approches de Modélisation . . . . .	12
2.1.1	L'approche générale . . . . .	12
2.1.2	Modèle Équivalent Électrique . . . . .	13
2.1.3	Bond Graph . . . . .	13
2.1.4	Graph Informationelle Causal . . . . .	14
2.1.5	Représentation Énergetique Macroscopique . . . . .	15
2.2	Choix de la méthodologie . . . . .	15
2.3	Éléments Basiques EMR . . . . .	15
2.4	Structure de Commande à partir REM . . . . .	18
2.5	Adaptions de la REM au système pile à combustible . . . . .	19
2.5.1	Bilan d'Énergie . . . . .	19
2.5.2	Choix de Valeurs . . . . .	19
2.5.3	Représentation de la Mélange de Gaz . . . . .	20

<b>3</b>	<b>Modélisation du Fuel Processeur</b>	<b>21</b>
3.1	Modélisation . . . . .	21
3.1.1	Reformer . . . . .	21
3.1.2	Échangeur de Chaleur . . . . .	21
3.1.3	Désulfuration 1 . . . . .	22
3.1.4	Water Gas Shift . . . . .	22
3.1.5	Oxydation Préférentielle . . . . .	23
3.1.6	Désulfuration 2 . . . . .	23
3.1.7	Condenseur . . . . .	23
3.2	Aspect Dynamiques du Fuel Processor . . . . .	24
3.2.1	Température . . . . .	24
3.2.2	Pneumatique . . . . .	25
3.3	Validation du Fuel Processor . . . . .	25
3.3.1	Évaluation des Paramètres . . . . .	25
3.3.2	Introduction to Fuel Processor Validation . . . . .	26
3.3.3	Validation du Fuel Processor Stationair . . . . .	26
3.3.4	Validation of Fuel Processor Dynamique . . . . .	28
3.4	Adaptions du Fuel Processor pour l'utilisation avec une HTPEMFC . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Modélisation de la Pile à Combustible</b>	<b>32</b>
4.1	Idées Principales de la Modélisation Pile à Combustible . . . . .	32
4.2	Modélisation du PEFC . . . . .	32
4.2.1	Les Entrées . . . . .	32
4.2.2	Les catalyst . . . . .	33
4.2.3	Couche de Diffusion Gazeuse . . . . .	34
4.2.4	La Membrane . . . . .	35
4.2.5	Combinaison des Soussystèmes . . . . .	35
4.3	Validation du modèle pile à combustible . . . . .	36
4.3.1	Validation d'une Pile à Combustible alimenté en Hydrogène . . . . .	38
4.3.2	Validation d'une Pile à Combustible alimenté en Reformat . . . . .	39
4.4	Adaptions du modèle pour une HTPEMFC . . . . .	40
4.4.1	Adaptions du modèle . . . . .	40
4.4.2	Validation de la HTPEM . . . . .	40
4.5	Conclusion de la modélisation Pile à Combustible . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Structure de la Commande</b>	<b>43</b>
5.1	Modèle du système pile à combustible pour évoluer la structure de la commande . . . . .	43
5.2	Mis en place de la structure de la commande pour une système pile à combustible en utilisant REM . . . . .	44
5.2.1	Introduction . . . . .	44
5.2.2	Contrôle du débit massique . . . . .	45
5.2.3	Contrôle de la température . . . . .	48
5.2.4	Système complete . . . . .	49
5.3	Application de la commande . . . . .	49
<b>6</b>	<b>Conclusion and Perspectives</b>	<b>54</b>

## Table des figures

1.1	Fonctionnement principale de la pile à combustible. . . . .	3
1.2	Diffèrent couches dans la pile. . . . .	4
1.3	Courbe de polarisation. . . . .	5
1.4	Pile à combustible : Aspect multi-domaine . . . . .	6
1.5	Échangeur de chaleur en contre courant. . . . .	9
1.6	Fuel Processor pour PEFC et HTPEM . . . . .	11
2.1	Représentation d'une système ouvert. . . . .	13
2.2	Représentation d'une moteur en magnete permanent en GIC. . . . .	14
2.3	Développement de la structure de command par inversion. . . . .	15
2.4	Exemple d'une charge RL. Schème électrique, REM et SMC. . . . .	18
2.5	Représentation of an EMR elements with coupling and accumulation. . . . .	20
3.1	Représentation Fuel Processeur - 1 . . . . .	22
3.2	Représentation Fuel Processeur - 2 . . . . .	23
3.3	Représentation Fuel Processeur - 3 . . . . .	24
3.4	Heat exchanger - reformer unit designed by N-GHY .[Demand N-GHY if some explanations can be added to the picture.] . . . . .	26
3.5	REM du fuel processor pour PEFC . . . . .	27
3.6	Résultats modélisation stationnaire . . . . .	28
3.7	Résultats modélisation dynamique . . . . .	29
3.8	EMR representation of the fuel processor unit for the supply of a HTPEM . . . . .	30
3.9	Résultats modélisation fuel processor pour HTPEM . . . . .	31
4.1	Représentation en REM et fluide des les entrée de la pile à combustible . . . . .	33
4.2	Représentation en REM et fluide des couches catalytiques . . . . .	34
4.3	Représentation en REM et fluide des couches de diffusion . . . . .	35
4.4	Membrane . . . . .	35
4.5	REM et schéma d'une stack pile à combustible. . . . .	36
4.6	Le système Ballard Nexa <sup>TM</sup> . . . . .	37
4.7	Stratégie de validation . . . . .	37
4.8	Validation du modèle en hydrogène . . . . .	38
4.9	Validation de la modélisation avec une pile à combustible alimenté en reformat . . . . .	40
4.10	Modélisation et mesure des tensions d'une HTPEMFC seule . . . . .	41

5.1	REM du système d'alimentation - ex. diesel . . . . .	44
5.2	REM et SMC du fuel processor jusqu'à l'entrée de la pile à combustible. . .	46
5.3	REM et SMC de l'alimentation en eau. . . . .	48
5.4	REM et MCS de la température pour le water gas shift. . . . .	49
5.5	REM et MCS des débits molaires et de la température pour une système HTPEMFC alimenté en diesel. . . . .	50
5.6	Commande du débit molaire. . . . .	51
5.7	Commande des températures . . . . .	53

## Liste des tableaux

2.1	Méthodologies de Modélisation selon Caractéristique . . . . .	16
2.2	Éléments basiques de la REM et SMC . . . . .	17
4.1	Fractions molaires du mélange représentant le reformat. . . . .	39

## 1.1 Classement Général

Il y a différents signes qui disent que notre mode de vie concernant l'utilisation d'énergies doit changer. Nous utilisons trop de combustible fossile, ce qui change notre climat et cause des phénomènes météorologiques plus graves et souvent [90]. En même temps nous vivons une pénurie de hydrocarbures avec une hausse de prix [4]. Nous voyons les conséquences de ce comportement dans notre vie. Pour les applications stationnaires ils existent déjà des solutions équitables. Pour l'application mobile les approches équitables sont moins évidentes.

Différentes solutions sont envisageables dans ce domaine. La première solution est l'augmentation d'efficacité. Les moteurs à combustion sont développés depuis des siècles ; une grande augmentation d'efficacité est peut-être probable. Une autre solution serait de changer le concept d'automobile des véhicules grands et lourds [19] vers des véhicules plus petits et légers [2].

Véhicules peuvent être alimentés par le gaz naturel au lieu du pétrole ou du diesel. Pour les bus cette solution est déjà adaptée pour certains réseaux (Optimo-Belfort). Mais le gaz naturel reste un combustible fossile, la problématique va être prolongée au lieu d'être résolue [5].

Autrement les biocarburants peuvent être utilisés. Le bioéthanol est en utilisation à grande échelle au Brésil. Mais la base des biocarburants est en même temps la base de nourriture mondiale. Ce lien peut faire monter le prix de la nourriture [98]. Une deuxième génération de biocarburants qui utilise que les parties non-mangeables comme source est sous développement [lien livre Fréjus ou Benjamin] [111].

Aussi l'électricité peut être utilisée pour le transport. Mais l'électricité est un vecteur d'énergie et pas une source ; elle doit être produite par d'autres sources. Comme c'est déjà pas facile de produire l'énergie électrique demandée maintenant par des moyens renouvelables [6] ; l'alimentation du marché mobile en plus par des sources renouvelables va être difficile.

Le véhicule électrique est une possibilité directe d'utiliser l'électricité dans les voitures. En 1900 il y avait en tout de 14 mille voitures sur des routes des États-Unis, 40 % étaient alimentées en vapeur, 38 % électrique et que 22 % avaient un moteur à combustible [97]. Enfin les voitures avec moteur à combustible ont survécu,

parce que le prix de carburant était plus bas. Les augmentations de prix d'huile les véhicules électriques peuvent revenir.

Le stockage d'énergie reste toujours le point faible dans les véhicules électriques. Il est possible d'ajouter une deuxième source d'énergie pour aider des batteries pour les distances longs et/ou des accélérations. Cette solution s'appelle *hybridation* [21, 36, 35, 61, 33].

L'hydrogène est un autre vecteur d'énergie qui peut être utilisé dans des voitures. L'hydrogène peut être produit à partir des différentes sources. Soit on utilise l'électricité pour séparer de l'eau en hydrogène et oxygène, soit on peut produire l'hydrogène direct à partir d'un hydrocarbure.

Des piles à combustibles (ici les piles à combustibles basse température sont introduites) convertissent de l'hydrogène et de l'eau en énergie électrique. Même si le principe est simple il faut une alimentation en gaz et un contrôle des débits de gaz et de la température. Une pile à combustible est un système multi-domaine (électrochimique, thermique, pneumatique). Une commande bien adaptée est indispensable pour atteindre un rendement acceptable. Donc le développement d'un système de commande est intéressant.

Comme des changements brusques dans la technologie sont rares, on peut garder l'infrastructure en transformant du hydrocarbure en hydrogène en bord de la voiture. Ce processus s'appelle *reformage*.

Les véhicules utilisent l'énergie pas seulement pour la propulsion mais aussi pour des consommateurs auxiliaires comme la climatisation. De combiner un moteur thermique pour la propulsion avec un système pile à combustible pour alimenter les auxiliaires peut être une bonne approche.

Le travail était accompli en coopération avec le projet national français *GAPPAC* par le programme Pan-H de l'agence nationale de recherche française (ANR). Les partenaires industriels sont N-GHY, Airbus et Nexter, les partenaires de la recherche sont LMFA, Armines, IFFI, INRETS LTN et FCLAB. Dans le projet un système auxiliaire doit être développé pour faire trigénération (électricité, chaleur et froid). Ce système peut viser différentes applications dans le transport comme sur terre, dans l'air et sur l'eau fraîche et salée. Une production d'énergie électrique de 25 kW et une production thermique de 30 kW qui est alimentée en diesel. La commande du système est un des points importants pour un tel système complexe. Si une approche d'expédition directe peut être appliquée pour le développement de la commande ça serait très utile. Une telle approche montre la puissance de la méthodologie, mais elle peut probablement être appliquée sur d'autres systèmes complexes également. Une approche de modélisation énergétique et causale peut être bien. The energetic aspect implements the possibility to connect different energetic domains. The graphic aspects help keeping the overview over a complex structure. And the causal structure gives the possibility to develop an inversion based control.

## 1.2 Introduction des Piles Combustible

### 1.2.1 Principe Basique

Dans une pile combustible (basse température) un courant circule dans une pile qui connecte une source de hydrogène avec une source d'oxygène. Les deux sont

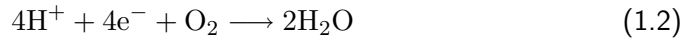


connectées par une membrane qui est en même temps un conducteur des protons et un isolateur pour les électrons 1.1.

Chimiquement on peut dire que l'hydrogène est séparé à la cote anodique (1.1).



Les protons traversent l'électrolyte et se combinent avec les électrons et puis de l'oxygène à la cote anodique (1.2).



Comme les électrons ne peuvent pas traverser la membrane ils coulent dans une file en faisant du travail électrique [75]. Comme la réaction est exothermique elle produise aussi du chaleur (1.3).

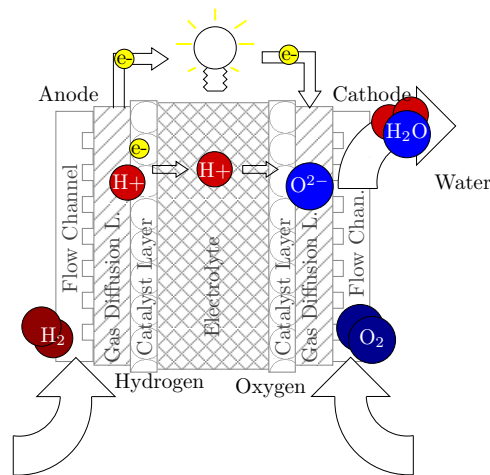
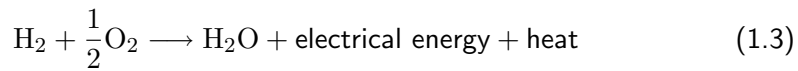


FIG. 1.1 – Fonctionnement principale de la pile à combustible.

Ce travaille vise que des piles à combustibles basse température, notamment le *polymer electrolyte fuel cell* PEFC et le *high temperature proton exchange membrane fuel cell* HTPEMFC.

Le PEFC (aussi appelé *proton exchange membrane fuel cell* PEMFC) est largement utilisé pour les applications dans le transport et dans le stationnaire de moyen taille. Le PEFC travaille à des températures en tour de 60 °C jusqu'à 80 °C. L'évacuation de chaleur avec un petit delta T n'est pas évident. En plus le PEFC demande une haute pureté de hydrogène. Contaminations en soufre et monoxyde de carbone causent des dégradations.

Le HTPEMFC est classifié dans la famille des PEMFCs. Il travaille à une température en tour de 180 °C. Le refroidissement est plus simple. La sensibilité aux contaminations est moins élevé à ces températures. Le HTPEMFC est développé récemment. Pour les autres voir [37].

### 1.2.2 Courant et Tension

Il y a une connection direct entre l'hydrogène consommé et le courant produit.

1 molécule H<sub>2</sub> = 2 électrons.

Loi de Faraday Eq. 1.4 [65].

$$I = \dot{n} \cdot 2 \cdot F \tag{1.4}$$

Équation a la condition que amplitude de l'hydrogène et de l'oxygène est disponible. La tension théorique maximale  $E^0$  peut être calculé par l'énergie gibbs pour des conditions standard [65], (1.5). En prennent en compte la temperature  $T$  et la pression  $p$  on utilise l'équation Nernst (1.6) :

$$\Delta G^0 = -2 \cdot F \cdot E^0 \tag{1.5}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}} \tag{1.6}$$

Tension théorique pas obtenu parce qu'il y a des perds supplémentaires, par exemple la pression partielle es réduite en utilisant de l'air au lieu d'oxygène pure et du reformat au lieu d'hydrogène [105]. La pressurisation de la pile augment les pressions partiels mais augment aussi les consommation auxiliaires [76, 55, 56, 18].

Il y a des perds supplémentaires dans des différent couches de la pile, (Fig. 1.1) and (Fig. 1.2). La réaction catalytique n'est pas inversible. Perte de résistance des électrons dans la membrane [65].

La combinaison de ces effets fait la courbe de polarisation caractéristique, (Fig. 1.3). Il commence avec tension système ouvert en dessous 1.23 V, chutes brusquement au début causé par les pertes de concentration, chutes légèrement (presque linéaire) au millieu par les pertes de résistance et rechutes brusquement à la fin par les pertes d'activation [75].

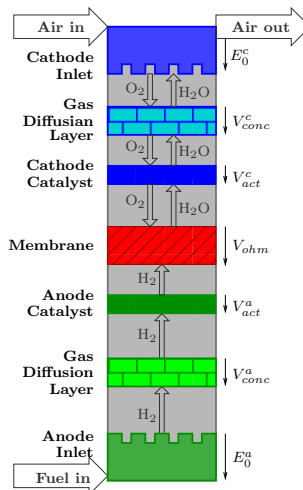


FIG. 1.2 – Différent couches dans la pile.

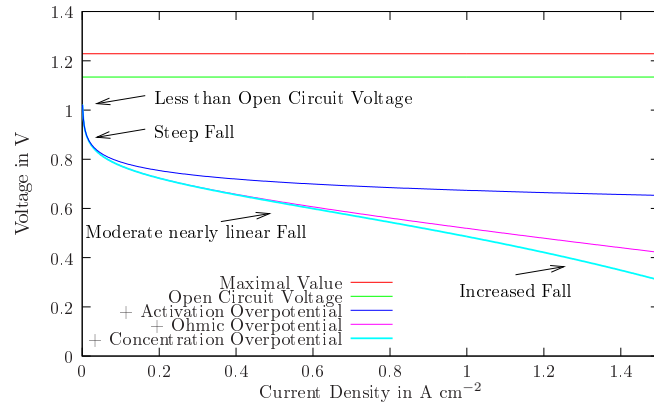


FIG. 1.3 – Courbe de polarisation.

### 1.2.3 Fuel Cell Modeling

L'effet pile à combustible découvert en 1839 avancement lent jusqu'à l'utilisation des piles à combustibles dans des vaisseaux spatial. Après travaille sur comprendre les effet et la description mathématique. Travaille basique Bernadi, Verbugge [16, 15] et Springer, Zawodzinski and Gottesfeld [106].

Description mathématique peut être 1-dimensionnelle [77], mais aussi 2-/3-dimensionnel en utilisant CFD [124], parce qu'il y a des différence de comportement sur la surface de la pile en formant des points d'erreur (point chaudes ou formation d'eau liquide) [87, 50, 107, 88, 84, 68, 108, 17]. Aussi le transport de gaz est étudié [119, 118, 99].

Les foyer peuvent être différent également. Des études d'exergie/entropie peuvent aider d'améliorer les rendements [69, 102]. Modélisations peuvent être utilisé pour la diagnose, [63, 32, 14] ou pour des autre applications [13, 30].

Le comportement stationair peut être adressé [83, 77]. Souvent il faut connaître le comportement dynamique. Il y différent constants de temps [59]. Des effets dynamiques sont discuté par Davari et al [48] et des autres [94, 79, 116, 122, 121]. Le système introduit doit être alimenté en reformat. Il y a des études concernant des contaminations. [81, 105, 40, 31].

Aussi récemment HTPMEMFC sont développées (amélioration stabilité). description hydrogen pure [42].

Prennent en compte contaminations [9, 95].

Approche complète bien accessible Korsgaard [74, 72].

Vue d'ensemble Cheddie, Munroe [41] et Haraldson et al [60].

## 1.3 The Fuel Cell Systems

Pile à combustible juste noyau. Auxiliaires indispensable.

1 pile = tension très faible donc plusieurs piles en série = fuel cell stack.

Stack= pressurisé il faut compresseur [18].

PEFC humidification améliore rendement.

Gestion thermique.

Tension change avec courant (Fig. 1.3) – convertisseur pour stabiliser tension + changement tension au niveau désirable.

Système pile à combustible (Fig. 1.4).

Système pile à combustible est basée sur une réaction électrochimique et prends en compte des aspects électrique pour la puissance, pneumatique pour la gestion des gazes, thermique pour la gestion de chaleur dans une seule système. A cause de ses aspects multi-domaines des piles à combustible sont intéressant pour une développent du commande.

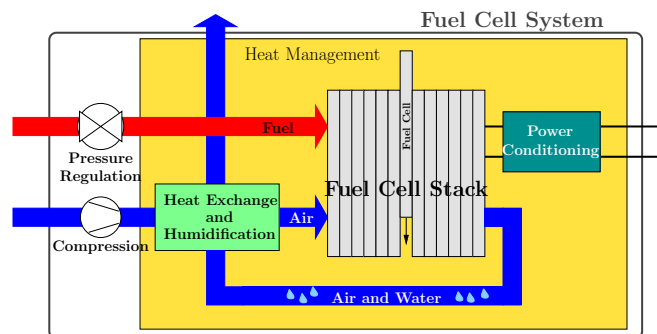


FIG. 1.4 – Pile à combustible : Aspect multi-domaine

Travaille auxiliaire : gestion électrique [86] ou gestion d'air [110, 18]. Il faut prendre en compte l'aspect multi domaine depuis le début. Travaille sur les systèmes Pukrushpan et al. [93], aussi [20, 18].

## 1.4 Fuel Processing - traduction francais ?

Fuel processing = conversion des hydrocarbure à longue chaîne en gaz rich en hydrogène. Hydrocarbure considéré : méthane [92], méthanol [51, 120, 54], iso-octane [70, 71], gazoline [100], JP-8 [39] et diesel [117, 103, 7, 104, 8]. Multi fuel processeur possible [29] et présenté ici [lien].

Diesel commercial considéré. Plusieurs étapes à prendre : conversion (reformer) ou nettoyage (désulfuration, water gas shift) ou changements auxiliaires (échangeur de chaleur) pour obtenir une mélange aussi propre pour être utilisé dans la pile. Application PEFC et HTPEMFC considère, HTPEMFC demande moins pureté. D'abord PEFC après adaptation vers HTPEMFC.

### 1.4.1 Diesel Carburant

Diesel = mixture des hydrocarbure, défini par densité  $850 \text{ g L}^{-1}$  et pouvoir calorifique inférieur  $45.640 \text{ MJ kg}^{-1}$ . Utilisé dans le transport, mais aussi stationnaire (chauffage). PCI Diesel  $\dot{\iota}$  PCI essence donc plus économique. Diesel fraction plus basse d'huile donc plus de contaminations. Utilisation d'une molécule diesel virtuelle avec des fractions réelles de carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O) and soufre

(S).

$$\begin{aligned}
 C_n H_m O_p S_q \\
 n &= 13.4 \\
 m &= 25.05 \\
 p &= 0.031 \\
 q &= 0.009 \\
 M_{C_n H_m O_p S_q} &= 186.243 \text{ kg kmol}^{-1}
 \end{aligned}$$

### 1.4.2 Reformeur

Dans le reformeur l'hydrocarbure à longue chaîne est cassé dans des molécules plus petites, notamment hydrogène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et soufre d'hydrogène [8]. Il y a différentes approches de reformage.

#### Équilibre entre Monoxyde de Carbone, Eau, Dioxyde de Carbone et Dioxyde d'Hydrogène and Hydrogène

Dans toutes les approches, il y a un équilibre entre CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> qui dépend de la température. 1.7 utilisant 2 équations pour le constant d'équilibre K<sub>p</sub> Eq. 1.8 et Eq. 1.9.



$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad (1.8)$$

$$K_p = \frac{(x_{CO_2} + \xi)(x_{H_2} + \xi)}{(x_{CO} - \xi)(x_{H_2O} - \xi)} \quad (1.9)$$

Combinaison des deux réactions dont une équation quadratique pour l'avancement de la réaction  $\xi$  avec une solution possible Eq. 1.13.

$$\xi^2 + p\xi + q = 0 \quad (1.10)$$

$$p = \frac{(-K_p x_{CO} - K_p x_{H_2O} - x_{CO_2} - x_{H_2})}{(K_p - 1)} \quad (1.11)$$

$$q = \frac{(K_p x_{CO} x_{H_2O} - x_{CO_2} x_{H_2})}{(K_p - 1)} \quad (1.12)$$

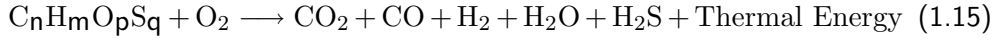
$$\xi_1 = -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \quad (1.13)$$

$$\xi_2 = -\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \quad (1.14)$$

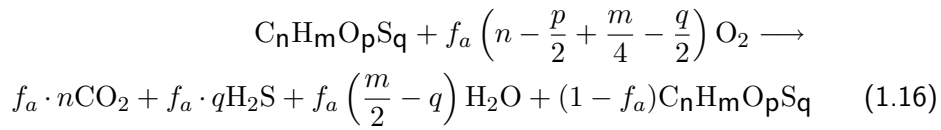
L'application de l'avancement dont l'équilibre entre les deux espèces à la température donnée.

### Oxydation Partielle

Oxydation partielle : ajoute d'oxygène pour réagir avec l'hydrocarbure à longue chaîne Eq. 1.15 Oxydation partielle : exothermique [117].



S'il y a assez d'oxygène : oxydation total formation de dioxyde de carbone et eau. Juste hydrogène s'il n'y a pas assez d'oxygène pour oxydation total Eq. 1.16  
Facteur air  $f_a$ , Eq. 1.17 air disponible / air demandé pour oxydation totale [92, 117].  
Équation prend en compte juste formation dioxyde de carbone (bilan plus tard avec WGS)



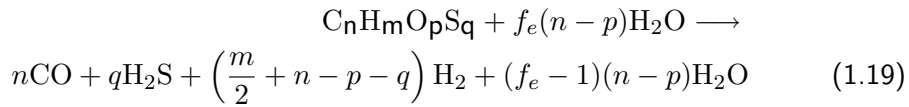
$$\text{with } f_a = \frac{\dot{n}_{O_2}}{\left( n - p + \frac{m}{4} - \frac{q}{2} \right) \dot{n}_{C_nH_mO_pS_q}} \quad (1.17)$$

### Vaporeformage

Vaporeformage=diesel + eau pour former hydrogène et monoxyde de carbone principalement, aussi dioxyde de carbone. Vaporeformage=endothermique. Eq. 1.18



Plus d'eau ajouté que demandé dans réaction Eq. 1.19. Facteur eau  $f_e$ = eau ajouté / eau demandé par réaction. Eq. 1.20 Que formation de monoxyde de carbone dans fonction (bilan plus tard avec WGS)



$$\text{with } f_e = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{(n - p)\dot{n}_{C_nH_mO_pS_q}} \quad (1.20)$$

Application vaporeformage [54, 51, 8, 7, 103].

### Reformage Autotherme et autres Approches de Reformage

Oxydation partielle et vaporeformage = desavantage dans gestion d'énergie thermique (chaleur à ajouter/retirer) Combinaison : autotherme chaleur ni ajouté ni retiré [70, 104, 39, 100, 29]. Autre combinaisons avec faible échange de chaleur possible

### 1.4.3 Échangeur de Chaleur

Gaz à l'entrée : température basse  
 Gaz dans reformer : température haute 1400 °C  
 Échauffement considérable  
 Gaz pour modules aval reformer : température basse  
 Refroidissement considérable  
 -¿ Échangeur de chaleur : chauffe les gaz à l'entrée de reformer grâce aux refroidissements du gaz au sorti.

2 débits gazeux rentrent dans l'échangeur de chaleur avec température connu et sortent avec température inconnu.

Approche Baehr pour calculations [11] (pour gaz parfait et système stationnaire) Eq. 1.21, Eq. 1.22 and Eq. 1.23 Eq. 1.24, Eq. 1.25, Eq. 1.26, Eq. 1.27, et Eq. 1.28). seul paramètre coefficient de transfert multiplie au surface d'échange (kA)

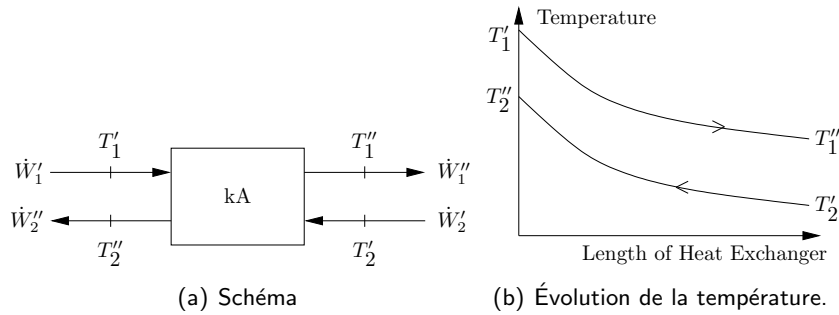


FIG. 1.5 – Échangeur de chaleur en contre courant.

$$\dot{Q} = \dot{m}_1(h'_1 - h''_1) = \dot{m}_2(h''_2 - h'_2) \quad (1.21)$$

$$\dot{Q} = \dot{W}_1(\vartheta'_1 - \vartheta''_1) = \dot{W}_2(\vartheta''_2 - \vartheta'_2) \quad (1.22)$$

$$\dot{Q} = kA(\vartheta_1 - \vartheta_2) \quad (1.23)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\vartheta'_i - \vartheta''_i}{\vartheta'_1 - \vartheta'_2} \quad (1.24)$$

$$N_i = \frac{kA}{\dot{W}_i} \quad (1.25)$$

$$C_1 = \frac{\dot{W}_1}{\dot{W}_2} \quad (1.26)$$

$$C_2 = \frac{\dot{W}_2}{\dot{W}_1} \quad (1.27)$$

$$\varepsilon_i = \frac{1 - \exp[(C_i - 1)N_i]}{1 - C_i \cdot \exp[(C_i - 1)N_i]} \quad (1.28)$$

#### 1.4.4 Désulfuration

plus que quelques ppb soufre = poissent pour PEFC, dégradation membrane.  
hydrocarbure commerciale contient soufre - purification indisponible.

Fraction constant de soufre éliminé (sélectivité *sel*) Eq. 1.29 Eq. 1.30

$$\dot{n}_{\text{Sulfur-removed}} = sel \cdot \dot{n}_{\text{Sulfur-in}} \quad (1.29)$$

$$\dot{n}_{\text{Sulfur-out}} = (1 - sel) \cdot \dot{n}_{\text{Sulfur-in}} \quad (1.30)$$

#### 1.4.5 Water Gas Shift Reaction - traduction ?

Dans le reformer aussi monoxyde de carbone est produit

Monoxyde de carbone desactive le catalyst et doit être effacé.

Il y a un équilibre entre hydrogène , eau, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone qui dépend aux fraction molaires et aux températures Eq. 1.4.2

On peut réduire le taux de monoxyde de carbone en réduisant la température et/ou en ajoutent de l'eau.

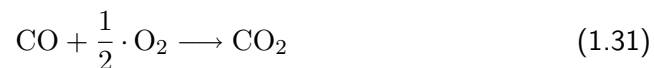
Comme la température doit être réduite avant de mettre le gaz dans la pile a combustible la diminution de la température est utilisé.

Avec le water gas shift (WGS) on peut diminuer le taux de monoxyde de carbone vers une certain valeur qui n'est pas forcément suffisant pour in PEMFC.

#### 1.4.6 Oxydation préférentielle

pour réduire le taux de monoxyde de carbone encore plus en peut utiliser la oxydation préférentiel.

on ajout un peut d'air au gaz. Grâce à une catalyseur l'oxygène transforme principalement monoxyde de carbone en dioxyde de carbone Eq. 1.31



#### 1.4.7 Condenseur

Une taux d'eau considérable est ajouté pour reformer.

Le gaz rentre la pile à combustible à 80 °C

Si de l'eau liquide rentre dans la pile à combustible ça des desavantages a cause des blocages des canaux ou désactivation de la surface.

Pour deminuer les risques de l'eau liquide est retiré avant la pile à combustible.

Dans le cas stationair, eau liquide est disponible si la pression partielle d'eau est supérieur de la pression de saturation.

La pression de saturation dépend de la température. Bon approche de calcule présenté par Treier [114]. Approche Keenan et Keys utilisé Eq. 1.32



$$p_{\text{sat}} = R \frac{A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4}{FT + FT^2} \quad (1.32)$$

$$A = -27405.526; B = 97.5413; C = -0.146244; D = 0.12558 \cdot 10^{-3};$$

$$E = -0.48502 \cdot 10^7; F = 4.34903; G = -0.39381 \cdot 10^{-2}; R = 22105649.25;$$

### 1.4.8 Fuel Processing unit pour PEFC et HTPEMFC

Fuel processeur pour PEFC : Échangeur de chaleur, reformer, désulfuration 1, water gas shift, oxydation préférentielle, désulfuration 2 condenseur (Fig. 1.6)

Fuel processor pour HTPEMFC : Échangeur de chaleur, reformer, désulfuration 1, water gas shift, désulfuration 2

Mois de modules pour HTPEMFC fuel processeur parce que demande de puridité moins strict.

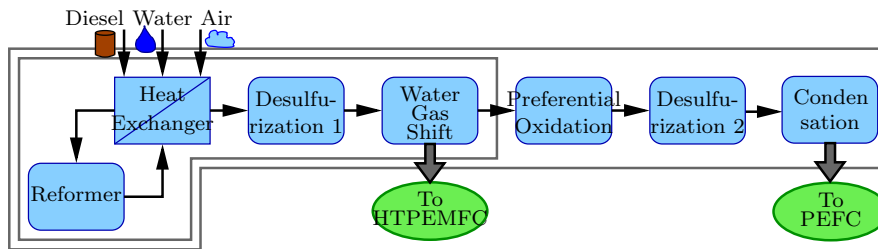


FIG. 1.6 – Fuel Processor pour PEFC et HTPEM

## 1.5 Dynamique du Système

Jusqu'ici approche des phénomènes et stationnaire.

Pour faire système de commande : modèle dynamique demandé. (commande = gestion du système surtout pendant changements donc dynamique)

Système pile à combustible : complexe et multi domain, différent constants du temps [59] :

- constante du temps chimique :  $\approx 1$  ms
- constante du temps électrique :  $\approx 100$  ms
- constante du temps pneumatique :  $\approx 1$  s
- constante du temps thermique :  $\approx 1$  min

Dans travaille constant du temps pneumatique et thermique regarde, les autres changements vue comme instantanée.

## Choix et Introduction Methodology de la Modélisation

### 2.1 Approches de Modélisation

Interest physique de la modélisation introduit en (1.2.3). Différents méthodologies sont présentés ici avec des idées principales, avantages, desavantages et faculté de développer une structure de commande.

Deux approches : structurelle et fonctionnelle.

Structurelle : selon système physique, représentation de la structure physique.

Fonctionnelle : selon la fonction, ne reproduit pas nécessairement la physique, plus abstrait, utilisées pour le développement de la commande.

Possible d'avoir a la fois une description structurelle et fonctionnelle. Surtout dans des systèmes multi physiques.

Dans le pluspart des travaux concernant la développement de la commande pour des systèmes pile à combustible la méthode n'est pas connus.

Approches système PEMFC [38], système HTPEMFC [73], plus général [109, 48, 67]. Développement de la commande basée sur modèle [49, 85, 91, 57, 58].

#### 2.1.1 L'approche générale

Un Modèle est décrit souvent en utilisant des systèmes thermodynamiques. Une système thermodynamique est une système bien définie qui est séparé de l'extérieur par une frontière réelle ou imaginaire. Le système peut après être défini par les frontières et les débits qui les traversent. Des débits traversants peuvent être : substance, travaille, énergie, chaleur ou entropie. Un tel système est défini par la première loi de thermodynamique, *Eq. 2.1* avec  $E$  l'énergie de la substance,  $Q$  la chaleur et  $W$  l'énergie mécanique.

$$dE = dE_{in} + \delta Q - dE_{out} - \delta W \quad (2.1)$$

La bilan d'énergie est transformé dans une bilan des débits d'énergie pour des systèmes ouverts. Une débit d'énergie est égale à une puissance.

Le plupart des méthodologies de la modélisation sont basée sur la première loi de thermodynamique en coupant une système complexe dans une multitude

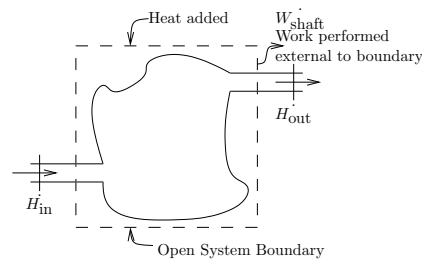


FIG. 2.1 – Représentation d'un système ouvert.

des systèmes simples connectées. Ces sous-systèmes peuvent être stationnaire ou dynamique. Des sous-systèmes sont connectées par des paramètres représentent des débits d'énergie échangées : *approche énergétique*.

Causalité important [3]. Juste pour des changements dynamiques. Si une entrée change brusquement, l'énergie du système ne peut pas suivre un changement de stade. L'énergie va changer doucement jusqu'à une autre valeur stable (transient). Ce comportement peut être décrit par une intégration. Pour respecter la causalité tout les changements temporelles doivent être représenté par des intégrations pour respecter la causalité et définir les valeurs entrée et sortie.

Dans le plus par du temps (Bond Graph, Electric Equivalent Model) deux valeurs sont utilisé pour représenter un débit d'énergie. Le produit des deux variables est une puissance.

### 2.1.2 Modèle Équivalent Électrique

Modèle Équivalent Électrique = basée sur l'idée qu'il y a des équivalences entre les systèmes des différents domaines énergétiques [82].

Statique : Élément de résistance de débit (frottement) Dynamique : Accumulation d'énergie cinétique (induction, ressort), énergie potentielle (capacité) Intersection : Vannes noeud de kirchhoff.

Système électrique : bien étudié, logiciels disponible (e.g. PSpice<sup>TM</sup>). Si des systèmes d'autre domaine énergétique peuvent être décrit avec la même approche, les mêmes logiciels peuvent être utilisés pour la représentation, caractérisation et développement de la commande. (réduire coûts)

Approche utilisé par Hernandez [62], Chnani [43] et autres [52, 123].

### 2.1.3 Bond Graph

Bond graph [1] : approche graphique pour représenté des systèmes complexe grâce au quelques blocs standardisées, connectées par des power bonds (traduction français ?)

approche causal, basée sur 1 loi thermodynamique,

Développée dans des années 1960s avec la contribution de Karnopp, Rosenberg [66] et Thoma [113].

Éléments basiques : Éléments sans aspect temporelle (R-élément pour pertes, TF-element pour transmission flux flux, GY-element transmission effort flux), avec aspect temporelle (I-element accumulation énergie cinétique, C-element accumulation énergie potentielle) source (SE, source d'effort, SF source de flux) connecté avec des variables représentant effort et flux.

Systèmes différents peuvent être représenté par Bond Graph [47]. A partir du modèle on peut trouver la fonction de transfert, qui aide à développer la structure de la commande.

Bond Graph à été utiliser pour décrire des piles à combustible [96, 115, 99], mais pas pour développer la commande.

### 2.1.4 Graph Informationnelle Causal

graphe informationnelle causal (GIC) = graphique, fonctionnelle, causal mais pas énergétique[3].

système = ensemble des sous-systèmes avec 1 entrée et 1 sortie. Causalité : double flèche pas de causalite, flèche simple causalité en direction du flèche ; couplage : deux entées une sortie

Approche applicable sur multiple systèmes complexes et multidomaines

Exemple (Fig. 2.2), [3].

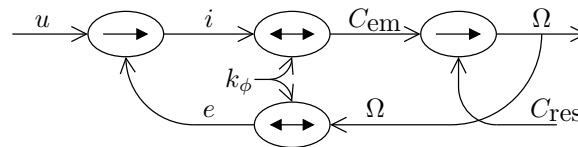


FIG. 2.2 – Représentation d'une moteur en magnete permanent en GIC.

Commande : trouver une entrée sur qu'il faut integratre pour que le système se comporte comme définie.

Inversion du modèle selon le chemin causale du sortie vers l'entrée montre cet paramètre.

Éléments statiques peuvent être inverti direct, pour invertir des éléments d'accumulation il faut utiliser un régulateur.

La développement du chaîne de commande à partir d'une modèle GIC est :

1. **Modèle du Système** : Doit être disponible.
2. **Définition du la chaîne de commande** : Connctions causal entre sortie a commander et une entrée correspondent.
3. **Inversion du système bloc par bloc** : selon approche décrit. Donne structure maximale de la commande (MCS). MCS basée sur l'hypothèse que tout les valeurs sont mesurables qui ne doit pas être juste. (trop lent, trop chère)
4. **Aspects stratégiques** : S'il restent des degrés de liberté que constraints pour le système, des aspects stratégiques peuvent être appliquées.
5. **Simplification** : S'il y a des valeurs qui ne changent pas pendant le fonctionnement ou s'ils ont peut d'influence simplifications peuvent être appliquée.

6. **Estimation des valeurs non mesurables** : Des estimations peuvent être utilisées pour des valeurs non mesurable, donnant la structure pratique de la commande (SPC)

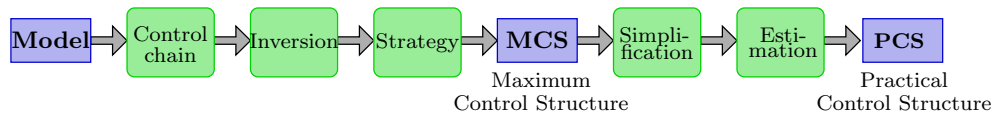


FIG. 2.3 – Développement de la structure de command par inversion.

### 2.1.5 Représentation Énergétique Macroscopique

Le GIC ne prend pas en compte l'aspect énergétique et peut être "bulky" pour des systèmes grands et complexe. Autre approche développée par *Électrotechnique and Power Electronic Laboratory of the University of Lille, France* depuis des années 2000.

L'EMR = combinaison des aspects pour le développement de la commande de GIC, des aspects énergétique et des aspects d'application [3]. EMR était développé pour ces convertisseurs et machines électriques

EMR = approche graphique pour la modélisation avec causalité intégrale, respect des échanges énergétiques (1 loi thermodynamique), développement de la structure de commande selon 2.1.4. Appliqué sur des systèmes de tractions des tramways [28], systèmes électromécaniques [22, 23, 25], éoliens [27, 26, 24], machines à papier [78, 101], véhicule hybride [80], pile à combustible [64, 45, 46].

## 2.2 Choix de la méthodologie

Un modèle adaptée pour développée la structure de la commande d'une système pile à combustible doit avoir les caractéristiques suivantes : énergétique, modulaire, adapté pour MCS, adapté pour des systèmes complexes, utilisation logiciel commercial. Table 2.1 Méthodologies de Modélisation selon Caractéristique. Application EMR, parce que le plus adapté au problématique (multi domaine, développement de la structure de la commande).

## 2.3 Éléments Basiques de la Représentation Énergétique Macroscopique

REM = approche graphique causal de la modélisation, pour développement de la structure de la commande. initialement développée pour des systèmes électromécanique [22].

Idee basique : chaque système peut être expliquée par une multitude de quatre éléments basiques Tab. 2.2.

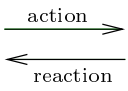
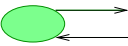

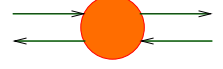
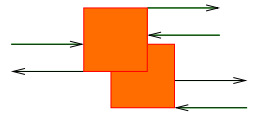
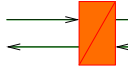
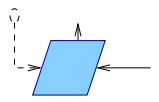
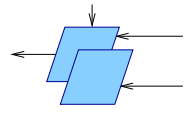
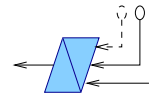


**Élément de Source** : Interface système extérieur. Entrée/sortie de débits d'énergie.

**Élément de Conversion** : Conversion entre même demans (e.g. hacheur) conversion différent demans (e.g. radiateur électrique)

TAB. 2.1 Méthodologies de Modélisation selon Caractéristique

Approche	Domaine	Modulaire	Causal	3 paramètres	Visualisation	Logicielle	Commande
Modèle Équivalent Électrique	simplification	oui	non	non	représentation électrique	oui (PS-pice)	approche électrique
Bond Graph	différent	oui	principalement	évolué (thèse Saisset)	graphique	non	demande fonction transfert
GIC	différent	oui	oui (pas à évaluer énergétique)		graphique	Matlab Simulink™	oui
EMR	différent	oui	oui	oui	graphique	oui (Matlab-Simulink™)	oui

TAB. 2.2 – Éléments basiques de la REM et SMC

Représentation Énergétique Macroscopique (REM)		
Paramètre Action et Réaction		deux flèches parallèle opposées
Source d'énergie		ovale vert claire avec bord vert foncé
Conversion d'énergie (même domaine)		carré orange avec bord rouge foncé
Conversion d'énergie (diffèrent domaine)		cercle orange avec bord rouge foncé
Élément de couplage		carrés oranges imbriqué avec bord rouge foncé
Accumulation d'énergie		rectangle orange avec bord rouge foncé
Structure Maximale de Commande (SMC)		
Commande sans contrôleur		parallélogramme bleu claire avec bord bleu foncé
Commande avec couplage		parallélogrammes bleus claires imbriquées avec bord bleu foncé
Commande avec contrôleur		parallélogramme bleu claire avec bord et barre bleu foncé
Bloc stratégique		parallélogramme cyan avec bord bleu foncé
Bloc d'estimation		parallélogramme magenta avec bord bleu foncé

**Élément de Couplage** : Couplage ou découplage de débits d'énergie(e.g. noeud de kirchhoff).

**Élément d'accumulation** : Stockage d'énergie, seule élément avec dépendance temporelle, REM causalité intégral par définition (2.1.1) pas de différence entre accumulation d'énergie potentielle et cinétique.

Éléments connectées par paires de réaction indiquer action et réaction en mettant la causalité.

REM donne structure du modèle le contenu des éléments faite par utilisateur. Différent degrés de description détaillée possible, permet d'améliorer modèle sans changer la structure global.

Idee basique de la REM quelques détails à respecter [22].

## 2.4 Développement de la Structure de Commande à partir du REM

Développement de la Structure Maximale de Commande (SMC) à partir du REM selon explication (2.1.4). Définition de la chaîne de contrôle (Fig. 2.4, jaune), inversion bloc par bloc selon chaîne de contrôle (Fig. 2.4). Méthodologie utilise les représentation de chaque bloc séparément.

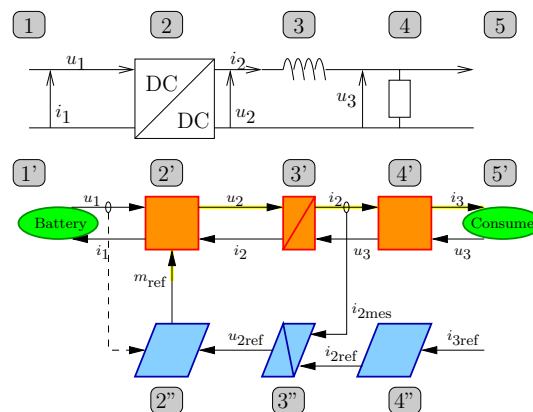


FIG. 2.4 – Exemple d'une charge RL. Schème électrique, REM et SMC.

Éléments de la structure de la commande, (Tab. 2.2) :

**Inversion des sources** : pas d'inversion des éléments de source

**Inversion des éléments de la conversion** : Inversion direct par la fonction inverse (Fig. 2.4, 2'' et 4''). Utilisation d'un paramètre de la conversion possible.

**Inversion des éléments de la couplage** : Inversion direct par la fonction inverse. Normalement : deux entrées (valeurs mesurées ou référence) et un sortie.

**Inversion des éléments de l'accumulation** : Inversion gardant la causalité intégrale intégrale impossible. Utilisation d'une contrôleur. Contrôleur : au minimum



deux entrées représentant la même grandeur (valeur mesuré et valeur de référence) SMC donne position du contrôleur, définition du contrôleur fait par développeur, (Fig. 2.4, 3'')

Trait pleine : valeur essentielle, Trait pointillé : valeur optional. Mesure : ovale sur la représentation du valeur dans le modèle.

SMC, approche maximale avec hypothèse tout valeurs mesurable. Structure parctique de commande (SPC) à partir du SMC par simplifications et estimations. Structure de la commande proche du système.

## 2.5 Adaptions de la REM pour modéliser une système pile à combustible alimenté en diesel

### 2.5.1 Bilan d'Énergie

Dans éléments de conversion le bilan d'énergie Eq. 2.1 est respecté.  $E$  = énergie intern  $U$  plus énergie cinétique  $1/2 m/v^2$  plus énergie potentielle  $gz$ . Énergie cinétique et potentielle négligé.  $U$  = Enthalpie  $H$  et énergie de changement de volume  $pV$ . enthalpie spécifique  $h = h(T, p)$  peut être calculé par approche développé par NASA/Jannef (équation non linéaire avec 9 paramètre par species) expliqué par Burcat[34].

$$0 = d\dot{E}_{in} + \delta\dot{Q} - d\dot{E}_{out} - \delta\dot{W} \quad (2.2)$$

### 2.5.2 Choix de Valeurs

Valeurs doivent complètement décrire le système (2.1.1), être suffisant pour faire bilan d'énergie. Système gazeux dépend de trois paramètres : pression  $p$ , température  $T$  et débit  $\dot{n}$ , voir Eq. 2.3. Tous valeurs changent considérable, aucune ne peut être considéré comme constant.

$$\frac{pV}{T} = nR \quad (2.3)$$

REM représentation des échanges d'énergie. Échange d'énergie dans un gaz Eq. 2.4.

$$\dot{E} = \dot{\mathbf{n}} \cdot H(T, p) \quad (2.4)$$

Très souvent deux paramètres, mais problématique connu aussi en Bond Graph. Pour des systèmes pile à combustible une approche utilisant des paramètres qui ne donnent pas l'énergie échangé par multiplication est utilisée [96]. Pour des système thermique une seule paramètre est utilisée décrit par Oubamama dans le livre de Dauphin-Tanguy [47] des réflexions plus général étaient fait par Thoma [112, 96, 47].

L'approche en utilisant seul 1 paramètre est appliqué pour la refroidissement du système (3.2.1).

### 2.5.3 Représentation de la Mélange de Gaz

Souvent pile à combustible alimenté par un mélange de gaz (air, reformat). Description des mélange avec un jeux de paramètre. Valeurs extensives (débit molaire  $\dot{n}$ ) représenté par un vecteur, valeurs intensive (température  $T$ ) représenté par un scalaire.

Conversion entre débit molaire et débit massique par les masses molaires  $\dot{m}_i = M_i \cdot \dot{n}_i$ .

Il y a deux moyennes pour décrire la pression. S'il y a une volume avec des entrées et des sorties de gaz une mélange de gaz se forme à l'intérieur de cette volume. Cette mélange peut être décrit par une vecteur des pressions partiels  $\mathbf{p}$ . Une représentation avec des pressions partielles est demandé s'il y a des réactions chimiques qui dépendent le la pression partielle. Si on regard l'aspect pneumatique, la pression total  $p$  suffit pour évaluer le comporte. Les deux représentations de la pression sont utilisées. La pression total pour le modèle du fuel processing et le vecteur des pressions partielles pour le modèle de la pile à combustible.

Une vecteur est utilisé pour tout le système contenant les éléments suivant. For reasons of modularity it has been chosen to use one conception of vector for the overall system. Therefore the vector has to contain all molecules that might appear

$$\text{Gas Vector} = \begin{pmatrix} \text{Diesel} \\ \text{Hydrogen} \\ \text{Methan} \\ \text{Carbon Monoxide} \\ \text{Hydrogen sulfide} \\ \text{Carbon Dioxide} \\ \text{Nitrogen} \\ \text{Water (liquid)} \\ \text{Water (gaseous)} \\ \text{Oxygen} \end{pmatrix}$$

#### Élément avec couplage et accumulation

Dans une cas c'était pas possible de découpler une couplage d'une accumulation (4.2.1). Cette cas est représenté par une triangle orange avec une bord rouge.(Fig. 2.5)

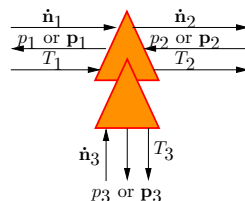


FIG. 2.5 – Représentation of an EMR elements with coupling and accumulation.

## Modélisation du Fuel Processeur

### 3.1 Modélisation

Les aspects général étaient déjà introduit en (1.4). Ils sont utilisées pour former le modèle. D'abord le comportement stationaire est modélisé, après des aspects dynamiques 3.2, parce qu'ils sont indisponible pour la structure de la commande.

#### 3.1.1 Reformer

Considération du reformer autotherme de N-GHY.

Modélisation en 3 pas D'abord la réaction de combustion *Eq. 1.16*, après la réaction de vaporeformage *Eq. 1.19* et le calcul d'équilibre entre hydrogène, eau, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone. Les réactions du reformage sont stationaire, ils peuvent être représentées par une élément de conversion. Plus tard (3.2.1), la dynamique de la température va être ajouté, donc la représentation est fait par une élément de couplage. Comme la domaine chimique et la domaine thermique interagissent dans cette élément de couplage il est représenté par une élément de couplage entre différent domaines (cercles oranges imbriquées avec bord rouge), (*Fig. 3.1(a), 1*). Les autres éléments sont connectées à l'évaluation de la pression et de la température introduit plus tard (3.2). La température du gaz chauffée  $T_{\text{Ref-1}}$ , le vecteur de débit molaire en amont  $\dot{n}_{\text{Ref-1}}$  et la pression en aval  $p_{\text{Ref}}$  sont connus. La pression en amont  $p_{\text{Ref-1}}$ , le vecteur des débit molaire en aval  $\dot{n}_{\text{Ref}}$  et la température en aval  $T_{\text{Ref}}$  doivent être calculés.

#### 3.1.2 Échangeur de Chaleur

Deux blocs sont utilisées pour décrire le comportement stationaire de l'échangeur de la chaleur. Premièrement une élément de couplage dans la même domaine (carrés oranges imbriquée avec un bord rouge) pour indiquer le mixage entre diesel, eau et air. Le mixage peut être décrit utilisant la bilan d'énergie *Eq. 2.2*. Le deuxième élément, l'échange de chaleur, est représenté par une élément de couplage dans la même domaine également. L'approche de Baehr (1.4.3) est utilisé (*Fig. 3.1(b), 2*).

Pour le mélange de gaz le vecteur de débit molaire de diesel  $\dot{n}_{\text{Su-d}}$ , de l'eau  $\dot{n}_{\text{Su-w}}$  et de l'air  $\dot{n}_{\text{Su-a}}$  ainsi que les températures correspondants  $T_{\text{Su-d}}$ ,  $T_{\text{Su-w}}$

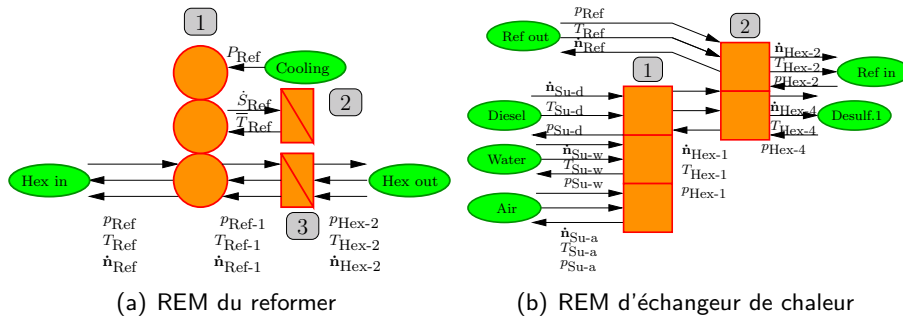


FIG. 3.1 – Représentation Fuel Processeur - 1

et  $T_{Su-a}$  sont connus, en plus la pression en aval est connu  $p_{Hex-1}$ . Le vecteur de débit molaire après le mixage  $\dot{n}_{Hex-1}$ , sa température  $T_{Hex-1}$  et les pressions en amont  $p_{Su-d}$ ,  $p_{Su-w}$  et  $p_{Su-a}$  doivent être calculées.

Pour l'échange de chaleur le vecteur de débit molaire venant du mixage  $\dot{n}_{Hex-1}$ , sa température  $T_{Hex-1}$  et la pression de reformer  $p_{Ref}$  sont connus pour la première partie. Pour la deuxième partie, le vecteur de débit molaire sortant du reformer  $\dot{n}_{Ref}$ , sa température  $T_{Ref}$  et la pression à l'interface avec la désulfuration  $p_{Hex-4}$  sont connus. Le vecteur de débit molaire qui rentre dans le reformer  $\dot{n}_{Hex-2}$ , sa température  $T_{Hex-2}$  et la pression du mélange de gaz  $p_{Hex-1}$ , ainsi que le vecteur de débit molaire qui rentre dans la désulfuration 1  $\dot{n}_{Hex-4}$ , sa température  $T_{Hex-4}$  et la pression qui vient du reformer  $p_{Ref}$  doivent être calculées.

### 3.1.3 Désulfuration 1

L'aspect stationnaire de la désulfuration est représenté par un bloc de couplage parce que le débit initial est divisé dans un débit désulfuré et un débit de soufre. Comme la connection vers la dynamique de la température va être ajoutée plus tard (3.2.1) un couplage dans différents domaines est utilisé (Fig. 3.2(a), 1). Le soufre est capté dans un collecteur (Fig. 3.2(a), 2). La dynamique de la température et de la pression sont représentés dans (Fig. 3.2(a), 3 et 4).

Le désulfuration est calculé suivant l'approche donnée en (1.4.4).

### 3.1.4 Water Gas Shift

La réaction stationnaire du water gas shift est représenté en REM par un bloc de conversion, comme la dynamique de la température va être ajoutée à ce bloc plus tard un élément de couplage dans différents domaines est utilisé (Fig. 3.2(b), 1). La dynamique de la température et de la pression sont représentés en (Fig. 3.2(b), 2 et 3).

Le vecteur des débits molaire en amont  $\dot{n}_{WGS-1}$ , sa température  $T_{WGS-1}$  et la pression en aval  $p_{WGS}$  sont connus. Le vecteur des débits molaire en aval  $\dot{n}_{WGS}$ , sa température  $T_{WGS}$  et la pression en amont  $p_{WGS-1}$  doivent être calculées.

Le water gas shift est calculé utilisant la bilan d'énergie Eq. 2.2 en combinaison

avec l'équilibre entre hydrogène, eau, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone introduit en (1.4.2).

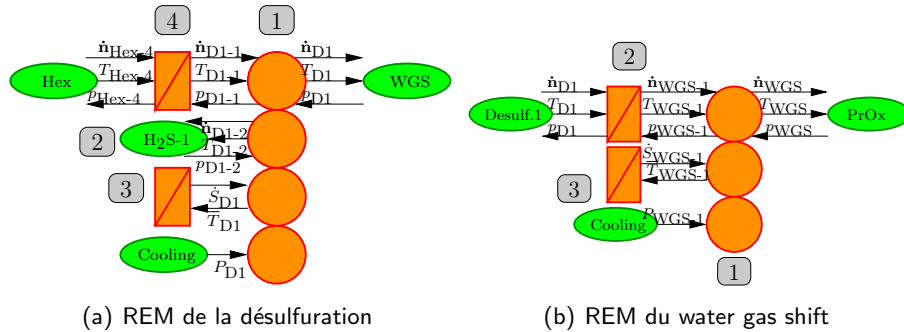


FIG. 3.2 – Représentation Fuel Processeur - 2

### 3.1.5 Oxydation Préférentielle

Le comportement stationnaire de l'oxydation préférentielle est un couplage parce que l'air est entré dans le système par une source. Comme la dynamique de la température va être ajoutée à cet élément (3.2.1), un élément de couplage dans différents domaines est utilisé, (Fig. 3.3(a), 1). Les dynamiques de la température et de la pression sont représentées par (Fig. 3.3(a), 2 et 3).

Le vecteur des débits molaire en amont  $\dot{n}_{PrOx-1}$ , sa température  $T_{PrOx-1}$  et la pression en aval  $p_{PrOx}$  sont connus. Le vecteur des débits molaire en aval  $\dot{n}_{PrOx}$ , sa température  $T_{PrOx}$  et la pression en amont  $p_{PrOx-1}$  doivent être calculés. Pour évaluer l'oxydation préférentielle l'approche introduite en (1.4.2) est utilisée.

### 3.1.6 Désulfuration 2

La deuxième désulfuration est analogue à la première (3.1.3).

### 3.1.7 Condenseur

La réaction du condenseur peut être écrite par un élément de couplage, parce que de l'eau liquide est séparée du débit. Comme il y a du refroidissement un élément de couplage dans différents domaines est utilisé pour la représentation en REM (Fig. 3.3(b), 1). La dynamique de la température et de la pression vont être ajoutées plus tard (3.2.1 et 3.2.2). Ils sont présentés en (Fig. 3.3(b), 2 et 3).

Le vecteur des débits molaire en amont  $\dot{n}_{Cond-1}$ , sa température  $T_{Cond-1}$ , la pression en aval  $p_{Cond}$  et la pression d'eau liquide  $p_{Cond-H2O}$  sont connus. Le vecteur des débits molaire en aval  $\dot{n}_{Cond}$ , sa température  $T_{Cond}$ , le vecteur des débits de l'eau liquide  $\dot{n}_{Cond-H2O}$ , sa température  $T_{Cond-H2O}$ , et la pression en amont  $p_{Cond-1}$  doivent être calculés.

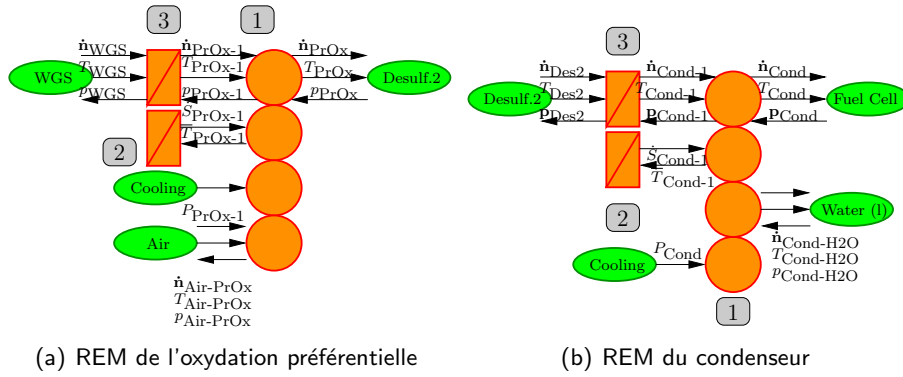


FIG. 3.3 – Représentation Fuel Processeur - 3

### 3.2 Aspect Dynamiques du Fuel Processor

Comme introduit à (1.5), les constant du temps et de la pression différent par plusieurs ordres de magnitude. Ils peuvent donc être regardé séparément.

#### 3.2.1 Température

Il y a une échange de chaleur entre le gaz et l'enfournement. On peut dire que l'entournement est une boîte métallique qui stock l'énergie thermique. L'échange d'énergie est décrit par le paramètres : débit d'entropie  $\dot{S}$  et température  $T$ . La température est la température moyenne de gaz  $\bar{T}$ , calculé par le moyenne logarithmique des températures en amont et aval d'élément. En plus la température de la boîte  $T_B$  et un paramètre (paramètre d'échange fois surface d'échange)  $kA$  doivent être connu [10].

Le débit d'entropie est une fonction des vailleurs connus Eq. 3.1.

$$\dot{S} = kA \frac{(\bar{T} - T_B)^2}{\bar{T} \cdot T_B} \quad (3.1)$$

L'énergie stocke dans la boîte peut être calculée par deux équations Eq. 3.2 et Eq. 3.3 si le poids de la boîte  $m$  et la capacité thermique du matérielle  $c_p$  sont connus. Grâce à ce deux équations la température de la boîte  $T_B$  est connu et l'échange thermique peut être calculé.

$$Q = \int (\dot{S} \cdot T_B) dt \quad (3.2)$$

$$Q = m \cdot c_p (T_B - T_{env}) \quad (3.3)$$

La dynamique de la température est représenté par une élément d'accumulation (Fig. 3.3(b), 2) qui symbolise la boîte et qui est connecté avec la réaction par une élément de couplage dans des domaines différant (Fig. 3.3(b), 1).

### 3.2.2 Pneumatique

La dynamique pneumatique est découplé de la réaction chimique. Elle est représenté par une élément d'accumulation qui est situé en amont d'élément de réaction (Fig. 3.3(b), 3).

Le vecteur des débits molaires en amont, sa température et la pression en aval sont connus. Le vecteur des débits molaires en aval, sa température et la pression on amont doivent être calculées.

La temperature ne change pas. La température en amont peut être évalué en utilisant le loi de gaz parfaite Eq. 3.4. Il manque que le débit molaire en aval, qui peut être calculée par une équation linéaire de papillon des gazes, avec le paramètre  $k$  Eq. 3.5. Cette équation donne que le valeur total du débit molaire en aval, la composition est la même que à l'entrée.

$$p_1 = \frac{R \cdot T}{V} \int \left( \sum \dot{n}_1 - \sum \dot{n}_2 \right) dt \quad (3.4)$$

$$\dot{n}_2 = k \cdot (p_1 - p_2) \quad (3.5)$$

## 3.3 Validation du Fuel Processor

### 3.3.1 Évaluation des Paramètres

Les paramètres qui doivent être connus pour la modélisation sont soit physiques (défini par le système), soit empirique (difficile de le déterminé du système ou basée sur des approches empiriques). Les paramètre empiriques peuvent être utilisé de caler les résultats de la modélisation sur des valeurs mesurées.

Les paramètres indisponible sont introduit par group. D'abord les paramètres pour le comportement stationaire, ensuite les paramètres pour le développement de la pression et enfin les paramètres pour la dynamique de la température.

Le système est sous un pression de  $3 \cdot 10^5$  Pa. Diesel et eau sont fournie avec 313 K, air est fourni avec 452 K.

Paramètres du système stationaire :

$kA$  : Coefficient d'échange de chaleur fois surface d'échange dans l'échangeur de la chaleur.

$c_{p700}$  : Vecteur des capacités de chaleur des molécules dans le mélange de gaz à 700 °C.

$c_{p1200}$  : Vecteur des capacités de chaleur des molécules dans le mélange de gaz à 1200 °C.

$sel_{D1}$  : Sélectivité de la première désulfuration.

$sel_{PrOx}$  : Sélectivité de l'oxydation préférentielle.

$\tau_{Cond}$  : Sélectivité de séparation d'eau liquide dans le condenseur.

$sel_{D2}$  : Sélectivité de la deuxième désulfuration.

Pour l'évaluation de la dynamique de la pression deux paramètres doivent être connus par module, le volume libre du module  $V$  et la constante de papillon des

gazes  $k$ . Le volume est une valeur physique, la constante de papillon des gazes est empirique.

Pour l'évaluation de la dynamique de la température trois paramètres doivent être connus par module, la masse du module  $m$ , sa capacité thermique  $c_p$  et le coefficient d'échange fois la surface d'échange  $kA$ . La masse et la capacité thermique sont des valeurs physiques,  $kA$  est un valeur empirique.

### 3.3.2 Introduction to Fuel Processor Validation

Les paramètres sont fournis par le fournisseur du fuel processeur N-GHY. Le reformer/échangeur de la chaleur est présenté dans (Fig. 3.4). Le fuel processor est développé en même moment que le modèle. Il n'est pas possible de validé chaque aspect avec des valeurs mesurées, mais N-GHY a fourni ses valeurs de dimensionnement pour la validation. Les valeurs de dimensionnement sont basées sur une modèle inconnu, qui était déjà validé pour des autres fuel processeurs.



FIG. 3.4 – Heat exchanger - reformer unit designed by N-GHY .[Demand N-GHY if some explanations can be added to the picture.]

A représentation of the overall system including the thermal and pneumatic time dependencies can be seen in (Fig. 3.5).

### 3.3.3 Validation du Fuel Processor Stationair

Pour produire assez d'hydrogène de produire  $25 \text{ kW}_e$  dans la pile à combustible,  $0.0109 \text{ mol s}^{-1}$  de diesel,  $0.2253 \text{ mol s}^{-1}$  d'eau et  $0.3025 \text{ mol s}^{-1}$  d'air ( $0.2253 \text{ mol s}^{-1}$  d'azote  $0.0772 \text{ mol s}^{-1}$  d'oxygène) doivent être fournies.



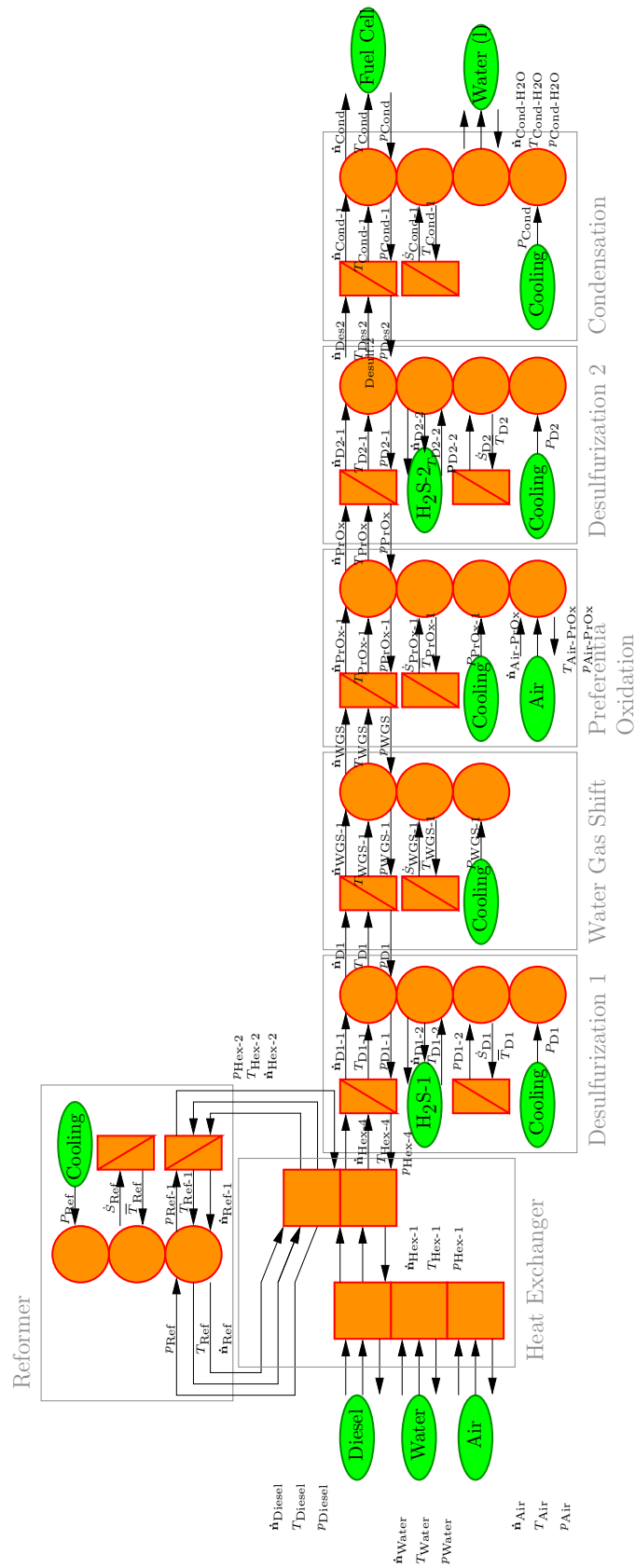


FIG. 3.5 – REM du fuel processor pour PEMFC

Le composition du mélange de gaz après de modules est présenté en (Fig. 3.6(a)). Le diesel est convertie dans le reformer, les valeurs sont bien. Les autres modules sont essentiellement pour le lavage de gaz (désulfuration pour enlever le soufre, water gas shift et oxydation préférentielle pour enlever le monoxyde de carbone). Les valeurs colle bien avec des valeurs de référence. Le taux de soufre est réduit jusqu'à  $4.8 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$  un valeur bien en dessous des valeur maximum digeste de la pile à combustible  $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ .

Le températures après les modules sont présentés en (Fig. 3.6(b)). Les gaz sont chauffé pour le reformage, après les températures sont réduits jusqu'a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , le valeur avec quelle le gaz doit rentrer dans la pile à combustible. Les valeurs de la modélisation sont en bien accordance avec celui fournis. Seule l'échangeur de chaleur montre des valeurs différent, ça peut être expliqué parce que le reformer et l'échangeur de la chaleur sont modélisé par des modules séparées en réalité ils sont une seule module.

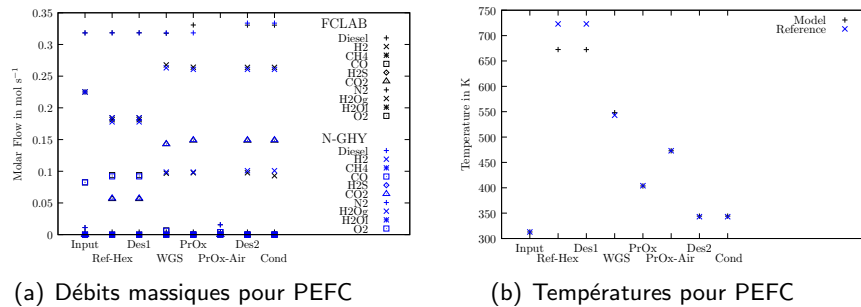


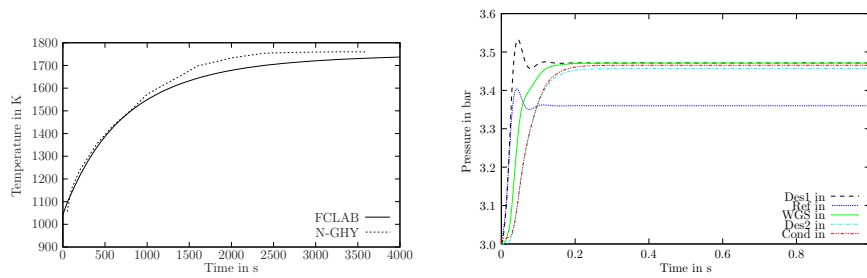
FIG. 3.6 – Résultats modélisation stationnaire

### 3.3.4 Validation of Fuel Processor Dynamique

La dynamique de la température du reformer est représenté en (Fig. 3.7(a)). Le système est allumé par une point de changement de stade. Le résultats sont comparées avec des valeurs mesurés du reformer (Fig. 3.4). La température intitelle est fixé à  $1000 \text{ K}$  les phénomènes qui se reproduise en dessous de cette température ne sont pas modélisées. Le système se chauffé à  $1700 \text{ K}$  en  $2000 \text{ s}$ . La dynamique de la pression est présenté en (Fig. 3.7(b)). La dynamique de la pression se passe en  $1 \text{ s}$ . Le développement de la pression est basée sur les volumes libre des modules et ne peut pas validé par des résultats de modélisation.

## 3.4 Adaptions du Fuel Processor pour l'utilisation avec une HTPMFC

Comme présenté dans (Fig. 1.6) le fuel processor pour l'utilisation avec une HT-PEMFC est un sousystème du fuel processor pour PEFC. Les modules de l'oxydation préférentielle et le condenseur sont enlevées. Le REM de ce fuel processor est donné en (Fig. 3.8). La validation stationnaire et dynamique est effectué analogue comme



(a) Températures Échangeur de Chaleur - Reformeur

(b) Évaluation Pression

FIG. 3.7 – Résultats modélisation dynamique

présenté en (3.3). Les résultats sont présentées en (Fig. 3.9). Ils sont en bon accord avec les valeurs de référence. La dynamique de la température n'est pas présentée parce qu'elle est identique aux résultats présentées en (Fig. 3.7(a)).

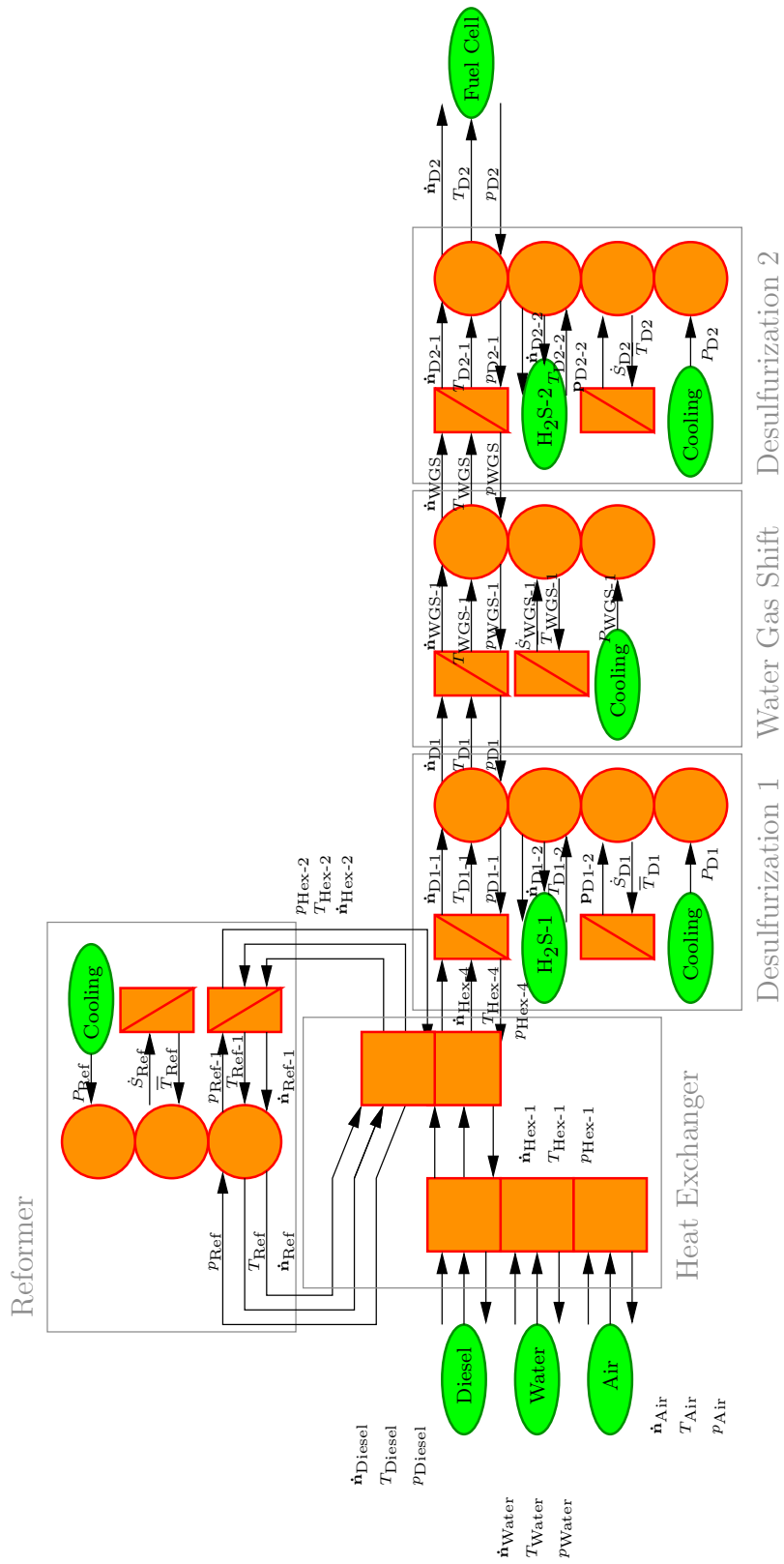


FIG. 3.8 – EMR representation of the fuel processor unit for the supply of a HTPEM

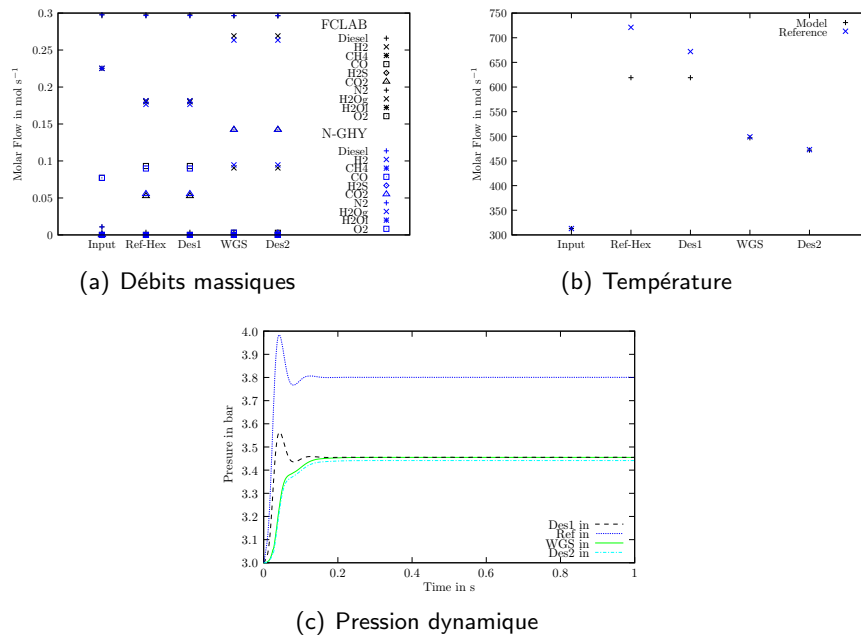


FIG. 3.9 – Résultats modélisation fuel processor pour HTPEM

## Modélisation de la Pile à Combustible

### 4.1 Idées Principales de la Modélisation Pile à Combustible

Une pile à combustible fournit une tension faible. Pour obtenir des tensions plus élevées plusieurs piles à combustible forment une *stack*. Le *stack* peut être calculé comme le comportement d'une cellule fois le nombre des cellules dans le *stack*. Une pile à combustible à des couches, chaque couche contribue au fonctionnement (Fig. 1.2) :

- **Entrée Anodique** : Un gaz riche en hydrogène est fourni à l'entrée anodique. Un gaz dilué en hydrogène sort.
- **Entrée Cathodique** : Un gaz riche en oxygène (air) est fourni à l'entrée cathodique. Un gaz dilué en oxygène et enrichi en hydrogène sort.
- **GDL Anodique** : La concentration d'eau, hydrogène change sur la couche de diffusion de gaz concernant leur production/consommation.
- **GDL Cathodique** : La concentration d'eau et oxygène change sur la couche de diffusion de gaz concernant leur production/consommation.
- **Catalyst Anodique** : Hydrogène est consommé au catalyst anodique.
- **Catalyst Cathodique** : Oxygène est consommé et eau est produit au catalyst cathodique.
- **Membrane** : Protons et eau sont transportés en travers de la membrane. En même temps la membrane est un isolateur pour les électrons.

La tension du *stack*  $V_{stack}$  peut être calculée en prenant en compte la tension réversible réduite par des sous-tensions multipliées par le nombre de cellules dans le *stack*  $n$  Eq. 4.1.

$$V_{stack} = n (E_0^a + V_{conc}^a + V_{act}^a + V_{ohm} + V_{act}^c + V_{conc}^c + E_0^c) \quad (4.1)$$

### 4.2 Modélisation du PEFC

#### 4.2.1 Les Entrées

Dans les entrées trois débits interviennent : le débit d'entrée, le débit de sortie et le débit qui avance vers la membrane. En même temps chaque entrée contribue à

la tension du système ouverte, une lien vers le domaine électrique : Il y a donc une couplage dans l'entrée. En même temps c'est une élément d'accumulation parce que la pression total et les pressions partielles changent grâce aux changements dans le débit d'entrée le débit de sortie et la consommation/production de la pile. L'entrée est donc représenté par une triangle orange avec bord rouge.

Le vecteur des débits molaires venant du fuel processor  $\dot{n}_1$  et le débit molaire venant des couches plus profond de la pile à combustible  $\dot{n}_3$  sont valeurs d'entrée, ainsi que la température du gaz du fuel processor  $T_1$  et le courant de la pile à combustible  $I_{FC}$ . Il faut calculer la température au sortie  $T_2$ , la température qui vient plus profondément de la pile  $T_3$  et le vecteur des débits molaires du gaz qui sort  $\dot{n}_2$ . Le valeur de la pression en aval du système  $p_2$  est un scalaire. Pour les calculs purement pneumatiques il suffit ce connaître la pression totale. La pression en amont du système  $p_1$  doit être calculé. Si on pénètre plus profondément dans la pile à combustible il ne suffit plus de connaître la pression total, il faut connaître le vecteur des pressions partielles. Le vecteur des pressions partiels de l'entrée doit être calculé comme valeur d'entrée pour le bloc vers le core de la pile à combustible  $p_3$ . Finalement la contribution au tension du circuit ouvert  $E^0$  doit être calculé. La pression total et le vecteur des débits d'entrée sont calculées comme introduite en (3.2.2). Le vecteurs des pressions partielles est la produit de la pression et du vecteurs des fractions molaires. La contribution au tension du circuit ouvert est calculée comme introduite en Eq. 1.6, il faut juste prendre en la partie anodique ou cathodique de la réduction.

La représentation fluïdique anodique es cathodique est donné en (Fig. 4.1).

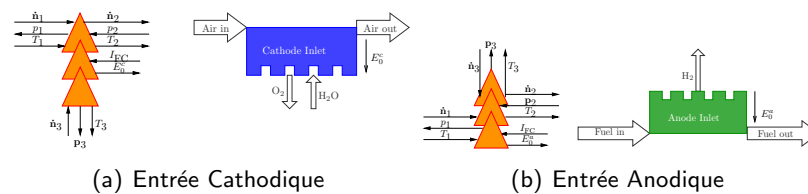


FIG. 4.1 – Représentation en REM et fluïdique des les entrée de la pile à combustible

#### 4.2.2 Les catalyst

Dans les catalyst les réactions chimiques on lieu. Comme il y a des pertes pendant l'activation une surtension  $V_{act}$  est lie aux catalyst.

Comme il y a a la fois une réaction chimique et une contribution électrique les blocs de catalyst sont représentées par une élément de couplage dans différent demains. Le vecteur des débits molaires en aval du catalyst  $\dot{n}_2$  est connu, ainsi que les vecteur de pression partielles  $p_1$  et la température  $T_1$  en amont. Finalement la courant de la pile à combustible  $I_{FC}$  est connu. Le vecteur des débits molaires en amont  $\dot{n}_1$ , le vecteur des pressions partielles  $p_2$  et la température en aval  $T_2$  ainsi la surtension d'activation  $V_{act}$  doivent être calculées.

Les vecteurs des pressions partielles et le températures ne changent pas.

Le vecteur des débits molaires en amont est égale au vecteur des débits molaires en aval corrigé par la production d'eau et ou la consommation d'hydrogène/oxygène.

Tout peut être décrit par le loi de Faraday Eq. 1.4. La surtension anodique est 0 V par définition. La surtension cathodique  $V_{act}^c$  peut être calculé par grâce à l'approche présenté par Barbir [12].

La représentation REM et fluide du catalystr est donné en (Fig. 4.2).

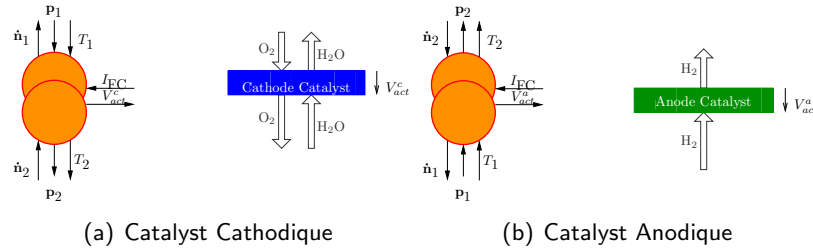


FIG. 4.2 – Représentation en REM et fluide des couches catalytiques

### 4.2.3 Couche de Diffusion Gazeuse

Entre l'entrée et le catalystr il y a la couche de diffusion ou gas diffusion layer (GDL). C'est une zone avec une material poreuse. Les espèce (comme hydrogène, oxygène et eau) migrent en traverse de ce couche. Ils changent les concentrations au travers de la couche de diffusion. La production/consomation des espèce au catalystr a une influence sur la concentration.

Il y a des modèle des piles à combustibles qui regardent seule la diffusion des deux espèce [89, 93]. La diffusion des deux espèce peut être calculé par l'approche de Fick. Comme ici on a une mélange de gaz riche en hydrogène qui rentre à l'anode on regard la diffusion multi espèce. Cette diffusion peut être calculé par l'approche de Stefan-Maxwell. L'approche de Stefan Maxwell était appliqué sur des piles à combustible par [106, 53]. Pour savoir plus sur la diffusion regarder [cite thèse Dani].

En traverse de la couche de diffusion il y a une changement de la concentration, ce changement impose une surtension  $V_{conc}$ . La couche de diffusion est représenté par une bloc de conversion dans diffèrent domaines, (Fig. 4.3). La température en amont  $T_1$ , le vecteur des pression partielles en amont  $\mathbf{p}_1$ , le vecteur des débits molaires en aval  $\dot{\mathbf{n}}_2$  et le courant de la pile à combustible  $I_{FC}$  sont connus. La température en aval  $T_2$ , le vecteur des pressions partielles en aval  $\mathbf{p}_2$ , le vecteur des débits molaires en amont  $\dot{\mathbf{n}}_1$  et la surtension  $V_{conc}$  doivent être calculé.

La température ne change pas dans la couche de diffusion. Aussi le vecteur des débits molaires reste non changé. Le vecteur des débits molaires change avec le changement de la concentration selon la diffusion. La surtension peut être calculé par une équation empirique qui prenne en compte la différence de la concentration d'oxygène ou hydrogène sur la couche de diffusion ainsi que des paramètres empiriques  $C$ , voir Eq. 4.2

$$V_{conc} = -n C \ln \left( \frac{p_i(0)}{p_i(\delta)} \right) \quad (4.2)$$



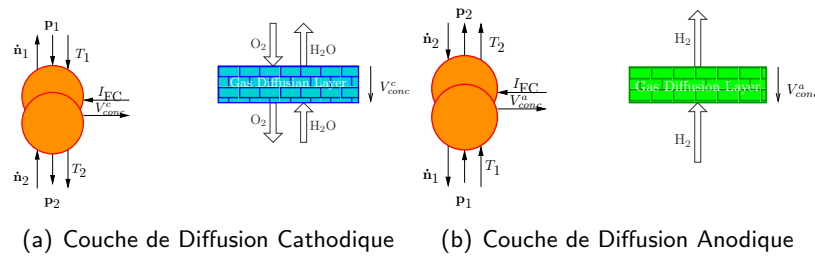


FIG. 4.3 – Représentation en REM et fluide des couches de diffusion

#### 4.2.4 La Membrane

La membrane separe la côté cathodique de la côté anodique. Elle est un isolateur pour des électrons mais un conducteur pour les protons. Quand les protons traversent la membrane il y a des perds qui peuvent être décrit comme des perds ohmiques  $V_{ohm}$ . En même temps l'eau peut traverser la membrane. La quantité d'eau qui traverse la membrane dépend de deux effets. Premièrement le transport par diffusion, qui dépend de la différence des concentrations d'eau côté cathodique et côté anodique de la membrane. Deuxièmement l'electro-osmotique drag, chaque proton qui traverse la membrane amen une certain nombre des molécules d'eau. Le calcule de travers d'eau est introduit en [lien thèse Dani].

Dans la membrane il y a l'aspect de transport d'eau et l'aspect électrique. La membrane est donc représenté par une élément de couplage dans différent domaines, (Fig. 4.4).

Le vecteur des pressions partiels cathodique  $p_1$  et anodique  $p_2$ , les températures cathodique  $T_1$  et anodique  $T_2$  et la courant de la pile à combustible  $I_{FC}$  sont connus. Les vecteurs de débit molaire cathodique  $\dot{n}_1$  et anodique  $\dot{n}_2$  et la surtension ohmique  $V_{ohm}$ , doivent être calculées.

Le vecteurs de débit molaires ont juste l'eau gaseus comme entré non zéro. Comme l'état d'humidité dans le membrane est toujours stationnaire, le débit qui rentre à une côté sort à l'autre côté, les débits sont complémentaires  $\dot{n}_1 = -\dot{n}_2$  et dépend aux pressions partielles des deux côté et du courant. La surtension dépend au courant et au niveau d'humidité de la membrane [lien thèse Daniela].

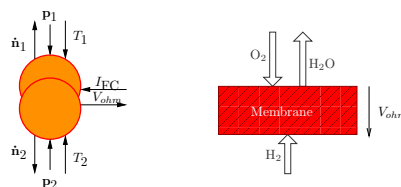


FIG. 4.4 – Membrane

#### 4.2.5 Combinaison des Soussystèmes

Après avoir présanté des différent couches de la pile à combustible un par un, ils peuvent être combiné pour former le modèle total de la pile à combustible,

(Fig. 4.5). Le modèle est implémenté en Matlab/Simulink™.

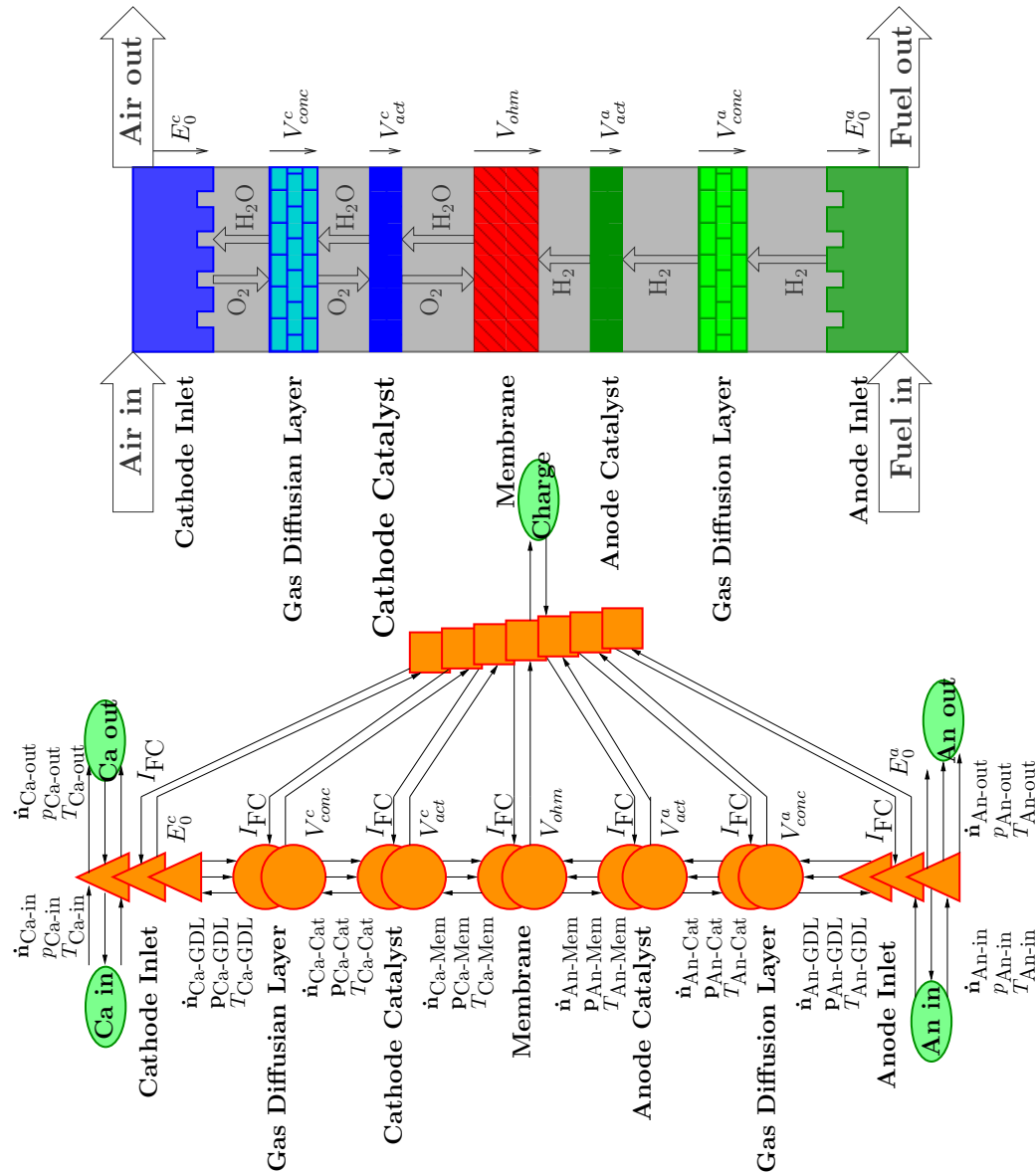


FIG. 4.5 – REM et schéma d'une stack pile à combustible.

### 4.3 Validation du modèle pile à combustible

L'approche de modélisation est validé contre le système pile à combustible Ballard Nexa™ (Fig. 4.6), [44, 45]. Ce système est disponible commercialement. En général le système est alimenté en hydrogène, ils existent quelques Ballard Nexa™ qui peuvent être alimenté en reformat. Il a une puissance électrique de 1.2 kW, la tension de sortie n'est pas constant mais varie selon le courant. Le système est

refroidi avec de l' air. La température du stack n'est pas réglé mais il y a une valeur maximale de 65 °C. Le système Nexa™ est fermé et commandé automatiquement. Il y a une acquisition des données expérimentale intégrée qui donne des valeurs principale comme la tension du stack, le courant, la température. Il y a 46 cellules dans le stack, la surface du cellule n'est pas connu, vu la taille une estimation (54 cm<sup>2</sup>) est possible.

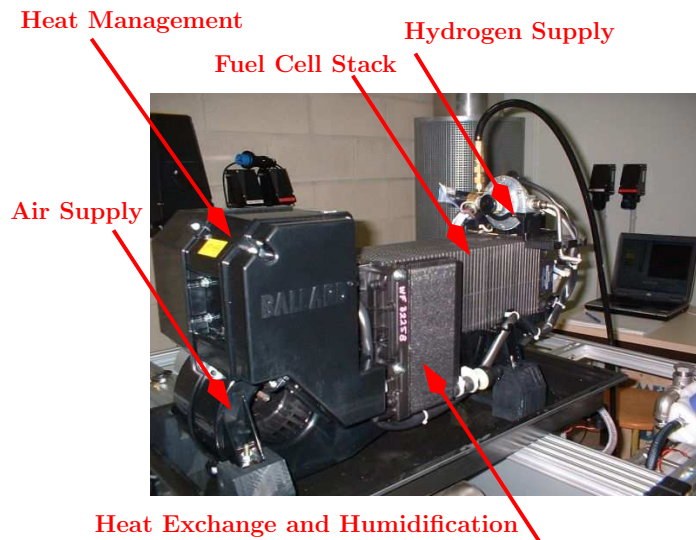


FIG. 4.6 – Le système Ballard Nexa™.

Pour le modèle les débits d'entrée et la température du système sont des entrées. La température du système n'est pas contrôlé mais un donné enregistré. On peut utilisée les valeur enregistré des essais comme valeurs d'entrée pour le modèle, (Fig. 4.7).

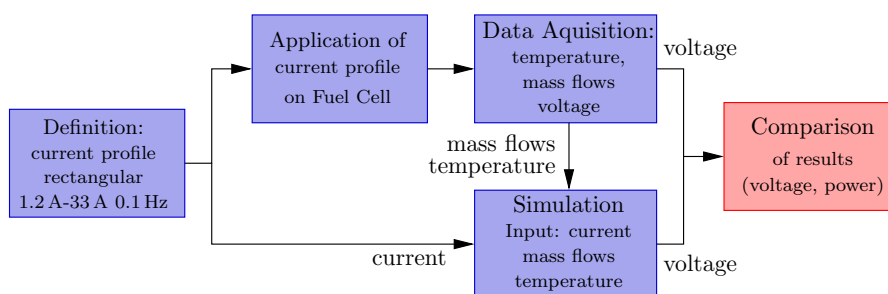


FIG. 4.7 – Stratégie de validation

Une fois l'est valeurs d'entrée sont définies les paramètres empiriques doivent être évalué. Dans Matlab™ il existe une *optimization toolbox* qui permet d'optimiser des fonctions non linéaires. Les paramètres empiriques sont définis comme paramètres de la fonction, le modèle est lancé avec ces paramètres et la somme des différences entre les valeurs modélisés est mesuré est calculé. Cet différence est

minimisé pour trouver les paramètres.

Les paramètres à optimiser sont la surface active  $S_{cell}$ , le coefficient de transfert de charge  $\alpha_a$ , la densité de courant d'échange  $j_0$  et les coefficients de surtension de concentration  $C_c$  et  $C_a$ . Comme montre par Blunier [18] la surface active et les coefficients de surtension de concentration n'ont peut d'influence sur le résultat, donc pour la surface active le valeur approximative de  $54 \text{ cm}^2$  est gardé. Pour le coefficient de surtension une valeur de  $7.1710^{-3} \text{ V}$  était pris dans la littérature. L'optimisation donne des valeurs suivants :  $\alpha_a = 0.064$ ;  $j_0 = 2e - 3 \text{ A cm}^{-2}$ .

### 4.3.1 Validation d'une Pile à Combustible alimenté en Hydrogène

La courbe des courants pour la validation de la Nexa™ pile à combustible est donnée en figure (Fig. 4.8(a)).

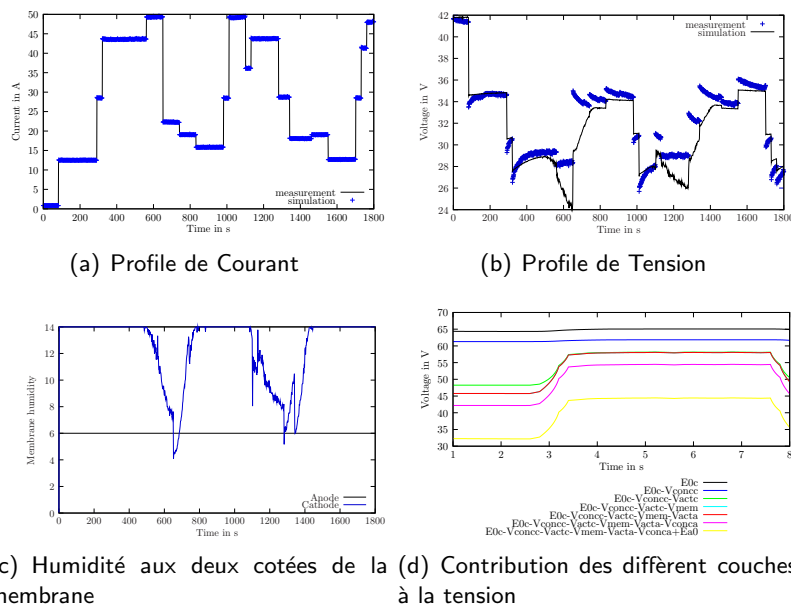


FIG. 4.8 – Validation du modèle en hydrogène

Le développement de la tension dans le modèle est pendant des essais es montré en (Fig. 4.8(b)). Le modèle correspond bien avec les essais pendant de première 580 s. Pendant ce temps le niveau de courant n'attend pas le valeur maximum de la pile. Comme des courants très hauts sont demandé, le modèle prévoit une tension considérablement plus bas que celui mesurée. Il est visible en (Fig. 4.8(c)) que l'humidité dans la membrane chute à ce moment. Une niveau de humidité bas implique des perds ohmique plus haute. Dans le vrai système il y a une échangeur d'humidité en amont du stack sur la côté cathodique, celui généré une taux d'humidité plus élevé pour des hauts courants.

Les valeurs de tension mesurées n'atteignent pas le niveau stationaire suivant directement après une changement des stade, il faut environ 100 s pour atteindre le niveau stationaire suivant. Cette comportement n'est pas représenté par la modélisation. Comme le taux d'humidité à l'entrée cathodique est fixe dans le modèle et dépend

d'échange d'humidité dans le système réelle, les différences peuvent être décrit par le taux d'humidité.

L'approche de modélisation donne la possibilité de présenter les contribution des différent couches au tension total. Dans (Fig. 4.8(d)) une point de changement de stade de 30 A est présentée. La tension du système ouvert est divisée pour la modélisation dans deux tranches, l'aspect cathodique et l'aspect anodique, cette diversion est virtuelle, la réaction peut que avoir lieu quand il y a les deux aspects, mais pour la aspect de la modélisation cette division est avantageux. La contribution cathodique de la tension du système ouvert  $E_0^c$  est le seul contribution positive. Il reste constant pendant le changement de la courant. La surtension de la concentration cathodique  $V_{conc}^c$  ne change pas non plus. La surtension d'activation cathodique dépend visiblement de la courant  $V_{act}^c$ . La surtension ohmique  $V_{ohm}$  est grand pour des grand courants es petit pour des petits courants. La surtension d'activation anodique est zéro par définition  $V_{act}^a$  et la surtension de la concentration anodique  $V_{conc}^a$  ainsi que la contribution anodique à le tension du système ouvert  $E_0^a$  ne changent pas avec une changement de la courant.

### 4.3.2 Validation d'une Pile à Combustible alimenté en Reformat

le système pile à combustible Nexa<sup>TM</sup> est sensé de être alimenté en hydrogène pure, mais ils existent quelques systèmes qui étaient adapté pour être utilisé avec une mélange de gaz. Cette adaptation est surtout au niveau du sortie anodique, normalement il y a une vanne de purge au sortie anodique, qui s'ouvre pendant 2 s chaque 2 min. Cette vanne de purge était enlevé. En plus le débit anodique du Nexa<sup>TM</sup> système originale es limité à  $2 \text{ L min}^{-1}$ , ce valeur était changé à  $20 \text{ L min}^{-1}$ . Comme ce valeur donne qu'une valeur maximum une régulateur de débit massique est ajoute au sortie anodique.

La mélange de gaz qui représente le reformat est donné en Tab. 4.1. Cette compositions se rapproche au mélange fourni par le reformer.

TAB. 4.1 – Fractions molaires du mélange représentant le reformat.

Substance	Fraction molaire
H <sub>2</sub>	35 %
CO <sub>2</sub>	20 %
N <sub>2</sub>	45 %

Le profil de courant pour la validation de la modélisation avec du reformat ressemble à celui de la validation avec ydrogène avec la différence que les valeurs sont généralement plus petit (valeur maximal 15 A au lieu 50 A). Les tensions mesuré et modélise sont en bon concordance, le même effet concernant l'humidification que pour la validation avec hydrogène peut être vu.

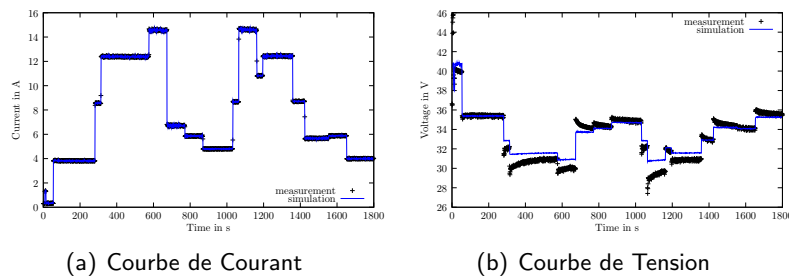


FIG. 4.9 – Validation de la modélisation avec une pile à combustible alimenté en reformat

## 4.4 Adaptions du modèle pour une HTPEMFC

La technologie des PEFC s'a montré capable de la validation has been made for two different temperatures 160 °C and 180 °C and for four different gas compositions : pure hydrogen (*Fig. 4.10(a)*), 75 % hydrogène 25 % carbon dioxide (*Fig. 4.10(b)*), 75 % hydrogène 24 % carbon dioxide 1 % carbon monoxyde (*Fig. 4.10(c)*), 75 % hydrogène 20 % carbon dioxide 5 % carbon monoxyde (*Fig. 4.10(d)*).

'être utilisée en combinaison avec une fuel processor de diesel. A cause des contraintes de volume dans une environnement transportable et à parce que le système pile à combustible doit être utilisé pour la trirégénération (utilisation de la chaleur pour la climatisation) la technologie HTPEM est considérée, parce que le système est probablement plus petit et la température de fonctionnement est en tour de 180 °C. A cause des températures élevés les HTPEMFC sont moins sensibles des contamination.

### 4.4.1 Adaptions du modèle

On peut dire que la structure général de la HTPEMFC est égal à la structure de la PEFC, (*Fig. 4.5*). Donc la structure es gardé. Comme il y a peut d'information sur les échanges de gaz à l'intérieur de la pile le concept du PEFC est gardé, il peut être adapté plus tard en changeant les paramètre. Pour l'évaluation des tensions l'approche de Korsgaard [72] est adapté pour une stack [lien thèse Daniela].

Cette approche prend en comte aussi l'effet d'une contamination de monoxyde de carbone sur la membrane. La couverture des sites catalytiques avec monoxyde de carbone et hydrogène peut être calculé en fonction des concentrations et la température, ce couvrage implique une surtension supplémentaire qui à lieu au catalyst anodique.

### 4.4.2 Validation de la HTPEM

Le modèle de la HTPEMFC est validé vers une des valeur publié par la compagnie Serenergy. Chaque pile à combustible à une surface active de 45 cm<sup>2</sup>. La HTPEMFC est alimenté en reformat et air. L'air fait à la fois l'alimentation en oxygène et le refroidissement. La pile à combustible travaille à 180 °C.

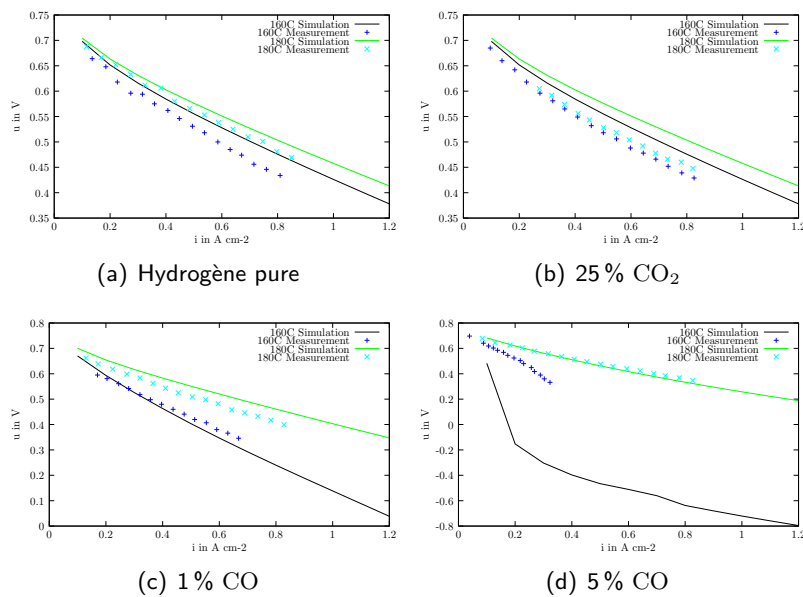


FIG. 4.10 – Modélisation et mesure des tensions d'une HTPEMFC seule

Une validation est effectuée pour deux températures  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  et pour quatre différentes compositions du gaz anodique : hydrogène pur (Fig. 4.10(a)), 75 % hydrogène 25 % dioxyde de carbone (Fig. 4.10(b)), 75 % hydrogène 24 % dioxyde de carbone 1 % monoxyde de carbone (Fig. 4.10(c)), 75 % hydrogène 20 % dioxyde de carbone 5 % monoxyde de carbone (Fig. 4.10(d)).

Les résultats pour l'hydrogène pur sont généralement conformes (Fig. 4.10(a)). La modélisation prévoit des tensions un peu plus élevées. Comme les résultats mesurés sont extraits des données de la littérature, leur précision n'est pas très élevée.

Dans le cas de l'utilisation d'hydrogène dilué (Fig. 4.10(b)), des différences dans les tensions sont visibles. Les tensions prévues sont plus élevées que les tensions mesurées. Le modèle ne prend pas en compte les pressions partielles d'hydrogène, donc il ne fait pas de différence entre de l'hydrogène dilué et de l'hydrogène pur.

L'effet d'une faible contamination en monoxyde de carbone est représenté correctement (Fig. 4.10(c)).

Pour une contamination en monoxyde de carbone plus élevée (Fig. 4.10(d)), le modèle donne des résultats corrects pour  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pour  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , par contre, le modèle n'est plus valable et donne des prévisions de tension négative.

Comme dans notre cas, on prévoit un taux de monoxyde de carbone maximal de 2 % et des températures de  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le modèle reste dans son champ de validité et peut être appliqué.

## 4.5 Conclusion de la modélisation Pile à Combustible

La modélisation d'une stack pile à combustible est introduite. La modélisation en REM est montrée. La validation montre que le modèle marche bien. Dans les étapes suivantes, il faut prendre en compte l'échangeur de l'humidité en aval de la

pile à combustible et les effets thermiques dans la pile à combustible.  
Une modélisation pour une HTPEMFC est présente avec succès également.



## Structure de la commande pour une système pile à combustible

### 5.1 Modèle du système pile à combustible pour évoluer la structure de la commande

Le système pile à combustible pour lequel la structure de la commande doit être évolué est un système HTPMEMFC. La modélisation du fuel processor pour transformer du diesel en mélange de gaz riche en hydrogène en REM est présenté en (3.4). La modélisation de la stack pile à combustible HTPMEM en REM est présenté en (4.4). Les deux modèles peuvent être connectés directement, parce que le gaz riche en hydrogène qui sort du fuel processor est à la fois le gaz d'entrée anodique de la pile à combustible. Jusqu'à maintenant l'alimentation en diesel, eau et air était modélisé comme instantané. Comme la dynamique d'alimentation en gaz est un des aspects à regarder pour la commande l'alimentation ne peut plus être regardé comme instantané.

L'approche publiée par Boulon [20] est appliquée.

**Batterie** : La batterie fournit l'énergie à l'alimentation. Il est une source d'énergie représenté par un élément de source en REM, (Fig. 5.1).

**Hacheur** : La vitesse de tournement du moteur qui alimente le système est défini par la tension fournie par l'hacheur. Donc la tension de la batterie qui est constant doit être adapté selon les besoins du moteur. L'hacheur est représenté par un élément d'échange dans le même domaine en REM, (Fig. 5.1, 1).

**Accumulation électrique** : Dans le moteur électrique il y a une accumulation électrique. Le courant  $I_{MO}$  dépend de la tension du hacheur  $V_{ch}$  et la force électromotrice. L'accumulation électrique est représenté en REM par un élément d'accumulation, (Fig. 5.1, 2).

**Conversion électromécanique** : Dans la conversion électromécanique le courant  $I_{MO}$  est transformé en couple  $\Gamma_{MO}$ . La conversion électromécanique est représenté en REM par un élément de conversion entre différents domaines, (Fig. 5.1, 3).

**Accumulation mécanique** : Dans l'élément l'accumulation mécanique les inerties mécaniques sont pris en compte. Il est possible de prendre en compte

à la fois l'inertie du moteur électrique et de la pompe. L'accumulation mécanique est représenté en REM par un élément d'accumulation, (Fig. 5.1, 4).

**Pompe :** Dans la pompe l'énergie mécanique (tournement d'arbre) est traduit dans un débit. On peut dire que pour chaque tournement de la pompe une certaine quantité de fluide est transporté. La pompe peut donc être représenté en REM par un élément de conversion dans des différents domaines, (Fig. 5.1, 4).

L'approche d'alimentation ne change pas pour l'alimentation en diesel et eau. Par contre pour l'alimentation en air il faut prendre en compte, que l'air est un gaz et une compresseur doit être utilisée au lieu d'une pompe. Dans le compresseur pas seulement le débit mais aussi la pression est changé.

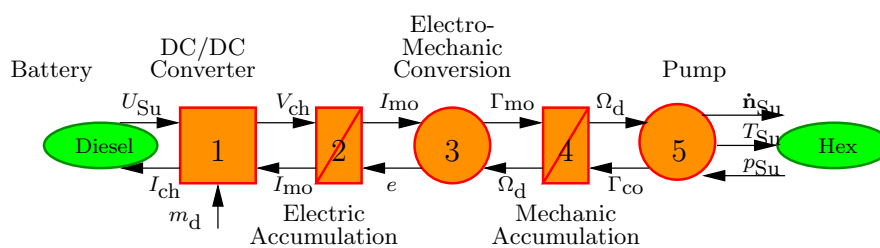


FIG. 5.1 – REM du système d'alimentation - ex. diesel

Maintenant, tous éléments pour modéliser une pile à combustible en REM sont disponible. A base de ce modèle la structure de la commande peut être évolué.

## 5.2 Mis en place de la structure de la commande pour une système pile à combustible en utilisant REM

### 5.2.1 Introduction

L'approche basique du développement est présenté en (2.1.4). Des différents étapes doivent être parcourue pour obtenir la structure de la commande pratique (SCP). Une pas intermédiaire est la structure de la commande maximale (SCM) qui est basé sur l'hypothèse que tout les valeurs sont mesurables. Même avec ce hypothèse la puissance de la méthodologie est visible. Ici la commande est développé jusqu'à l'application de la structure de la commande maximale.

Pour que la pile à combustible marche bien, elle doit être alimenté avec une quantité suffisant d'oxygène et d'hydrogène, donc il faut faire la contrôle des débits massiques. Les conversion dans le fuel processor dépendent fortement aux températures des modules, donc il faut faire la contrôle des temperatures. Comme vérifie pour le fuel processeur en (3.3.4) les constants du temps sont différents dans plusieurs ordres de grandeur et peuvent être regardé comme découplé.

Dans ce cas on demande un courant de pile à combustible. Le calcul de la tension de la pile à combustible est relativement complexe et dépend de plusieurs paramètres (température, courant, pressions partielles), mais la connections entre

la courant et le débit d'hydrogène et le débit d'oxygène dépend au loi de Faraday Eq. 1.4. Comme le diesel-to-water ratio et le diesel-to-air ration sont constant, on peut dire qu'on attend une certain composition de gaz après le fuel processeur, qui permet à déduire les autre débits molaires quand le débit d'hydrogène demandé est connu.

Donc la pile à combustible ne doit pas être inversi pour obtenir la connections entre la courant et le vecteur des débit massique. Il est possible d'utiliser une élément d'estimation.

### 5.2.2 Contrôle du débit massique

Pour la commande des débits massiques demandé par la pile à combustible, la chaîne de la commande entré la pile à combustible et le paramètre d'entrée avec qui la quantité des débits massiques peuvent être contrôlé doit être établi. Comme le système est long, d'abord l'inversion du fuel processor est effectué en suite l'inversion de l'alimentation.

La chaîne de commande entre l'entrée de la pile à combustible est l'entrée du fuel processor est marqué en (Fig. 5.2). Il consiste de :

- le vecteur des débits molaires sortant du désulfuration 2 :  $\dot{n}_{D2}$  ;
- le vecteur des débits molaires sortant d'élément de chute de pression du module du désulfuration 2 :  $\dot{n}_{D2-1}$  ;
- le vecteur des débits molaires sortant du water gas shift :  $\dot{n}_{WGS}$  ;
- le vecteur des débits molaires sortant d'élément de chute de pression du module du water gas shift :  $\dot{n}_{WGS-1}$  ;
- le vecteur des débits molaires sortant du désulfuration 1 :  $\dot{n}_{D1}$  ;
- le vecteur des débits molaires sortant d'élément de chute de pression du module du désulfuration 1 :  $\dot{n}_{D1-1}$  ;
- le vecteur des débits molaires entre l'échangeur de chaleur et le module désulfuration 1 :  $\dot{n}_{Hex-4}$  ;
- le vecteur des débits molaires qui sort the molar flow vector coming out of the reformer :  $\dot{n}_{Ref}$  ;
- le vecteur des débits molaires sortant d'élément de chute de pression du module du reformeur :  $\dot{n}_{Ref-1}$  ;
- le vecteur des débits molaires entre l'échangeur de chaleur et le reformeur :  $\dot{n}_{Hex-2}$  ;
- le vecteur des débits molaires sortant d'élément du mixage de diesel, eau et air flow :  $\dot{n}_{Hex-1}$  ;
- Les trois vecteurs des débits molaires qui reentrants dans le fuel processor :  $\dot{n}_{Su-d}$ ,  $\dot{n}_{Su-w}$  et  $\dot{n}_{Su-a}$ .

Une fois la chaîne de la commande es défini les éléments selon la chaîne peuvent être inversi une par une.

**Désulfuration 2** : La désulfuration est un élément de conversion, qui décrite la connections proportionnel entre le débit de soufre initiale et final. Ce bloc peut être inversi par l'inversion de la fonction mathématique.

**Chute de la pression** : La chute de la pression est une élément d'accumu-

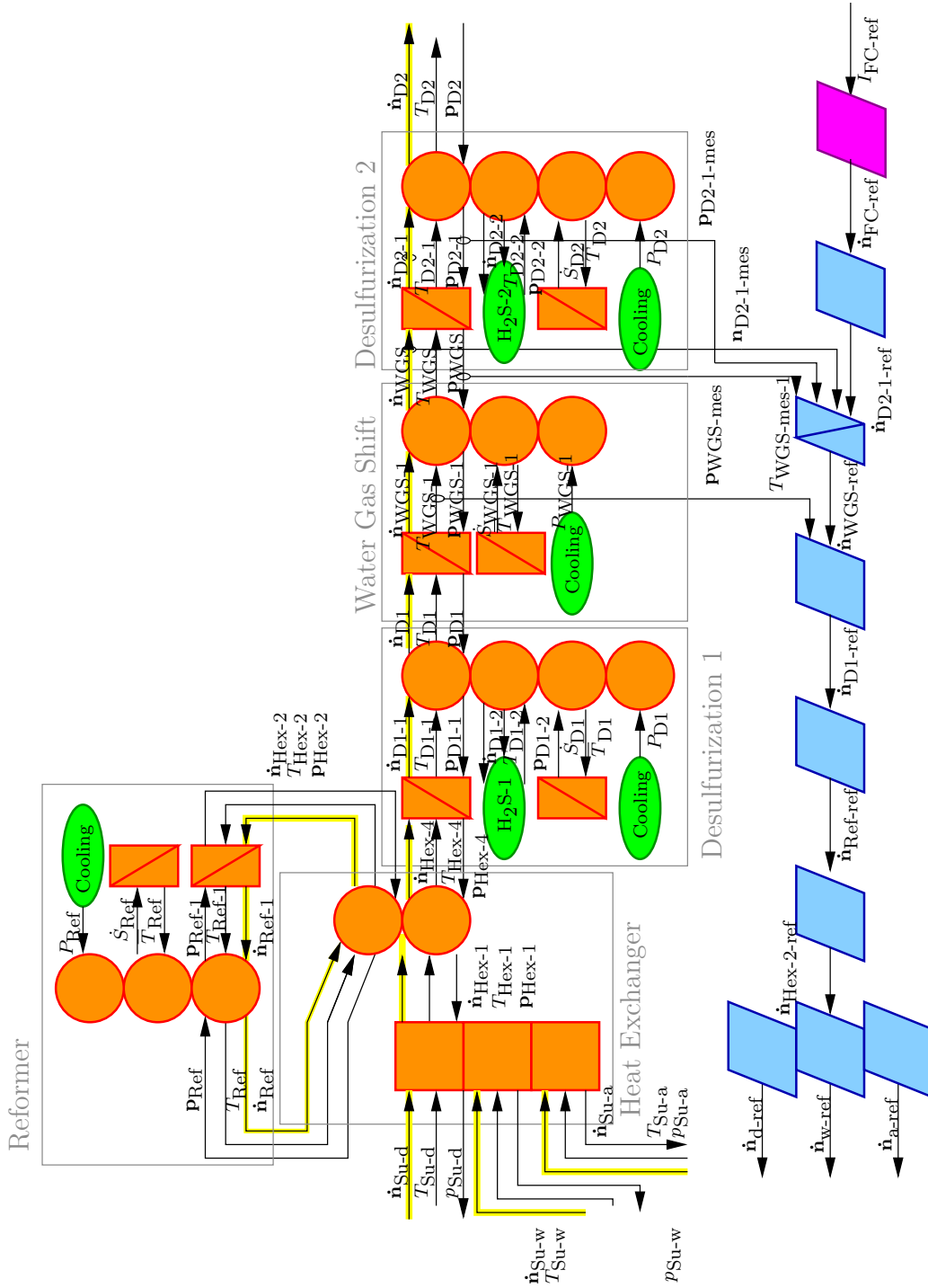


FIG. 5.2 – REM et SMC du fuel processor jusqu'à l'entrée de la pile à combustible.

lation. Comme introduit en (2.1.4) un élément d'accumulation ne peut pas être inversé directement en gardant la causalité intégrale. Un contrôleur doit être utilisé. Il y a plusieurs éléments de chute de pression. Leur inversion est effectuée par un élément de conversion [expliquer pourquoi].

**Water Gas Shift** : Pour le water gas shift l'idée qu'il y a un équilibre entre l'hydrogène, eau, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone est utilisée. La réduction de la température du au refroidissement du gaz diminue le taux de monoxyde de carbone qui est polluant pour la pile à combustible. La réaction water gas shift est représentée par un élément de conversion. Pour l'inversion on peut supposer que la température en amont du water gas shift est mesurable, on peut donc calculer les quantités pour la température  $T_{WGS-1-mes}$ .

**Désulfuration 1** : La désulfuration 1 est exactement comme la désulfuration 2.

**Échangeur de Chaleur** : Dans l'échangeur de chaleur pas de changement de la composition du gaz aura lieu. Donc il n'y a pas besoin d'un élément de la commande.

**Reformer** : Le reformer est représenté par un élément de conversion, il peut être inversé direct. On peut assumer que le reformer doit travailler dans une zone bien définie. Quand il reste dans ce champ de température on peut supposer que les fractions entrées l'hydrogène fourni et le diesel, eau et air restent constantes. Il y a un ratio fixe : H<sub>2</sub>/diesel, H<sub>2</sub>/eau et H<sub>2</sub>/air.

**Mixage** : Dans l'élément de la mixage, le diesel, l'eau et l'air sont mis en contact. Ce bloc est représenté par un élément de couplage, il peut être inversé direct sachant que tout le diesel vient de l'alimentation en diesel, tout l'eau vient de l'alimentation en eau et tout le reste vient de l'alimentation en air.

### Contrôle d'alimentation

L'alimentation en diesel, eau et air doit être commandée. Comme introduite en (5.1) la représentation des trois alimentations en REM sont pareilles, l'approche de la commande est pareille aussi et il va être introduit juste une fois (Fig. 5.3).

Le vecteur des débits massiques doit être commandé. La chaîne de la commande doit être définie. Cette inversion montre que la constante de la conversion du hacheur  $m_W$  le paramètre de la commande. Dans la chaîne de la commande il y a l'hacheur, l'accumulation électrique du moteur, la conversion électromécanique, l'accumulation mécanique du moteur et de la pompe et la pompe. Ils vont être inversés un par un.

**Reformer** : Le reformer est représenté par un élément de la conversion, il peut être inversé direct connaissant le lien entre le débit molaire fourni et la vitesse de rotation nécessaire pour obtenir ce débit, (Fig. 5.3, 5 et 5').

**Accumulation Mécanique** : L'accumulation mécanique est un élément avec un aspect temporel et représenté en REM avec un élément d'accumulation. Pour inverser un élément d'accumulation un contrôleur doit être utilisé. Dans ce cas un contrôleur proportionnel intégral est utilisé, (Fig. 5.3, 4 et 4'). Pour la commande la vitesse de rotation du moteur  $\Omega_{W-mes}$  doit être mesurée pour

faire la comparaison avec la valeur du rotation du moteur du référence qui vient d'élément de la commande du reformer. En plus la tourque de la pompe  $\Gamma_{co-w-mes}$  doit être mesuré pour calculé le valeur de référence de la torque du moteur  $\Gamma_{mo-w-ref}$ .

**Conversion Électromécanique :** La conversion électromécanique est représenté par une élément de conversion en REM. Il peut être inversi directement en utilisant a connections entre le torque du moteur  $\Gamma_{mo}$  et la courent  $I_{mo-w}$ , (Fig. 5.3, 3 et 3').

**Inductance Électrique :** L'inductance électrique est une élément avec une fonction temporelle, il est représenté en REM avec un élément d'accumulation (Fig. 5.3, 2). Pour l'inversion de cet élément il faut utiliser un contrôleur (Fig. 5.3, 2'). Dans ce cas un contrôleur proportionnel intégral est utilisé.

**Hacheur :** L'hacheur est un élément de conversion, (Fig. 5.3, 1). Il peut être inversi direct en utilisant une bloc d'inversion, (Fig. 5.3, 1'). Pour l'inversion on utilise le savoir que la tension d'alimentation  $U_{Su-w}$  est constant. La tension pour diriger le moteur électrique  $U_{ch-w}$  est la tension d'alimentation fois la constant de conversion  $m_{w-ref}$ . Donc la constant de conversion peut être calculé par la fraction entre la tension demandé par le moteur et la tension d'alimentation.

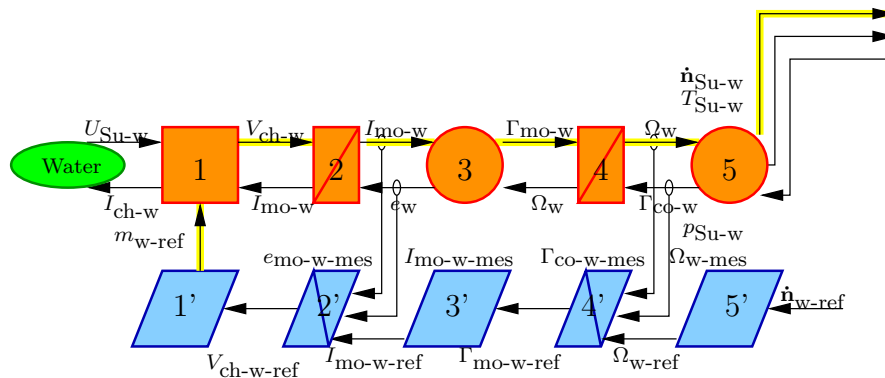


FIG. 5.3 – REM et SMC de l'alimentation en eau.

### 5.2.3 Contrôle de la température

Le fuel processor marche juste dans une champ de travail petit et bien défini. Les température après chaque module du fuel processor  $T_{ref}$  est bien défini. Donc pour commander la temperature chaque module peut être regardé séparément. Les réactions chimiques sont décrit par une élément de couplage. Le couplage n'a pas de dépendance temporelle, donc il peut être inversi en utilisant une élément de conversion. Le water gas shift est donné comme exemple en (Fig. 5.4). La température du gaz peut que être influencé par la puissance de refroidissement  $P$ . La température en amont  $T_{WGS-1}$  comme le vecteur des débits molaires en amont  $\dot{n}_{WGS-1}$  peut être mesuré comme le vecteur des débits molaires en aval du water gas shift  $\dot{n}_{WGS}$ . Sachant en plus la température de la boîte qui entoure le module  $\bar{T}_{WGS-B}$  il est

possible le faire la bilan d'énergie Eq. 2.2. La puissance de refroidissement est le terme qui manque pour que la bilan d'énergie est égale à zéro.

Le contrôle de la température d'une module est montre en (Fig. 5.4). La même procédure es appliqué pour chaque module du système qui est refroidi. Ces modules sont : le reformer, le water gas shift et la deuxième désulfuration, the water gas shift reaction and the second desulfurization unit.

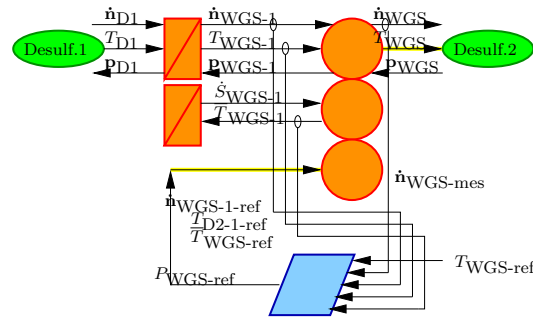


FIG. 5.4 – REM et MCS de la température pour le water gas shift.

#### 5.2.4 Système complete

Dans soussection (5.2.2) la commande du débit massique pour l'alimentation du fuel processor et système pile à combustible est présenté. Dans soussection (5.2.3) l'approche de la commande le température est présenté pour une module. Les approches introduit doivent être appliqué sur tout les modules du système donnant la représentation en REM avec la MCS des débits molaires et de la température pour le système entière (Fig. 5.5). Cette approche est applique au modèle.

### 5.3 Application de la commande

Comme la commande de la température est découplé de la commande du débit massique ils sont appliqué séparément.

La courbe de courant applique pour la commande du débit massique est présenté en (Fig. 5.6(a)). Pour l'évolution des débits molaires les fractions d'hydrogène, oxygène, eau et monoxyde de carbone est calculé pour des différent modules.

L'évolution d'hydrogène est présenté en (Fig. 5.6(b)). Le système est alimenté en diesel qui est transformé en gaz riche en hydrogène. La fraction molaire du diesel est très petit vis-à-vis à la fraction molaire d'hydrogène, parce qu'il y a beaucoup plus des atomes d'hydrogène dans une môle de diesel que dans un môle d'hydrogène. Il n'y a pas de différence de débit molaire d'hydrogène visible entre l'échangeur de chaleur et la première désulfuration, parce que la désulfuration n'impose aucune changement au débit d'hydrogène. Le débit d'hydrogène après le water gas shift est supérieur que avant à cause de l'équilibre entre hydrogène, eau, monoxyde de

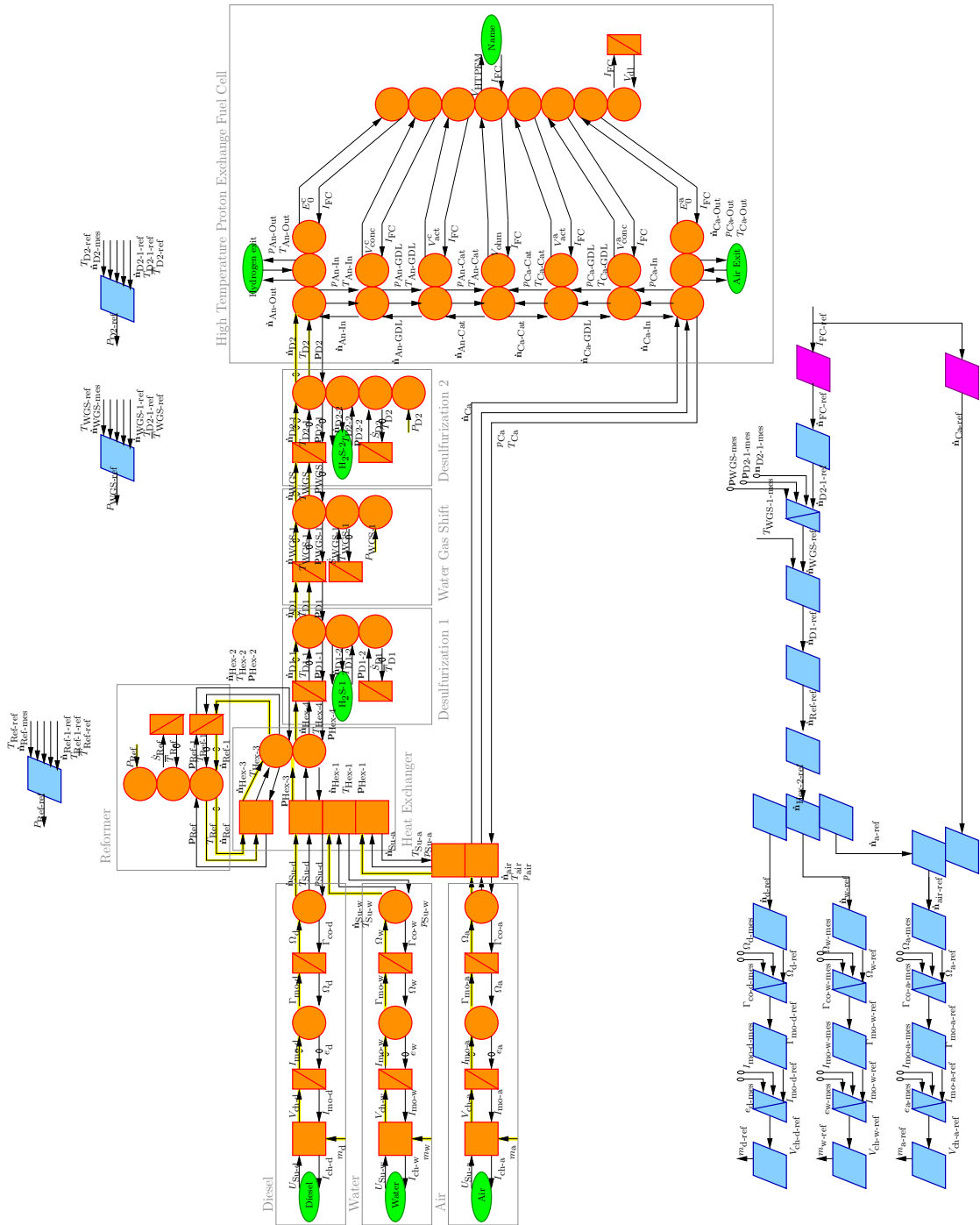


FIG. 5.5 – REM et MCS des débits molaires et de la température pour une système HTPEMFC alimenté en diesel.



carbone et dioxyde de carbone qui dépend de la température qui diminue pour dans le water gas shift. Les changements du débit suivent les changements de courant après une période de transfert en tour de 2 s l'alimentation à suivi le changement. L'oxygène ajouté au système est consommé entièrement dans le reformer. L'alimentation en oxygène est équivalent au alimentation en hydrogène. A cause ça l'alimentation en oxygène n'est pas affiché dans une figure.

Le débit molaire d'eau est présenté en (Fig. 5.6(c)). Eau est fourni sous forme d'eau liquide. L'eau liquide s'évapore dans l'échangeur de la chaleur et est considéré comme gazeuse à partir de là. Il est montré en (Fig. 5.6(c)) que pas tout l'eau fourni est transformé dans des réactions, une certaine quantité reste. Le débit d'eau se stabilise plus rapidement dans le module de water gas shift que dans des autres modules. Pour les autres modules la stabilisation dépend de l'alimentation en eau, pour le water gas shift le débit d'eau en aval dépend de l'équilibre qui est une fonctionne de la température.

L'évolution du monoxyde de carbone est présent en (Fig. 5.6(d)). Comme monoxyde de carbone peut contaminer la pile à combustible il faut être enlevé avant l'entrée de la pile à combustible. Grâce au water gas shift la fraction du monoxyde de carbone est réduit largement.

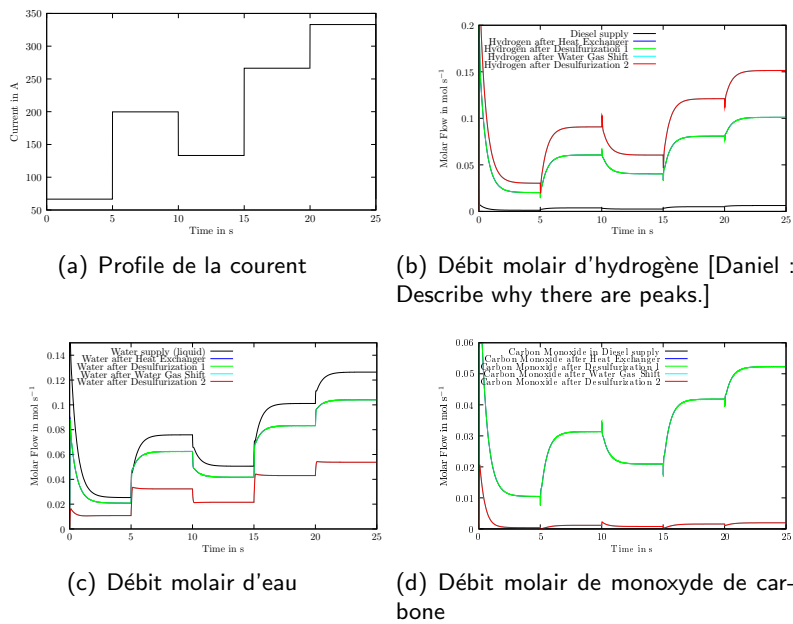


FIG. 5.6 – Commande du débit molaire.

Pour valider la structure de la commande pour les températures Le même profile de la courant est utilisé sauf que les temps entre deux échelons est 500 s au lieu de 5 s, (Fig. 5.7(a)).

La température des boîtes qui entoure les modules es défini amient sauf pour le module du reformer (650 °C) (3.3.4). Les températures de référence pour les mélanges des gaz après les modules est défini :

- 1400 °C pour le reformer,

- 222 °C pour le water gas shift,
- and 200 °C pour la deuxième désulfuration.

Le modèle donne l'évolution des températures présenté en (*Fig. 5.7(b)*) pour les gaz qui sortent des modules, (*Fig. 5.7(c)*) pour les boîtes qui enfournent les modules. La température au reformer n'arrive pas aux température de limite pendant la simulation. Dans le système réel l'échangeur de la chaleur et le reformer sont connecté directement. Le fournisseur du système N-GHY à prévu une température après le reformer et une température après l'échangeur de chaleur. Il n'était pas possible de trouver des paramètres qui donnent les températures prévus pour les deux modules. Finalement des paramètres étaient choisis qui donnent la valeur juste au sorti d'échangeur de la chaleur, ces paramètres donnent une température dans le reformer inférieur que prévu.

La température du premier désulfuration n'est pas contrôlé, il est proche de la température d'échangeur de chaleur qui est connecté avec le reformer donnent des connections complexe. Donc une augmentation du courant comme a 600 s peut implique une réduction de la température de gaz. Les températures de gaz atteignent les limites stationnaires après 100 s. Pour des derniers modules on peut voir des sursauts de la température. C'est dû à des problèmes numériques, comme le refroidissement est regardé comme instantané dans ce modèle la contrôle peut être fait par inversion impliquant une boucle algébrique, seul si on retarde le refroidissement par un pas de calcul il marche. Mais cette déphasage implique des sursauts. Une des étapes suivantes est de prendre en compte l'aspect temporelle du refroidissement.

La première courante demandée du système n'est pas assez pour chauffer les débits gazeux. Ici que le refroidissement est prévu, sachant que le réglage correct des débits gazeux est indisponible pour le fonctionnement du fuel processor il faut prévoir aussi un système de chauffage.

Les boîtes se chauffent lentement (*Fig. 5.7(c)*), seule exception est la boîte d'échangeur de chaleur/reformer qui était préchauffée. Ils n'arrivent pas aux valeurs fixes pendant la simulation, mais cela peut influencer nos études.

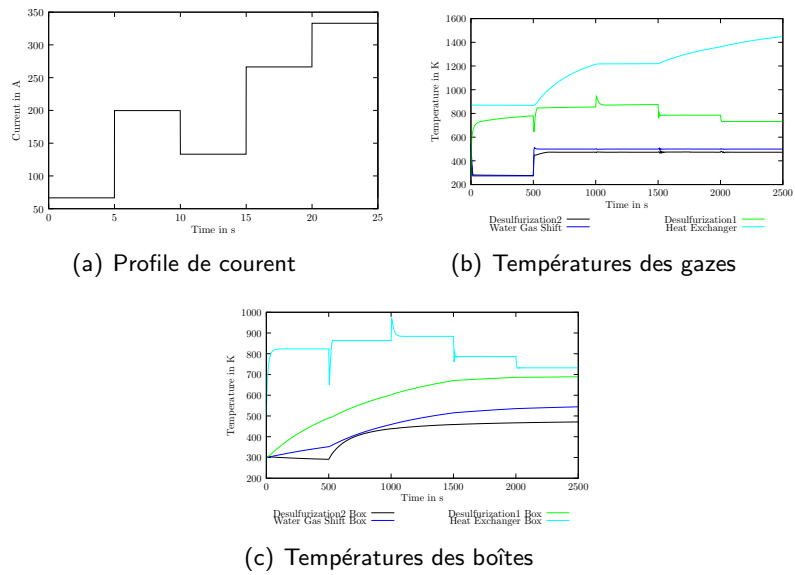


FIG. 5.7 – Commande des températures

## Conclusion and Perspectives

Ce travail est visé de faire la modélisation d'un système complexe multi-physique qui est bien adapté pour le développement de la structure de commande depuis le modèle. Le développement de la structure de la commande à partir d'un modèle impose une approche mode pas à pas. De suivre une méthodologie bien défini qui amène à une structure de la commande est une amélioration vis-à-vis aux approches basées sur l'expérience ou l'expertise appliquée en ce moment.

Un système pile à combustible alimenté en diesel est un exemple pour un système complexe multidomaine. Les systèmes pile à combustible alimentés en hydrogène sont mieux étudiés, mais l'application d'un système alimenté en hydrogène impose le changement de l'infrastructure qui est difficile et coûteux. L'utilisation d'un système pile à combustible alimenté en diesel permet de garder l'infrastructure existante. C'est surtout intéressant parce que le système pile à combustible peut être utilisé comme système auxiliaire pour un véhicule autrement alimenté en diesel. Ces considérations sont justes pour différents véhicules dans le secteur de transport, notamment terre, eau et air. En même temps un système pile à combustible alimenté en diesel est plus complexe qu'un système pile à combustible alimenté en hydrogène, parce le diesel doit être converti en gaz riche en diesel avant l'utilisation dans la pile à combustible.

La représentation énergétique macroscopique (REM) est une approche de modélisation graphique et causale qui est bien adaptée pour le développement de la structure de la commande. La méthodologie est développée pour des systèmes électromécaniques et montre de bons résultats dans ce domaine. Comme la méthodologie REM est basée sur la première loi de la thermodynamique, l'idée de base peut être appliquée sur différents domaines. Comme le REM est causal l'approche aide à découper un système complexe dans une multitude de petits systèmes de base comme ça de mieux comprendre le fonctionnement du système. Donc REM était choisi d'être appliqué sur un système pile à combustible alimenté en diesel.

Une introduction générale est faite en (1).

Dans (2) différentes méthodologies de la modélisation sont présentées montrant que REM est bien adaptée pour cette tâche. Il faut toujours faire quelques améliorations pour établir tous les aspects demandés pour modéliser un système pile à combustible et diesel. Autrement que dans la plupart des domaines énergétiques, il n'est

pas possible de modéliser un mélange de gaz utilisant deux paramètres. Les trois paramètres pression, température de débit molaire ou massique doivent être affichés. Remarque au premier loi de la thermodynamique l'utilisation de trois paramètres ne pose pas des difficultés spécifiques, même l'aspect de la causalité est gardé. Comme un logiciel non spécifique est utilisé l'application de trois paramètres ne pose aucun problème. Quelques autres adaptations sont faites également.

La modélisation du fuel processor, qui convertit le diesel en gaz riche en hydrogène est présentée en (3). Même si le fuel processing est considéré pour différentes applications les publications concernant sa modélisation sont rares. En plus il est rare que toute la chaîne du fuel processor (échancrure du diesel et épuration du gaz) est considérée. Ici, la modélisation du fuel processor complète est appliquée en REM. Il est montré que la méthodologie peut être appliquée facilement et permet de décrire le système. Pour la validation la disponibilité des valeurs expérimentales était limitée.

La comparaison entre des valeurs expérimentales et modélisées montre une bonne concordance. Pour améliorer le modèle plus de données expérimentales doivent être disponibles.

La modélisation d'une stack pile à combustible est introduite en (4). Du travail considérable sur la modélisation des systèmes pile à combustible basse température a été effectué les dernières années. Ces approches diffèrent selon les besoins. Il y a des modèles physiques très détaillés jusqu'à la troisième dimension, des modèles stationnaires sont utiles pour le dimensionnement. Pour faire un modèle adapté pour développer la structure de la commande à partir du modèle d'un système pile à combustible il a été décidé de se concentrer sur les aspects des débits molaires qui rentrent et sortent, l'évolution de la tension, l'humidité et les quantités d'air traversant la membrane. L'influence de l'humidité de la membrane était considérée également. L'application du modèle est principalement l'application du modèle en REM.

La fiabilité de l'REM comme méthodologie à la fois bien adaptée pour établir la structure de la commande et pour avoir une approche modulaire qui permet des changements a été montrée quand dans le projet la technologie des HTPEMFC a été choisie pour des raisons de volume et la trigénération. Le nombre de publications sur les HTPEMFC est encore limité surtout à l'aspect de la modélisation. Donc la structure principale de la PEMFC au respect de la structure et le transport d'humidité est gardé. Le calcul de la tension a été adapté au HTPEMFC. La modélisation d'une HTPEMFC stack a été validée contre des valeurs publiées.

Pour prouver qu'il est bien possible d'établir la structure de commande à partir d'une inversion du modèle REM il a été fait. Un système HTPEMFC alimenté en diesel est modélisé en REM à base du travail d'avant en (5). Le contrôle de la température et du débit massique a été effectué. À cause de sa simplicité la structure de la commande est plutôt une preuve de la méthodologie qu'une commande. Les chaînes de commandes sont établies en définissant les paramètres de la commande, après le développement de la structure de la commande a été effectué par l'inversion de chaque bloc sur la chaîne de commande. La structure de la commande a été appliquée sur le modèle et fournit de bons résultats. Mais, la structure de la commande basique ne peut que être la base d'une structure de la commande réelle.

On adaptant la méthodologie de modélisation de la représentation énergétique macroscopique (REM) sur un système pile à combustible il a été montré que des

systemes qui contiennent des débits massiques peuvent être modélisés avec REM. Il serait bien si cette approche est appliquée sur des autres modèles.

Concernant la structure de la commande pour un système pile à combustible alimenté en diesel comme système d'auxiliaire, il reste du travail considérable à faire. La performance d'approche pour développer la structure de la commande était montrée. Il est intéressant de regarder pas seulement le fuel processor et la pile à combustible mais le système complet avec tous ces auxiliaires, notamment la trigénération, l'alimentation en air et le système d'eau qui doit être fermé. La méthodologie est le modèle présenté doit être une bonne base pour cette tâche.

## Bibliographie

- [1] Bond graph information. [www.bondgraph.info](http://www.bondgraph.info).
- [2] Loremo homepage. <http://evolution.loremo.com>.
- [3] Formalismes graphiques de modélisation et de commande de systèmes électromécaniques, July 2005. (in french).
- [4] Monthly oil market report. Organization of the Petroleum Exporting Countries, May 2008. [www.opec.org](http://www.opec.org).
- [5] E. I. Administration. World proved reserves of oil and natural gas, most recent estimates. [www.eia.doe.gov/emeu/international/reserves.html](http://www.eia.doe.gov/emeu/international/reserves.html), January 2007.
- [6] I. E. Agency. World energy outlook. [www.worldenergyoutlook.org](http://www.worldenergyoutlook.org).
- [7] P. A. Aguirre, R. O. Mato, M. C. Mussati, and J. A. Francesconi. Analysis of the energy efficiency of an integrated ethanol processor for pem fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 167 :151–161, 2007.
- [8] J. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, A. Rodrigues, and J. Salvador. Simulation of a 250 kw diesel fuel processor/pem fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 91 :179 – 184, 1999.
- [9] S. J. Andreasen and S. K. Kaer. 400 w high temperature pem fuel cell stack test. *ECS Transaction*, 5 :197–207, 2007.
- [10] H.-D. Baehr and S. Kabelac. *Thermodynamik*, volume 13 of ISBN 3-540-32513-1. Springer, 2006. (in german).
- [11] H.-D. Baehr and K. Stephan. *Waerme- und Stoffuebertragung*. Springer, 2006.
- [12] F. Barbir. *PEM Fuel Cells : Theory and Practice*. Sustainable World Series. Academic Press, June 2005.
- [13] F. Barbir and T. Gomez. Efficiency and economics of proton exchange membrane (pem) fuel cells. *PII*, PII : S0360-3199(96)00030-4 :891 – 901, 1996.
- [14] R. Barbir, H. Gorgun, and X. Wang. Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 141 :96–101, 2005.
- [15] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded on a polymer electrolyte. *AIChE Journal*, 37(8) :1151 – 1163, August 1991.
- [16] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge. A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *J. Electrochem. Soc*, 139(9) :2477 – 2491, September 1992.
- [17] J. S. Bernitzer, N. Pekula, K. Heller, P. A. Chuang, A. Turhan, M. M. Mech, and K. Ünlü. Study of water distribution and transport in a polymer electrolyte fuel cell using neutron imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 542 :134 – 141, 2005.
- [18] B. Blunier. *Modélisation de moto-compresseurs en vue de la gestion de l'air dans les systèmes pile à combustible - simulation et validation expérimentale*. PhD thesis, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2007.
- [19] B. Bordeau. *L'évolution du parc automobile français entre 1970 et 2010*. PhD thesis, Université de Savoie, 1997. (in french).

- [20] L. Boulon, M.-C. Péra, P. Delarue, A. Bouscayrol, and D. Hissel. Causal fuel cell system mode suitable for transportation simulation applications. In *ASME Conference of fuel cell science and technology*, Brooklyn, USA, 2007.
- [21] L. Boulon, M.-C. Péra, D. Hissel, A. Bouscayrol, and P. Delarue. Energetic macroscopic representation of a fuel cell-supercapacitor system. In *VPP*, pages 290–297, Arlington, Texas, 2007.
- [22] A. Bouscayrol, B. Davat, B. de Fornel, B. Francois, J. P. Hautier, F. Meibody-Tabar, and M. Pietrzak-David. Multi-converter multi-machine systems : application for electrochemical drivers. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 10 :131 – 147, 2000.
- [23] A. Bouscayrol, B. Davat, B. de Fornel, B. Françoise, J. P. Hautier, E. Meibody-Tabar, Fand Monmasson, M. Pietrzak-David, H. Razik, E. Semail, and M. F. Benkhoris. Control structures for multi-machine multi-converter systems with upstream coupling. *Mathematics and Computers in Simulation*, 63(3-5) :261 – 270, November 2003.
- [24] A. Bouscayrol and P. Delarue. Simplifications of the maximum control structure of a wind energy conversion system with an induction generator. *International Journal of Renewable Energy Engineering*, 4(2) :479 – 485, August 2002.
- [25] A. Bouscayrol and P. Delarue. Weighted control of drivers with series connected dc machines. *IEEE-IEMDC*, CD-Rom :159 – 165, June 2003. Madison (USA).
- [26] A. Bouscayrol, P. Delarue, and X. Guillaud. Power strategies for maximum control structure of a wind energy conversion system with a synchronus machine. *Renewable Energy*, 30 :2273 – 2288, 2005.
- [27] A. Bouscayrol, P. Delarue, A. Tounzi, X. Guillaud, and G. Lancigu. Modelling, control and simulation of an overall wind energy conversion system. *Renewable Energy*, 28 :1169 – 1185, 2003.
- [28] A. Bouscayrol, R. Schoenfeld, G. Dauphin-Tangy, G.-H. Geitner, X. Guillaud, A. Pennamen, and J.-P. Hautier. Different energetic descriptions for electromechanical systems. In *EPE*, Dresden, Germany, September 2005.
- [29] B. B. Bowers, J. L. Zhao, M. Ruffo, R. Khan, D. Dattatraya, N. Dushman, J.-C. Beziat, and F. Boudjemaa. Onboard fuel processor for pem fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 :1437–1442, 2007.
- [30] N. P. Brandon, R. van der Vorst, and C. Handley. Impact of the european union vehicle waste directive on end-of-life options for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 106 :344 – 352, 2002.
- [31] D. Brett, P. Aguiar, N. Brandon, and A. Kucernak. Measurement and mode of carbon monoxide poisoning distribution zithin a polymer electrolyte fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 :863–871, 2007.
- [32] D. Brunetto, G. Tina, G. Squadrito, and A. Moschetto. Pemfc diagnostics and modelling by electrochemical impedance spectroscopy. *IEEE*, IEEE 2004 0-7803-8271-4104 :1045 – 1050, 2004.
- [33] K. Bullis. Gm's new electric vehicle. *Technology Review*, January :2, 2007.
- [34] A. Burcat and B. Ruscic. Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables. <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>, September 2005.
- [35] A. Burke. Ultracapacitors : why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91 :37–50, 2000.
- [36] A. Burke. Batteries and ultracapacitors for electric, hybrid, and fuel cell vehicles. *Proceedings of the IEEE*, 95 :806–820, 2007.
- [37] D. Candusso, R. Glises, D. Hissel, J. M. Kauffmann, and M.-C. Péra. Piles á combustible pemfc et sofc. description et gestion de système. *Techniques de l'Ingénieur*, 10 2007. BE8595, (in french).
- [38] D. Candusso, L. Valero, and A. Walter. Modelling, control and simulation of a fuel cell based power supply system with energy management. In *IECON 02 [Industrial Electronics Society, IEEE 2002 28th Annual Conference of the]*, volume 2, pages 1294–1299, Nov 2002.
- [39] M. J. Castaldi and F. Barrai. An investigation into water and thermal balance for a liquid fueled fuel processor. *Catalysis Today*, 129 :397–406, 2007.
- [40] S. H. Chan, S. K. Goh, and S. P. Jiang. A mathematical model of polymer electrolyte fuel cell with anode co kinetics. *Electrochimica Acta*, 48 :1905 – 1919, 2003.
- [41] D. Cheddie and N. Munroe. Review and comparison of approaches to proton exchange membran fuel cell modeling. *Journal of Power Sources*, 147 :72–84, 2005.
- [42] D. Cheddie and N. Munroe. Analytical correlation for intermediate temperature pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160 :299–304, 2006.
- [43] M. Chnani, H. Maker, D. Candusso, M. C. Péra, and D. Hissel. Electrical analogy modelling of pefc system fed by a compressor. In *European Fuel Cell Forum*, 2005.



- [44] D. Chrenko. Characterization of a polymer electrolyte fuel cell system - contribution to the study of fuel cell ageing. Master's thesis, Hamburg University of Applied Science, 2005.
- [45] D. Chrenko, M.-C. Pera, D. Hissel, and M. Geweke. Macroscopic modeling of a pefc system based on equivalent circuits of fuel and oxidant supplying. *ASME Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 5 :011015-1 – 011015-8, 2008.
- [46] D. Chrenko, M.-C. Péra, and D. Hissel. Fuel cell system modelling and control with energetic macroscopic representation. In I. ISIE, editor, *IEEE ISIE*, Vigo, Spain, 4-7. June 2007.
- [47] G. Dauphin-Tanguy. *Les Bond Graphs*. ISBN 2-7462-0158-5. Hermes Science Publications, 2000. (in french).
- [48] A. Davari, P. A. A. Feliachi, and T. Biswas. Integration of a fuel cell into the power system using an optimal controller based on disturbance accommodation control theory. *Journal of Power Sources*, 128 :218-230, 2004.
- [49] D. DiPenta, K. Bencherif, M. Sorine, and Q. Zhang. A reduced fuel cell stack model for control and fault diagnosis. *Asme Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 3 :p384 – 388, 2006.
- [50] J. Divisek. *Low temperature fuel cells*, chapter 9, pages 99 – 114. Wiley & Sons, 2003.
- [51] B. Emonts, J. B. Hansen, S. L. Joergensen, B. Höhle, and R. Peters. Compact methanol reformer test for fuel-cell power light-duty vehicles. *Journal of Power Sources*, 71 :288-293, 1998.
- [52] P. Famouri and R. S. Gemmen. Electrochemical circuit model of a pem fuel cell. In *Power Engineering Society General Meeting*, 2003.
- [53] W. Friede. *Modélisation et caractérisation d'une pile á combustible du type PEM*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003. (in french).
- [54] E. P. Gatzke and A. T. Stamps. Dynamic modeling of a methanol reformer - pemfc stack system for analysis and design. *Journal of Power Sources*, 161 :356-370, 2006.
- [55] S. Gelfi, A. G. Stefanopoulou, J. T. Pukrushpan, and H. Peng. Dynamics of low-pressure and high-pressure fuel cell air supply systems. *IEEE*, IEEE 2003 0-7803-7896-2 :2049 – 2054, June 4-6, 2003 2003. Proceeding of the American Control Conference; Denver, Colorado.
- [56] R. Glises, D. Hissel, F. Harel, and M.-C. Péra. New design of a pem fuel cell air automatic climate control unit. *Journal of Power Sources*, 150 :78 – 85, 2005.
- [57] J. Golbert and D. R. Lewin. Model-based control of fuel cells : (1) regulatory control. *Journal of Power Sources*, 135 :135-151, 2004.
- [58] J. Golbert and D. R. Lewin. Model-based control of fuel cells : Optimal efficiency. *Journal of Power Sources*, doi :10.1016/j.jpowsour.2007.04.062 :12, 2007.
- [59] F. Grasser. *An analytical, control-oriented state space model for a PEM Fuel Cell System*. PhD thesis, École Polytechnique Fédéral de Laussane - EPFL, 2006.
- [60] K. Haraldsson and K. Wipke. Evaluating pem fuel cell system models. *Journal of Power Sources*, 126 :88 – 97, 2004.
- [61] R. Hebner, J. Beno, and A. Walls. Flywheel batteries come around again. *IEEE Spectrum*, April :45-51, 2002.
- [62] A. Hernandez, D. Hissel, and R. Outbib. Electric equivalent model for a hydrogen fuel cell (pefc). In CD-ROM, editor, *Electrimacs 2005 Conference*, Hammamet, Tunisia 2005.
- [63] A. Hernandez, D. Hissel, and R. Outbib. Fuel cell fault diagnosis : A stochastic approach. In *IEEE ISIE*, pages 1984-1989. IEEE, July 2006.
- [64] D. Hissel, M.-C. Pera, A. Bouscayrol, and D. Chrenko. Représentation énergétique macroscopique d'une pile á combustible. *Revue internationale de génie électrique.*, 2008. (accepted),(in french).
- [65] G. e. a. Hoogers. *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press, 2002.
- [66] D. Karnopp, D. L. Margolis, and R. C. Rosenberg. *System Dynamics : A Unified Approach*. John Wiley & Sons Inc, 1990.
- [67] G. Karsai, G. Biswas, T. Pasternak, and S. Narasimhan. Fault-adaptive control : A cbs application.
- [68] M. Kaviany and J. Nam. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single and two-layer pemfc diffusion medium. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46 :4595 – 611, 2003.
- [69] Kazim. Energy analysis of a pem fuel cell at variable operating conditions. *Energy Conversion and Management*, 45 :1949 – 1961, 2004.
- [70] G. Kolb, T. Baier, J. Schürer, D. Tiemann, A. Ziogas, H. Ehwald, and P. Alphonse. A micro-structured 5kw complete fuel processor for iso-octane as hydrogen supply system for mobile auxiliary power units. part i. development of autothermal reforming catalyst and reactor. *Chemical Engineering Journal*, 137 :653-663, 2008.
- [71] G. Kolb, T. Baier, J. Schürer, D. Tiemann, A. Ziogas, S. Specchia, C. Galletti, G. Germani, and Y. Schuurman. A micro-structured 5kw complete fuel processor for iso-octane as hydrogen supply system for mobile auxiliary power units. part ii - development of water-gas shift and preferential oxidation catalysts reactors and assembly of the fuel processor. *Chemical Engineering Journal*, 138 :474-489, 2007.

- [72] A. R. Korsgaard, M. P. Nielsen, and S. K. Kaer. Part one : A novel model of htpem-based micro-combined heat and pozer fuel cell system. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 33 :1909–1920, 2008.
- [73] A. R. Korsgaard, M. P. Nielsen, and S. K. Kaer. Part two : Control of a novel htpem-based micro combined heat and power fuel cell system. *Internaltional Journal of Hydrogen Energy*, 33 :1921–1931, 2008.
- [74] A. R. Korsgaard, R. Refshauge, M. P. Nielsen, M. Bang, and S. K. Kaer. Experimental characterization and modeling of commercial polybenzimidazole-based mea performance. *Journal of Power Sources*, 162 :239–245, 2006.
- [75] J. Larminie and A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons, 2003.
- [76] S. Lasseux. A comperative lca of different proton exchange membrane fuel cells (pemfc) and a microturbine for combined production of heat and electricity. In *8th LCA Case Studies Symposium SETAC-Europe*, 2000.
- [77] F. Laurencelle, R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T. K. Bose, and A. Laperriere. Characterization of a ballard mk5-e proton exchange membrane fuel cell stack. *Fuel Cells*, 1 :66 – 71, 2001.
- [78] A. Leclercq, P. Sicard, A. Bouscayrol, and B. Lemaire-Semail. Control of a tripple drive paper system based on the energetic macroscopic representation. In *IEEE-ISIE*, pages 889 – 893, Ajaccio, May 2004. IEEE, IEEE-ISIE.
- [79] Z. Lemes, A. Vath, T. Hartkopf, and H. Mäncher. Dynamic fuel cell models and their application in hardware in the loop simulation. *Journal of Power Sources*, 154 :386–393, 2006.
- [80] W. Lhomme, R. Trigui, A. Bouscayrol, P. Delarue, B. Jeanneret, and F. Badin. Validation of mechanical transmission with clutch using hardware-in-the-loop simulation. In *Vehicle Power and Propulsion Convergence*, pages 425–431, 2007.
- [81] X. Li, J. J. Baschuk, and A. M. Rowe. Modeling and simulation of pem fuel cells with co poisoning. *Journal of Energy Resources Technology*, 125 :94–100, 2003.
- [82] H. Lutz and W. Wendt. *Taschenbuch der Regelungstechnik*. Verlag Harri Deutsch, 1998. (in german).
- [83] R. F. Mann, J. Amphlett, M. Hooper, H. Jensen, B. Peppley, and P. R. Roberge. Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 86 :173–180, 2000.
- [84] M. M. Mench, Q. L. Dong, and W. C. Y. In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 124 :90 – 98, 2003.
- [85] A. Miotti, A. Di Domenico, and Y. G. Guezennec. Control-oriented model for an automotive pem fuel cell system with imbedded 1+1d membrane water transport. In IEEE, editor, *Vehicle Power and Propulsion, 2005 IEEE Conference*, pages 611 – 618. IEEE, IEEE, September 2005.
- [86] A. Narjiss, D. Depernet, F. Gustion, D. Hissel, and A. Berthon. Design and control of a fuel cell dc/dc. In *Power Electronics and Applications, 2007 European Coference on*, 2007.
- [87] T. Nguyen and R. White. A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*, 140 :2178 – 2186, August 1993.
- [88] T. V. Nguyen and D. Natarajan. Three dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 115 :66–80, 2003.
- [89] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz. *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley, 2005.
- [90] I. P. on Climate Change. Climate change 2007 : Synthesis report. <http://www.ipcc.ch/>, 2007.
- [91] H. Peng, J. T. Pukrushpan, and A. G. Stefanopoulou. Control-oriented modeling and analysis for automotive fuel cell systems. *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*, 126 :14–25, 2004.
- [92] J. Pukrushpan, A. G. Stefanopoulou, S. Varigonda, J. Eborn, and C. Haugstetter. Control-oriented model of fuel processor for hydrogen geneneration in fuel cell applications. *Control Engineering Practice*, 14 :277 – 293, 2006.
- [93] J. T. Pukrushpan. *Control of Fuel Cell Power Systems*. Springer, 2004.
- [94] A. Rahman, M. Alam, P. Byrne, A. Sahla, R. Thomas, and M. El-Sharkh. A dynamic modell for a stand-alone pem fuel cell power plant for residential application. *Journal of Power Sources*, 0378-7753 :doi :10.1016/j.jpowsour.2004.06.037, 2004.
- [95] A. Reiche, K. Foli, O. Gronwald, S. Haufe, S. Kiel, U. Mähr, D. Melzner, F. Walter, and S. Weisshaar. Sartorius ht-pem-fuel cell technology. In *Fuel Cell Seminar*, 2006.
- [96] R. Saisset, G. Fontes, C. Turpin, and S. Astier. Bond graph model of a pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 156 :100 – 107, 2006.
- [97] E. J. Sandstede, Gand Caairns, V. S. Begotsky, and K. Wiesner. *History of low temperature fuel cells in Handbook of Fuel Cells*, chapter 12, pages 145 – 218. Wiley & Sons, 2003.

- [98] B. Sauser. Ethanol demand threatens food price. *Technology Review*, February :3, 2007.
- [99] P. Schott, Pascal et Bauerens. Fuel cell operation characterization using simulation. *Journal of Power Sources*, 156 :85–91, 2006.
- [100] C. Severin and J. Pischinger, S. und Ogrzewalla. Compact gasoline fuel processor for passenger vehicle apu. *Journal of Power Sources*, 145 :675–682, 2005.
- [101] P. Sicard and A. Bouscayrol. Extension of energetic macroscopic representation to time varying systems. In *IEEE ISIE*, pages 1370–1375, Montréal, Quebec, Canada, July 2006.
- [102] M. Siemer. *Lokale Entropieproduktionsraten in der Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle*. PhD thesis, Helmut Schmidt Universität Hamburg, 2007. (in german).
- [103] D. Sopena, A. Melgar, Y. Briceno, R. M. Navarro, M. C. Alvarez-Galvan, and F. Rosa. Diesel fuel processor for hydrogen production for 5 kw fuel cell application. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 32 :1429 – 1436, 2007.
- [104] S. Specchia, M. Antonini, G. Saracco, V. Specchia, and A. Cuttillo. Diesel fuel processor for pem fuel cells : Two possible alternatives (atr versus sr). *Journal of Power Sources*, 154 :379–385, 2006.
- [105] T. E. Springer, T. Rockward, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Model for polymer electrolyte fuel cell operation on reformed feed. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 :A11–A23, 2001.
- [106] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *J. Electrochem. Soc.*, 138(8) :2334–2342, August 1991.
- [107] P. Staiti, Z. Poltarzewski, V. Alderucci, G. Maggion, N. Giordano, and F. A. Influence of electrodic properties on water management in a solid electrolyte fuel cell. *Journal of applied Electrochemistry*, 22 :663–667, 1992.
- [108] J. Stumper, M. Löhr, and S. Hamada. Diagnostic tools for liquid water in pem fuel cells. In *2001 Fuel Cell Seminar in San Antonio, TX, USA*, number 0378-7753 doi :10/1016/j.powersour.2004.11.036, 2005.
- [109] K.-W. Suh and A. G. Stefanopoulou. Coordination of converter and fuel cell controllers. In MoP06-2, editor, *Proceeding of the 13th Mediterranean Conference of Control and Automation*, pages 563–568, 2005.
- [110] M. Tekin, D. Hissel, M.-C. Pera, and J.-M. Kauffmann. Energy consumption reduction of a pem fuel cell motor compressor group thanks to efficient control laws. *Journal of Power Sources*, 156 :57–63, 2006.
- [111] the European Commission Joint Research Center. Status and perspectives of biomass-to-liquid fuels in the european union. EUR 21745 EN, 2005.
- [112] J. Thoma. Hot fluid convection systems with true and pseudo bondgraphs. *IEEE/CISS*, 1 :567–572, 1993.
- [113] J. Thoma and G. Mocellin. *Simulation with Entropy in Engineering Thermodynamics - Understanding Matter and Systems with Bondgraphs*. Springer, 2006.
- [114] V. Treier and V. Palge. Comparison of formulas for calculating water vapour saturation pressure. <http://tehnika.eau.ee/pages/2002/Energy/>.
- [115] C. Turpin. Piles à combustible et composants électrochimiques de stockage : caractérisation, modélisation, et mise en oeuvre dans des systèmes énergétiques. Laboratoire plasma et cnversion d'énergie UMR5213, 2008. Habilitation degree thesis, (in french).
- [116] A. Vath, Z. Lemes, H. Maencher, M. Soehn, N. Nicoloso, and T. Hartkopf. Dynamic modelling and hardware-in-the-loop testing of pemfc. *Journal of Power Sources*, 157 :816–827, 2006. 0378/7753 doi :10.1016/j.jpowsour.2006.02.102.
- [117] M. B. Virji, P. L. Adcock, R. M. Moore, and J. B. Lakeman. Modeling and simulation of an indirect diesel proton exchange membrane fuel cell (pemfc) system for a marine application. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 4 :481–496, 2007.
- [118] B. Wahdame, D. Candusso, and J.-M. Kaufmann. Study of the gas pressures and flow rates influences on a 500w pem fuel cell thanks to experimental design methodology. *Journal of Power Sources*, 156 :92–99, 2006.
- [119] A. Weber and J. Newman. Modeling gas-phase transport in polymer-electrolyte fuel cells. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2006. Paper LBNL 61465.
- [120] W. Wiese, B. Emonts, and R. Peters. Methanol steam reforming in a fuel cell drive system. *Journal of Power Sources*, 84 :187–193, 1999.
- [121] P. J. H. Wingelaar, J. L. Duarte, and M. A. M. Hendrix. Dynamic characteristics of pem fuel cells. In *PESC. IEEE PESC 2005*, 2005. 0-7803-9033-4/05/20.00.
- [122] P. J. H. Wingelaar, J. L. Duarte, and M. A. M. Hendrix. Dynamic and static simulation tool for pem fuel cells. In IEEE, editor, *IEEE ISIE*, pages 1700–1705. IEEE, ISIE, July 2006. 1-4244-0497-8/06/20.00.

- [123] S. Yu and S. Yuvarajan. A novel circuit model for pem fuel cells. *IEEE*, IEEE 2004 0-7803-8269-2/04/ :362 – 366, 2004.
- [124] B. Zhou and A. D. Le. A general model of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 182 :197–222 197–222, 2008.