

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

Daniela Chrenko

11 décembre 2008

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Contexte Général	1
1.2	Introduction des Piles Combustible	2
1.2.1	Principe de fonctionnement	2
1.2.2	Relation Courant et Tension	3
1.2.3	Modélisation de pile à combustible	3
1.3	Le Système Pile à Combustible	5
1.4	Dispositif de Transformation du Combustible	5
1.4.1	Carburant Diesel	6
1.4.2	Reformeur	6
1.4.3	Échangeur de Chaleur	7
1.4.4	Désulfuration	8
1.4.5	Water Gas Shift Reaction	8
1.4.6	Oxydation préférentielle	8
1.4.7	Condenseur	8
1.4.8	Dispositif de transformation du combustible pour PEFC et HTPMFC	9
1.5	Dynamique du Système	9
2	Méthodologie de la Modélisation	9
2.1	Approches de Modélisation	9
2.1.1	L'approche générale	10
2.1.2	Modèle Équivalent Électrique	10
2.1.3	Bond Graph	11
2.1.4	Graphe Informationnel Causal	11
2.1.5	Représentation Énergétique Macroscopique	12
2.2	Choix de la méthodologie	12
2.3	Éléments Basiques EMR	13
2.4	Structure de Commande à partir REM	13
2.5	Adaptions de la REM au système pile à combustible	15
2.5.1	Bilan d'Énergie	15
2.5.2	Choix de Valeurs	15
2.5.3	Représentation d'un Mélange de Gaz	16

3	Modélisation du dispositif de transformation du combustible	17
3.1	Modélisation	17
3.1.1	Reformeur	17
3.1.2	Échangeur de Chaleur	17
3.1.3	Désulfuration 1	18
3.1.4	Water Gas Shift	18
3.1.5	Oxydation Préférentielle	18
3.1.6	Désulfuration 2	19
3.1.7	Condenseur	19
3.2	Aspect Dynamiques du Processeur du combustible	19
3.2.1	Température	19
3.2.2	Pneumatique	20
3.3	Validation du Processeur de combustible	20
3.3.1	Évaluation des Paramètres	20
3.3.2	Introduction à la validation du processeur	21
3.3.3	Validation du Processeur dans des Conditions Stationnaires	21
3.3.4	Validation de la modélisation dynamique	23
3.4	Adaptations du processeur pour l'utilisation avec une HTPEMFC	24
4	Modélisation de la Pile à Combustible	24
4.1	Principes de la Modélisation Pile à Combustible	24
4.2	Modélisation de la PEFC	24
4.2.1	Les Entrées	24
4.2.2	Les couches actives ou catalytiques	26
4.2.3	Couche de Diffusion Gazeuse	27
4.2.4	La Membrane	28
4.2.5	Combinaison des Sous-systèmes	28
4.3	Validation du modèle pile à combustible	30
4.3.1	Validation du modèle de Pile à Combustible alimentée en Hydrogène	31
4.3.2	Validation d'une Pile à Combustible alimentée en Reformat	32
4.4	Adaptions du modèle pour une HTPEMFC	33
4.5	Adaptions du modèle	33
4.5.1	Validation de la HTPEMFC	33
4.6	Conclusion de la modélisation Pile à Combustible	34
5	Structure de la Commande	34
5.1	Modèle du système pile à combustible pour synthétiser la structure de la commande	34
5.2	Mise en place de la structure de commande pour un système pile à combustible en utilisant la REM	35
5.2.1	Introduction	35
5.2.2	Contrôle du débit massique	36
5.2.3	Contrôle de la température	38
5.2.4	Système complet	39
5.3	Application de la commande	39
6	Conclusion and Perspectives	42

Table des figures

1	Fonctionnement principale de la pile à combustible.	2
2	Différentes couches dans la pile.	4
3	Courbe de polarisation.	4
4	Pile à combustible : Aspect multi-domaine	5

5	Échangeur de chaleur en contre-courant.	8
6	Fuel Processor pour PEFC et HTPEM	9
7	Représentation d'un système ouvert.	10
8	Représentation d'un moteur à aimants permanents en GIC.	11
9	Développement de la structure de commande par inversion.	12
10	Exemple d'une charge RL. Schème électrique, REM et SMC.	13
11	Représentation d'un élément REM de couplage/accumulation.	16
12	Représentation du Processeur du combustible - 1	17
13	Représentation du processeur du combustible - 2	18
14	Représentation Processeur du combustible- 3	19
15	Echangeur de chaleur - Unité de reformage conçue par N-GHY.	21
16	REM du processeur pour PEFC	22
17	Résultats de modélisation en condition stationnaire	23
18	Résultats de la modélisation dynamique	23
19	REM d'un dispositif de transformation de combustible pour une HTPEMFC	25
20	Résultats modélisation fuel processor pour HTPEM	26
21	Représentation en REM et fluidique des entrée de la pile à combustible	26
22	Représentation en REM et fluidique des couches catalytiques	27
23	Représentation en REM et fluidique des couches de diffusion	28
24	Membrane	28
25	REM et schéma d'un stack pile à combustible.	29
26	Le système Ballard Nexa™.	30
27	Stratégie de validation	30
28	Validation du modèle en hydrogène	31
29	Validation de la modélisation avec une pile à combustible alimentée en reformat	32
30	Modélisation et mesure des tensions d'une HTPEMFC seule	33
31	REM du système d'alimentation - ex. diesel	35
32	REM et SMC du processeur de combustible jusqu'à l'entrée de la pile à combustible.	37
33	REM et SMC de l'alimentation en eau.	38
34	REM et MCS de la température pour le water gas shift.	39
35	REM et MCS des débits molaires et de la température pour un système HTPEMFC alimenté en diesel.	40
36	Commande du débit molaire.	41
37	Commande des températures	42

1 Introduction

1.1 Contexte Général

Il y a différents signes qui indiquent que notre mode de vie concernant l'utilisation de l'énergie doit changer. L'utilisation trop importante de combustibles fossiles change notre climat et cause des phénomènes météo plus graves et plus fréquents [73]. Au même moment nous subissons une raréfaction en hydrocarbures avec une hausse de prix [4]. Nous voyons la conséquence de ce comportement dans notre vie. Pour l'application stationnaire il existe déjà des solutions en utilisant des énergies renouvelables. Pour l'application mobile les approches équitables sont moins évidentes.

Différentes solutions sont envisageables dans ce domaine. La première solution est l'augmentation de l'efficacité. Les moteurs à combustion sont développés depuis cents ans; dans le futur une augmentation décisive du rendement est peu probable. Une autre solution serait de changer le concept d'automobile des véhicules grands et lourds [16] vers des véhicules plus petits et légers [2].

Les véhicules peuvent être alimentés par le gaz naturel au lieu de gasoil ou diesel. Pour les bus, cette solution est déjà adaptée pour certains réseaux (Optymo-Belfort [98]). Mais le gaz naturel reste un combustible fossile, la problématique va être prorogée au lieu d'être résolue [55].

Les biocarburants peuvent également être utilisés. Le bioéthanol est en utilisation sur grande échelle en 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 [107]. Une deuxième génération de biocarburants qui n'utilise que les parties des plantes non comestibles comme source est en développement [56].

L'électricité peut aussi être utilisée pour le transport. Mais l'électricité est un vecteur d'énergie et pas une source; elle doit être produite à partir d'une autre source. Comme il n'est déjà pas facile de produire l'énergie électrique nécessaire actuellement par des moyens renouvelables [74], l'alimentation du marché mobile en sus par des sources renouvelable va être difficile.

Le véhicule électrique est une possibilité d'utiliser directement l'électricité dans les voitures. En 1900 il y avait environ 14 mille voitures sur les routes des états unis, 40 % étaient alimentées en vapeur, 38 % étaient électriques et que 22 % avaient un moteur à combustion [106]. Finalement les voitures avec moteur à combustion ont survécu, parce que le prix du carburant était le plus bas. L'augmentations de prix du pétrole pourrait permettre le retour des véhicules électriques.

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 longues et/ou des accélérations. Cette solution s'appelle *hybridation* [18, 33, 35, 36, 68].

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

Des piles à combustibles (le travail développé ici ne concernent que les piles à combustibles basse température) convertissent de l'hydrogène et de l'oxygène en énergie électrique et en eau. 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 domaines (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 technologiques brusques sont rares, on peut garder l'infrastructure existante en transformant des hydrocarbures en hydrogène à 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. Combiner un moteur thermique pour la propulsion avec un système pile à combustible pour alimenter les auxiliaires peut être une bonne approche.

Ce travail a été accompli en coopération avec le projet national français GAPPAC par le programme Pan-H de l'Agence Nationale de la Recherche française (ANR). Les partenaires industriels sont N-GHY, Airbus et Nexter, les partenaires de la recherche institutionnelle sont LMFA, Armines, IFFI, INRETS LTN et FCLAB. Dans le projet, un système auxiliaire doit être développé pour faire de la trigénération (électricité, chaleur et froid). Ce système peut viser différentes applications dans le transport terrestre, aérien, maritime en eau douce comme en mer. Une production d'énergie électrique de 25 kW et une production thermique de 30 kW

sont prévues. La commande du système est un des points importants pour un tel système complexe, parce qu'il est difficile, voir impossible de la synthétiser en inversant la fonction de transfert du système complet. Si une approche de synthèse directe d'une structure de commande d'un système complexe multi domaine peut être appliquée pour le développement du contrôle, cela représente un progrès très important. Une telle approche appliquée aux systèmes pile à combustibles montre la puissance de la méthodologie, et elle peut probablement être appliquée à d'autres systèmes complexes également. Une approche de modélisation énergétique et causale est prometteuse. L'aspect énergétique intègre la possibilité de connecter différents domaines énergétiques. L'aspect graphique aide à garder la vue d'ensemble d'un système complexe. Une approche causale donne la possibilité de développer une commande basé sur l'inversion.

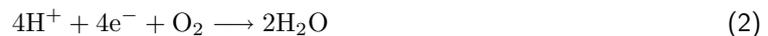
1.2 Introduction des Piles Combustible

1.2.1 Principe de fonctionnement

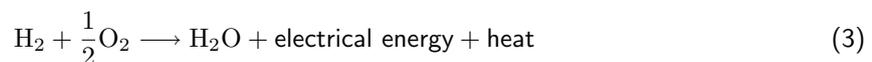
Dans une pile combustible (basse température) un courant circule entre deux électrodes alimentées par une source d'hydrogène et une source d'oxygène. Les deux sont en contact avec une membrane électrolytique qui est en même temps un conducteur des protons et un isolant pour les électrons 1. Chimiquement on peut dire que l'hydrogène est séparé du côté anodique (1).



Les protons traversent l'électrolyte et se combinent avec les ions oxygène issus de la réduction de l'oxygène par les électrons du côté cathodique (2).



Comme les électrons ne peuvent pas traverser la membrane, ils passent dans le circuit externe en produisant un travail électrique [84]. Comme la réaction est exothermique elle produit aussi de la chaleur (3).



Ce travail traite uniquement des piles à combustibles basse température, notamment la *polymer electrolyte*

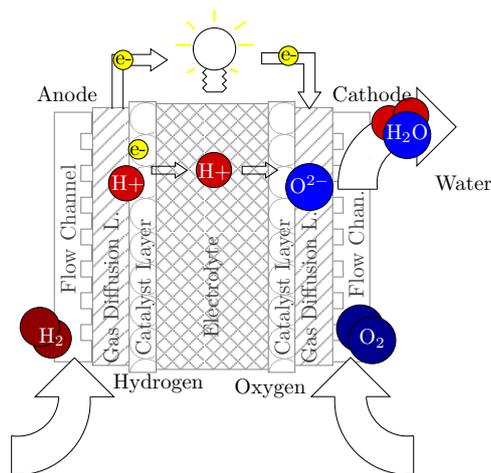


FIG. 1 – Fonctionnement principale de la pile à combustible.

fuel cell (PEFC) et la *high temperature proton exchange membrane fuel cell* (HTPEMFC).

La PEFC (aussi appelée *proton exchange membrane fuel cell* PEMFC) est largement utilisée pour les applications dans le transport et dans le stationnaire de moyenne puissance. La PEFC travaille à des

températures nominales de 50 °C jusqu'à 80 °C. L'évacuation de la chaleur avec une petite différence de la température n'est pas évidente. De plus la PEFC demande une haute pureté de hydrogène. Les contaminations en soufre et en monoxyde de carbone causent des dégradations.

La HTPEMFC est classée dans la famille des piles à combustible basse température. Elles travaillent à une température autour de 180 °C. Le refroidissement est plus simple. La sensibilité aux contaminations est moins élevée à ces températures. La HTPEMFC s'est développée récemment.

Les informations sur des autres types de pile à combustible sont données en [37].

1.2.2 Relation Courant et Tension

Il y a une connexion directe entre l'hydrogène consommé et le courant produit. Une molécule de dihydrogène libère deux électrons. En prenant en compte le nombre des molécules dans une mole et la charge par électron, le courant peut être exprimé en fonction du débit molaire par la Loi de Faraday Eq. 4 [72].

$$I = \dot{n} \cdot 2 \cdot F \quad (4)$$

Cette équation implique que les quantités d'hydrogène et d'oxygène soient disponibles.

La tension théorique maximale E^0 peut être calculée par l'énergie Gibbs pour des conditions standard [72], (5).

En prenant en compte la température T et la pression p on utilise l'équation de Nernst (6) :

$$\Delta G^0 = -2 \cdot F \cdot E^0 \quad (5)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}} \quad (6)$$

La tension théorique n'est jamais obtenue parce qu'il y a des pertes supplémentaires, par exemple la pression partielle des produits de départ est réduite à cause de la diffusion. En plus l'utilisation de l'air au lieu d'oxygène pur et du reformat au lieu d'hydrogène [114] réduit encore la pression partielle. La pressurisation de la pile augmente les pressions partielles mais augmente aussi les consommations auxiliaires [15, 60, 61, 85]. Il y a des pertes supplémentaires dans les différentes couches de la pile, (Fig. 1) et (Fig. 2). La combinaison de ces effets produit une courbe de polarisation caractéristique, (Fig. 3), elle débute avec la tension à vide à courant nul, puis il y a une chute brusque aux courants faibles causée par les pertes d'activation. Il y a une chute légère (presque linéaire) aux courants moyens causés par les pertes de résistance et à nouveau une chute brutale aux courants forts causée par les pertes de concentration [84].

1.2.3 Modélisation de pile à combustible

L'effet pile à combustible a été découvert en 1839. Son exploitation a avancé lentement jusqu'à l'utilisation des piles à combustible dans des vaisseaux spatiaux. Après des travaux ont été menés pour comprendre l'effet principal et en faire une description mathématique. Les travaux principaux ont été faits par Bernadi, Verbugge [12, 13], et Springer, Zawodzinski and Gottesfeld [115].

La description mathématique peut être mono-dimensionnelle [86], mais aussi bi ou tri-dimensionnelle en utilisant la résolution numérique des équations de la dynamique des fluides [132], parce qu'il y a des différences de comportement sur la surface de la pile en formant des points singuliers (point chauds ou formation d'eau liquide) [14, 53, 77, 92, 95, 96, 116, 117]. Aussi le transport de gaz est étudié [108, 126, 127]. Des études d'exergie/entropie peuvent aider à améliorer les rendements [78, 111], des modélisations peuvent être utilisées pour le diagnostic [11, 32, 70], ou pour d'autres applications [9, 30].

Le comportement stationnaire peut être seul modélisé [86, 91], mais souvent il faut connaître également le comportement dynamique. Il y a différentes constantes de temps [64]. Des effets dynamiques sont discutés par Davari [51] et al ainsi que dans [88, 103, 124, 129, 130].

Le système pile doit être alimenté en reformat. Dans le reformat il n'y a pas que de l'hydrogène mais

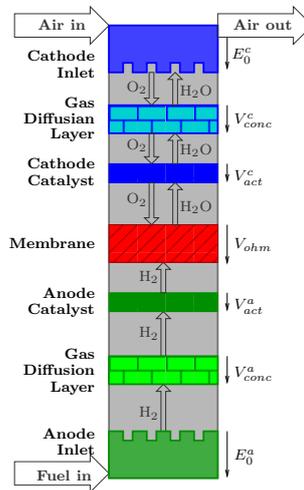


FIG. 2 – Différentes couches dans la pile.

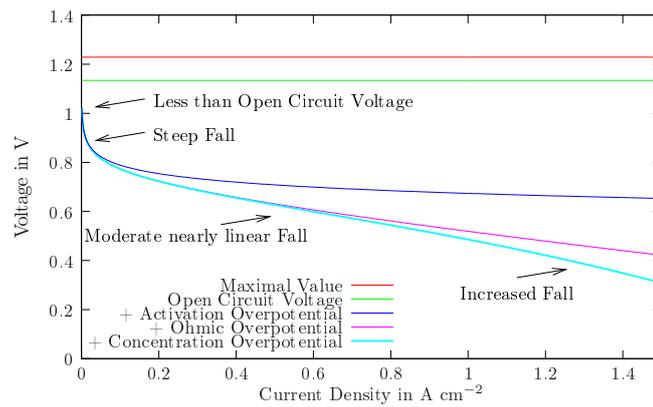


FIG. 3 – Courbe de polarisation.

également de l'azote et de l'eau ainsi que d'autres contaminants comme du soufre et du monoxyde de carbone qui peuvent endommager la pile à combustible. Il y a des études concernant les contaminations [31, 40, 90, 114].

Récemment une nouvelle forme de pile à combustible a été développée, la HTPEMFC. Comme elles travaillent à des températures élevées ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$) elles montrent des avantages pour certaines applications. L'utilisation des HTPEMFCs alimentées en hydrogène est introduite en [42]. Un des avantages de la HTPEMFC est qu'elle est moins sensible aux contaminations. Néanmoins il faut en tenir compte [7, 104]. Une approche complète et bien accessible est faite par Korsgaard [81, 83]. Une analyse assez complète des modélisations de la pile à combustible est donné dans Cheddie, Munroe [41] et Haraldson et al [65].

1.3 Le Système Pile à Combustible

La pile à combustible est juste le coeur du système. Une seule cellule de pile à combustible a une tension nominale maximale d'environ 0.8 V . Pour obtenir des niveaux de la tension suffisamment élevés, plusieurs cellules sont connectées en série. Un tel assemblage s'appelle usuellement "stack", d'après le terme anglo-saxon. Le stack doit être alimenté en combustible et en air. Souvent, les systèmes sont pressurisés. L'humidification des gaz améliore les rendements de la PEMFC. Comme un stack produit de la chaleur, la gestion thermique doit être prévue. Finalement les tensions de cellules changent avec le courant (Fig. 3) donc il faut un convertisseur pour stabiliser la tension et/ou pour l'amener au niveau souhaité.

L'ensemble est désigné par la suite comme "Système pile à combustible" (Fig. 4).

Un système pile à combustible est basé sur une réaction électrochimique mais intègre également des aspects électriques pour le courant et tension fournis, pneumatiques pour la gestion des gaz, thermiques pour la gestion de la chaleur. Du fait de leur complexité et des aspects multi domaines, le système pile à combustible est une application intéressante pour le développement d'une méthodologie de synthèse d'une structure de commande.

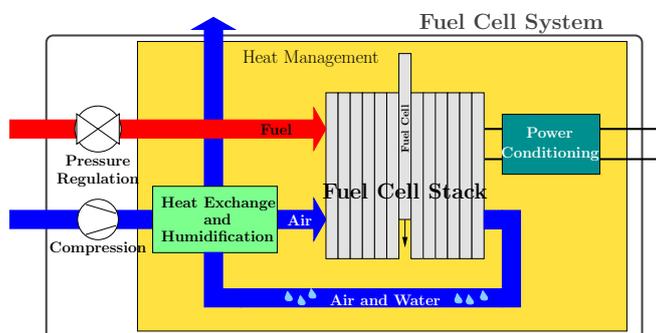


FIG. 4 – Pile à combustible : Aspect multi-domaine

Il existe des travaux axés principalement sur les auxiliaires : gestion électrique [94] ou gestion d'air [15, 119]. Certains travaux intègrent d'emblée l'aspect multi-domaines [102], aussi [15, 17].

1.4 Dispositif de Transformation du Combustible

Le dispositif d'élaboration du combustible en amont de la pile transforme un hydrocarbure en un mélange de gaz riche en hydrogène avec une pureté compatible avec les spécifications de la pile à combustible. Différents hydrocarbures sont considérés pour alimenter une pile à combustible : méthane [101], méthanol [54, 59, 128], iso-octane [79, 80], essence [109], JP-8 [39] et diesel [5, 6, 112, 113, 125]. Ici un dispositif flexible, permettant de travailler avec différents hydrocarbures, est présenté [29].

Notamment, compte tenu des applications visées, du diesel commercial français est considéré. Pour obtenir un mélange de gaz avec une pureté acceptable, plusieurs étapes doivent être respectées : la conversion de l'hydrocarbure (reformage), la purification (désulfuration, water gas shift) et les changements auxiliaires

(échangeur de chaleur). Comme les demandes de la PEFC concernant la pureté de la mélange du gaz sont plus strictes que pour la HTPEMC, le processeur pour la PEFC est présenté d'abord, puis son adaptation est développée pour le couplage avec une HTPEMFC.

1.4.1 Carburant Diesel

Le diesel est un mélange de différents hydrocarbures. Il est défini par sa densité 850 g L^{-1} et son pouvoir calorifique inférieur $-45.640 \text{ MJ kg}^{-1}$. Le diesel est utilisé dans le transport. Pour la modélisation, on décrit le diesel par une molécule virtuelle avec des fractions réelles de carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O) et soufre (S).

$$\begin{aligned} \text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{S}_q \\ n &= 13.4 \\ m &= 25.05 \\ p &= 0.031 \\ q &= 0.009 \\ M_{\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{S}_q} &= 186.243 \text{ kg kmol}^{-1} \end{aligned}$$

1.4.2 Reformeur

Dans le reformeur, l'hydrocarbure à longue chaîne est cassé en des molécules plus petites, notamment hydrogène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et sulfure d'hydrogène [6]. Il y a différentes approches de reformage.

Équilibre entre Monoxyde de Carbone, Eau, Dioxyde de Carbone et Hydrogène Dans le mélange de gaz, il y a un équilibre entre CO, H₂O, CO₂ et H₂ qui dépend à la température T . Il y a deux équations pour calculer la constante d'équilibre K_p Eq. 8 et Eq. 9.



$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

$$K_p = \frac{(x_{\text{CO}_2} + \xi)(x_{\text{H}_2} + \xi)}{(x_{\text{CO}} - \xi)(x_{\text{H}_2\text{O}} - \xi)} \quad (9)$$

La combinaison des deux réactions donne une équation quadratique pour l'avancement de la réaction ξ avec une seule solution possible Eq. 13.

$$\xi^2 + p\xi + q = 0 \quad (10)$$

$$p = \frac{(-K_p x_{\text{CO}} - K_p x_{\text{H}_2\text{O}} - x_{\text{CO}_2} - x_{\text{H}_2})}{(K_p - 1)} \quad (11)$$

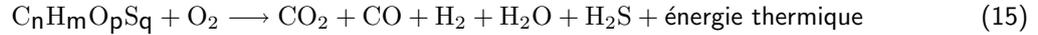
$$q = \frac{(K_p x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}} - x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2})}{(K_p - 1)} \quad (12)$$

$$\xi_1 = -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \quad (13)$$

$$\xi_2 = -\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \quad (14)$$

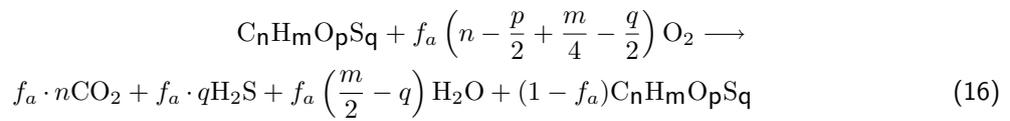
L'application de l'avancement de la réaction permet de calculer l'équilibre entre les deux espèces à une température donnée.

Oxydation Partielle Pour l'étape d'oxydation partielle, de l'oxygène est ajouté au diesel pour réagir avec l'hydrocarbure à longue chaîne Eq. 15. L'oxydation partielle est exothermique [125].



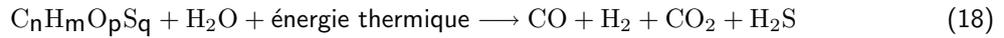
S'il y a un excédent d'oxygène, une oxydation totale a lieu qui forme seulement du dioxyde de carbone et de l'eau. Ce n'est que s'il y a un défaut d'oxygène que la formation d'hydrogène a lieu Eq. 16.

Le facteur air f_a décrit le ratio entre l'air fourni et la quantité d'air nécessaire pour une oxydation totale, Eq. 17 [101, 125].

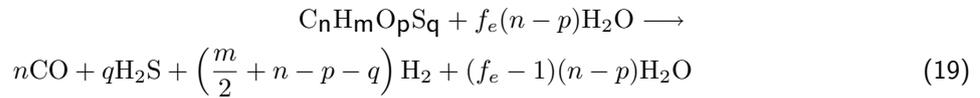


$$\text{with } f_a = \frac{\dot{n}_{O_2}}{(n - p + \frac{m}{4} - \frac{q}{2})\dot{n}_{C_nH_mOpSq}} \quad (17)$$

Vaporeformage La vaporeformage est la réaction du diesel avec de l'eau pour former un gaz riche en hydrogène. Le vaporeformage est endothermique, Eq. 18.



Usuellement, on introduit de l'eau en excès Eq. 19. Le facteur eau f_e est le ratio entre la quantité l'eau introduite et la quantité d'eau demandée par la réaction Eq. 20.



$$\text{with } f_e = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{(n - p)\dot{n}_{C_nH_mOpSq}} \quad (20)$$

Application vaporeformage [5, 6, 54, 59, 112].

Reformage Autotherme et autres Approches de Reformage L'oxydation partielle et le vaporeformage ont tous les deux des inconvénients concernant la gestion thermique. Il faut extraire un flux de chaleur important dans le premier cas ou en apporter dans le second. Une combinaison des deux peut diminuer le besoin de gestion thermique considérablement. Une telle approche est appelée reformage autotherme [29, 39, 79, 109, 113].

1.4.3 Échangeur de Chaleur

Le gaz a une température basse à l'entrée du système, il est chauffé dans le reformeur jusqu'à 1400 °C et doit être refroidi à 450 °C avant de rentrer dans les étapes de la purification. Pour faciliter la gestion thermique un échangeur de la chaleur peut être utilisé. Grâce à l'échangeur de chaleur, les gaz d'entrée du reformeur peuvent être préchauffés en refroidissent les gaz qui sortent du reformeur. L'approche de Baehr est utilisée pour les calculs, cette approche n'est valable que pour des gaz parfaits en mode stationnaire, (Fig. 5).

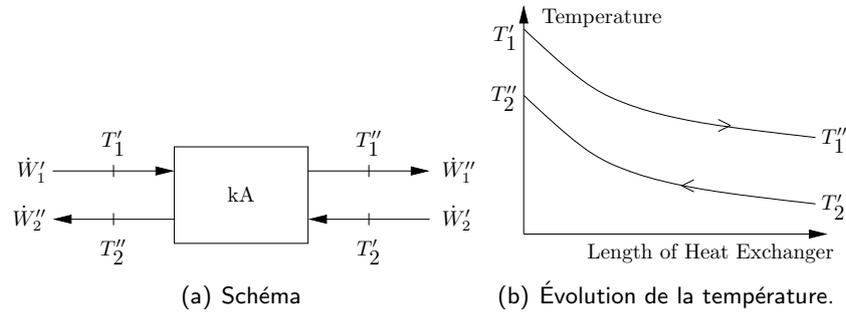


FIG. 5 – Échangeur de chaleur en contre-courant.

1.4.4 Désulfuration

Les piles à combustible basse température sont sensibles aux contaminations avec du soufre. Pour des PEFC des taux de soufre au dessus de quelques ppm peuvent dégrader la pile à combustible de manière irréversible. Les HTPMFCs sont un peu moins sensibles et peuvent accepter des taux de soufre jusqu'à 1%. Comme dans le diesel commercial, les taux peuvent être supérieurs à ces valeurs, le taux de soufre doit être réduit. Il y a différentes technologies de purification disponibles qui ne sont pas étudiées. Ici, on considère que la désulfuration dépend de la sélectivité (*sel*) introduite par Eq. 21 et Eq. 22.

$$\dot{n}_{\text{Sulfur-removed}} = sel \cdot \dot{n}_{\text{Sulfur-in}} \quad (21)$$

$$\dot{n}_{\text{Sulfur-out}} = (1 - sel) \cdot \dot{n}_{\text{Sulfur-in}} \quad (22)$$

1.4.5 Water Gas Shift Reaction

Dans le reformeur, il n'y a pas que la formation d'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'eau sont produits. Un taux trop élevé en monoxyde de carbone désactive le catalyseur et doit donc être diminué. Comme introduit en 1.4.2, il y a un équilibre entre le monoxyde de carbone, l'eau, l'hydrogène et le dioxyde de carbone qui dépend de la température. Comme une réduction de la température déplace l'équilibre vers un taux de monoxyde de carbone faible, cette approche est utilisée pour réduire le taux de monoxyde de carbone. Le taux de monoxyde de carbone peut être réduite à quelques pour cent avec cette méthode.

1.4.6 Oxydation préférentielle

Comme les PEFCs sont contaminées par le monoxyde de carbone dès un taux de 10ppm, le Water Gas Shift ne suffit pas pour purifier le mélange de gaz. Il faut une seconde étape de purification. Pendant l'oxydation préférentielle le monoxyde de carbone réagit avec l'oxygène ajouté. Grâce à un catalyseur, l'oxygène transforme principalement le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et un peu d'hydrogène est transformé en eau Eq. 23.



1.4.7 Condenseur

Une quantité d'eau considérable est ajoutée pour le reformage, l'eau est même ajoutée en excès. Comme le mélange de gaz est refroidi jusqu'à 80 °C avant de rentrer dans la pile à combustible, il est possible d'avoir de l'eau liquide dans le mélange. Si de l'eau liquide rentre dans la pile à combustible, cela peut créer des bouchons d'eau dans les canaux ou désactiver une partie de la surface du catalyseur. Pour réduire ces risques, de l'eau liquide est retirée avant la pile à combustible. Dans des conditions stationnaires, l'eau

liquide est disponible si la pression partielle d'eau est supérieure à la pression de saturation. La pression de saturation dépend de la température, une bonne approximation de la pression partielle est présentée par Treier [122]. L'expression de Keenan et Keys est utilisée Eq. 24.

$$p_{\text{sat}} = R \frac{A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4}{FT + FT^2} \quad (24)$$

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

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

1.4.8 Dispositif de transformation du combustible pour PEFC et HTPEMFC

Comme la PEFC demande une pureté de gaz plus élevée que la HTPEMFC, les processeurs ont des modules différents. Le processeur pour une PEFC contient les éléments suivants : Échangeur de chaleur, reformeur, désulfuration 1, water gas shift, oxydation préférentielle, désulfuration 2 condenseur (Fig. 6). Les processeurs pour une HTPEMFC contiennent moins de modules, à savoir : Échangeur de chaleur, reformer, désulfuration 1, water gas shift, désulfuration 2.

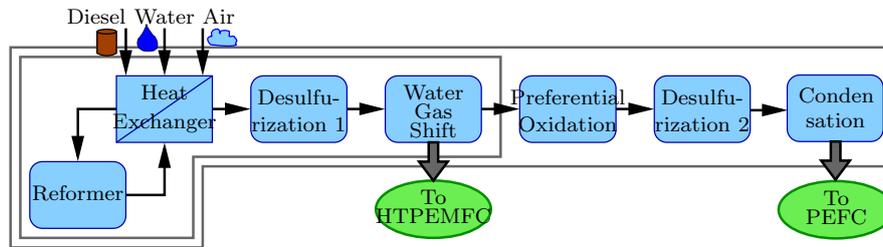


FIG. 6 – Fuel Processor pour PEFC et HTPEM

1.5 Dynamique du Système

Jusqu'ici, seuls les phénomènes en conditions stationnaires ont été introduits, mais pour faire la structure de la commande, un modèle dynamique est nécessaire. Un système pile à combustible est un système complexe multi domaines qui montrent différentes constantes de temps dues aux différents phénomènes :

- constante de temps chimique : ≈ 1 ms
- constante de temps électrique : entre 50 ms et 100 ms
- constante de temps pneumatique : ≈ 1 s
- constante de temps thermique : ≈ 1 min

Dans ce travail, les constantes de temps pneumatique et thermique sont considérées, les autres changements sont vus comme instantanés.

2 Choix et Introduction de la Méthodologie de Modélisation

2.1 Approches de Modélisation

En section (1), il a été indiqué qu'un système pile à combustible alimenté en diesel est intéressant à étudier parce que cette technologie peut être introduite comme système auxiliaire de puissance et parce que ce système complexe multi domaine peut être utilisé pour développer une méthodologie de synthèse de la structure de commande à base d'un modèle. Différentes méthodologies de modélisation sont présentées avec les idées principales, leurs avantages et inconvénients et la facilité qu'elles offrent pour développer une structure de commande.

Dans la plupart des travaux concernant le développement de la commande pour des systèmes pile à combustible, la méthodologie appliquée n'est pas connue. Des travaux qui prennent en compte un système complet PEFC est présenté en [38], un système HTPMFC est présenté en [82], des approches plus générales sont présentées en [51, 76, 118]. Développement de la commande basée sur modèle [52, 62, 63, 93, 100].

2.1.1 L'approche générale

Un modèle est décrit souvent en utilisant des systèmes thermodynamiques. Un système thermodynamique est un système bien défini qui est séparé de l'extérieur par une frontière réelle ou imaginaire. Le système peut être défini par les frontières et les flux qui les traversent. Ces flux peuvent être : des débits \dot{E} , des flux d'énergie thermique \dot{Q} et des flux d'énergie mécanique \dot{P} . Un tel système est défini par la première loi de thermodynamique, Eq. 25.

$$d\dot{E} = d\dot{E}_{in} - d\dot{E}_{out} + d\dot{Q} - \dot{P} \quad (25)$$

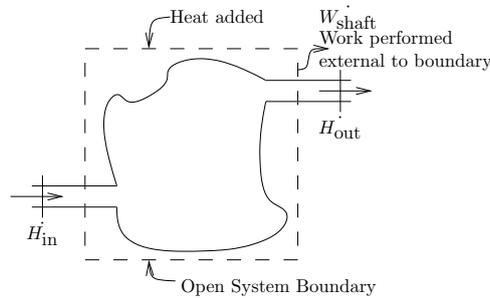


FIG. 7 – Représentation d'une système ouvert.

Le bilan d'énergie est transformé dans un bilan des flux d'énergie pour des systèmes ouverts. Un flux d'énergie est homogène à une puissance.

Le plupart des méthodologies de modélisation sont basées sur la première loi de la thermodynamique en découpant un système complexe dans une multitude des sous-systèmes simples connectés. Ces sous-systèmes peuvent être considérés comme stationnaires ou dynamiques. Des sous-systèmes sont connectés par des paramètres représentant des flux d'énergie échangés : *approche énergétique*.

Il est important de regarder la causalité [3] pour des changements dynamiques. Si une entrée change brusquement, l'énergie du système ne peut pas suivre ce changement d'état. L'énergie va évoluer continuellement jusqu'à une autre valeur stable (transitoire). Ce comportement peut être décrit par une intégration. Pour respecter la causalité, tous les changements temporels doivent être représentés par des intégrations pour connecter les valeurs entrée et sortie.

Dans la plupart des approches fondées sur ce principe (Bond Graph, Modèle Équivalente Électrique), deux valeurs sont utilisées pour représenter un flux d'énergie. Le produit des deux variables est une puissance.

2.1.2 Modèle Équivalent Électrique

Le modèle Équivalent Électrique est basé sur l'idée qu'il y a des analogies entre les systèmes des différents domaines énergétiques. Une grande quantité de systèmes peuvent être décrits avec deux paramètres, l'un est homogène à un flux, l'autre à un potentiel. Ces paramètres sont connectés par des noeuds de Kirchhoff et sont liés par exemple par des pertes statiques ou élément de résistance de débit (résistance électrique, perte de pression, perte de frottement). Il existe également des éléments dans lesquels il y a accumulation d'énergie cinétique (inductance, ressort) ou d'énergie potentielle (capacité, altitude).

Les systèmes électriques sont bien étudiés et il y a des logiciels dédiés disponibles (e.g. PSpice). Si les systèmes des autres domaines énergétiques peuvent être décrits avec la même approche, les mêmes logiciels peuvent être utilisés pour la représentation, la caractérisation et le développement de la commande. Une

telle approche permet de réduire des coûts des logiciels et différents domaines peuvent être connectés plus facilement.

La modélisation équivalent électrique est utilisée pour des systèmes pile à combustible par Hernandez [69], Chnani [43] et autres [57, 131].

2.1.3 Bond Graph

Le bond graph [1] est une approche graphique pour représenter des systèmes complexes grâce à un nombre limité de blocs standardisés qui sont connectés par des paramètres qui représentent un couple (flux, effort). Cette approche causale est basée sur la première loi de la thermodynamique. Le bond graph s'est développé dans des années 1960s avec la contribution de Payner [99], Karnopp, Rosenberg [75] et Thoma [121].

Les éléments basiques contiennent des éléments sans aspect temporel (R-élément pour pertes, TF-élément pour transmission entre deux flux, GY-élément transmission entre un effort et un flux), des éléments avec un aspect temporel (I-élément accumulation énergie cinétique, C-élément accumulation énergie potentielle) et des éléments de source (SE, source d'effort, SF source de flux).

Des systèmes différents peuvent être représentés par Bond Graph [50]. A partir du modèle il est possible de trouver la fonction de transfert d'un système, qui aide à développer la structure de la commande.

Le Bond Graph a été utilisé pour décrire des systèmes piles à combustible [105, 108, 123], mais ces travaux n'ont pas été utilisés pour développer leur commande.

2.1.4 Graphe Informationnel Causal

Le graphe informationnel causal (GIC) est une méthodologie de modélisation graphique, fonctionnelle et causale mais l'approche n'est pas énergétique [67, 66]. Il est basé sur l'idée principale que chaque système peut être décrit par un ensemble de sous-systèmes avec 1 entrée et 1 sortie. Il y a des éléments qui peuvent être inversés, ils sont marqués avec une double flèche et il y a des éléments qui ne peuvent pas être inversés, ils sont marqués avec une flèche simple. Les couplages sont représentés par des éléments avec deux entrées et une sortie. L'approche GIC est applicable sur de multiples systèmes qui peuvent être complexes et multi domaines, exemple (Fig. 8), [3].

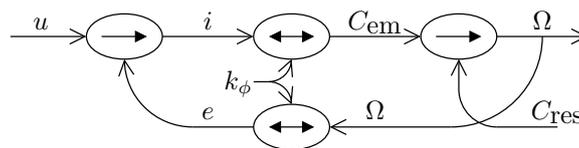


FIG. 8 – Représentation d'un moteur à aimants permanents en GIC.

Le GIC est bien adapté pour le développement de la structure de commande. Il faut trouver une entrée sur laquelle il faut agir pour que le système se comporte comme défini. Cette entrée peut être trouvée par l'inversion du modèle selon le chemin causal de la sortie vers l'entrée. Des éléments statiques peuvent être inversés directement. Pour inverser des éléments d'accumulation, il faut utiliser un régulateur. Le développement de la chaîne de commande à partir d'un modèle GIC est :

1. Modèle du Système : Doit être disponible.
2. Définition de la chaîne de commande : Connexions causales entre une sortie à commander et une entrée correspondante.
3. Inversion du système bloc par bloc selon l'approche décrite. Cela donne la structure maximale de la commande (MCS). La MCS est basée sur l'hypothèse que toutes les valeurs sont mesurables qui n'est pas applicable en général. (Trop lent, trop chère ou technologie inexistante)
4. Aspects stratégiques : S'il reste plus de degrés de liberté que de contraintes pour le système, des aspects stratégiques peuvent être appliqués.

TAB. 1 – Caractéristiques des différent types de modélisation

Approche	Modèle Équivalent Électrique	Bond Graph	GIC	REM
Domaines	analogie avec les lois électriques	multi domaine	multi domaine	multi domaine
Modulaire	oui	oui	oui	oui
Énergétique	implicite	oui	non	oui
Causale	non	principalement	oui	oui
Multiples Paramètres	non	à évaluer [50]	à évaluer	oui
Visualisation	représentation électrique	graphique	graphique	graphique
Logiciel dédié	PSpice	20-sim	Matlab Simu-link	Matlab Simu-link
Commande	approche électrique	fonction transfert du système	oui	oui

5. Simplification : S'il y a des valeurs qui ne changent pas pendant le fonctionnement ou si elles ont peu d'influence, des simplifications peuvent être appliquées.
6. Estimation des valeurs non mesurables : Des estimations peuvent être utilisées pour des valeurs non mesurables, donnant la structure pratique de la commande (SPC)

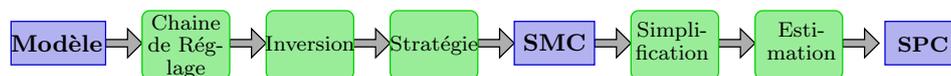


FIG. 9 – Développement de la structure de commande par inversion.

2.1.5 Représentation Énergétique Macroscopique

Le GIC ne prend pas en compte l'aspect énergétique et peut devenir très volumineux pour des systèmes grands et complexes. La représentation énergétique macroscopique (REM) est une autre approche développée par le L2EP, Université de Lille, France depuis les années 2000.

La REM est une combinaison des aspects du développement de la structure de commande de GIC (2.1.4) avec des aspects de la modélisation énergétique [3]. Historiquement, la REM a été développée pour des systèmes électromécaniques [19, 25]. La REM a été ainsi appliquée sur des systèmes de tractions des tramways [27], des systèmes électromécaniques [19, 20, 22], éoliens [21, 23, 24], des machines à papier [87, 110] puis étendue à des véhicules hybrides [89] et des piles à combustible [49, 47, 71].

2.2 Choix de la méthodologie

Un modèle adapté pour développer la structure de la commande d'un système pile à combustible doit avoir les caractéristiques suivantes : énergétique, modulaire, adaptée pour la synthèse de la MCS, adapté à des systèmes complexes, utilisation d'un logiciel commercial (Tab. 1).

Dans ce travail, la REM est appliquée parce qu'elle est apparue comme l'outil le plus adapté à la problématique (multi domaine, développement de structure de la commande).

2.3 Éléments de base de la Représentation Énergétique Macroscopique

Le Représentation Énergétique Macroscopique (REM) est une approche graphique, causale et énergétique de la modélisation qui est bien adaptée pour le développement de la structure de commande.

En REM chaque système peut être expliqué par une combinaison de quatre éléments de base *Tab. 2*.

L'interface entre un système et l'extérieur est représentée par une entrée/sortie de débits d'énergie. Une conversion est le deuxième élément de base, on distingue entre une conversion dans un même domaine (e.g. hacheur) et une conversion entre différents domaines (e.g. radiateur électrique). Il y a des éléments de couplage ou découplage de débits d'énergie (e.g. noeud de Kirchhoff). Et finalement, il y a le stockage d'énergie qui est le seul élément avec dépendance temporelle. Dans la REM, toute causalité doit être sous forme intégrale (2.1.1). La REM ne fait pas de différences entre accumulation d'énergie potentielle et cinétique (comme c'est par exemple le cas en Bond Graph).

Les éléments sont connectés par paires de paramètres qui indiquent une action et une réaction en mettant ainsi en évidence la causalité. La REM donne la structure du modèle, le contenu des éléments est défini par l'utilisateur. Différents degrés de détails sont possibles. Cette modularité permet d'améliorer le modèle sans en changer la structure globale. Les fondements de la REM et les règles à respecter sont présentées en [26, 28].

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

La Structure Maximale de Commande (SMC) peut être déduite à partir de la REM selon l'explication (2.1.4). Premièrement, il faut définir la chaîne de réglage (*Fig. 10, jaune*). Après, il faut inverser le modèle bloc par bloc en remontant la chaîne de réglage (*Fig. 10*). Pour l'inversion, chaque bloc est considéré individuellement.

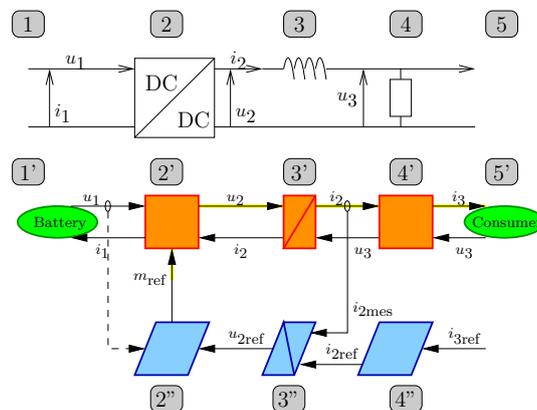
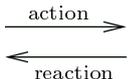
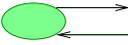
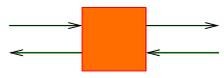
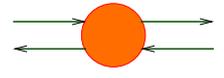
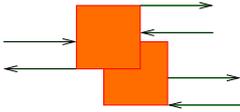
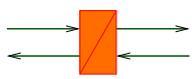
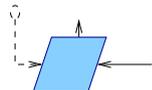
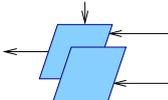
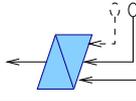


FIG. 10 – Exemple d'une charge RL. Schème électrique, REM et SMC.

Les éléments utilisés pour former la structure de la commande sont, (*Tab. 2*) :

- Les éléments de source qui ne sont pas inversés.
- Les éléments sans aspect temporel (conversion, couplage) qui sont inversés par la fonction mathématique inverse (*Fig. 10, 2'' et 4''*). L'utilisation d'un paramètre de la conversion est possible.
- Les éléments avec aspect temporel (accumulation) ne peuvent pas être inversés en gardant la causalité intégrale. Il faut donc utiliser un contrôleur pour leur inversion (*Fig. 10, 3''*).

TAB. 2 – Éléments de base de la REM et SMC

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

Dans l'inversion un trait plein marque une grandeur essentielle. Un trait pointillé marque une grandeur optionnelle et une mesure est représentée par un ovale sur la représentation de la grandeur dans le modèle.

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

2.5.1 Bilan d'Énergie

La REM est basée sur la première loi de la thermodynamique Eq. 25. Comme des éléments de conversion ne contiennent pas d'aspect temporel, la conservation d'énergie peut directement être appliquée pour déterminer le comportement d'un élément de conversion. La conservation d'énergie pour des systèmes stationnaires dit que tous les débits d'énergie qui rentrent dans un système en ressortent instantanément.

$$\sum \dot{E}_{in} = \sum \dot{E}_{out} \quad (26)$$

Comme il n'y a pas d'accumulation d'énergie, la première loi de la thermodynamique présentée en 2.1.1 peut être écrite comme le bilan des flux énergétiques Eq. 27.

$$0 = d\dot{E}_{in} - d\dot{E}_{out} + \Delta\dot{Q} + \Delta P \quad (27)$$

L'énergie transportée avec les débits massiques contient l'énergie interne, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Souvent, les énergies cinétiques et potentielles sont plus petites que les énergies chimiques et donc négligées. La notation de la puissance contient différentes formes d'énergie comme le travail mécanique, l'énergie de variation de volume ou l'énergie de refroidissement. Dans notre cas il n'y a pas de travail mécanique et l'énergie de variation de volume peut être unifiée avec l'énergie interne pour former l'enthalpie. L'enthalpie spécifique peut être calculée par l'approche développée par NASA/Jannef (équation non linéaire avec 9 paramètres par espèce) expliquée par Burcat [34]. Finalement, le bilan de flux d'énergie peut être écrit :

$$0 = \dot{H}_{out}(T_{in}, p_{in}) - \dot{H}_{in}(T_{out}, p_{out}) + \Delta\dot{Q} + \Delta P \quad (28)$$

2.5.2 Choix de Valeurs

Les valeurs du système doivent suffire à décrire complètement le système (2.1.1) et elles doivent être suffisantes pour faire le bilan d'énergie. Un système gazeux dépend de trois paramètres : la pression p , la température T et le débit \dot{n} , voir Eq. 29. Comme toutes ces grandeurs changent considérablement dans le système, aucune ne peut être considérée comme constante.

$$\frac{pV}{T} = nR \quad (29)$$

La REM est une représentation des échanges d'énergie. Un échange d'énergie dans un gaz est défini par Eq. 30.

$$\dot{E} = \dot{\mathbf{n}} \cdot H(T, p) \quad (30)$$

Très souvent, deux paramètres suffisent de décrire un système (Bond Graph) ils ne sont pas adaptés pour décrire des systèmes avec plus que deux paramètres. Pour des systèmes thermiques, un seul paramètre est utilisé en Bond Graphe [105] (décrit par Oubamama dans le livre de Dauphin-Tanguy [50]). Des réflexions plus générales ont été menées par Thoma [50, 105, 120].

L'utilisation d'un nombre de paramètres différent de deux ne contredit pas le principe énergétique ou causal. Trois paramètres sont utilisés pour décrire des débits de gaz, un paramètre est utilisé pour décrire le refroidissement du système (3.2.1).

2.5.3 Représentation d'un Mélange de Gaz

Souvent une pile à combustible est alimentée par un mélange de gaz (air, reformat). Le mélange est décrit par un jeu des paramètres. Des valeurs extensives (débit molaire \dot{n}) sont représentées par un vecteur, des valeurs intensives (température T) sont représentées par un scalaire.

La conversion entre le débit molaire et le débit massique peut être effectuée par des masses molaires $\dot{m}_i = M_i \cdot \dot{n}_i$.

Il y a deux outils pour décrire la pression. S'il y a un volume avec des entrées et des sorties de gaz, un mélange de gaz se forme à l'intérieur de ce volume. Ce mélange peut être décrit par un vecteur des pressions partielles \mathbf{p} . Une représentation avec des pressions partielles est nécessaire s'il y a des réactions chimiques qui dépendent de la pression partielle. Si on regarde uniquement l'aspect pneumatique, la pression totale p suffit pour évaluer le comportement. Les deux représentations de la pression sont utilisées : la pression totale pour le modèle du processeur du combustible et le vecteur des pressions partielles pour le modèle de la pile à combustible.

Si un vecteur est utilisé dans le système, il contient les grandeurs se rapportant aux composants suivant :

$$\text{Vecteur Gaz} = \begin{pmatrix} \text{Diesel} \\ \text{Hydrogène} \\ \text{Méthane} \\ \text{Monoxyde de Carbone} \\ \text{Sulfure d'Hydrogène} \\ \text{Dioxyde de Carbone} \\ \text{Azote} \\ \text{Eau (liquide)} \\ \text{Eau (gazeuse)} \\ \text{Oxygène} \end{pmatrix}$$

Pour des raisons de modularité, le même vecteur est utilisé le système entier, il faut donc qu'il contienne toutes les molécules susceptibles d'apparaître tout au long de la simulation.

Élément avec couplage et accumulation Dans un cas, il n'a pas été possible de représenter séparément un couplage et une accumulation (4.2.1) comme cela a été prévu à l'origine dans la méthodologie et qui n'a pas posé de problèmes dans les autres applications considérées. Ce cas est représenté par un nouvel élément : un triangle orange¹ avec un bord rouge (Fig. 11).

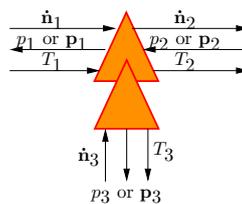


FIG. 11 – Représentation d'un élément REM de couplage/accumulation.

¹Au début quand la REM était restreinte à la description des conversions électromécaniques le triangle était utilisé pour décrire des conversions mécaniques. Quand la REM s'est élargie à d'autres domaines énergétiques, le triangle a perdu son utilité.

3 Modélisation du dispositif de transformation du combustible

3.1 Modélisation

Les aspects généraux ont déjà été introduits en (1.4). Ils sont utilisés pour former le modèle et l'implanter en Matlab/Simulink™. D'abord le comportement stationnaire est modélisé pour chaque module, puis des aspects dynamiques sont modélisés (3.2), parce qu'ils sont indispensable pour la synthèse de la structure de commande.

3.1.1 Reformeur

Le reformeur modélisé est basé sur le reformeur autotherme de N-GHY. Le reformeur est modélisé en trois étapes. D'abord la combustion est calculée Eq. 16, suivie par la prise en compte de la réaction de vaporeformage Eq. 19. L'équilibre entre l'hydrogène, l'eau, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone est calculé par le water gas shift. Les réactions du reformage sont stationnaires, elles peuvent être représentées par un élément de conversion. Plus tard (3.2.1), la dynamique de la température va être ajoutée, donc la représentation est faite par un élément de couplage. Comme le domaine chimique et le domaine thermique interagissent dans cet élément de couplage, il est représenté par un élément de couplage entre différents domaines (cercles oranges imbriqués avec bord rouge), (Fig. 12(a), 1). Les autres éléments sont connectés à l'évaluation de la pression et de la température introduites plus tard (3.2). La température du gaz T_{Ref-1} , le vecteur de débit molaire en amont \dot{n}_{Ref-1} et la pression en aval du module p_{Ref} sont connus. La pression en amont p_{Ref-1} , le vecteur des débits molaires en aval \dot{n}_{Ref} et la température en aval T_{Ref} doivent être calculés.

3.1.2 Échangeur de Chaleur

Deux blocs sont utilisés pour décrire le comportement stationnaire de l'échangeur de chaleur. Premièrement, un élément de couplage dans le même domaine (carrés oranges imbriqués avec un bord rouge) pour indiquer le mélange entre le diesel, l'eau et l'air. Le mélange peut être décrit en utilisant le bilan d'énergie Eq. 28. Le deuxième élément, l'échangeur de chaleur, est représenté par un élément de couplage dans le même domaine également. L'approche de Baehr (1.4.3) est utilisée (Fig. 12(b), 2).

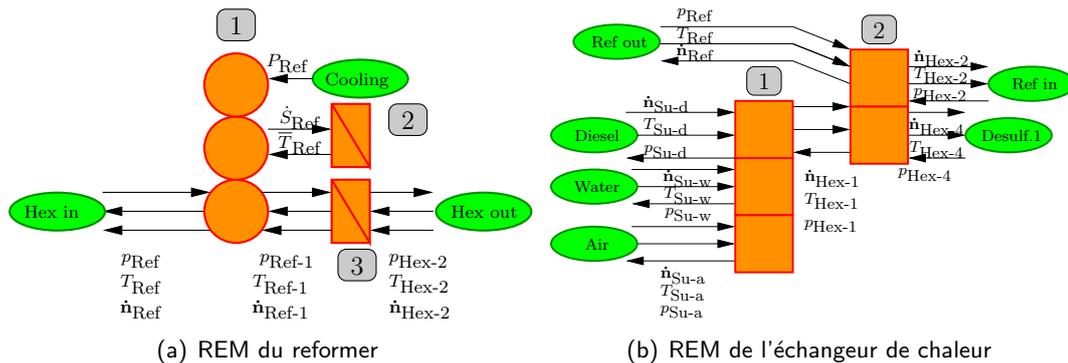


FIG. 12 – Représentation du Processeur du combustible - 1

Pour le mélange de gaz, le vecteur de débit molaire de diesel \dot{n}_{Su-d} , de l'eau \dot{n}_{Su-w} et de l'air \dot{n}_{Su-a} ainsi que les températures correspondantes T_{Su-d} , T_{Su-w} et T_{Su-a} sont connues, de plus la pression en aval est connue p_{HeX-1} . Le vecteur de débit molaire après le mélange \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 mélange \dot{n}_{HeX-1} , sa température T_{HeX-1}

et la pression du reformeur 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 reformeur \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 \dot{n}_{Hex-4} , sa température T_{Hex-4} et la pression qui vient du reformer p_{Ref} doivent être calculés.

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 en un débit sans soufre et un débit de soufre. Comme la connexion vers les aspects dynamiques de la température va être ajoutée plus tard (3.2.1) un couplage dans différents domaines est utilisé (Fig. 13(a), 1). Le soufre est capté dans un collecteur (Fig. 13(a), 2). La dynamique de la température et de la pression sont représentées dans (Fig. 13(a), 3 et 4). Le désulfuration est calculée suivant l'approche donnée en (1.4.4).

3.1.4 Water Gas Shift

La réaction stationnaire du water gas shift est représentée 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. 13(b), 1). La dynamique de la température et de la pression sont représentées en (Fig. 13(b), 2 et 3).

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

Le water gas shift est calculé en utilisant le bilan d'énergie Eq. 28 en combinaison avec l'équilibre entre hydrogène, eau, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone introduit en (1.4.2).

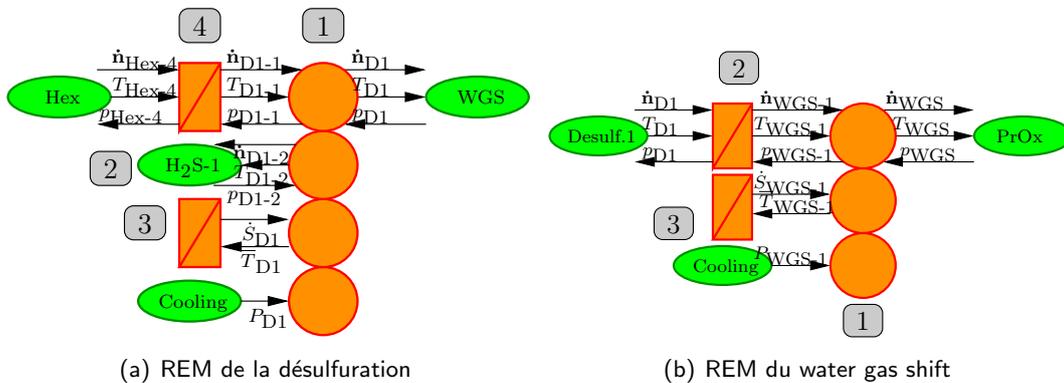


FIG. 13 – Représentation du processeur du combustible - 2

3.1.5 Oxydation Préférentielle

Le comportement stationnaire de l'oxydation préférentielle est un couplage parce que l'air entre 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. 14(a), 1). Les dynamiques de la température et de la pression sont représentées par (Fig. 14(a), 2 et 3).

Le vecteur des débits molaires en amont \dot{n}_{PrOx-1} , sa température T_{PrOx-1} et la pression en aval p_{PrOx} sont connus. Le vecteur des débits molaires 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 décrite 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. 14(b), 1). Les dynamiques de la température et de la pression vont être ajoutées plus tard (3.2.1 et 3.2.2). Elles sont présentées en (Fig. 14(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 molaires 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.

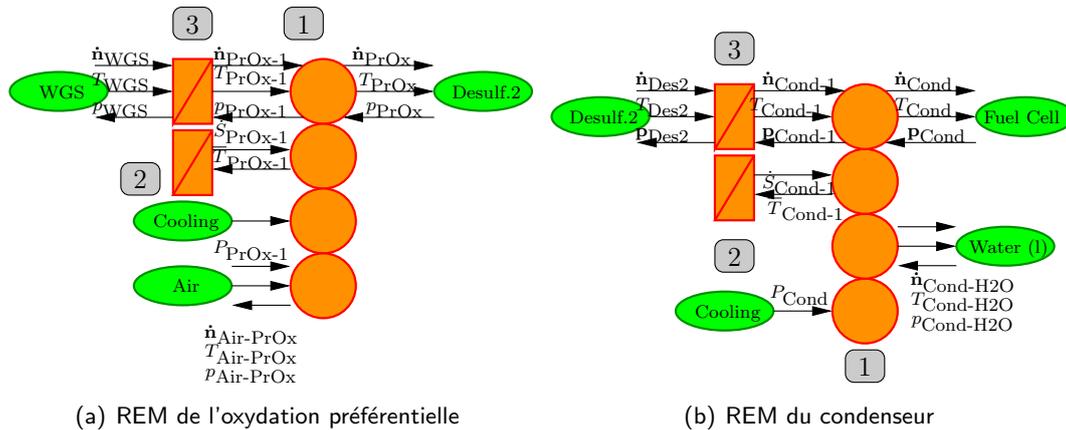


FIG. 14 – Représentation Processeur du combustible- 3

3.2 Aspect Dynamiques du Processeur du combustible

Comme introduit à (1.5), les constantes de temps de la température et de la pression diffèrent par plusieurs ordres de grandeur. Elles peuvent donc être regardées séparément.

3.2.1 Température

Un échange de la chaleur a lieu entre le gaz et le dispositif d'encapsulation. On peut considérer que ce dispositif est une boîte métallique qui stocke l'énergie thermique.

L'échange d'énergie est décrit par les paramètres : débit d'entropie \dot{S} et température T . La température est la température moyenne de gaz \bar{T} , calculée par la moyenne logarithmique des températures en amont et aval de l'élément. De plus, la température de la boîte T_B et le paramètre kA (produit du paramètre d'échange et de la surface d'échange) doivent être connus [8].

Le débit d'entropie est une fonction de valeurs connues Eq. 31.

$$\dot{S} = kA \frac{(\bar{T} - T_B)^2}{\bar{T} \cdot T_B} \quad (31)$$

L'énergie stockée dans la boîte peut être calculée par deux équations Eq. 32 et Eq. 33 si la masse de la boîte m et la capacité thermique du matériau c_p sont connus. Grâce à ces deux équations, la température de la boîte est connue et l'échange thermique peut être calculé.

$$Q = \int (\dot{S} \cdot T_B) dt \quad (32)$$

$$Q = m \cdot c_p (T_B - T_{env}) \quad (33)$$

La dynamique de la température est représentée par un élément d'accumulation (Fig. 14(b), 2) qui symbolise la boîte et qui est connecté avec la réaction par un élément de couplage dans des domaines différents (Fig. 14(b), 1).

3.2.2 Pneumatique

La dynamique pneumatique est découplée de la réaction chimique. Elle est représentée par un élément d'accumulation qui est situé en amont de l'élément de réaction proprement dit (Fig. 14(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 en amont doivent être calculés.

La température ne change pas. La température en amont peut être évaluée en utilisant la loi des gaz parfaits Eq. 34. Il ne manque que le débit molaire en aval, qui peut être calculé par une équation linéaire de type Darcy, avec le paramètre k Eq. 35. Cette équation ne donne que la valeur totale du débit molaire en aval, la composition étant la même qu'à l'entrée.

$$p_1 = \frac{R \cdot T}{V} \int (\sum \dot{n}_1 - \sum \dot{n}_2) dt \quad (34)$$

$$\dot{n}_2 = k \cdot (p_1 - p_2) \quad (35)$$

3.3 Validation du Processeur de combustible

3.3.1 Évaluation des Paramètres

Les paramètres qui doivent être connus pour la modélisation sont soit physiques (définis par le système), soit empiriques (car difficiles à déterminer à partir des données du système ou basés sur des approches empiriques). Les paramètres empiriques sont déterminés en calant les résultats de la modélisation sur les valeurs mesurées.

Les paramètres indisponibles sont introduits comme suit : tout d'abord les paramètres nécessaires pour le comportement stationnaire, ensuite les paramètres pour l'étude dynamique de la pression et enfin les paramètres pour la dynamique de la température.

Le système est sous une pression de $3 \cdot 10^5$ Pa. Le diesel et l'eau sont fournis à 313 K, l'air est fourni à 452 K.

Paramètres du système stationnaire sont :

kA : Le produit du coefficient d'échange de chaleur et de la 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.

τ_{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 gaz k . Le volume est une valeur physique, la constante de papillon des gaz 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 produit du coefficient d'échange et de la surface d'échange kA . La masse et la capacité thermique sont des valeurs physiques, kA est une valeur empirique.

3.3.2 Introduction à la validation du processeur

Les paramètres sont fournis par le fournisseur du générateur d'hydrogène N-GHY. Le reformer/échangeur de la chaleur est présenté dans (Fig. 15). Le prototype a été développé en même temps que le modèle était élaboré. Il n'a pas été possible de valider 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 un modèle confidentiel interne à NGhy, mais qui a été validé auparavant à partir des prototypes précédents.



FIG. 15 – Echangeur de chaleur - Unité de reformage conçue par N-GHY.

Une représentation du système complet avec les aspects stationnaires et dynamiques est fourni (Fig. 16).

3.3.3 Validation du Processeur dans des Conditions Stationnaires

Pour produire l'hydrogène nécessaire pour que le système délivre 25 kW_e , $0.0109 \text{ mol s}^{-1}$ 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 fournis.

La composition du mélange de gaz en sortie du processeur est présentée en (Fig. 17(a)). Le diesel est converti dans le reformer, les valeurs sont en bonne concordance. Les autres modules sont présents essentiellement pour la purification du gaz (désulfuration pour enlever le soufre, water gas shift et oxydation préférentielle

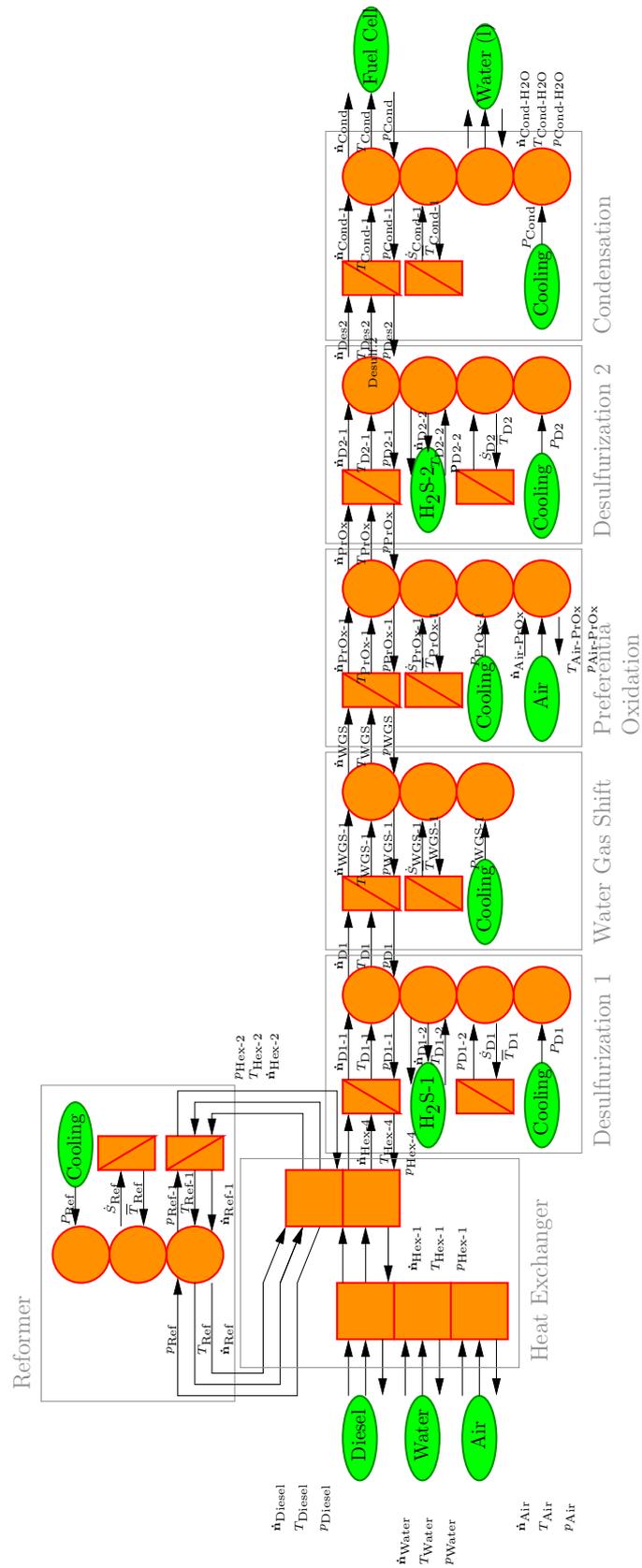


FIG. 16 – REM du proceseur pour PEFC

pour enlever le monoxyde de carbone). Les valeurs sont très proches des valeurs de référence. Le taux de soufre est réduit jusqu'à $4.8 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$, valeur bien en dessous des valeurs maximum admissibles de la pile à combustible ($10 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$).

Les températures après les modules sont présentées en (Fig. 17(b)). Les gaz sont chauffés pour le reformage, puis les températures sont réduites jusqu'à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, niveau auquel le gaz doit entrer dans la pile à combustible. Les valeurs de la modélisation sont bien en concordance avec celles fournies. Seul l'échangeur de chaleur montre des valeurs différentes, cela peut être s'expliquer parce que le reformer et l'échangeur de chaleur sont modélisés par des modules séparés alors que physiquement il s'agit d'une seule entité.

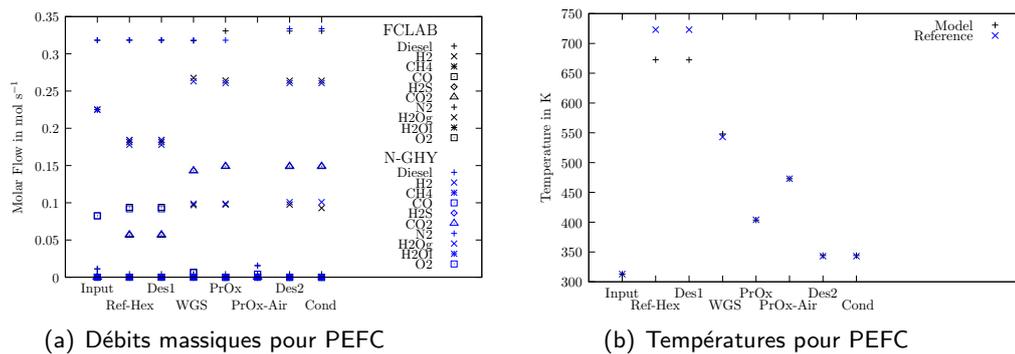


FIG. 17 – Résultats de modélisation en condition stationnaire

3.3.4 Validation de la modélisation dynamique

La modélisation dynamique de la température du reformeur est représentée en (Fig. 18(a)). Un échelon des débits de zéro au point nominal est appliqué au système. Les résultats sont comparés avec des valeurs mesurées sur le prototype (Fig. 15). La température initiale est fixée à 1000 K , les phénomènes qui se produisent en dessous de cette température ne sont pas modélisés. La température du système s'élève à 1700 K en 2000 s .

La dynamique de la pression est présentée en (Fig. 18(b)). La pression se stabilise en moins de 1 s . Le calcul de la variation de la pression s'appuie sur les volumes libre des modules et n'a pas pu être validée par des résultats expérimentaux.

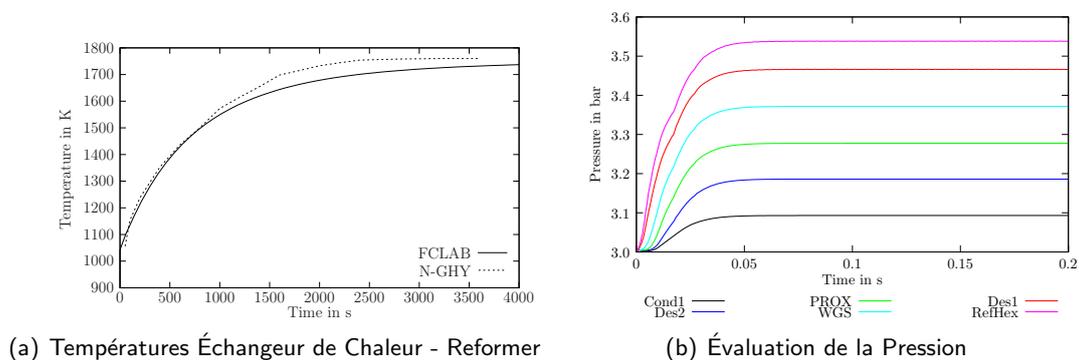


FIG. 18 – Résultats de la modélisation dynamique

3.4 Adaptations du processeur pour l'utilisation avec une HTPEMFC

Comme présenté (Fig. 6), le processeur gaz d'une HTPEMFC est un sous-système de celui d'une PEFC. Les modules de l'oxydation préférentielle et le condenseur sont enlevés. La REM de ce processeur est donné en (Fig. 19).

La validation stationnaire et dynamique est effectuée de manière analogue à celle décrite en (3.3). Les résultats sont présentés en (Fig. 20). Ils sont en bon accord avec les valeurs de référence. La dynamique de la température n'est pas présentée parce qu'elle est identique à celle présentée en (Fig. 18(a)).

4 Modélisation de la Pile à Combustible

4.1 Principes de la Modélisation Pile à Combustible

Une cellule de pile à combustible fournit une tension faible. Pour obtenir des tensions plus élevées, plusieurs cellules forment un *stack*. Le *stack* peut être modélisé comme le comportement d'une cellule fois le nombre des cellules dans le *stack*. Une pile à combustible est formée de plusieurs couches, chaque couche contribue au fonctionnement (Fig. 2) :

- **Entrée Anodique** : Un gaz riche en hydrogène est fourni à l'entrée anodique. Un gaz appauvri en hydrogène en sort.
- **Entrée Cathodique** : Un gaz riche en oxygène (air) est fourni à l'entrée cathodique. Un gaz appauvri en oxygène et contenant une grande quantité d'azote en sort.
- **GDL Anodique** : Les concentrations d'eau, d'hydrogène changent au niveau de la couche de diffusion de gaz liées aux phénomènes production/consommation.
- **GDL Cathodique** : La concentration d'eau et d'oxygène change au niveau de la couche de diffusion de gaz liées aux phénomènes production/consommation.
- **Catalyst Anodique** : L'hydrogène est consommé sur les sites catalytiques anodiques.
- **Catalyst Cathodique** : L'oxygène est consommé et l'eau est produite sur les sites catalytiques cathodiques.
- **Membrane** : Les protons et l'eau sont transportés à travers la membrane. En même temps, la membrane est un isolant pour les électrons.

La tension du *stack* V_{stack} peut être calculée en prenant en compte la tension réversible d'une cellule, réduite par des surtensions et multipliée par le nombre de cellules dans le *stack* n Eq. 36.

$$V_{stack} = n (E_0^a - V_{conc}^a - V_{act}^a - V_{ohm} - V_{act}^c - V_{conc}^c + E_0^c) \quad (36)$$

4.2 Modélisation de la PEFC

4.2.1 Les Entrées

Pour les entrées, trois débits interviennent : le débit d'entrée, le débit de sortie et le débit qui est dirigé vers la membrane. En même temps, chaque entrée contribue à la tension à vide par un lien vers le domaine électrique. Il y a donc un couplage à l'entrée. En même temps, c'est un élément d'accumulation parce que la pression totale 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 représentée par un triangle orange avec bord rouge.

Les composants du vecteur des débits molaires venant du processeur du combustible \dot{n}_1 et le débit molaire venant des couches plus profondes de la pile à combustible \dot{n}_3 sont des valeurs d'entrée, ainsi que la température du gaz du processeur T_1 et le courant délivré par la pile à combustible I_{FC} . Il faut calculer la température en sortie T_2 , la température interne de la pile T_3 et le vecteur des débits molaires du gaz qui sort \dot{n}_2 . La valeur de la pression en aval du système p_2 est un scalaire. Pour les calculs purement pneumatiques, il suffit de connaître la pression totale. La pression en amont du système p_1 doit être calculée. Si on pénètre plus profondément dans la pile à combustible, il ne suffit plus de connaître la pression totale, il faut connaître le vecteur des pressions partielles. Le vecteur des pressions partielles de l'entrée doit être

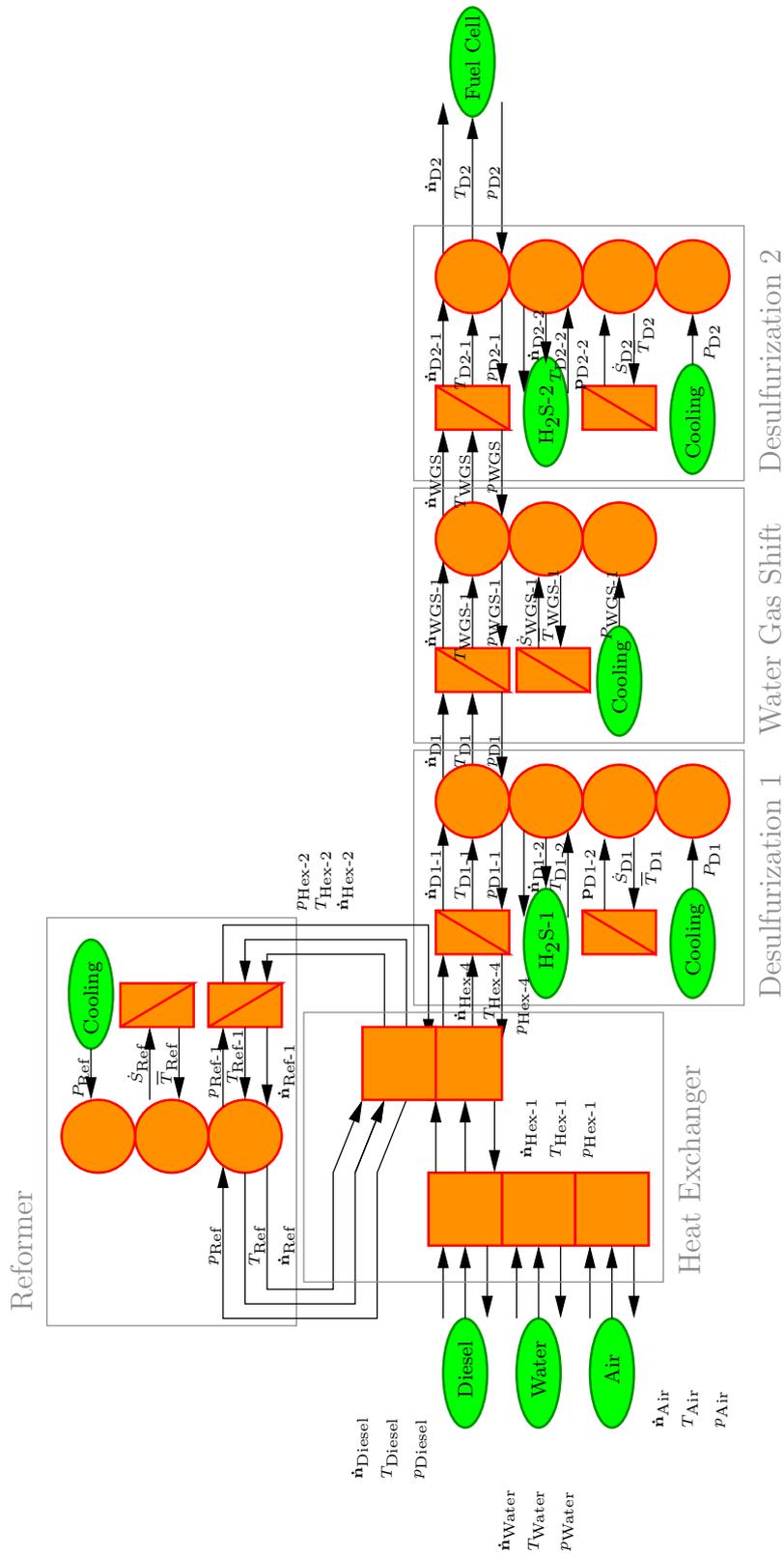


FIG. 19 – REM d'un dispositif de transformation de combustible pour une HTPEMFC

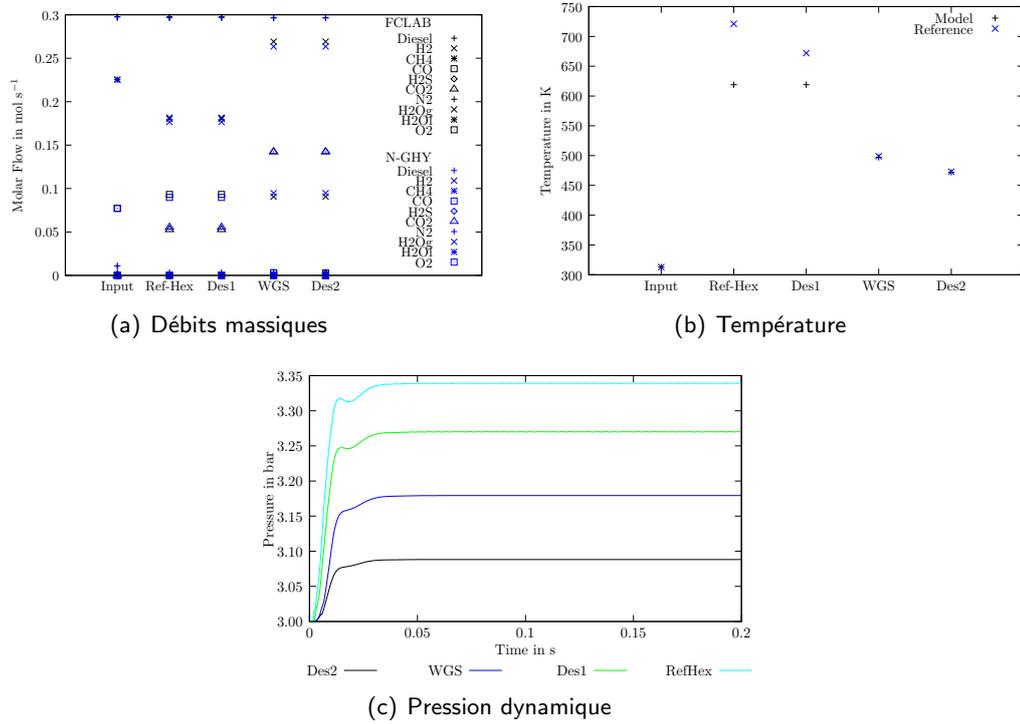


FIG. 20 – Résultats modélisation fuel processor pour HTPEM

calculé comme valeur d'entrée pour le bloc vers le coeur de la pile à combustible p_3 . Finalement la tension thermodynamique réversible E^0 doit être calculée.

La pression totale et le vecteur des débits d'entrée sont calculés comme introduit en (3.2.2). Le vecteur des pressions partielles est le produit de la pression et du vecteur des fractions molaires. La contribution à la tension du circuit ouvert est calculée comme introduite en Eq. 6, il faut juste prendre la partie anodique ou cathodique de la réaction.

La représentation fluide anodique et cathodique est donnée en (Fig. 21).

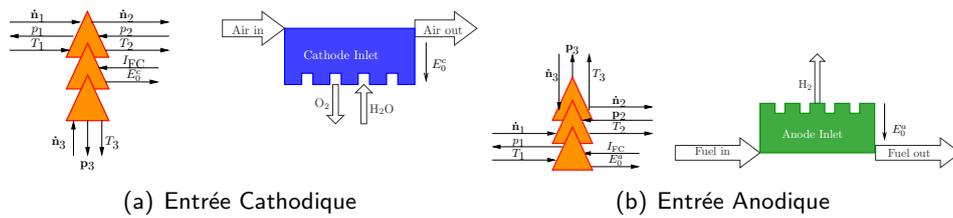


FIG. 21 – Représentation en REM et fluide des entrées de la pile à combustible

4.2.2 Les couches actives ou catalytiques

Dans les couches actives, les réactions chimiques ont lieu. Comme il y a des pertes pendant l'activation une surtension V_{act} est liée aux couches actives.

Comme il y a à la fois une réaction chimique et une contribution électrique, les blocs des couches catalytiques sont représentés par un élément de couplage dans différents domaines.

Le vecteur des débits molaires en aval de la couche catalytique \hat{n}_2 est connu, ainsi que le vecteur des

pressions partielles p_1 et la température T_1 en amont. Finalement le 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 calculés.

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

Le vecteur des débits molaires en amont est égal 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 la loi de Faraday Eq. 4. La surtension anodique est 0 V par définition. La surtension cathodique V_{act}^c peut être calculée grâce à l'approche présentée par Barbir [10].

La représentation REM et fluide des couches catalytiques est donné en (Fig. 22).

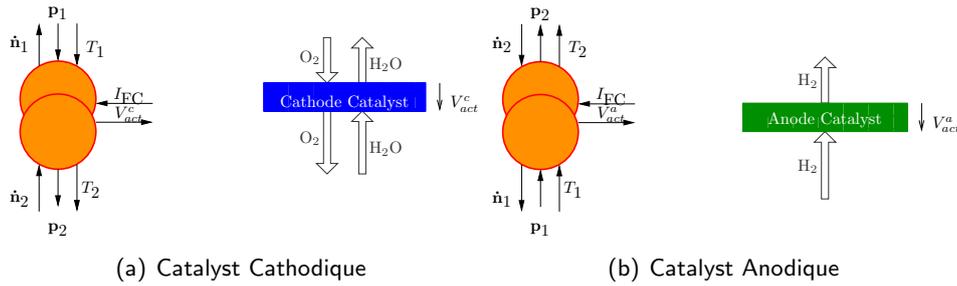


FIG. 22 – Représentation en REM et fluide des couches catalytiques

4.2.3 Couche de Diffusion Gazeuse

Entre l'entrée et la couche catalytique, il y a la couche de diffusion ou gas diffusion layer en anglais (GDL). C'est une zone avec un matériau poreux. Les espèces (comme le dihydrogène, le dioxygène et l'eau) migrent au travers de cette couche. Les concentrations à travers la couche de diffusion évoluent. La production/consommation des espèces sur la couche catalytique a une influence sur la concentration. Physiquement il n'y a aucune tension sur le GDL, mais le changement des concentrations fait que le potentielle électrochimique réversible au catalyseur est différent au potentielle électrochimique réversible aux canaux. Cette différence peut être écrite sous forme de surtension. Dans ce cas cette tension est introduite comme surtension des couches GDL. Cette notion visualise l'influence du GDL sur la tension de la pile à combustible (Fig. 25).

Il y a des modèles de piles à combustibles qui ne tiennent compte que de la diffusion des deux espèces [97, 102]. La diffusion de deux espèces peut être calculée par l'approche de Fick. Comme ici on a un mélange de gaz riche en hydrogène qui rentre à l'anode, il s'agit d'une diffusion multi espèces. Cette diffusion peut être calculée par l'approche de Stefan-Maxwell. L'approche de Stefan Maxwell a été appliquée sur des piles à combustible par [115, 58]. Pour en savoir plus sur la diffusion regarder, cf. [45].

A travers la couche de diffusion, il y a un changement de la concentration, ce changement impose une surtension V_{conc} . La couche de diffusion est représentée par un bloc de conversion dans différents domaines, (Fig. 23). La température en amont, le vecteur des pressions partielles en amont p_1 , le vecteur des débits molaires en aval \dot{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 p_2 , le vecteur des débits molaires en amont \dot{n}_1 et la surtension V_{conc} doivent être calculés.

La température ne change pas dans la couche de diffusion. Aussi le vecteur des débits molaires reste inchangé. Le vecteur des débits molaires change avec le changement de la concentration dû à la diffusion. La surtension peut être calculée par une équation empirique qui prend en compte la différence de la concentration d'oxygène ou d'hydrogène sur la couche de diffusion ainsi que des paramètres empiriques C , voir Eq. 37.

$$V_{conc} = n C \ln \left(\frac{p_i(0)}{p_i(\delta)} \right) \quad (37)$$

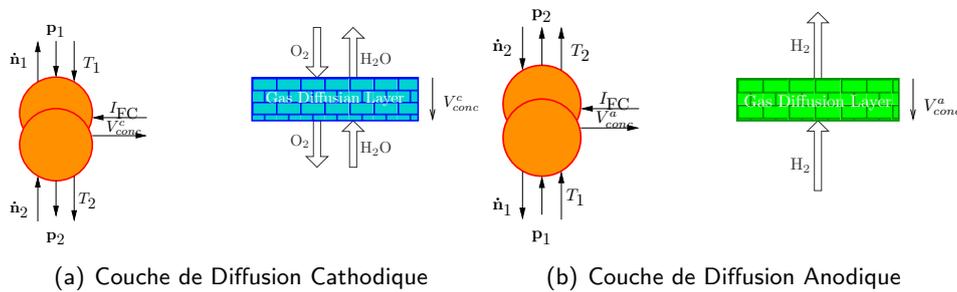


FIG. 23 – Représentation en REM et fluïdique des couches de diffusion

4.2.4 La Membrane

La membrane sépare le côté cathodique du côté anodique. Elle est un isolant pour des électrons mais un conducteur pour les protons. Quand les protons traversent la membrane, il y a des pertes qui peuvent être décrites comme des pertes 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 (gradient de concentration). Deuxièmement, l'électro-osmose, chaque proton qui traverse la membrane entraîne un certain nombre des molécule d'eau. Le calcul des mouvements d'eau à travers la membrane est introduit en [45].

Dans la membrane, il y a l'aspect transport d'eau et l'aspect électrique. La membrane est donc représentée par un élément de couplage dans différents domaines, (Fig. 24).

Le vecteur des pressions partielles cathodiques p_1 et anodiques p_2 , les températures cathodiques T_1 et anodiques T_2 et le 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 calculés.

On considère que seule l'eau gazeuse traverse la membrane. Ainsi, dans les vecteurs \dot{n}_1 et \dot{n}_2 toutes les composantes sont nulles sauf celle de l'eau gazeuse. Comme l'état d'humidité dans la membrane est toujours stationnaire, le débit qui rentre d'un côté sort de l'autre côté, les débits sont complémentaires $\dot{n}_1 = -\dot{n}_2$ et dépendent des pressions partielles des deux côtés et du courant. La surtension dépend du courant et du niveau d'humidité de la membrane [45].

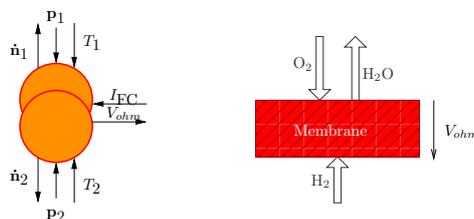


FIG. 24 – Membrane

4.2.5 Combinaison des Sous-systèmes

Après avoir présenté les différentes couches de la pile à combustible une par une, elles peuvent être combinées pour former le modèle total de la pile à combustible, (Fig. 25). Le modèle est implanté en Matlab/SimulinkTM.

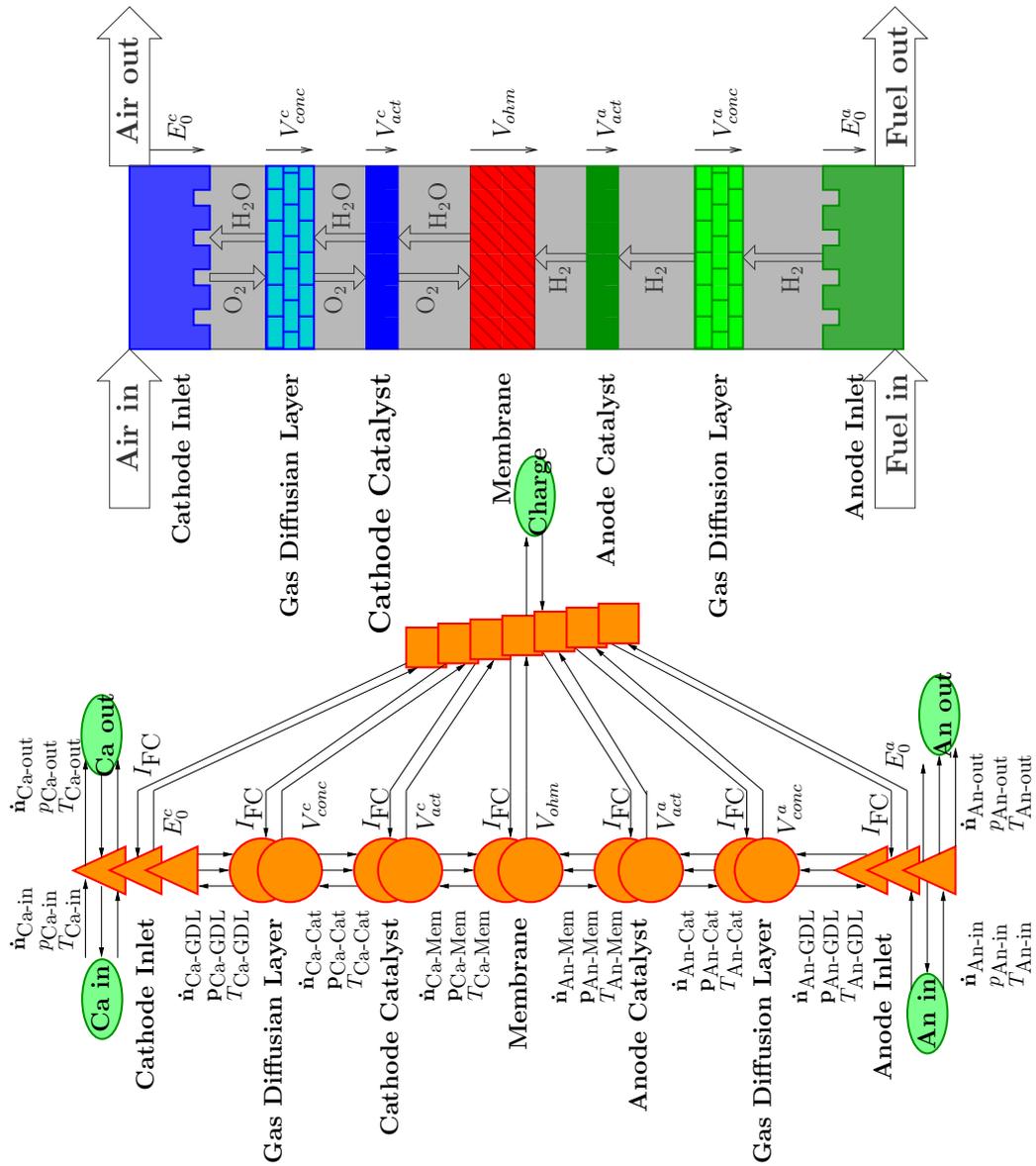


FIG. 25 – REM et schéma d'un stack pile à combustible.

4.3 Validation du modèle pile à combustible

L'approche de la modélisation est validée expérimentalement sur le système pile à combustible Ballard Nexa™ (Fig. 26), [44, 49]. Ce système est disponible commercialement. En général le système est alimenté en hydrogène, il existe quelques Ballard Nexa™ qui peuvent être alimentés en reformat. Il a une puissance électrique de 1.2 kW, la tension de sortie n'est pas constante mais varie selon le courant. Le système est refroidi avec de l'air. La température du stack n'est pas régulée mais limitée à une valeur maximale de 65 °C. Le système de contrôle du Nexa™ est fermé et commande automatiquement le module de puissance. Il y a une acquisition des données expérimentale intégrée qui donne les valeurs principales comme la tension du stack, le courant, la température. Il y a 46 cellules dans le stack, la surface de cellule n'est pas connue mais peut être estimée à partir des dimensions extérieures à (54 cm²).

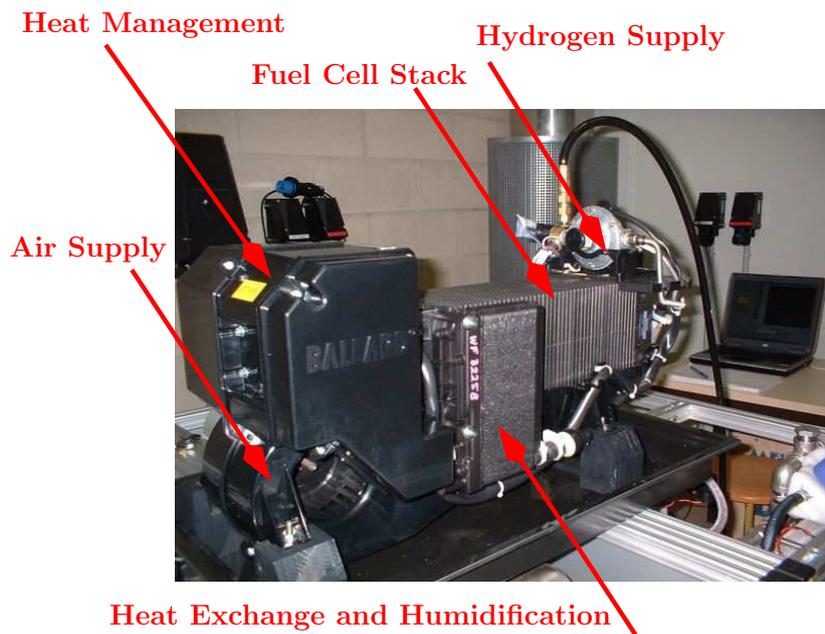


FIG. 26 – Le système Ballard Nexa™.

Pour le modèle, les débits d'entrée et la température du système sont des entrées. La température du système n'est pas contrôlée mais une donnée enregistrée. On peut utiliser les valeurs enregistrées des essais comme valeurs d'entrée pour le modèle, (Fig. 27).

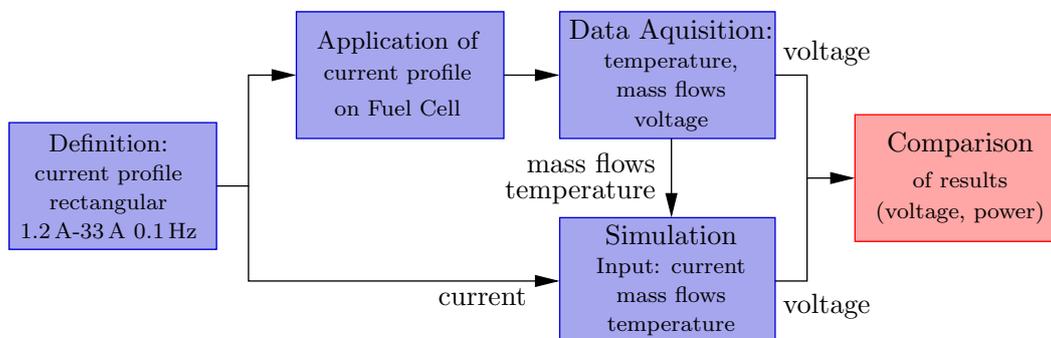


FIG. 27 – Stratégie de validation

Une fois les valeurs d'entrée définies, les paramètres empiriques doivent être évalués. Dans MatlabTM 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 modélisées et mesurées est calculée. Cette différence est minimisée pour trouver les paramètres.

Les paramètres à optimiser sont la surface active S_{cell} , le coefficient de transfert de charge α_a , la densité de courant d'échange j_0 et les coefficients de surtension de concentration C_c et C_a . Comme montré par Blunier [15] la surface active et les coefficients de surtension de concentration ont peu d'influence sur le résultat, donc pour la surface active la valeur approximative de 54 cm^2 est gardée. Pour le coefficient de surtension une valeur de 7.1710^{-3} V a été prise dans la littérature. L'optimisation donne des valeurs suivantes : $\alpha_a = 0.064$; $j_0 = 2e - 3 \text{ A cm}^{-2}$.

4.3.1 Validation du modèle de Pile à Combustible alimentée en Hydrogène

La courbe des courants pour la validation du modèle de pile du NexaTM est donnée en figure (Fig. 28(a)).

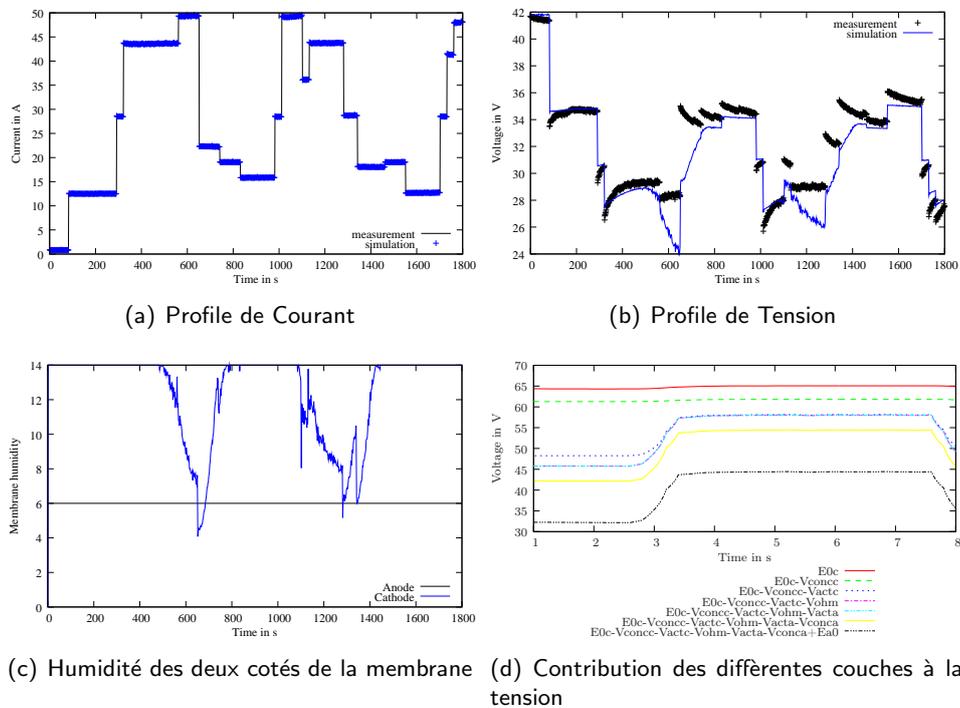


FIG. 28 – Validation du modèle en hydrogène

Les tensions calculées dans le modèle et pendant les essais sont montrées en (Fig. 28(b)). Le modèle correspond bien avec les essais pendant les premières 580 s. Pendant ce temps, le niveau de courant n'atteint pas la valeur maximum de la pile. Quand des courants très élevés sont demandés, le modèle prévoit une tension considérablement plus basse que celle mesurée. Il est visible en (Fig. 28(c)) que l'humidité dans la membrane chute à ce moment. Un niveau d'humidité bas implique des pertes ohmiques plus élevées. Dans le système réel, il y a un échangeur d'humidité en amont du stack du côté cathodique, celui-ci génère un taux d'humidité plus élevé pour les forts courants.

Après un échelon de courant, les valeurs de tension mesurées n'atteignent pas le niveau stationnaire suivant directement. Il faut environ 100 s pour atteindre le niveau stationnaire. Ce comportement n'est pas représenté par la modélisation. Le taux d'humidité à l'entrée cathodique dépend de l'échangeur d'humidité

dans le système réel, par contre le taux d'humidité à l'entrée cathodique est fixe dans le modèle. Les écarts peuvent être expliqués par les différences des taux d'humidité dans les deux cas.

L'approche de la modélisation donne la possibilité de présenter les contributions des différentes couches à la tension totale. Dans (Fig. 28(d)) la réponse à un échelon de 30 A est présentée. La tension à vide est divisée pour la modélisation en deux contributions, l'aspect cathodique et l'aspect anodique, cette répartition est virtuelle, la réaction ne peut avoir que lieu quand les deux phénomènes se produisent, mais pour la modélisation cet artifice est avantageux. La contribution cathodique à la tension à vide E_0^c est la seule contribution positive. Elle reste constante pendant le changement de courant. La surtension de la concentration cathodique V_{conc}^c ne change pas non plus. La surtension d'activation cathodique dépend visiblement du courant V_{act}^c . La surtension ohmique V_{ohm} est grande pour des grands courants et faible pour les faibles courants. La surtension d'activation anodique est zéro par définition V_{act}^a et la surtension de concentration anodique V_{conc}^a ainsi que la contribution anodique à la tension à vide E_0^a ne changent pas avec un changement de courant.

4.3.2 Validation d'une Pile à Combustible alimentée en Reformat

Il existe une version de systèmes Nexa™ adaptée à l'alimentation avec un mélange de gaz. Cette adaptation du système se traduit surtout au niveau de la sortie anodique. Sur la version standard, il y a une vanne de purge en sortie anodique, qui s'ouvre pendant 2 s lorsque le niveau de tension de cellules tests atteint un seuil bas. Cette vanne de purge a été enlevée. De plus le débit anodique du Nexa™ du système original est limité à 2 L min^{-1} , cette valeur est remontée à 20 L min^{-1} . Comme cette valeur ne donne qu'une valeur maximum, un régulateur de débit massique est ajouté à la sortie anodique.

Le mélange de gaz qui représente le reformat est donné en Tab. 3. Cette composition se rapproche du mélange fourni par le processeur combustible.

TAB. 3 – Fractions molaires du mélange représentant le reformat.

Substance	Fraction molaire
H ₂	35 %
CO ₂	20 %
N ₂	45 %

Le profil de courant pour la validation de la modélisation avec du reformat ressemble à celui de la validation avec hydrogène à une différence près : les valeurs sont généralement plus faibles (valeur maximale 15 A au lieu de 50 A). Les tensions mesurées et modélisées sont en bonne concordance, le même effet concernant l'humidification que pour la validation avec hydrogène peut être constaté.

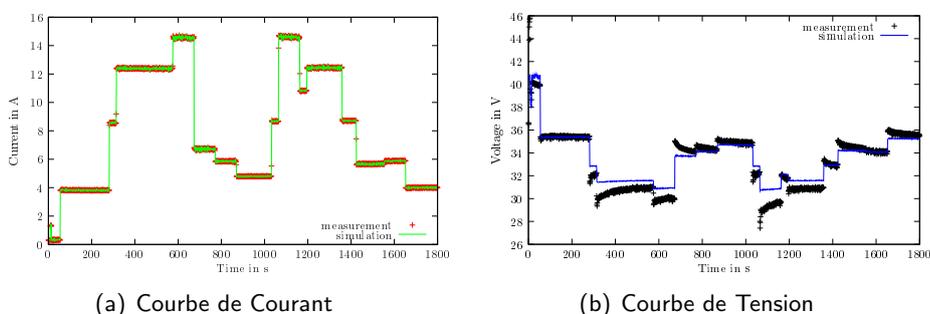


FIG. 29 – Validation de la modélisation avec une pile à combustible alimentée en reformat

4.4 Adaptions du modèle pour une HTPEMFC

La technologie des PEFC s'est montrée capable d'être utilisée en combinaison avec un processeur de diesel. A cause des contraintes de volume dans un environnement transport et parce que le système pile à combustible doit être utilisé pour la trigénération (utilisation de la chaleur pour la climatisation), la technologie HTPEM présente des avantages décisifs. En effet, le système est probablement plus petit et la température de fonctionnement est autour de 180 °C. Grâce à ces températures élevées, les HTPEMFC sont moins sensibles aux contaminations.

4.5 Adaptions du modèle

On peut dire que la structure générale de la HTPEMFC est identique à celle de la PEFC, (Fig. 25). Donc la structure du modèle est gardée. Comme il y a peu d'information sur les échanges de gaz à l'intérieur de la HTPEMFC, le concept adopté pour la PEFC est gardé. Il pourra être adapté plus tard en changeant les paramètres. Pour l'évaluation des tensions, l'approche de Korsgaard [81] est adaptée pour un stack [45]. Cette approche prend en compte aussi l'effet d'une contamination de monoxyde de carbone sur la membrane. La fraction de surface catalytique inhibée par le monoxyde de carbone et celle activée par l'hydrogène peuvent être calculées en fonction des concentrations et de la température, ce phénomène d'inhibition implique une surtension supplémentaire qui concerne la couche catalytique anodique.

4.5.1 Validation de la HTPEMFC

Le modèle de la HTPEMFC est validé grâce à des données publiées par la compagnie Serenergy. Chaque cellule a une surface active de 45 cm². La HTPEMFC est alimentée en reformat et en air. Le flux d'air sert à la fois à l'alimentation en oxygène et au refroidissement. La pile à combustible travaille à 180 °C.

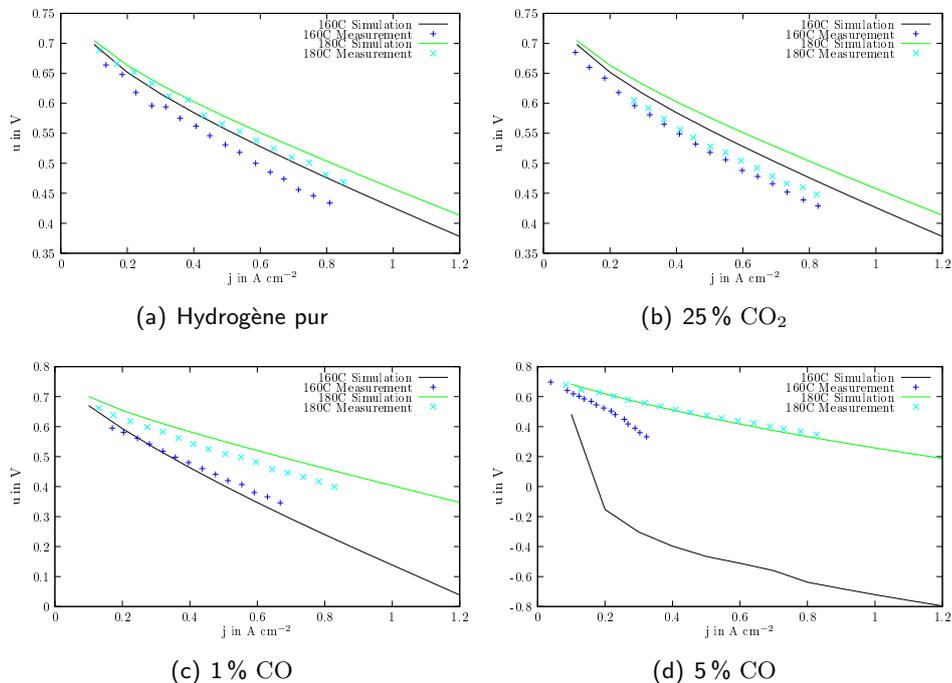


FIG. 30 – Modélisation et mesure des tensions d'une HTPEMFC seule

Une validation est effectuée pour deux températures 160 °C et 180 °C et pour quatre différentes compositions du gaz anodique : hydrogène pur (Fig. 30(a)), 75 % hydrogène 25 % dioxyde de carbone (Fig. 30(b)),

75 % hydrogène 24 % dioxyde de carbone 1 % monoxyde de carbone (Fig. 30(c)), 75 % hydrogène 20 % dioxyde de carbone 5 % monoxyde de carbone (Fig. 30(d)).

Les résultats pour l'hydrogène pur sont généralement conformes (Fig. 30(a)). La modélisation prévoit des tensions un peu plus élevées. Comme les résultats mesurés sont extraits de données de la littérature leur précision n'est pas très élevée.

Dans le cas de l'utilisation d'hydrogène dilué (Fig. 30(b)), des différences dans les tensions sont visibles. Les tensions prévues sont plus hautes 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. 30(c)).

Pour une contamination en monoxyde de carbone plus élevée (Fig. 30(d)), le modèle donne des résultats corrects pour 180 °C. Pour 160 °C par contre le modèle n'est plus valable et donne des prévisions de tension négative et on sort donc du domaine de validité du modèle.

Comme dans l'application GAPPAC, on prévoit un taux de monoxyde de carbone maximal de 2 % et des températures de 180 °C, le modèle reste dans son champ de validité et peut être appliqué.

4.6 Conclusion de la modélisation Pile à Combustible

La modélisation d'un stack pile à combustible a été introduite. La modélisation en REM a été montrée. La validation montre que le modèle fonctionne bien. Pour améliorer le modèle dans le futur, il faudrait prendre en compte l'échangeur d'humidité en aval de la pile à combustible et les effets thermiques dans la pile à combustible.

Une modélisation pour une HTPEMFC a été également présentée avec succès.

5 Structure de la commande pour un système pile à combustible

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

Le système pile à combustible pour lequel la structure de la commande doit être synthétisée est un système HTPEMFC. La modélisation du dispositif de transformation du diesel en mélange de gaz riche en hydrogène en REM est présenté en (3.4). La modélisation du stack pile à combustible HTPEM en REM est présentée en (4.4). Les deux modèles peuvent être connectés directement, parce que le gaz riche en hydrogène qui sort du processeur est également le gaz d'entrée anodique de la pile à combustible. Jusqu'à maintenant l'alimentation en diesel, eau et air était modélisée comme instantanée. Comme la dynamique d'alimentation en gaz est un des aspects à regarder pour la commande, le système d'alimentation et sa dynamique doivent être pris en compte.

L'approche publiée par Boulon [17] est appliquée.

Batterie : La batterie fournit l'énergie à l'alimentation. Elle est une source d'énergie représentée par un élément de source en REM, (Fig. 31).

Hacheur : La vitesse de rotation du moteur qui alimente le système est définie par la tension fournie par le hacheur. Donc la tension de la batterie qui est constante doit être adaptée selon les besoins du moteur. Le hacheur est représenté par un élément de conversion dans le même domaine en REM, (Fig. 31, 1).

Accumulation électrique : Dans le moteur électrique il y a une accumulation électrique. Le courant I_{m0} dépend de la tension du hacheur V_{ch} et de la force électromotrice. L'accumulation électrique est représentée en REM par un élément d'accumulation, (Fig. 31, 2).

Conversion électromécanique : Dans la conversion électromécanique, le courant I_{m0} est directement lié au couple Γ_{m0} . La conversion électromécanique est représentée en REM par un élément de conversion entre différents domaines, (Fig. 31, 3).

Accumulation mécanique : Dans l'élément d'accumulation mécanique, les inerties mécaniques sont prises 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 représentée en REM par un élément d'accumulation, (Fig. 31, 4).

Pompe : Dans la pompe, l'énergie mécanique (rotation de l'arbre) se traduit par un débit. On peut dire qu'à chaque rotation de la pompe, une certaine quantité de fluide est transportée. La pompe peut donc être représentée en REM par un élément de conversion dans des différents domaines, (Fig. 31, 4).

La modélisation est identique pour l'alimentation en diesel et en eau. Par contre pour l'alimentation en air, il faut prendre en compte que l'air est un gaz et un compresseur doit être utilisé au lieu d'une pompe. Dans le compresseur, non seulement le débit mais également la pression sont modifiés.

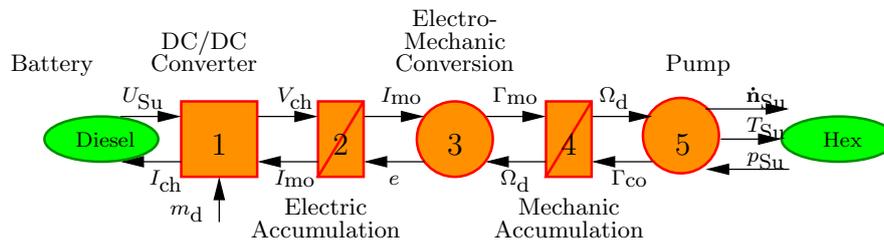


FIG. 31 – REM du système d'alimentation - ex. diesel

Maintenant, tous les éléments pour modéliser un système pile à combustible en REM sont disponibles. Sur la base de ce modèle, la structure de la commande peut être synthétisée.

5.2 Mise en place de la structure de commande pour un système pile à combustible en utilisant la REM

5.2.1 Introduction

La démarche de synthèse de la commande a été présentée en (2.1.4). Différentes étapes doivent être suivies pour obtenir la structure de commande pratique (SCP). Un pas intermédiaire est la structure de la commande maximale (SCM) qui est fondée sur l'hypothèse que toutes les valeurs sont mesurables. Même avec cette hypothèse, la puissance de la méthodologie est visible. Ici la commande est développée jusqu'à l'application de la structure de la commande maximale.

Pour que la pile à combustible fonctionne bien, elle doit être alimentée avec une quantité suffisante d'oxygène et d'hydrogène, donc il faut faire le contrôle des débits massiques. Les conversions dans le processeur du combustible dépendent fortement des températures des modules, donc il faut faire le contrôle des températures. Comme vérifié pour le processeur en (3.3.4), les constantes de temps dominantes ces deux types de phénomènes sont différentes de plusieurs ordres de grandeur et peuvent être considérées comme découplées.

Ainsi, lorsqu'un courant de pile est appelé, le calcul de la tension est relativement complexe et dépend de plusieurs paramètres (température, courant, pressions partielles) mais le lien entre le courant et les débits d'hydrogène et d'oxygène dépend de la loi de Faraday Eq. 4. Comme le ratio diesel/eau et le ratio diesel/air sont constants, lorsque le débit d'hydrogène nécessaire est connu, on peut en déduire la composition du gaz en sortie de processeur du combustible attendue et donc les débits d'entrée de tous les réactifs.

Donc le modèle de la pile à combustible n'a pas à être inversé pour obtenir le lien entre le courant et le vecteur des débits massiques. Il est possible d'utiliser un élément d'estimation.

5.2.2 Contrôle du débit massique

Pour la commande des débits massiques demandés par la pile à combustible, la chaîne de commande entre la pile à combustible et les paramètres d'entrée, par laquelle les débits massiques peuvent être contrôlés, doit être établie. Comme le système est long, le modèle du processeur est d'abord inversé puis le modèle du système d'alimentation.

La chaîne de commande entre l'entrée de la pile à combustible et l'entrée du processeur de combustible est marquée en (Fig. 32). Elle est constituée du :

- vecteur des débits molaires sortant de l'élément de désulfuration 2 : \dot{n}_{D2} ;
- vecteur des débits molaires sortant de l'élément de chute de pression du module de désulfuration 2 : \dot{n}_{D2-1} ;
- vecteur des débits molaires sortant du water gas shift : \dot{n}_{WGS} ;
- vecteur des débits molaires sortant de l'élément de chute de pression du module water gas shift : \dot{n}_{WGS-1} ;
- vecteur des débits molaires sortant de l'élément de désulfuration 1 : \dot{n}_{D1} ;
- vecteur des débits molaires sortant de l'élément de chute de pression du module de désulfuration 1 : \dot{n}_{D1-1} ;
- vecteur des débits molaires entre l'échangeur de chaleur et le module désulfuration 1 : \dot{n}_{Hex-4} ;
- vecteur des débits molaires qui sortent du reformeur : \dot{n}_{Ref} ;
- vecteur des débits molaires sortant de l'élément de chute de pression du module du reformeur : \dot{n}_{Ref-1} ;
- vecteur des débits molaires entre l'échangeur de chaleur et le reformeur : \dot{n}_{Hex-2} ;
- vecteur des débits molaires sortant de l'élément de mélange de diesel, eau et air flow : \dot{n}_{Hex-1} ;
- des trois vecteurs des débits molaires qui rentrent dans le processeur de combustible : \dot{n}_{Su-d} , \dot{n}_{Su-w} et \dot{n}_{Su-a} .

Une fois la chaîne de commande définie, les éléments le long de cette chaîne peuvent être inversés un par un.

Désulfuration 2 : La désulfuration est un élément de conversion, qui décrit le lien de proportionnalité entre le débit de soufre initial et final. Ce bloc peut être inversé par l'inversion de la fonction mathématique.

Chute de la pression : La chute de la pression est un élément d'accumulation. 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 seul élément de conversion.

Water Gas Shift : Pour le water gas shift, l'équilibre entre l'hydrogène, l'eau, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone est utilisé. La réduction de la température due au refroidissement du gaz diminue le taux de monoxyde de carbone qui est polluant pour la pile à combustible. La réaction de 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 $T_{WGS-1-mes}$ est mesurable.

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

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

Reformeur : Le reformeur est représenté par un élément de conversion, il peut être inversé directement. On peut faire l'hypothèse que le reformeur doit travailler dans une zone bien définie. Tant qu'il reste dans cet intervalle de température, on peut supposer que les fractions entre l'hydrogène fourni et le diesel, l'eau et l'air restent constants. Il y a un ratio fixe : H₂/diesel, H₂/eau et H₂/air.

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

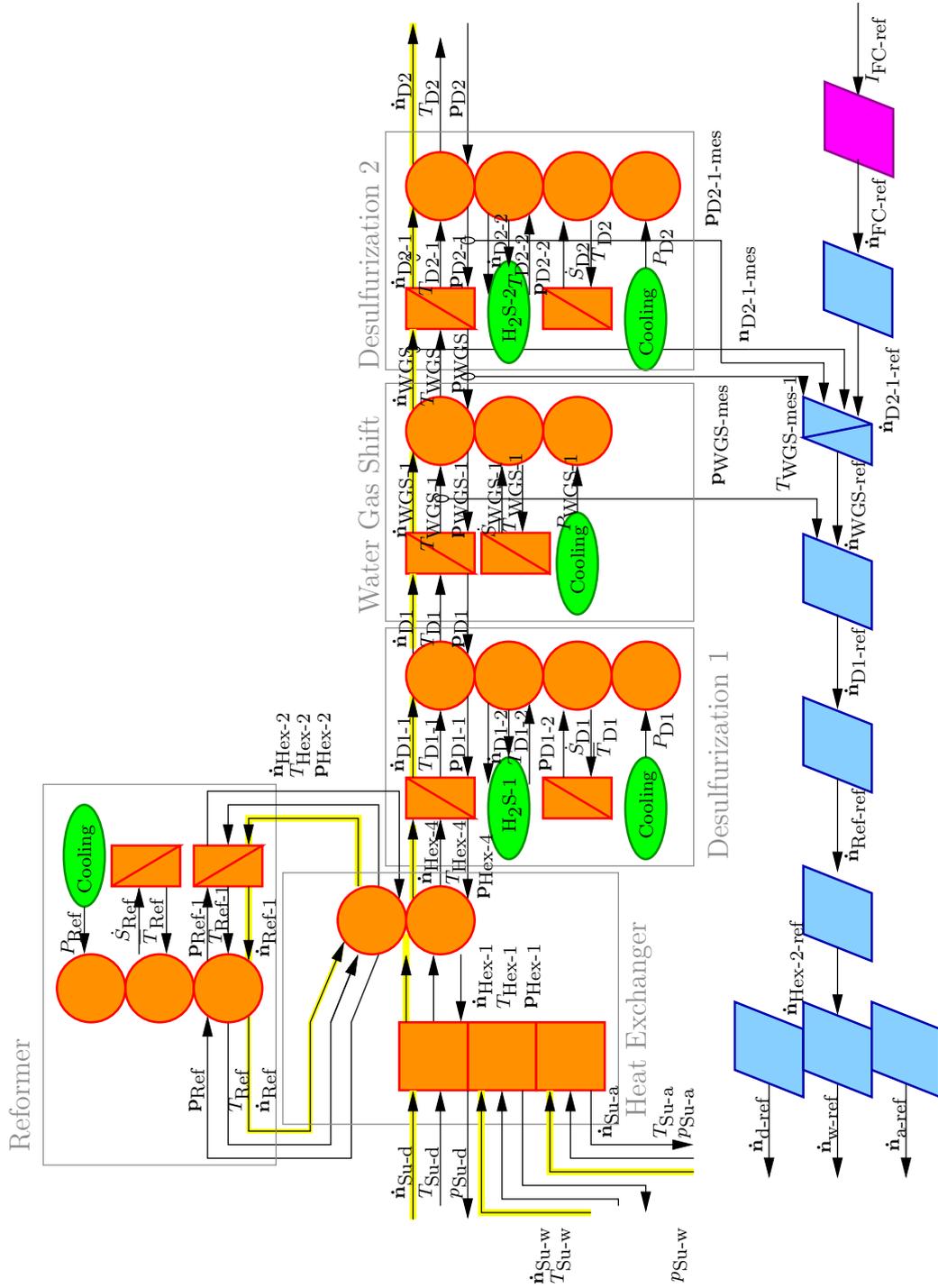


FIG. 32 – REM et SMC du processeur de combustible jusqu'à l'entrée de la pile à combustible.

Contrôle de l'alimentation en réactifs L'alimentation en diesel, eau et air doit être commandée. Comme introduite en (5.1) la représentation des trois alimentations en REM ainsi que la démarche de synthèse de la commande sont identiques. Elle ne sera donc présentée qu'une fois (Fig. 33).

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 est le paramètre de la commande. Dans la chaîne de la commande il y a le hacheur, l'accumulation électrique du moteur, la conversion électromécanique, l'élément d'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 conversion, il peut être inversé directement connaissant le lien entre le débit molaire fourni et la vitesse de rotation nécessaire pour obtenir ce débit (Fig. 33, 5 et 5').

Accumulation Mécanique : Le moment d'inertie mécanique est un élément avec un aspect temporel et est 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 choisi, (Fig. 33, 4 et 4'). Pour la commande de la vitesse de rotation du moteur Ω_w -mes, cette dernière doit être mesurée pour faire la comparaison avec la référence de vitesse de l'élément de la commande du reformer. En plus le couple de la pompe Γ_{co-w} -mes doit être mesuré pour calculer la valeur de référence de couple du moteur Γ_{mo-w} -ref.

Conversion Électromécanique : La conversion électromécanique est représentée par un élément de conversion en REM. Il peut être inversé directement en utilisant le lien entre le couple du moteur Γ_{mo} et le courant I_{mo-w} , (Fig. 33, 3 et 3').

Inductance Électrique : L'inductance électrique est un élément qui introduit une dépendance temporelle, elle est représentée en REM avec un élément d'accumulation (Fig. 33, 2). Pour l'inversion de cet élément il faut utiliser un contrôleur (Fig. 33, 2'). Dans ce cas un contrôleur proportionnel intégral est choisi.

Hacheur : Le hacheur est un élément de conversion, (Fig. 33, 1). Il peut être inversé directement en utilisant un bloc d'inversion, (Fig. 33, 1'). La tension d'alimentation U_{Su-w} est constante. La tension aux bornes du moteur électrique U_{ch-w} est le produit de la tension d'alimentation et de la constante de conversion m_w -ref. Donc la constante de conversion peut être calculée par le quotient de la tension nécessaire au moteur et la tension d'alimentation.

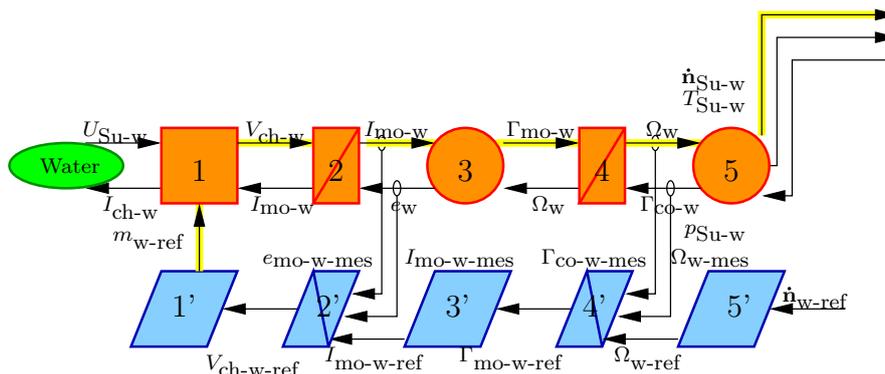


FIG. 33 – REM et SMC de l'alimentation en eau.

5.2.3 Contrôle de la température

Le processeur fonctionne dans une plage étroite de conditions opérationnelles. Les températures après chaque module du dispositif T_{ref} sont bien définies. Donc pour commander la température, chaque module

peut être considéré séparément. Les réactions chimiques sont décrites par un élément de couplage. Le couplage n'a pas de dépendance temporelle, donc il peut être inversé en utilisant un élément de conversion. Le water gas shift est donné comme exemple en (Fig. 34). La température du gaz n'est influencée que 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} peuvent être mesurés comme le vecteur des débits molaires en aval du water gas shift \dot{n}_{WGS} . Connaissant en plus la température de la boîte qui entoure le module \bar{T}_{WGS-B} , il est possible de faire le bilan de puissance Eq. 28. La puissance de refroidissement est le terme qui manque pour que ce bilan soit égal à zéro.

Le contrôle de la température d'un module est montré en (Fig. 34). La même procédure est appliquée pour chaque module du système qui est refroidi. Ces modules sont : le reformer, le water gas shift et la deuxième désulfuration.

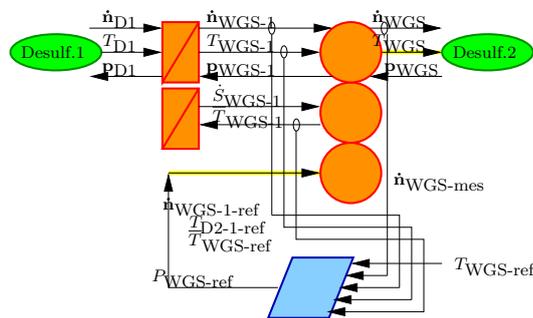


FIG. 34 – REM et MCS de la température pour le water gas shift.

5.2.4 Système complet

Dans le paragraphe (5.2.2), la commande du débit massique pour l'alimentation du processeur du combustible et le système pile à combustible est présenté. Dans le paragraphe (5.2.3), l'approche de la commande de la température est présentée pour un module. Les approches décrites doivent être appliquées sur tous les modules du système donnant la représentation en REM avec la MCS des débits molaires et de la température pour le système entier (Fig. 35). Cette approche est appliquée au modèle.

5.3 Application de la commande

Comme la commande de la température est découplée de la commande du débit massique, elles sont étudiées séparément.

Le profil de courant appliqué pour la commande du débit massique est présenté en (Fig. 36(a)). Pour l'évolution des débits molaires, les fractions d'hydrogène, oxygène, eau et monoxyde de carbone sont calculées pour les différents modules.

L'évolution de l'hydrogène est présentée en (Fig. 36(b)). Le système est alimenté en diesel qui est transformé en gaz riche en hydrogène. La fraction molaire du diesel est très petite vis-à-vis de la fraction molaire d'hydrogène, parce qu'il y a beaucoup plus d'atomes d'hydrogène dans une mole de diesel que dans une mole 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 aucun changement au débit d'hydrogène. Le débit d'hydrogène après le water gas shift est plus élevé car l'équilibre entre hydrogène, eau, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone dépend de la température qui diminue ce module. Les modifications de débit suivent les variations de courant, après un transitoire d'environ 2 s l'alimentation s'ajuste à la variation de consigne.

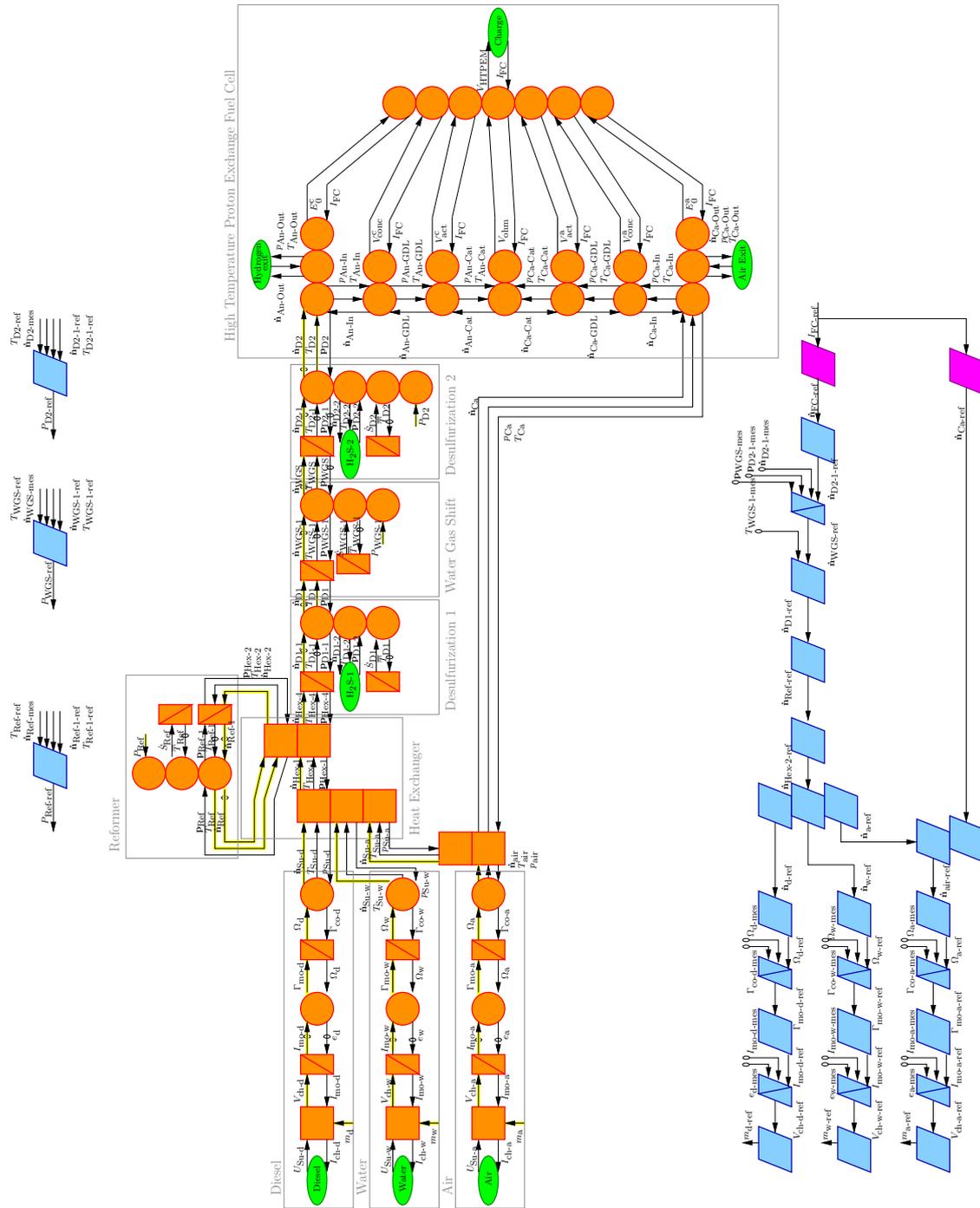


FIG. 35 – REM et MCS des débits molaires et de la température pour un système HTPEMFC alimenté en diesel.

L'oxygène ajouté au système est consommé entièrement dans le reformeur. L'alimentation en oxygène est équivalente à l'alimentation en hydrogène et les résultats de simulation sont similaires.

Le débit molaire d'eau est présenté en (Fig. 36(c)). L'eau est fournie sous forme liquide. L'eau liquide s'évapore dans l'échangeur de chaleur et est considérée comme gazeuse à partir de là. Il est montré en (Fig. 36(c)) que toute l'eau fournie n'est pas transformée dans des réactions, une certaine quantité reste. Le débit d'eau se stabilise plus rapidement dans le module de water gas shift que dans les 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 fonction de la température.

L'évolution du monoxyde de carbone est présentée en (Fig. 36(d)). Comme le monoxyde de carbone peut contaminer la pile à combustible, il faut l'éliminer avant l'entrée de la pile à combustible. Grâce au water gas shift la fraction du monoxyde de carbone est réduite largement.

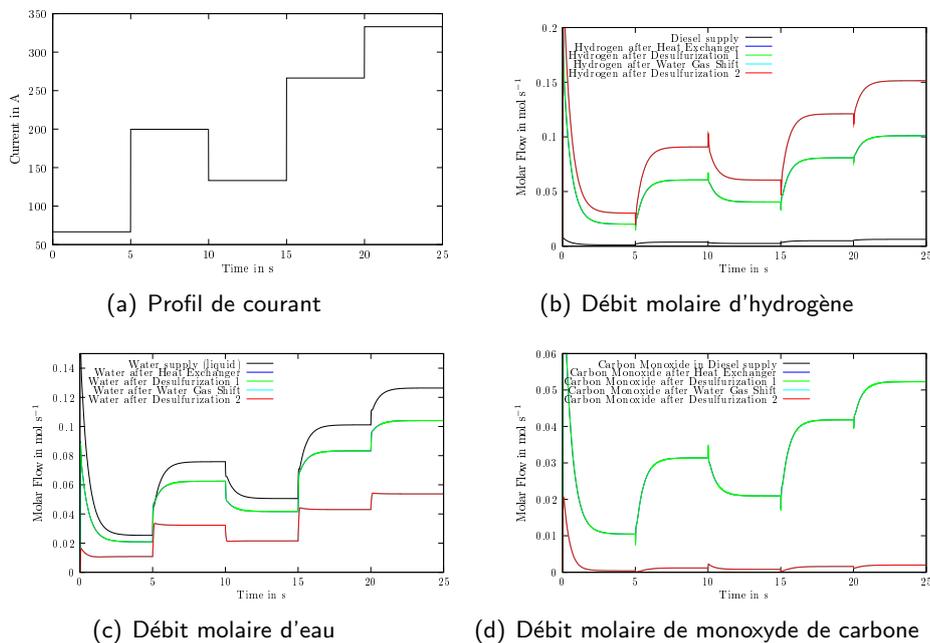


FIG. 36 – Commande du débit molaire.

Pour valider la structure de commande pour les températures, un profil de courant similaire est adopté mais la durée des échelons est étendue à 500 s au lieu de 5 s, (Fig. 37(a)).

La température des boîtes qui entourent les modules est la température ambiante sauf pour le module du reformer (650 °C) (3.3.4). Les températures de référence pour les mélanges des gaz après les modules sont définies :

- 1400 °C pour le reformeur,
- 222 °C pour le water gas shift,
- and 200 °C pour la deuxième désulfuration.

Le modèle donne l'évolution des températures présentée en (Fig. 37(b)) pour les gaz qui sortent des modules, (Fig. 37(c)) pour les boîtes qui enveloppent les modules.

La température du reformeur n'atteint la température de référence au cours de la simulation. Dans le système réel, l'échangeur de chaleur et le reformeur sont connectés directement. Le fournisseur du système a prévu une température après le reformeur et une température après l'échangeur de chaleur. Le calage des paramètres n'a pas permis de trouver un jeu de valeurs qui aboutissent aux les températures prévues pour les deux modules. Finalement les paramètres choisis sont ceux qui donnent la valeur juste à la sortie d'échangeur de chaleur, ces paramètres donnent une température dans le reformeur plus faible que prévue. La température du premier module de désulfuration n'est pas contrôlée, elle est proche de la température

de l'échangeur de chaleur qui est connecté avec le reformeur, deux modules présentant des interactions complexes. L'augmentation du courant à 600 s peut induire une réduction de la température de gaz (ce qui peut paraître contre-intuitif). Les températures de gaz atteignent les limites stationnaires après 100 s. Pour les derniers modules on peut voir des pics de température. Ces pics sont dus à des problèmes numériques : comme le refroidissement est considéré comme instantané dans ce modèle, le contrôle peut être fait par inversion impliquant une boucle algébrique. Ainsi, pour que cela fonctionne il est nécessaire d'introduire un retard d'un pas de calcul, qui induit ces instabilités numériques. Une des étapes suivantes sera de prendre en compte l'aspect temporel du refroidissement.

La première valeur de courant demandée au système n'est pas suffisante pour chauffer les gaz et seul le refroidissement du système est possible. Comme le réglage des débits de gaz est imposé par une autre boucle de commande, il manque un degré de liberté pour respecter la consigne de température. Ceci signifie qu'il faut prévoir également un système de chauffage pour les faibles charges.

Les boîtes se chauffent lentement (*Fig. 37(c)*), exception faite de la boîte de l'échangeur de chaleur/reformeur qui a été préchauffée. Les températures n'atteignent pas les valeurs fixées au cours de la simulation, mais cela a peu d'influence sur l'étude.

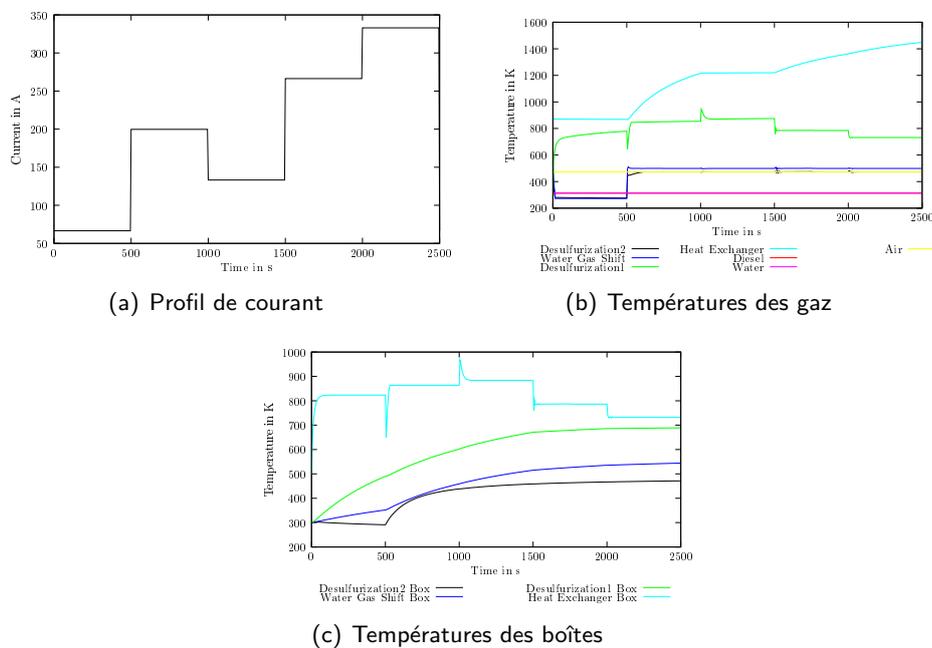


FIG. 37 – Commande des températures

6 Conclusion and Perspectives

Les travaux présentés sont centrés sur le développement d'un modèle d'un système pile à combustible basse température alimenté en diesel, bien adapté à la synthèse d'une structure de commande. Il faut donc considérer deux aspects en parallèle : la technologie du système pile à combustible à décrire et la méthodologie qui permet de le décrire.

Des systèmes pile à combustible (SPAC) sont considérés comme une technologie émergente pour produire de l'électricité. Les piles à combustible sont alimentées en hydrogène. L'hydrogène peut être produit à partir d'hydrocarbures. L'utilisation des SPAC alimentées en hydrocarbure comme groupe auxiliaire de puissance dans le transport est un point d'entrée de cette technologie en gardant l'infrastructure existante. Le SPAC étudié est destiné à fournir une puissance électrique de 25kW et sa chaleur doit être utilisée directement

pour la climatisation du véhicule.

Le développement de la structure de commande demande souvent la fonction de transfert du système. Il peut être difficile voire impossible de l'obtenir pour des systèmes complexes. La structure de la commande pour des systèmes complexes, multi domaines est souvent basé sur des observations ou expériences. Il est souhaitable de trouver une approche qui permet la synthèse de la structure de commande. Le développement de la structure de commande basée sur un modèle est une approche qui permet d'atteindre ce but. Il a été montré que la Représentation Énergétique Macroscopique (REM) est bien adaptée pour modéliser des systèmes complexes multi domaines comme un système pile à combustible basse température alimenté en hydrocarbure. La possibilité d'utiliser la REM pour le développement de la structure de commande a été démontrée pour le contrôle du débit massique et pour la température d'un SPAC alimenté en diesel. Pour que le type de modélisation soit capable de modéliser des systèmes complexes multi domaines et puisse être utilisée pour développer la structure de commande il doit satisfaire différents critères. Pour modéliser des systèmes multi domaines, il est avantageux d'utiliser une approche graphique pour garder une vision globale. En plus, une description modulaire est intéressante afin de faire évoluer le modèle d'une version initiale simplifiée vers une version plus élaborée si nécessaire ou si des résultats expérimentaux supplémentaires permettent de l'affiner. L'utilisation d'une approche basée sur la conservation de l'énergie / première loi de la thermodynamique simplifie la connexion entre les différents domaines énergétiques. En même temps le modèle doit être utilisé pour développer la structure de la commande basée sur l'inversion. Le modèle doit donc permettre de respecter les liens de cause à effet de manière explicite. La modularité permet de couper un système complexe en une multitude de blocs qui peuvent être inversés un par un.

Une introduction du système pile à combustible considéré a été donnée en (1). Elle contient les principes de fonctionnement d'une pile à combustible et une vue d'ensemble des différentes technologies disponibles. Elle présente les équations chimiques de bases et les facteurs qui influencent la tension de la pile à combustible. Une vue d'ensemble des buts de la modélisation et leur application est donnée. Il est démontré qu'un SPAC englobe les éléments qui sont indispensables au fonctionnement d'une pile à combustible. Les différents éléments d'un dispositif de transformation du combustible sont présentés.

Dans le paragraphe (2), différentes méthodologies de modélisation sont présentées. Leur adéquation aux objectifs recherchés est évaluée, en particulier si elles permettent de tenir compte de l'aspect multiphysique et si elles sont adaptées à la synthèse d'une structure de commande. Les méthodologies évaluées sont : Modèle Équivalent Électrique, Bond Graph, Graphe Informationnel Causal et Représentation Énergétique Macroscopique. La Représentation Énergétique Macroscopique est la méthodologie la plus adaptée, parce que elle est : énergétique, graphique et causale. L'aspect énergétique contient la possibilité de connecter différents domaines énergétiques. L'aspect graphique aide à garder la vue d'ensemble des systèmes complexes. Et une structure causale donne la possibilité de développer une structure de commande basée sur l'inversion du modèle. La REM a été introduite en détail et elle a été adaptée pour des conversions chimiques et des transferts des débits massiques qui sont nécessaires pour le SPAC. L'application de la méthodologie dans un système simplifié est présentée en [48].

En chapitre (3), le modèle d'un dispositif de transformation du combustible est implanté en Matlab/Simulink [46]. Pour obtenir un mélange de gaz riche en hydrogène, l'hydrocarbure fourni doit être cassé. Ultérieurement le gaz doit être purifié pour éviter que la pile soit contaminée avec du soufre ou le monoxyde de carbone. Le dispositif de transformation du combustible incorpore des modules suivants : reformeur, échangeur de la chaleur, désulfurisation, water gas shift, oxydation préférentielle et condenseur. Les conversions stationnaires sont considérées ainsi que le comportement dynamique des débits gazeux et de la température. Certains modules sont refroidis par un circuit externe. Le refroidissement est considéré comme instantané. Le dispositif de transformation du combustible décrit est basé sur un système développé par la société N-Ghy.

Au Paragraphe (4), le modèle d'un stack pile à combustible est présenté. Pour la modélisation en REM les différentes couches dans la pile à combustible sont regardées séparément du point de vue des débits massiques et des potentiels électriques. Le modèle décrit les débits gazeux dans les différentes couches, l'humidification de la membrane et les potentiels électriques de la pile à combustible. Le modèle prend en compte l'influence de l'humidité sur la tension. Il est considéré que la température de la pile à combustible

est fixée. Ceci peut être fait par un système de refroidissement externe.

Parmi les SPAC basse température il existe deux technologies. Le modèle est développé pour la technologie la plus commune (Polymer Electrolyte Fuel Cell - PEFC), mais la technologie émergente (High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell - HTPEMFC) travaille avec des températures plus élevées autour de 180 °C au lieu de 60 °C. Les températures élevées montrent des avantages du point de vue du refroidissement et de l'utilisation de la chaleur. La simplification du système de refroidissement permet d'espérer une réduction significative du volume du système. De plus la HTPEMFC supporte un mélange de gaz moins pur que la PEFC. Donc le dispositif de transformation du combustible va être simplifié et donc plus petit en volume. Comme le volume du système est important pour des applications dans le transport, l'utilisation de la HTPEMFC s'avère prometteur. Les modèles du dispositif de transformation du combustible et du stack pile à combustible sont adaptés au cas HTPEMFC. Concernant le dispositif de transformation du combustible les éléments d'oxydation préférentielle et de la condensation sont enlevés. Concernant le stack pile à combustible, la description des débits gazeux est conservée en l'absence d'informations supplémentaires, mais la description de la composition des potentiels électriques est adaptée. L'influence du monoxyde de carbone sur la tension du stack est prise en compte. La possibilité d'adapter le modèle confirme l'avantage d'utiliser une approche modulaire. Le comportement stationnaire du dispositif de transformation du combustible est validé en utilisant des valeurs fournies par le constructeur du système N - GHY. Le développement thermique est validé vis-à-vis des données expérimentales. Le modèle de la PEFC est validé vis-à-vis des essais faits avec un Ballard Nexa Fuel Cell System alimenté en hydrogène et en réformat. Les résultats sont prometteurs malgré le fait que le Ballard Nexa Fuel Cell System dispose d'un échangeur d'eau à la cathode et que ses effets sont visibles sur les résultats. Le modèle du HTPEMFC est validé grâce à des résultats extraits de la littérature.

Pour confirmer que le modèle peut être utilisé pour développer la structure de la commande, la structure de commande de la température et des débits massiques d'un SPAC sont développés au paragraphe (5). Il est montré que la structure de la commande du système peut être déduite directement par une inversion bloc par bloc du modèle. Les approches donnent la structure de la commande, le choix des correcteurs et leur paramétrisation reste à la discrétion du développeur. Pour la commande des débits massiques, les volumes de tous les éléments sont combinés dans un seul élément. Le volume du stack est négligé vis-à-vis des volumes du dispositif de transformation du combustible. L'hypothèse est faite que le refroidissement est instantané. La commande de la température ne dépend donc pas du temps. L'application de la structure de la commande confirme qu'en utilisant la REM il est possible de dériver la structure de la commande d'un système sans avoir besoin de connaître la structure de la commande du système complet.

La méthodologie REM existante a été adaptée à des systèmes qui contiennent des aspects thermiques, des conversions chimiques et des transferts gaz. Il a été démontré qu'il est nécessaire d'élargir le nombre des paramètres de deux à trois. Cette extension peut être faite en préservant les aspects principaux de bilan énergétique et causalité. La méthodologie est utilisée pour modéliser une système pile à combustible basse température alimenté en diesel commercial. Le dispositif de transformation du combustible et le stack pile à combustible sont modélisés en détail. Le modèle est utilisé pour développer la structure de la commande pour les débits de gaz et pour les températures par une inversion du modèle.

Il est souhaitable que l'extension de la méthodologie présentée dans ce travail permette de l'utiliser pour modéliser et synthétiser les structure de la commande pour d'autres systèmes complexes multi domaines. Concernant le développement de la structure de la commande d'un système pile à combustible alimenté en diesel, il reste certaines améliorations à faire. En vue du contrôle des débits massiques, les volumes sont combinés, cette hypothèse est juste si on ne regarde que la composition du gaz qui rentre dans la pile à combustible. Si on regarde chaque volume individuellement il faut gérer dans la boucle de contrôle de plusieurs systèmes avec des constantes du temps comparables, ce qui n'est pas évident. De plus le volume du stack est négligé vis-à-vis des autres volumes.

Pour l'instant le système de refroidissement est considéré comme instantané, donc la commande n'inclut pas les aspects temporels. Dans une prochaine étape, la description du refroidissement doit être plus détaillée et la dynamique des échangeurs de chaleur intégrée. Le comportement thermique du stack n'est pas pris en compte non plus, mais son intégration ne pose pas de problème puisque la température est déjà prévue

comme paramètre.

Références

- [1] Bond graph information. www.bondgraph.info.
- [2] Loremo homepage. <http://evolution.loremo.com>.
- [3] Formalismes graphiques de modélisation et de commande de systèmes électromécaniques. École d'été, July 2005. (in french).
- [4] Monthly oil market report. Organization of the Petroleum Exporting Countries, May 2008. www.opec.org.
- [5] Pio A. Aguirre, Roberto O. Mato, Miguel C. Mussati, and Javier 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.
- [6] J.C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, A. Rodrigues, and J.P. Salvador. Simulation of a 250 kw diesel fuel processor/pem fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 91 :179 – 184, 1999.
- [7] Soeren Juhl Andreassen and Soeren K. Kaer. 400 w high temperature pem fuel cell stack test. *ECS Transaction*, 5 :197–207, 2007.
- [8] Hans-Dieter Baehr and Stephan Kabelac. *Thermodynamik*, volume 13 of ISBN 3-540-32513-1. Springer, 2006. (in german).
- [9] 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.
- [10] Frano Barbir. *PEM Fuel Cells : Theory and Practice*. Sustainable World Series. Academic Press, June 2005.
- [11] 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.
- [12] Dawn M Bernardi and Marc W Verbrugge. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded on a polymer electrolyte. *AIChE Journal*, 37(8) :1151 – 1163, August 1991.
- [13] Dawn M Bernardi and Marc W Verbrugge. A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 139(9) :2477 – 2491, September 1992.
- [14] 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.
- [15] Benjamin 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. (in french).
- [16] Beatrice Bordeau. *L'évolution du parc automobile français entre 1970 et 2010*. PhD thesis, Université de Savoie, 1997. (in french).
- [17] Loïc Boulon, Marie-Cécile Péra, Philippe Delarue, Alain Bouscayrol, and Daniel Hissel. Causal fuel cell system mode suitable for transportation simulation applications. In *ASME Conference of fuel cell science and technology*, Brooklyn, USA, 2007.
- [18] Loïc Boulon, Marie-Cécile Péra, Daniel Hissel, Alain Bouscayrol, and Philippe Delarue. Energetic macroscopic representation of a fuel cell-supercapacitor system. In *IEEE VPP Conference*, pages 290–297, Arlington, Texas, 2007.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] A Bouscayrol and Ph 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.
- [22] A Bouscayrol and Ph Delarue. Weighted control of drivers with series connected dc machines. *IEEE-IEMDC*, CD-Rom :159 – 165, June 2003. Madison (USA).
- [23] A Bouscayrol, Ph Delarue, and X Guillaud. Power strategies for maximum control structure of a wind energy conversion system with a synchronous machine. *Renewable Energy*, 30 :2273 – 2288, 2005.
- [24] A Bouscayrol, Ph Delarue, A Tounzi, X Guillard, and G Lancigu. Modelling, control and simulation of an overall wind energy conversion system. *Renewable Energy*, 28 :1169 – 1185, 2003.
- [25] A. Bouscayrol, X. Guillaud, J. P. Hautier, and P. Delarue. Macromodélisation pour les conversions électromécaniques : application à la commande des machines électriques. *Revue Internationale de Génie Électrique*, 3(2) :257–282, juin 2000. (en français).
- [26] A Bouscayrol, X Guillaud, J P Hautier, and P Delarue. Macromodélisation pour les conversions électromécaniques : application à la commande des machines électriques. *Revue Internationale de Génie Électrique.*, 3 :257–282, June 2000.

- [27] 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.
- [28] Alain Bouscayrol. Formalismes de représentation et de commande des systèmes. HDR de l'Université de Sciences et Technologies de Lille, December 2003.
- [29] Brian B. Bowers, Jian L. Zhao, Michael Ruffo, Rafey Khan, Druva Dattatraya, Nathan Dushman, Jean-Christophe Beziat, and Fabien Boudjema. 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.J.L. Brett, P ; Aguiar, N.P. Brandon, and A.R. Kucernak. Measurement and mode of carbon monoxide poisoning distribution within 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] Kevin Bullis. Gm's new electric vehicle. *Technology Review*, January :2, 2007.
- [34] Alexander Burcat and Branko 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] Andrew Burke. Ultracapacitors : why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91 :37–50, 2000.
- [36] Andrew 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 à 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, Sevilla, Spain, Nov 2002.
- [39] Marco J. Castaldi and Federico Barraí. 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] Denver Cheddie and Norman Munroe. Review and comparison of approaches to proton exchange membran fuel cell modeling. *Journal of Power Sources*, 147 :72–84, 2005.
- [42] Denver Cheddie and Norman 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*, Lucerne, Switzerland, 2005.
- [44] Daniela 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] Daniela Chrenko. *Energetic Macroscopic Representation Modeling and Control of a Low Temperature Fuel Cell System Fed by Hydrocarbons*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2008.
- [46] Daniela Chrenko, Julien Coulié, Samuel Lecoq, Marie-Cécile Péra, and Daniela Hissel. Static and dynamic modeling of a diesel fuel processing unit for polymer electrolyte fuel cell supply. (submitted), 2008.
- [47] Daniela Chrenko, Marie-Cécile Péra, and Daniel Hissel. Fuel cell system modeling and control with energetic macroscopic representation. In *IEEE ISIE*, Vigo, Spain, 4-7. June 2007.
- [48] Daniela Chrenko, Marie-Cécile Péra, and Daniel Hissel. Inversion-based control of a pem fuel cell system using energetic macroscopic representation. *ASME Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2008. (in press).
- [49] Daniela Chrenko, Marie-Cécile Péra, Daniel Hissel, and Martin Geweke. Macroscopic modeling of a pefc system based on equivalent circuits of fuel and oxidant supply. *ASME Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 5 :011015–1 – 011015–5, 2008.
- [50] Geneviève Dauphin-Tanguy. *Les Bond Graphs*. ISBN 2-7462-0158-5. Hermes Science Publications, 2000. (in french).
- [51] A Davari, Paradkar ; 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.
- [52] Damiano DiPenta, Karim Bencherif, Michel Sorine, and Qinghua Zhang. A reduced fuel cell stack model for control and fault diagnosis. *Asme Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 3 :p384 – 388, 2006.
- [53] J Divisek. *Low temperature fuel cells*, chapter 9, pages 99 – 114. Wiley & Sons, 2003.
- [54] B Emonts, J. Boegild Hansen, S. Loegsgaard 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.
- [55] Energy Information Administration. World proved reserves of oil and natural gas, most recent estimates. www.eia.doe.gov/emeu/international/reserves.html, January 2007.

- [56] European Commission Joint Research Center. Status and perspectives of biomass-to-liquid fuels in the european union. EUR 21745 EN, 2005.
- [57] Parvis Famouri and Randell S. Gemmen. Electrochemical circuit model of a pem fuel cell. In *Power Engineering Society General Meeting*, Toronto, Canada, 2003.
- [58] Wolfgang Friede. *Modélisation et caractérisation d'une pile á combustible du type PEM*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003. (in french).
- [59] Edward P. Gatzke and Andrew T. Stamps. Dynamic modeling of a methanol reformer - pemfc stack system for analysis and design. *Journal of Power Sources*, 161 :356–370, 2006.
- [60] Sylvain Gelfi, Anna G Stefanopoulou, Jay T Pukrushpan, and Huei 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 Convergence ; Denver, Colorado.
- [61] 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.
- [62] Joshua Golbert and Daniel R. Lewin. Model-based control of fuel cells : (1) regulatory control. *Journal of Power Sources*, 135 :135–151, 2004.
- [63] Joshua Golbert and Daniel R. Lewin. Model-based control of fuel cells : Optimal efficiency. *Journal of Power Sources*, doi :10.1016/j.jpowsour.2007.04.062 :12, 2007.
- [64] Félix Grasser. *An analytical, control-oriented state space model for a PEM Fuel Cell System*. PhD thesis, École Polytechnique Fédéral de Lausanne - EPFL, 2006.
- [65] K. Haraldsson and K. Wipke. Evaluating pem fuel cell system models. *Journal of Power Sources*, 126 :88 – 97, 2004.
- [66] J. P. Hautier and P. J. Barre. The causal ordering graph - a tool for modelling and control law synthesis. *Studies in Informatics and Control Journal*, 13(4) :265–283, december 2004.
- [67] J. P. Hautier and J. Faucher. Le graphe informationnel causal. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 90 :167 – 189, 1996.
- [68] Robert Hebner, Joseph Beno, and Alan Walls. Flywheel batteries come around again. *IEEE Spectrum*, April :45–51, 2002.
- [69] 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.
- [70] Andres Hernandez, Daniel Hissel, and Rachid Outbib. Fuel cell fault diagnosis : A stochastic approach. In *IEEE ISIE*, pages 1984–1989, Montréal, Canada, July 2006. IEEE.
- [71] Daniel Hissel, Marie-Celile Pera, Alain Bouscayrol, and Daniela Chrenko. Représentation énergétique macroscopique d'une pile á combustible. *Revue internationale de génie électrique.*, 11 :603 – 623, 2008. (in french).
- [72] Greor et al. Hoogers. *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press, 2002.
- [73] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate change 2007 : Synthesis report. <http://www.ipcc.ch/>, 2007.
- [74] International Energy Agency. World energy outlook. www.worldenergyoutlook.org.
- [75] Dean Karnopp, Donald L. Margolis, and Ronald C. Rosenberg. *System Dynamics : A Unified Approach*. John Wiley & Sons Inc, 1990.
- [76] G Karsai, G Biswas, T Pasternak, and S Narasimhan. Fault-adaptive control : A cbs application.
- [77] 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.
- [78] Kazim. Energy analysis of a pem fuel cell at variable operating conditions. *Energy Conversion and Management*, 45 :1949 – 1961, 2004.
- [79] Gunther Kolb, Tobias Baier, Jochen Schürer, David Tiemann, Athanassios Ziogas, Hermann Ehwald, and Pierre Alphose. 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.
- [80] Gunther Kolb, Tobias Baier, Jochen Schürer, David Tiemann, Athanassios Ziogas, Stefania Specchia, Camilla Galletti, Gabriele Germani, and Yves 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.
- [81] Anders R. Korsgaard, Mads P. Nielsen, and Soeren K. Kaer. Part one : A novel model of htpem-based micro-combined heat and power fuel cell system. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 33 :1909–1920, 2008.
- [82] Anders R. Korsgaard, Mads P. Nielsen, and Soeren K. Kaer. Part two : Control of a novel htpem-based micro combined heat and power fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 :1921–1931, 2008.
- [83] Anders R. Korsgaard, Rasmus Refshauge, Mads P. Nielsen, Mads Bang, and Soeren K. Kaer. Experimental characterization and modeling of commercial polybenzimidazole-based mea performance. *Journal of Power Sources*, 162 :239–245, 2006.
- [84] James Larminie and Andrew Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons, 2003.
- [85] S Lasseux. A comparative 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*, Brussels, Belgium, 2000.

- [86] 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.
- [87] 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, Spain, May 2004.
- [88] Zijad Lemes, Andreas Vath, Th. 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.
- [89] 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, Arlington, Texas, USA, 2007.
- [90] Xianguo Li, Jeffrey J. Baschuk, and Andrew M. Rowe. Modeling and simulation of pem fuel cells with co poisoning. *Journal of Energy Ressources Technology*, 125 :94–100, 2003.
- [91] R. F. Mann, J.C. Amphlett, M.A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. 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.
- [92] M M Mench, Q L Dong, and Wang C Y. In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 124 :90 – 98, 2003.
- [93] Alessandro Miotti, Alfonso Di Domenico, and Yann 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, Chicago, Illinois, USA, September 2005. IEEE, IEEE.
- [94] A Narjiss, D Depernet, F Gustin, D Hissel, and A Berthon. Design and control of a fuel cel dc/dc. In *Power Electronics and Applications, 2007 European Conference on*, Aalborg, Denmark, 2007.
- [95] 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.
- [96] 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.
- [97] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, and Fritz B. Prinz. *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley, 2005.
- [98] Optymo. Dossier de presse. www.optymo.fr, October 2007. (in french).
- [99] H. Paynter. Analysis and design of engineering systems. MIT Press, 1961.
- [100] Hwei Peng, Jay T Pukrushpan, and Anna G Stefanopoulou. Control-oriented modeling and analysis for automotive fuel cell systems. *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*, 126 :14–25, 2004.
- [101] Jay Pukrushpan, Anna G. Stefanopoulou, Subbarao Varigonda, Jonas Eborn, and Christoph Haugstetter. Control-oriented model of fuel processor for hydrogen generation in fuel cell applications. *Control Engineering Practice*, 14 :277 – 293, 2006.
- [102] Jay T Pukrushpan. *Control of Fuel Cell Power Systems*. Springer, 2004.
- [103] 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.
- [104] 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*, Honolulu, Hawaii, USA, 2006.
- [105] Remi Saisset, Guillaume Fontes, Christophe Turpin, and Stephane Astier. Bond graph model of a pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 156 :100 – 107, 2006.
- [106] E J Sandstede, Gand Cairns, 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.
- [107] Brittany Sauser. Ethanol demand thretens food price. *Technology Review*, February :3, 2007.
- [108] Pascal Schott and Pierre Baurens. Fuel cell operation characterization using simulation. *Journal of Power Sources*, 156 :85–91, 2006.
- [109] C. Severin and J. Pischinger, S. und Ogrzewalla. Compact gasoline fuel processor for passenger vehicule apu. *Journal of Power Sources*, 145 :675–682, 2005.
- [110] Pierre Sicard and Alain Bouscayrol. Extention of energetic macroscopic representation to time varying systems. In *IEEE ISIE*, pages 1370–1375, Montréal, Quebec, Canada, July 2006.
- [111] Marc Siemer. *Lokale Entropieproduktionsraten in der Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle*. PhD thesis, Helmut Schmidt Universität Hamburg, 2007. (in german).
- [112] 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.
- [113] S. Specchia, M. Antonini, G. Saracco, V. Specchia, and A. Cutillo. Diesel fuel processor for pem fuel cells : Two possible alternatives (atr versus sr). *Journal of Power Sources*, 154 :379–385, 2006.
- [114] T. E. Springer, T. Rockward, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Model for polymer electrolyte fuel cell operation on reformate feed. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 :A11–A23, 2001.
- [115] T E Springer, T A Zawodzinski, and S Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *J. Electrochem. Soc.*, 138(8) :2334–2342, August 1991.

- [116] P Staiti, Z Poltarzewski, V Alderucci, G Maggion, N Giordano, and Fasulo A. Influence of electrodic properties on water management in a solid electrolyte fuel cell. *Journal of applied Electrochemistry*, 22 :663–667, 1992.
- [117] J Stumper, M Löhr, and S Hamada. Diagnostic tools for liquid water in pem fuel cells. In *2001 Fuel Cell Seminar*, number 0378-7753 doi :10/1016/j.powersour.2004.11.036, San Antonio, Texas, USA, 2005.
- [118] Kyung-Won Suh and Anna 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, Cyprus, 2005.
- [119] Mestan Tekin, Daniel Hissel, Marie-Cécile Péra, and Jean-Marie 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.
- [120] Jean Thoma. Hot fluid convection systems with true and pseudo bondgraphs. *IEEE/CISS*, 1 :567–572, 1993.
- [121] J.U. Thoma and Gianni Mocellin. *Simulation with Entropy in Engineering Thermodynamics - Understanding Matter and Systems with Bondgraphs*. Springer, 2006.
- [122] V Treier and V Palge. Comparison of formulas for calculating water vapour saturation pressure. [http ://tehnika.eau.ee/pages/2002/Energy/](http://tehnika.eau.ee/pages/2002/Energy/).
- [123] Christophe Turpin. Piles à combustible et composants électrochimiques de stockage : caractérisation, modélisation, et mise en oeuvre dans des systèmes énergétiques. LABORATOIRE PLASMA ET CONVERSION D'ENERGIE UMR5213, 2008. Habilitation degree thesis, (in french).
- [124] Andreas Vath, Zijad Lemes, Hubert Maencher, Matthias Soehn, Norbert Nicoloso, and Thomas Hartkopf. Dynamic modelling and hardware-in-the-loop testing of pemfc. *Journal of Power Sources*, 157 :816–827, 2006. 0378/7753.
- [125] 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.
- [126] B Wahdame, Dennis 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.
- [127] A.Z. Weber and J Newman. Modeling gas-phase transport in polymer-electrolyte fuel cells. Lawrence Berkley National Laboratory, 2006. Paper LBNL 61465.
- [128] W. Wiese, B Emonts, and R. Peters. Methanol steam reforming in a fuel cell drive system. *Journal of Power Sources*, 84 :187–193, 1999.
- [129] P J H Wingelaar, J L Duarte, and M A M Hendrix. Dynamic characteristics of pem fuel cells. In *PESC*, Aachen, Germany, 2005. IEEE PESC 2005. 0-7803-9033-4/05/20.00.
- [130] 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, Montréal, Canada, July 2006. IEEE, ISIE. 1-4244-0497-8/06/20.00.
- [131] S Yu and S Yuvarajan. A novel circuit model for pem fuel cells. *IEEE*, IEEE 2004 0-7803-8269-2/04/ :362 – 366, 2004.
- [132] Biao Zhou and Anh Dinh Le. A general model of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 182 :197–222 197–222, 2008.