

Etude comparative des propriétés thermodynamiques des piles à combustible à hydrogène et aux alcools

Mouna Nacef, Zidane Salima & Abed Mohamed Affoune

*Laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux,
université 8 mai 1945 BP 401, Guelma, Algérie.*

E-mail : nacef2010@yahoo.fr

Résumé

Les piles à combustible font partie d'un portefeuille de solutions énergétiques pour réduire l'impact environnemental de nos besoins sans cesse grandissants en énergie. Le principal combustible est l'hydrogène, d'autres combustibles peuvent être proposés. Ce travail reporte une comparaison des propriétés thermodynamiques de la pile à hydrogène et des piles à combustibles à alcools directs dans un domaine variant de 298.15 à 1273.15 K.

Les résultats obtenus montrent que les différents alcools présentent un rendement supérieur à la pile à hydrogène. Au contraire, la densité d'énergie de l'hydrogène est plus de trois fois supérieure à celle des alcools. Il serait prématuré de faire un choix définitif entre l'hydrogène et l'un des alcools étudiés car une étude cinétique est indispensable pour trancher entre les différents combustibles.

Mots clés

PEMFC, thermodynamique, électrooxydation, rendement.

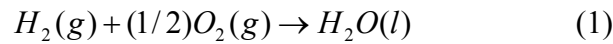
1. Introduction

La pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie d'une réaction chimique directement en énergie électrique [1]. Les piles à combustible à électrolyte solide PEMFC fonctionnent généralement à une température qui ne dépasse pas 110°C, cette contrainte est imposée par la membrane polymère. D'autres types de piles à combustible tel que les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), fonctionnent à des températures plus hautes ~ 1000°C. Dans ces deux cas le principal combustible est l'hydrogène, et dans les deux cas d'autres combustibles peuvent être proposés comme les alcools. Ces derniers se révèlent prometteurs grâce notamment à la force électromotrice et le rendement théoriquement générés [2]. L'état liquide de ces combustibles permet de pallier aux problèmes de stockage, de transport et de distribution de l'hydrogène.

Des recherches intensives se sont effectuées sur l'électrooxydation du méthanol à la température standard, mais très peu d'études se sont intéressées à ce phénomène à plus haute température [3]. L'éthanol et le propanol n'ont pas à notre connaissance été testés à des températures autre que la température standard. Le butanol a déjà été proposé dans les SOFC mais après reformage [4]. Dans ce travail nous avons essayé de comparer quelques propriétés thermodynamiques des piles à combustible alimentées avec l'hydrogène et différents alcools, en l'occurrence la force électromotrice, le rendement thermodynamique théorique et la densité d'énergie dans l'intervalle de température : [298.15 , 1273.15 K].

2. Calcul de la force électromotrice standard de la pile à hydrogène

Connaissant la réaction globale se déroulant dans une pile à hydrogène :



L'énergie de Gibb's correspondant à cette réaction peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_{com}^\circ - T\Delta S_r^\circ \quad (2)$$

ΔH_{com}° est la chaleur de combustion de l'alcool dans les conditions standards.

ΔS_r° est l'entropie standard de la réaction.

La force électromotrice standard fournie par la pile est donnée par la formule suivante :

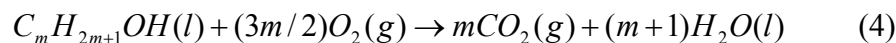
$$f.é.m = \Delta G_r^\circ / nF \quad (3)$$

n : le nombre d'électrons échangés,

F : le nombre de Faraday.

3. Calcul de la force électromotrice standard des piles à alcools

La réaction globale dans une pile à combustible alimentée avec un alcool à la température standard est donnée par la réaction suivante :



Où, m le nombre de carbone dans l'alcool.

L'énergie de Gibb's et la force électromotrice peuvent être calculés en utilisant les équations (2) et (3). Les calculs ont été exécutés pour le méthanol, éthanol, propanol et butanol. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau 1.

On remarque que la force électromotrice des différentes piles à alcools est très proche de celle de la pile à hydrogène, notamment dans le cas du méthanol. La force électromotrice ne constitue pas à elle seule un critère de choix d'un combustible d'autres paramètres doivent être pris en compte.

Tableau 1. Calcul de la force électromotrice pour les piles à combustible à hydrogène et aux alcools.

Combustible	hydrogène	méthanol	éthanol	propanol	butanol
Force électromotrice standard (V)	1.229	1.213	1.145	1.124	1.12

4. Calcul du rendement réversible théorique des différentes piles à combustible en fonction de la température

Faire fonctionner les piles à combustible à moyenne et haute température, quoique nécessitant un apport supplémentaire en énergie, permettrait de remédier à l'empoisonnement du catalyseur (platine) dans les PEMFC [5]. Les espèces poisons tel que le monoxyde de carbone est un problème récurrent contraignant généralement à utiliser l'hydrogène de pureté élevée. Ainsi, la tolérance du catalyseur au CO est augmentée avec l'accroissement de la température, la cinétique des réactions est améliorée et par delà, la charge en catalyseur est diminuée.

Afin d'effectuer les calculs de façon homogène des hypothèses ont été émises :

- La réaction d'oxydation de l'alcool est complète.
- A la température standard, l'alcool et l'eau sont à l'état liquide.
- Le domaine d'étude varie de 298.15 à 1273.15 K.

L'enthalpie et l'entropie de la réaction en fonction de la température sont calculées en utilisant les relation de Kirchhoff, et de Hess.

$$\Delta H^{\circ}r = \Delta H^{\circ}_{298.15} + \int_{298.15}^{Teb(a)} \Delta Cp_1 \times dT + Lv(a) + \int_{Teb(a)}^{Teb(e)} \Delta Cp_2 \times dT - (m+1)Lv(e) + \int_{Teb(e)}^{1273.15} \Delta Cp_3 \times dT$$

$$\Delta S^{\circ}r = \Delta S^{\circ}_{298.15} + \int_{298.15}^{Teb(a)} \frac{\Delta Cp_1}{T} \times dT + \frac{Lv(a)}{Teb(a)} + \int_{Teb(a)}^{Teb(e)} \frac{\Delta Cp_2}{T} \times dT - (m+1) \frac{Lv(e)}{Teb(e)} + \int_{Teb(e)}^{1273.15} \frac{\Delta Cp_3}{T} \times dT$$

Figure 1 : Schéma du calcul thermodynamique en fonction de la température. $Teb(a)$, $Teb(b)$, $Lv(a)$, et $Lv(e)$ sont les températures d'ébullition, et les chaleurs latentes de vaporisation de l'alcool et de l'eau.

Le domaine de température sera délimité par une borne inférieure à 298.15 K, une borne supérieure à 1273.15 K, et partagé au milieu par les températures d'ébullition de l'eau et de l'alcool, comme il est indiqué par le schéma de la figure 1.

Il est à noter que l'expression de la chaleur spécifique de la réaction (5) diffère d'un intervalle de température à un autre, elle dépend de l'état physique de l'alcool et de l'eau pour la température considérée.

$$\Delta Cp_x = \sum_i \Delta Cp_{produits} - \sum_j \Delta Cp_{réactifs} \quad (5)$$

A titre d'exemple, dans l'expression de ΔCp_1 les chaleurs spécifiques de l'eau et de l'alcool (méthanol) sont constantes car liquide, alors qu'elles sont fonctions de la température dans l'expression de ΔCp_3 .

Dans le cas de l'hydrogène l'intervalle de température comportera deux domaines séparés par la température d'ébullition de l'eau.

L'énergie libre est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ r} = \Delta H^{\circ r} - T\Delta S^{\circ r} \quad (6)$$

$\Delta H^{\circ r}$ est l'enthalpie de la réaction.

Le rendement réversible théorique [6] est donné par l'équation suivante :

$$\varepsilon_r = \Delta G^{\circ r} / \Delta H^{\circ r} \quad (7)$$

4. 3. Rendement de la machine de Carnot

La machine de Carnot [9] décrit un fonctionnement idéal des machines thermiques, il serait adéquat de comparer le rendement des différentes piles à combustible à la machine de Carnot.

Le rendement de la machine de Carnot est donné par l'équation suivante :

$$\varepsilon_r^{thermique} = 1 - T_2 / T_1 \quad (8)$$

T_1 et T_2 sont les températures entre lesquelles fonctionne la machine thermique.

Un programme informatique a été construit pour calculer le rendement réversible thermodynamique, pour les piles à alcools, la pile à hydrogène et le rendement de la machine de Carnot. L'ensemble des résultats est regroupé sur la figure 2.

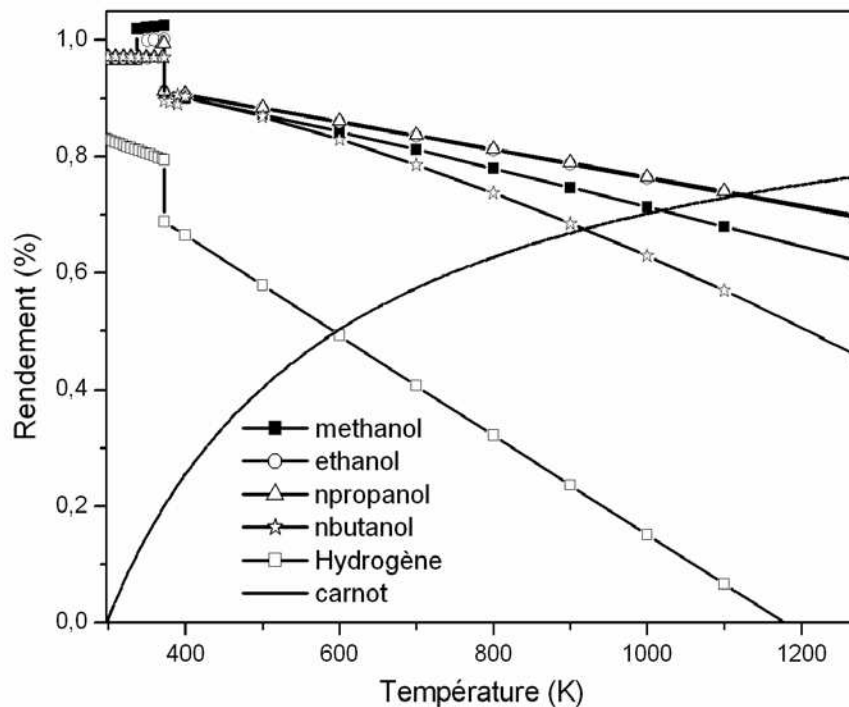


Figure 2. Rendement réversible théorique de piles à combustible alimentées avec : l'hydrogène, méthanol, éthanol, propanol et butanol et le rendement de la machine de Carnot.

On remarque que le rendement de la machine de Carnot est très bas à basse température puis augmente progressivement. Néanmoins, il reste inférieur à tout type de pile à combustible jusqu'à 600 K. Le rendement de la pile à hydrogène est élevé à la température standard, mais décroît fortement avec l'augmentation de la température pour avoisiner 0% vers 1200 K. Dès la température standard, le rendement des alcools est plus élevé que celui de la pile à hydrogène, et reste supérieur à celle-ci tout au long de l'intervalle étudié. Parmi les alcools, le méthanol donne un rendement supérieur à l'unité dans l'intervalle compris entre les températures d'ébullition du méthanol et de l'eau. Le rendement thermodynamique théorique des piles à éthanol et propanol change très peu sur l'intervalle étudié. Les cassures dans les courbes traduisent les transitions de phase des combustibles et de l'eau, figure 3.

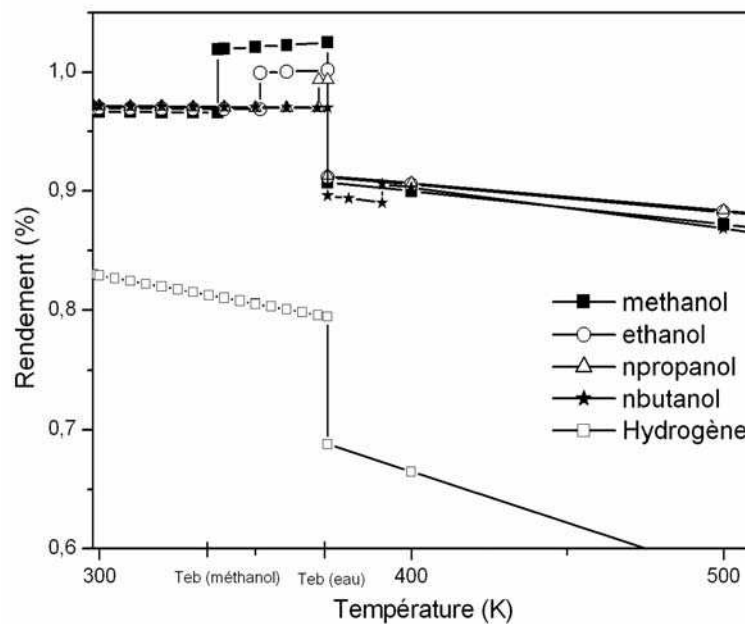


Figure 3. Rendement réversible théorique des piles à combustible alimentées avec : l'hydrogène, méthanol, éthanol, propanol et butanol et le rendement de la machine de Carnot.

4. 4. Densité d'énergie

La densité d'énergie W , permet de rapporter l'énergie produite par la pile à la masse molaire du combustible :

$$W = - \Delta G^{\circ}_r / (3600 \times M) \quad (8)$$

M est la masse molaire du combustible.

En utilisant l'équation (8) la variation de la densité d'énergie de la pile à hydrogène et des piles alimentées avec le méthanol, éthanol, propanol et butanol a été calculée en fonction de la température. Les résultats sont regroupés sur la figure 4.

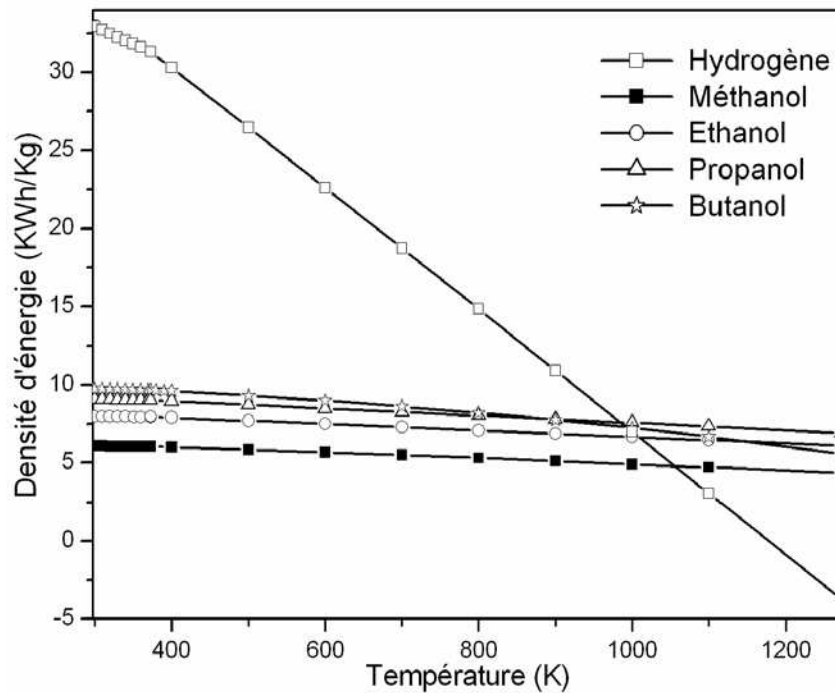


Figure 4. Variation de la densité d'énergie de la pile à hydrogène et des piles à alcool en fonction de la température.

L'allure de la courbe de la densité d'énergie des quatre alcools étudiés forme un palier horizontal jusqu'à la température d'ébullition de l'eau puis diminue légèrement néanmoins, elle reste comprise entre 7-10 KWh/Kg de la température standard jusqu'à 1273 K. La densité d'énergie de l'hydrogène est plus de trois fois supérieure aux alcools à la température standard puis diminue de manière plus appréciable que pour les alcools. L'augmentation du désordre

5. Conclusion

Les propriétés thermodynamiques des piles à combustible à hydrogène et alcools ont été calculées dans ce travail. Bien que la force électromotrice fournie par la pile à hydrogène soit importante, celle des alcools ne s'en éloigne pas trop. Le rendement des alcools est supérieur à la pile à hydrogène, la densité d'énergie de celle-ci est nettement supérieure à celle des alcools. Il serait prématuré de faire un choix entre l'un de ces combustibles en ne se basant que sur le calcul thermodynamique théorique, une recherche plus poussée est recommandée, notamment une cinétique de l'électrooxydation des différents combustibles, et des tests sur des piles sont nécessaires afin de trancher.

Références

- [1] J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, & R. R. Engleman, in *Fuel Cells, Handbook*, p. 1, U.S. Department of Energy, Morgantown, WV (1994).
- [2] C.Lamy, A.Lima, V.LeRhun, F.Delime, C.Coutanceau, J.M.Léger, *J. Power Sources* 105 (2002) 283-296.

- [3] F.Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, et E. Passalacqua, *Solid State Ionics*, **145** (2001) 47-51.
- [4] K. Sasaki, K. Watanabe & Y. Teraoka, (2004),
- [5] T. Iwasita, *Electrochim.acta.*,**47** (2002) 3663-3674.
- [6] P. Stevens, F. N-Cattin, A. Hammou, C. Lamy & M. Cassir, Techniques de l'ingénieur, traité Génie Electrique, CDROM, 2002.