



Des piles qui peuvent être alimentées directement par des hydrocarbures

L'entrée, à moyen terme, des SOFC sur le marché sera conditionnée par l'aptitude de ces piles à fonctionner sous alimentation directe en hydrocarbures ou en produits de la biomasse. Pour cela, les matériaux constitutifs des anodes sont à optimiser, de même que les conditions de fonctionnement appropriées à ces matériaux.



D. Michon-Artequique/CEA

Le banc d'essais Solo, installé sur le centre de Grenoble, permet d'étudier des SOFC sous différents combustibles et d'aider à modéliser les processus se produisant à l'anode.

Les piles SOFC constituent aujourd'hui une voie prometteuse de production d'électricité décentralisée respectueuse de l'environnement. Grâce à leur température de fonctionnement élevée (classiquement 750-950 °C pour la technologie planaire), elles peuvent en effet être alimentées par des **combustibles** variés tels que des combustibles **fossiles** (**gaz naturel**, **GPL**, kérosène, diesel...) plus ou moins raffinés, ou des alcools (**méthanol**, **éthanol**...) de pureté moyenne obtenus par exemple à partir du traitement de la **biomasse**. Le principe réside sur la conversion de l'**hydrocarbure** en **hydrogène** directement dans l'**anode** de la pile, l'hydrogène fabriqué servant ensuite classiquement à la production d'électricité *via* son oxydation électrochimique. L'infrastructure de distribution de ces combustibles, déjà disponible contrairement à celle de l'hydrogène, faciliterait en outre la commercialisation des piles et permettrait de viser des marchés tels que le petit **stationnaire** en **cogénération** ou l'**auxiliaire de puissance** pour le gros transport.

La température de fonctionnement élevée des SOFC introduit cependant des verrous d'ordre technologique,

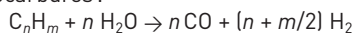
qui limitent la durabilité et la fiabilité de ces systèmes. Une voie de recherche actuellement privilégiée consiste à baisser autant que faire se peut cette température. Toutefois, lorsqu'une pile est alimentée directement avec des hydrocarbures, la quantité d'hydrogène produit, disponible pour générer du courant, dépend de la température. Il en va de même des réactions de dépôt de carbone qui peuvent engendrer un colmatage de l'anode. Il s'avère par conséquent nécessaire pour chaque nature de combustible de déterminer le domaine de température de fonctionnement optimal du point de vue technologique mais également thermodynamique.

Le reformage direct des hydrocarbures

La conversion chimique des hydrocarbures en hydrogène se produit soit par **reformage** (I), soit par oxydation partielle (II). Ces deux réactions sont donc à favoriser. À l'inverse, des réactions de dépôt de carbone peuvent venir perturber le système, telles que l'équilibre de Boudouard et la réaction de craquage des hydrocarbures (III). Elles sont à limiter au maximum.

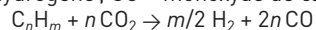
réaction de reformage par la vapeur d'eau H₂O (vaporeformage) ou par le dioxyde de carbone CO₂ (I)

hydrocarbures :

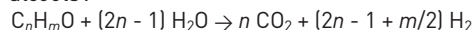


puis $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (réaction de gaz à l'eau)

H₂ = hydrogène ; CO = monoxyde de carbone

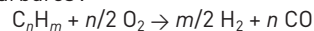


alcools :



réaction d'oxydation partielle (II)

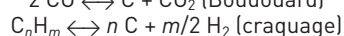
hydrocarbures :



alcools :



réaction de formation de carbone C (III)



Les domaines de prédominance de chacune de ces réactions varient en fonction des conditions initiales de température et de pression, et conditionnent les équilibres complexes entre les gaz combustibles (H₂, CO, CH₄...) et les produits d'oxydation (H₂O ou CO₂). Les pressions partielles d'équilibre des gaz combustibles ou les fractions de carbone précipité peuvent être déterminées à l'aide de codes thermodynamiques. Elles permettent de définir les domaines de fonctionnement "sûrs", pour lesquels la quantité d'hydrogène formé à l'anode génère une **force électromotrice** dans la pile proche de 1 volt, tout en limitant au maximum le dépôt de carbone.

La **figure 1** illustre ces domaines de fonctionnement pour trois combustibles, le **méthane** représentatif du gaz naturel, le **propane** représentatif du GPL et l'éthanol, produit majoritaire de la biomasse. Plus la température de fonctionnement visée baisse, plus la quantité d'oxydant qu'il convient d'ajouter au combustible, vapeur d'eau ou oxygène, pour limiter le dépôt de carbone augmente. L'optimisation des conditions de fonctionnement du système complet est à définir en fonction des possibilités de re-circulation des gaz et de récupération de la chaleur pour chauffer les gaz en entrée de pile.

Optimiser les conditions de fonctionnement de la pile

Une fois les conditions de température et de pressions partielles des gaz choisies, la juxtaposition de la réaction de vaporeformage (**endothermique**) et de la réaction de gaz à l'eau (**exothermique**) conduit à un gradient de température dans la pile, plus ou moins marqué suivant les cinétiques de chacune de ces réactions. Ce point est illustré sur la **figure 2**, dans laquelle la vitesse calculée de chaque réaction est représentée sur une portion de cellule pour des conditions de fonctionnement réalistes (température de fonctionnement visée de 800 °C, anode en **composite** nickel/zircone yttrée et **densité de courant** d'environ 100 mA/cm²). En fonction du matériau d'anode retenu et de la présence ou non d'éléments **catalytiques** tels que le nickel ou le cuivre, les vitesses de réaction sont susceptibles de varier d'un facteur 1000. Ces variations ont une

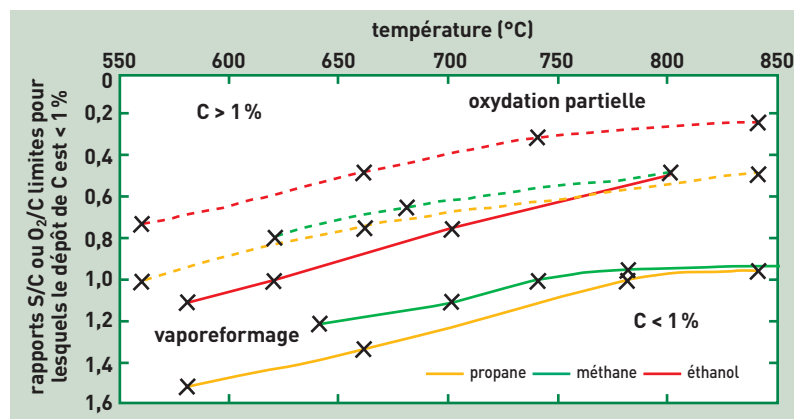


Figure 1.

Carte des domaines de fonctionnement générant plus ou moins de 1% de dépôt de carbone en fonction de la température et du rapport vapeur d'eau sur carbone (S/C) ou oxygène sur carbone (O₂/C) pour une pression totale dans la pile de 1 atmosphère. Deux réactions de conversion sont étudiées pour trois combustibles.

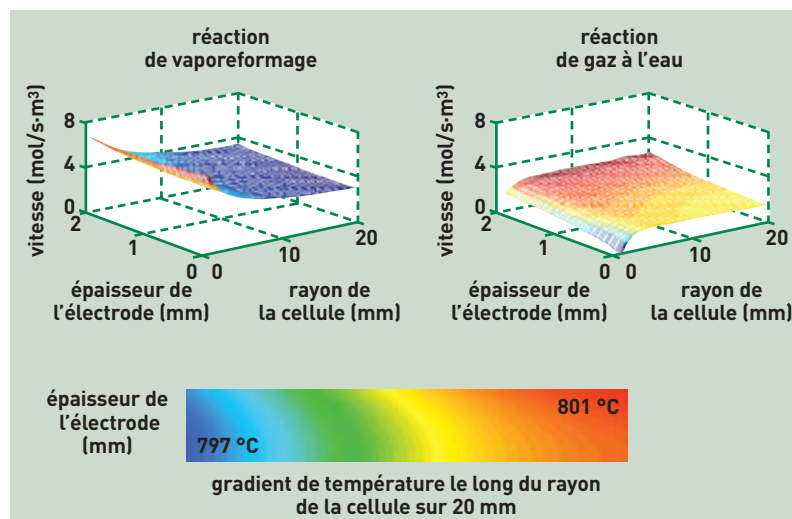


Figure 2.

Distribution des vitesses des réactions de vaporeformage et de gaz à l'eau dans l'anode en composite nickel/zircone yttrée et profil de température correspondant. Les enthalpies de réaction à 800 °C sont respectivement de 242 et - 38,6 kJ/mol. Suivant les conditions de fonctionnement et les cinétiques des réactions, le gradient de température obtenu peut varier de 1 à 20 °C sur 20 mm.

répercussion directe sur le profil de température dans la cellule, qui peut atteindre alors quelques °C/mm. Tout l'enjeu du fonctionnement en conversion directe du combustible dans l'anode réside dans le contrôle du mélange gazeux initial et des vitesses de réaction pour obtenir des conditions de fonctionnement dites "autothermiques", c'est-à-dire permettant un équilibre thermique de la cellule dans son environnement. Ce point fait actuellement l'objet de nombreuses approches couplant expérimentations et **modélisation**. Une telle démarche, basée sur la compréhension des phénomènes locaux, constitue l'étape intermédiaire indispensable entre le choix des composants élémentaires, notamment des matériaux et des combustibles, et le dimensionnement du système complet prenant en compte ses alimentations gazeuses ainsi que sa gestion thermique et électrique.

> **Julien Vulliet, Jérôme Laurencin, Bertrand Morel et Florence Lefebvre-Joud**
Direction de la recherche technologique
CEA centre de Grenoble