

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

COMBUSTION CATALYTIQUE DU CH₄ IMBRÛLÉ
DANS LES GAZ D'ÉCHAPPEMENT DES VÉHICULES
AU GAZ NATUREL

MASSIMILIANO ZANOLETTI
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE CHIMIQUE)

JUIN 2009



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-53809-8
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-53809-8

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

COMBUSTION CATALYTIQUE DU CH₄ IMBRÛLÉ
DANS LES GAZ D'ÉCHAPPEMENT DES VÉHICULES
AU GAZ NATUREL

présentée par: ZANOLETTI Massimiliano

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. LEGROS Robert, Ph.D., président

M. KLVANA Danilo, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. PERRIER Michel, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. DUBOIS Charles, Ph.D., membre

M. MACCHI Arturo, Ph.D., membre

Ai miei genitori

Remerciements

Ce projet à été réalisé au laboratoire de cinétique du département de génie chimique de l'École Polytechnique de Montréal.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mes directeurs de recherche, le professeur Danilo Klvana et le professeur Michel Perrier, ainsi que la docteure Jitka Kirchnerova, pour m'avoir accepté comme étudiant et de m'avoir guidé dans mes travaux de recherche. Je les remercie aussi pour la patience, les conseils prodigués, la disponibilité et tout le support démontré pendant cette période.

Je tiens aussi à remercier tous les professeurs du département qui m'ont donné la chance de collaborer avec eux et pour la confiance qu'ils m'ont démontré en tant que chargé de cours et de travaux dirigés.

Mes plus sincères remerciements vont aussi à Lionel Valero pour ses précieux conseils et à toute l'équipe technique. Je remercie aussi le personnel administratif du département et, en particulier, Mme Chantal Bénard pour l'aide fournie et les conseils lors de la rédaction de cette thèse.

Enfin, que toute les personnes, amis et collègues, qui m'ont soutenu et encouragé pendant mon doctorat, trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Résumé

Parmi les carburants alternatifs à l'essence et au diesel, le gaz naturel pour véhicules (GNV) constitue une des solutions les plus intéressantes pour atténuer la dépendance énergétique du secteur des transports vis-à-vis du pétrole et contribuer à la protection de l'environnement. Le problème de la pollution de l'air est de plus en plus important sur notre planète, à cause entre autre du trafic de plus en plus intense. Pour cette raison les législateurs de la plupart des pays ont sensiblement renforcé leur réglementation pour les véhicules à moteur afin de répondre aux engagements prévu par le Protocole de Kyoto.

Les moteurs alimentés au gaz naturel pour véhicules (GNV) émettent en général 70% moins de CO et 23% moins de CO₂. En plus, les émissions de NO_x sont notablement réduites. Malheureusement les avantages du gaz naturel sont partiellement anéantis par la présence du méthane imbrulé (environ 2000 ppm) dans les gaz d'échappement. Le méthane possède un potentiel de réchauffement global 21 fois plus grand que le dioxyde de carbone. La combustion du méthane imbrulé dans les gaz d'échappement représente de nos jours un défi technologique, à cause entre autre de la grande inertie chimique du CH₄ et la faible température des gaz d'échappement sortant du moteur (500-550 °C).

L'objectif principal de ce projet de recherche était de mettre en œuvre et d'évaluer l'applicabilité d'une nouvelle technologie, exploitant le concept du réacteur auto-cyclique, pour la post-combustion de faible teneur de méthane dans les gaz d'échappement des moteurs au gaz naturel.

D'abord sur la base des données disponibles dans la littérature, on a développé un simple modèle mathématique monodimensionnel (HT1-Dt), afin d'établir les dimensions d'un

réacteur pouvant être utilisé en laboratoire. Pour faire la conception du réacteur et de l'unité pilote on a fixé comme débit maximale de gaz à traiter de 140 litres/min (STP), ce qui représente environ 1/15 du débit des gaz d'échappement d'un autobus et 1/10 du débit d'une voiture de petites dimensions. Par la suite on a procédé à sa construction.

En même temps que la conception du réacteur, on a préparé et testé des catalyseurs de combustion. Dans cette étude, on a comparé plusieurs catalyseurs ayant le Pd comme phase active, en termes d'activité apparente et de surface spécifique, en essayant de relier leur performance avec le type de support utilisé (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2). L'effet de dopants dans le support (Ce, La) a été aussi évalué. Bien que plusieurs auteurs considèrent le dioxyde de titane comme très prometteur comme support pour la combustion catalytique du méthane, nos tests effectués au laboratoire ont montré une tendance opposée. L'activité apparente des catalyseurs avec différents supports diminue dans l'ordre : $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$. Les recherches menées ont aussi montré que la morphologie de l'oxyde de titane (anatase vs. rutile) influence l'activité apparente et la désactivation du catalyseur, probablement à cause de la formation de suboxydes sur la surface près du métal noble, Pd, et de la facilité de diffusion des ions Ti^{3+} pour les catalyseurs ayant l'anatase comme support.

La comparaison des catalyseurs ayant des supports traditionnels (alumine) avec plusieurs catalyseurs supportés sur le dioxyde de titane a permis d'orienter le choix et les méthodes de préparation des catalyseurs pour le réacteur auto-cyclique. Les méthodes classiques utilisées pour assurer ou renforcer l'activité apparente des catalyseurs ayant comme phase active le Pd et ayant comme support l'alumine ont donné pleine satisfaction.

Afin de cerner le comportement du réacteur auto-cyclique et de délimiter la plage d'opération pour la post-combustion des gaz d'échappement des véhicules au GNV,

plusieurs tests ont été menés à l'aide de l'unité pilote. L'alimentation était constituée soit par des mélanges de méthane dans l'air ou par des mélanges de méthane dans des gaz d'échappement synthétiques contenant 7% de CO_2 et 14% d'eau.

Le réacteur a été d'abord évalué pour la combustion du méthane dans l'air. Les tests ont montré que pour des températures à l'entrée supérieures à 335°C , la combustion du méthane était complète, indépendamment de la concentration de CH_4 à l'entrée. Pour des températures plus faibles, mais supérieures à 300°C , la conversion atteinte était d'au moins 87%. Enfin, à des températures inférieures à 300°C , il était nécessaire d'utiliser des concentrations élevées de CH_4 afin d'atteindre des conversions élevées.

Pour la post-combustion à 450°C dans le cas des gaz d'échappement synthétiques (en présence de l'eau et du CO_2) la conversion du méthane était complète, tandis que la température minimale requise pour atteindre le seuil de 500 ppm de méthane résiduel était de 400°C . À 350°C la conversion était faible ($< 20\%$) indépendamment de la concentration de méthane à l'entrée. Toutefois, on a observé à cette température un régime de combustion stable pour plus de 48 heures, ce qui démontre que la configuration géométrique du RAC assure l'autothermicité du réacteur, même si les conditions d'opération ne sont pas optimales.

Afin de représenter la post-combustion du méthane et de mieux saisir les limites d'opération du réacteur auto-cyclique, un premier modèle mathématique a été développé, à partir du modèle 1-D utilisé lors de la conception du réacteur auto-cyclique.

Pour tenir compte de la non-adiabaticité du réacteur, quatre paramètres de réglage ont été ajoutés au modèle 1-D, représentant respectivement les pertes de chaleur du réacteur envers l'environnement et le transfert de chaleur entre les compartiments

annulaire et interne du réacteur par unité de longueur. Les pertes de chaleur ont été évaluées de façon expérimentale pour le réacteur auto-cyclique.

Le modèle HT1-D, malgré sa simplicité, a permis de représenter adéquatement les données expérimentales et d'étudier les limites d'opérations du réacteur auto-cyclique en termes de température et de concentration de méthane à l'entrée du réacteur. L'échange de matière et d'énergie entre la phase fluide et le catalyseur a été représenté à l'aide de coefficients de transfert de masse et de chaleur, exprimés par des corrélations empiriques.

Afin de représenter de façon générale le transfert de chaleur entre le tube interne et la partie annulaire, un nouveau modèle, cette fois-ci bidimensionnelle (HT2-Dt), a été conçu. Bien que plusieurs hypothèses simplificatrices ont été posées, le modèle a reproduit adéquatement les données expérimentales que ce soit en termes de température ou de conversion.

Enfin, pour évaluer les limites et les réelles possibilités d'exploitation du modèle HT2-Dt, on a effectué des simulations, pour des conditions initiales opportunément choisies. Le modèle HT2-Dt a reproduit de façon satisfaisante les réponses du RAC expérimentalement constatées aux changements de conditions opératoires soit en termes de déplacement du front de combustion ou d'extinction de la réaction ou du rallumage de la réaction à l'entrée du réacteur.

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont touché trois domaines différents du génie chimique (conception des réacteurs chimique, catalyse et modélisation

mathématique) et il est possible d'identifier dans chaque domaine une contribution scientifique originale.

Dans le domaine des réacteurs la contribution originale est la mise en œuvre d'une nouvelle technologie (i.e. réacteur auto-cyclique) pour la post-combustion catalytique du méthane dans les gaz d'échappement des véhicules aux GNV. Le réacteur auto-cyclique, grâce à sa simplicité et de sa compacité, a démontré un réel potentiel d'exploitation.

Dans le domaine de la catalyse, les tests menés sur les catalyseurs de Pd déposés sur le TiO_2 n'ont pas démontré l'activité attendue pour la combustion catalytique du méthane. Cependant les résultats obtenus représentent une contribution aux efforts de tirer au clair la possibilité d'utiliser le TiO_2 comme support pour les métaux nobles dont le Pd.

Dans le domaine de la modélisation mathématique, il a été possible de décrire efficacement le réacteur auto-cyclique, en considérant le lit catalytique constitué de monolithes et de billes comme un solide homogène. Cette nouvelle approche, utilisée précédemment pour décrire les réacteurs composés uniquement de monolithes, a été utilisée avec succès dans ce travail pour représenter le RAC, caractérisé d'un côté par une géométrie complexe et de l'autre par un lit catalytique mixte, c'est-à-dire composé à la fois de billes et de monolithes.

Abstract

Amongst the alternatives to gas and diesel fuels, natural gas for vehicles (NGV) constitutes one of the more interesting solutions to decrease the energy dependency in transportation versus petrol, and contributes to the protection of environment. The increase in traffic is one of the causes contributing to air pollution, which is becoming of more importance on the planet. For this reason most of the world's legislatures have reinforced their laws concerning motor vehicles in order to meet the targets set by the Kyoto Protocol.

Vehicles fuelled by NGV generally emit 70% less CO and 23% less CO₂. Moreover, NO_x emissions are also notably reduced.

Unfortunately, the advantages on natural gas are strongly reduced by the presence of unburnt methane (about 2000 ppm) in the exhaust. The global warming potential of methane is 21 times greater than carbon dioxide. The combustion of unburnt methane in exhausts is a technological challenge due on the one hand to the high chemical stability of CH₄, on the other hand to the low temperature of exhaust gases (500-550°C).

The principal objective of this research was to implement and evaluate a new technology, based on the auto-cyclic reactor (ACR) concept, for the post-combustion of lean methane mixture in the exhaust of NGV fuelled vehicles.

Based on data from previous works, we developed a simple mathematical monodimensional model (HT1-Dt) in order to establish the dimensions of a laboratory scale reactor. To design the reactor and the pilot unit, we fixed the maximal gas flow rate at 140 L/min (STP), which represents roughly 1/15 of the flow rate of exhaust gas from an urban bus

and 1/10 of the flow rate of small vehicle. Then we proceeded with the building of the reactor.

At the same time, we prepared and tested combustion catalysts. In this study we compared several catalysts using Pd as the active phase, in terms of apparent activity and specific surface. We tried to link their performance to the different supports used during the tests (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2). The effect of dopants (Ce, La) added to the support was also evaluated. Although many authors consider titanium dioxide very promising as a support for the catalytic combustion of methane, our tests showed an opposite behavior. Apparent activity of catalysts using different supports decreases in the following order: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$. Research also showed that the morphology of TiO_2 (anatase or rutile) influences apparent activity and the catalyst deactivation. The probable causes could be finding in the formation of suboxides on the catalyst surface near the noble metal, Pd, and the ease of diffusion of Ti^{3+} ions for catalysts having anatase as support.

The comparison between catalysts with traditional alumina support and those supported on TiO_2 has dictated the choice and the preparation method of catalysts for the ACR. Classical methods used for assuring and reinforcing apparent activity of catalysts having Pd as active phase and alumina as support have given good results.

In order to understand the behavior of the ACR and to define the operational range for the post-combustion of exhaust gases of NGV fuelled vehicles, several tests have been made with the pilot unit. The feed stream was made of methane in air or methane in synthetic gases, reproducing the exhaust and containing 7% of CO_2 and 14% of water.

Reactor was first evaluated for the catalytic combustion of methane in air. Tests showed that for inlet temperatures higher than 335°C , the combustion of methane is

complete independently of the inlet concentration of CH_4 . For lower temperatures, but higher than 300°C , the conversion reached was at least 87%. Finally, for temperatures lower than 300°C , higher concentrations of CH_4 were needed in order to obtain higher conversions.

When synthetic gas was used (i.e. in presence of water and carbon dioxide), the conversion of methane was complete in temperature of 450°C or higher, whereas the minimal temperature required to obtain 500 ppm of residual methane was 400°C . At 350°C the conversion was low (<20%) independently of the inlet concentration of methane. However, at this temperature we observed steady state combustion for more than 48 hrs, which shows that the geometrical configuration of the ACR might assure the autothermicity of the reactor even if the operational conditions are not optimal.

In order to represent the post-combustion of methane and to better understand the operational limits for the ACR, a first mathematical model was built based on the previous 1-D model used for the design of the ACR. To take into account the heat losses of the reactor, four tuning parameters were added to the 1-D model, each representing the heat loss (per unit of length) of the reactor towards the environment and the heat transfer between the annular and the inner compartment of the reactor.

Heat losses were also experimentally evaluated for the ACR unit. The HT1-D model, despite its simplicity, has allowed to adequately represent the experimental values and to study the operational limits of ACR in terms of temperature and inlet methane concentration. The exchange of mass and energy between the fluid phase and the catalyst has been represented by heat and mass transfer coefficients, expressed by empirical correlations.

In order to generally represent the radial heat transfer between the inner and outer reactor tubes, a new bidimensional heterogeneous model (HT2-Dt) was developed. Although the model was based on several simplifying hypothesis, it's adequately reproduced experiments in terms of temperature profile and conversion. Finally in order to evaluate the limits of the reactor and the real possibilities of utilization of the HT2-Dt model, several simulations have been carried out at specific inlet conditions. The model satisfactorily reproduced the behavior of the ACR experimentally observed suite to changes in operational conditions, in terms of reaction front displacement as well as the extinction or the ignition of the reaction at the entry of the reactor.

The research presented in these thesis have touched on three different topics of chemical engineering (chemical reactor design, catalysis and mathematical model design) and it is possible to identify in each topic an original scientific contribution.

In the topic of reactor design, the original contribution is the development of a new technology (ACR) for the catalytic post-combustion of methane in exhaust gases of NGV fuelled vehicles. The ACR, thanks to its simplicity and compactness, showed a real potential of utilization.

In the topic of catalysis, tests carried out on Pd catalysts on TiO_2 have not showed the expected apparent activity for the catalytic combustion of methane. However, results obtained represent a contribution to a better understanding on the behavior of TiO_2 as a support of catalysts using Pd as active phase.

In the topic of mathematical model design, it was possible to efficiently describe the catalytic bed of the ACR (made of monoliths and pellets) as a continuum. This new approach, previously used to describe reactors composed uniquely of monoliths, has been successfully used in this work in order to represent the ACR, characterized on one side by a complex geometry and on the other side by a mixed catalytic bed, composed of both, monolith and pellets.

Table des matières

Dédicace	IV
Remerciements	V
Résumé	VI
Abstract	XI
Table des matières	XVI
Liste des annexes.....	XXII
Liste des tableaux	XXIII
Liste des figures	XXVI
Liste des sigles et abréviations.....	XXXIII
Chapitre 1 Introduction	1
1.1 Le gaz naturel dans le transport	1
1.2 Problématique.....	5
1.3 Objectifs.....	7
1.4 Méthodologie.....	8
1.5 Organisation de la thèse.....	9
Chapitre 2 Conception et mise au point du réacteur.....	11
2.1 Revue de la littérature.....	11
2.1.1 Généralités sur les réacteurs de post-combustion.....	11
2.1.1.1 Les pots oxydatifs et à trois voies	11
2.1.1.2 Les pots catalytiques pour les moteurs à mélange pauvre	19

2.1.2 Réacteurs autothermiques pour la combustion des mélanges pauvres	20
2.1.2.1 Autothermicité.....	20
2.1.2.2 Déplacement du front de réaction.....	21
2.1.2.3 Réacteur à lit fixe à contre-courant.....	23
2.1.2.4 Réacteur à écoulement inversé.....	23
2.1.2.5 Réacteur à boucle de recirculation.....	29
2.1.2.7 Le réacteur auto-cyclique.....	31
2.2 Conception du réacteur et de l'unité pilote.....	37
2.2.1 Alimentation du réacteur.....	37
2.2.1.1 Débit des gaz d'échappement.....	37
2.2.1.2 Composition de l'alimentation.....	39
2.2.2 Longueur du lit catalytique.....	41
2.2.2.1 Les équations de bilan.....	42
2.2.2.2 Étude de sensibilité	44
2.3 Le montage expérimental	48
2.3.1 L'alimentation	50
2.3.2 Le préchauffage	50
2.3.3 Le réacteur auto-cyclique	50
2.3.4 L'analyse des effluents	53
Chapitre 3 Les catalyseurs pour la combustion	55
3.1 Revue de la littérature	55
3.1.1 Généralités sur la combustion catalytique du méthane	55
3.1.2 Les catalyseurs pour la combustion catalytique du méthane	59

3.1.3 L'effet des précurseurs	64
3.1.4 L'influence du CO ₂ et de l'eau	65
3.1.5 Le dioxyde de titane comme support	67
Chapitre 4 Développement d'un catalyseur de post-combustion	70
4.1 Préparation, caractérisation et évaluation	71
4.1.1 Préparation des catalyseurs	71
4.1.2 Caractérisation	71
4.1.3 Le réacteur intégral	72
4.1.4 Évaluation de l'activité apparente	74
4.2 L'effet des additives sur la stabilité thermique du TiO ₂	76
4.3 L'influence du TiO ₂ comme support sur l'activité apparente	78
4.4 L'influence des additifs sur l'activité apparente	82
4.5 L'effet de la morphologie du dioxyde de titane sur l'activité apparente	84
4.6 Choix du catalyseur pour le RAC	87
4.7 Conclusion	89
Chapitre 5 Les catalyseurs pour le réacteur auto-cyclique	91
5.1 Préparation, caractérisation et évaluation	91
5.1.1 Préparation des catalyseurs	91
5.1.2 Caractérisation	92
5.1.3 Évaluation de l'activité apparente	95
5.2 Paramètres cinétiques	95
Chapitre 6 Résultats expérimentaux de l'unité pilote	99
6.1 Performance du réacteur auto-cyclique	99

6.2 Estimation de pertes de chaleur	100
6.2.1 Récupération de la chaleur	100
6.3 Résultats expérimentaux : combustion du méthane dans l'air	101
6.4 Résultats expérimentaux : gaz d'échappement synthétique	109
6.5 Conclusion	114
Chapitre 7 La modélisation mathématique de la combustion catalytique	117
7.1 Revue de la littérature.....	117
7.1.1 Généralités sur les modèles mathématiques de combustion	117
7.1.1.1 <i>Modèle hétérogène et pseudo-homogène.</i>	117
7.1.1.2 <i>Modèle localisé (lumped) et modèle réparti (distributed)</i>	118
7.1.1.3 <i>Dimensionnalité du modèle</i>	118
7.1.1.4 <i>Microscopique ou macroscopique?</i>	119
7.1.2 Les modèles 1-D	121
7.1.3 Les modèles 2-D et 3-D	123
7.2 Le modèle mathématique HT1-D	123
7.2.1 Hypothèses	124
7.2.2 Les équations de bilan	126
7.2.2.1 <i>Le coefficient d'efficacité η</i>	130
7.2.2.2 <i>Les coefficients de transfert de masse et de chaleur</i>	131
7.2.2.3 <i>Les propriétés physiques</i>	134
7.2.3 La résolution numérique	134
7.2.3.1 <i>L'algorithme de résolution</i>	135
7.2.4 Résultats et discussion	141

7.3 Le modèle mathématique HT2-Dt	145
7.3.1 Les équations de bilan	148
7.3.2 Considérations sur les coefficients de transfert utilisés	161
7.4 Résultats et discussion.....	161
7.4.1 Méthane dans l'air	162
7.4.2 Méthane dans les gaz d'échappement synthétiques	170
7.4.3 L'effet de la pression sur la conversion et le transfert de chaleur	176
7.4.4 Démarrage à froid et temps d'amorçage de la réaction.....	178
7.5 Mise à l'échelle du réacteur auto-cyclique	180
Chapitre 8 Conclusions et recommandations	183
8.1 Conclusions	183
8.2 Contributions scientifiques originales	187
8.3 Recommandations	188
Bibliographie	191

Liste des annexes

Annexe 1 Composition du NGV	222
Annexe 2 Exemple de calcul du débit des gaz d'échappement.....	225
Annexe 3 Calcul des paramètres pour le contrôleur PID.....	229
Annexe 4 Photos du montage expérimental et du réacteur auto-cyclique	232
Annexe 5 Calcul des incertitudes expérimentales.....	234
Annexe 6 Propriétés physiques.....	236

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Principales réactions dans un pot catalytique à trois voies (Kaspar, Fornasiero, & Hickey, 2002)	15
Tableau 2.2 Principales propriétés géométriques et physiques des monolithes métalliques et céramiques (Gulati & Sweet, 1990; Oser, 1988; Prigent, 1985)	17
Tableau 2.3 (adapté de Liu, Hayes, Checkel, Zheng, & Mirosh, 2001)	28
Tableau 2.4 Limites d'opération pour une combustion stable (adaptée de D. Klvana, Chaouki, Guy, Kirchnerova, & Zanoletti, 2005).	33
Tableau 2.5 Estimation du débit des gaz d'échappement pour 4 types différents de moteur alimentés au GNV	38
Tableau 2.6 Caractérisation des alimentations de l'unité pilote	41
Tableau 2.7 Équations de bilan	43
Tableau 2.8 Ensemble des critères de conception du réacteur auto-cyclique	48

Tableau 2.9 Caractéristiques géométriques du réacteur auto-cyclique	52
Tableau 4.1 Surface spécifique du TiO_2 avant et après calcination à 650°C durant 12 heures	76
Tableau 4.2 Effets des additifs sur la surface spécifique du TiO_2 après calcination à 650°C durant 12 heures.	77
Tableau 4.3 Influence du support sur l'activité apparente des catalyseurs. Échantillons calcinés à 650°C durant 12 heures.	80
Tableau 4.4 Influence des additives sur l'activité apparente des catalyseurs. Échantillons calcinés à 650°C durant 12 heures.	83
Tableau 4.5 Influence de la morphologie du TiO_2 sur l'activité apparente des catalyseurs. Échantillons calcinés à 550°C durant 12 heures.	85
Tableau 4.6 Influence de l'addition du CeO_2 dans le washcoat sur l'activité apparente du monolithe.	89
Tableau 5.1 Propriétés Physiques des catalyseurs utilisés dans l'unité pilote	94

Tableau 5.2 Paramètres cinétiques et constantes de vitesse calculées à 350, 450 et 550°C pour les catalyseurs utilisés dans l'unité pilote.	97
Tableau 6.1 : Performances du réacteur auto-cyclique alimenté par un courant de méthane dans l'air (140 l/min)	102
Tableau 6.2 Normes européennes sur les émissions de méthane	109
Tableau 6.3 : Performances du réacteur auto-cyclique alimenté par des gaz d'échappement synthétiques (7 vol.% CO ₂ , 14 vol.% H ₂ O; 140 l/min) avec divers concentrations	111
Tableau 7.1 Identification des zones du modèle. Les zones (II-III-V-VI) se réfèrent à la structure du lit catalytique présentée à la Figure 2.18.	124
Tableau 7.2 Caractéristiques du maillage utilisé	135
Tableau 7.3 Paramètres de réglage.....	140
Table A2.1 Paramètres mécaniques du moteur 6C107GN	225
Tableau A3.1 Paramètres du réglage du contrôleur PID (équations).....	229

Tableau A3.2 Paramètres du réglage du contrôleur PID.....	231
Tableau A6.1 Paramètres de l'équation polynomial pour la phase gazeuse	244
Tableau A6.2 Chaleur spécifique en fonction de la température pour la phase gazeuse	244
Tableau A6.3 Paramètres de l'équation polynomial pour l'air	245
Tableau A6.4 Viscosité dynamique des différents composants	245
Tableau A6.5 Viscosité dynamique en fonction de la température	245

Liste des figures

Figure 2.1 Représentation typique de l'efficacité de conversion d'un catalyseur à trois voies en fonction de la richesse λ (Prigent, 1985)	14
Figure 2.2 Représentation typique d'un pot catalytique à trois voies.	17
Figure 2.3. Réacteur autothermique à lit fixe. (a) Standard, (b) Contre-courant. Adapté de (Kolios, Frauhammer, & Eigenberger, 2000a)	23
Figure 2.4. Représentation schématique du réacteur à écoulement inversé. Écoulement direct (a); écoulement inversé (b). Adapté de (Liu, Hayes, Checkel, Zheng, & Mirosh, 2001).	24
Figure 2.5. Profile de température lors du fonctionnement du RFR. Accumulation de la chaleur dans le RFR (Effet <i>heat trap</i>). Adapté de (Liu, Hayes, Checkel, Zheng, & Mirosh, 2001).	25
Figure 2.6 Représentations schématiques de pots catalytiques à écoulement inversé : (a) RFR pour de moteurs Diesel alimentés au gaz naturel; (b) RFR pour la réduction des NO _x en excès d'air; (c) RFR pour le contrôle des émissions au démarrage à froid. (Matros, Bunimovich, Strots, & Mirosh, 1999).	27

Figure 2.7 Représentation schématique du réacteur à recirculation fermée (CLR).	29
Figure 2.8 Représentation schématique du réacteur à recirculation interne.	31
Figure 2.9 Représentation schématique du réacteur auto-cyclique	32
Figure 2.10 Représentation des zones d'opérations du réacteur auto-cyclique.....	34
Figure 2.11 Exemple de combustion stable de l'acétone, qui montre l'effet de l'augmentation de débit sur le profil de température.....	35
Figure 2.12 Exemples de mouvement oscillatoire du front de réaction en régime de combustion quasi-stable (Klvana et al., 2005)	36
Figure 2.13 Variation de la concentration de CO ₂ , H ₂ O et O ₂ dans les gaz d'échappement en fonction du rapport λ	40
Figure 2.14 Variation de la conversion de méthane (2000 ppm) en fonction de la longueur du lit monolithique pour $T_{in} = 450^{\circ}\text{C}$ (a) et $T_{in} = 400^{\circ}\text{C}$ (b).....	45

Figure 2.15 Variation de la conversion de méthane en fonction de la longueur du lit monolithique pour $T_{in} = 450^{\circ}\text{C}$ (a) et $T_{in} = 400^{\circ}\text{C}$ (b).	46
Figure 2.16 Variation du diamètre des monolithes en fonction de la vitesse linéaire.....	47
Figure 2.17 Montage expérimentale de l'unité pilote	49
Figure 2.18 Le réacteur auto-cyclique : vue schématique du réacteur; identification des différentes zones composant le lit catalytique; emplacement de la grille.....	51
Figure 2.19 Emplacement des thermocouples dans le réacteur.....	51
Figure 2.20 Le système d'analyse	54
Figure 3.1 Oxydation catalytique du méthane sur palladium. Mécanisme de réaction proposé par Cullis & Willatt (1983).....	58
Figure 4.1 Montage expérimentale	72
Figure 5.1 Image du canal du monolithe enduit obtenue par microscopie électronique à balayage.....	93

Figure 6.1 : Profiles de température dans le réacteur pour un débit de 140 l/min (méthane dans l'air)	104
Figure 6.2 Exemple de régime de combustion quasi-stationnaire (oscillatoire)	107
Figure 6.3 Comparaison des profiles expérimentales de températures pour des conditions de température et de concentration à l'entrée identiques (même puissance)	113
Figure 6.4 Performances du RAC en termes de conversion versus la température d'entrée pour différents concentrations de méthane dans l'air et dans les gaz d'échappement synthétiques.	115
Figure 7.1 Reconfiguration du monolithe pour le modèle discret à plusieurs canaux selon Kolaczowski & Worth (1995).	120
Figure 7.2 Algorithme de résolution pour la zone i-ième du réacteur.....	137
Figure 7.3 Conversions et profiles axiales de température pour la combustion catalytique du méthane dans l'air (140 L/min) en régime établi.	141

Figure 7.4 Conversions et profils axiaux de températures pour la combustion catalytique du méthane dans le gaz d'échappement synthétique (140 L/min) en régime établi..... 142

Figure 7.5 Abaque de la conversion (%) en fonction des conditions d'entrée (température et concentration de CH_4) dans le cas de méthane dans les gaz d'échappement synthétiques.....144

Figure 7.6 Représentation des domaines d'intégration utilisés pour la modélisation mathématique du RAC. 149

Figure 7.7 Conversions et profils axiaux de température pour la combustion catalytique du méthane dans l'air (140 L/min) en régime établi. 163

Figure 7.8 Profils de température de la phase gazeuse pour la combustion catalytique du méthane dans l'air (140 L/min) en régime établi..... 164

Figure 7.9 Profils de température de la phase gazeuse pour la combustion catalytique du méthane dans l'air (140 L/min)..... 166

Figure 7.10 Conversion par rapport au méthane, méthane dans l'air (140 L/min) 167

Figure 7.11 Effets de la diminution de la température d'entrée des gaz sur le déplacement du front de réaction..... 168

Figure 7.12 Évolution du front de réaction en fonction du temps pour la combustion de méthane dans l'air (140 L/min). 169

Figure 7.13 Conversions et profils axiaux de température pour la combustion catalytique du méthane dans les gaz synthétiques (140 L/min) en régime établi. 171

Figure 7.14 Profils de température (simulation) pour la combustion catalytique du méthane dans les gaz synthétiques (140 L/min) en régime établi pour différentes valeurs de T_{in} et $c_{CH_4} = 3000$ ppm. 172

Figure 7.15 Conversion du méthane (simulation) en fonction du temps pour la combustion catalytique du méthane dans les gaz synthétiques (140 L/min) en fonction du temps pour différentes valeurs de T_{in} 173

Figure 7.16 Conversion du méthane (simulation) en fonction du temps pour la combustion catalytique du méthane dans les gaz synthétiques (140 L/min) en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration initiale de méthane et $T_{in}=400^{\circ}\text{C}$ 175

Figure 7.17 Conversion du méthane (simulation) en fonction du temps pour la combustion catalytique du méthane dans les gaz synthétiques (140 L/min) pour différentes valeurs de pression totale ($T_{in}=400^{\circ}\text{C}$)..... 177

Figure 7.18 Temps nécessaires pour atteindre 500 ppm de méthane résiduel pour différentes concentrations initiale de méthane en fonction de la température à l'entrée..179

Figure 7.19 Paramètres d'action pour améliorer les performances du réacteur auto-cyclique à faibles températures ($T_{in} < 400^{\circ}\text{C}$) 180

Figure A3.1 Réponse du préchauffage à un *step input* de 40% 230

Liste des sigles et abréviations

a_v	surface volumique, m^2/m^3
A	facteur pré-exponentiel
A_c	aire de la section transversale
A/F	rapport massique entre le débit d'air et de combustible alimenté au moteur
c	concentration, mol/m^3
CLR	réacteur à boucle de recirculation (Circulation Loop Reactor)
C_p	capacité thermique, $J/kg \cdot K$
cpsi	canaux par pouce carré
D_{AB}	diffusion moléculaire, m^2/s
D_e	diffusion efficace, m^2/s
D_H	diamètre hydraulique
D_K	diffusion de Knudsen, m^2/s
E	fonction objectif
E_{app}	énergie d'activation apparente
F	débit molaire, mol/s
F	facteur de correction de la surface exposée ($F = 2.40$)
GNV (NGV)	gaz naturel pour véhicules
h	coefficient de transfert d'énergie, $W/m^2 \cdot K$
h	coefficient de transfert d'énergie avec la paroi du réacteur, $W/m^2 \cdot K$
HC	hydrocarbure

HT1-D	model mathématique hétérogène monodimensionnel non transitoire
HT1-Dt	model mathématique hétérogène monodimensionnel transitoire
HT2-Dt	model mathématique hétérogène bidimensionnel transitoire
k	conductivité thermique, W/ m· K
k	constante de vitesse de réaction, m/s ou mol / kg s bar
k_v	constante de vitesse rapportée à l'unité de volume du catalyseur, 1/s
k^*	constante de vitesse de réaction avec l'effet inhibiteur, mol / kg s bar
k_m	coefficient de transfert de masse, m/s
IRR	réacteur à recirculation interne (Internal Recirculation Reactor)
l_{CH_4}	limite d'émission du CH ₄ , g/kWh
L_c	longueur efficace pour le monolithe, m
$\dot{m}_{ex}$	débit massique des gaz d'échappement, g/h
MEC	éthyl-méthyl-cétone
n_{ch}	nombre de canaux par rapport à A_c
p	pression partielle, bar
P	puissance, W
P_e	puissance effective développée par le moteur, kW
PM	poids moléculaire, g/mol
Q1, Q2	paramètre de réglage représentants les pertes thermiques entre le réacteur et l'environnement, W/m
Q3, Q4	paramètre de réglage représentants les pertes thermiques entre les compartiments du réacteur, W/m
Q_{pertes}	pertes thermiques entre le réacteur et l'environnement, W

Q_{trans}	thermiques entre les compartiments du réacteur, W
$\dot{Q}$	débit volumique, L/min
r	vitesse de réaction, mol/kg · s ou mol/m ² · s ou mol/m ³ · s
r	coordonnée radiale, m
R	rayon
R	constante des gaz parfaits
r_e	rayon équivalent des pores, m
R_{eq}	resistance équivalente à la paroi, W/ m ² · K
RAC	réacteur auto-cyclique
RFR	réacteur à écoulement inversé (Reverse Flow Reactor)
S_g	surface spécifique, m ² /g
SRC	réduction catalytique sélective
STP	température et pression standard (25°C et 1 bar)
t	temps
T	température
T5	thermocouple numéro 5
T_s	température à la surface
T_{10}, T_{50}, T_{90}	température à laquelle 10%, 50% ou 90% de la conversion est atteinte
TWC	catalyseur à trois voies (Three Ways Catalyst)
u, U	vitesse du fluide, m/s
X	conversion
Y_a	faction molaire du composant a
w	vitesse de déplacement du front, m/s

W	poids du catalyseur, kg
W_p	perimètre mouillé, m
z	coordonnée axiale
Z	facteur de compressibilité

Lettres grecques

δ_w	longueur caractéristique du monolithe
ΔH_r	chaleur de combustion, J/mol
ΔT	variation de température, °C
ΔT_{ad}	variation de température en conditions adiabatiques, °C
ε	porosité
ε_v	efficacité volumétrique
η	efficacité
η_T	rendement thermique
θ	coordonnée angulaire
λ	richesse du mélange
ϕ	module de Thiele
ρ	densité, kg / m ³
τ	tortuosité

Souscrit

0	initial
II, III, V, VI	relative à la zone II, III, V, VI du réacteur

400, 440	à la température de 400°C, 440°C
ad	adiabatique
b, bed	relative au lit catalytique
calc	calculé (simulé)
CH ₄	relative au méthane
CS	calculé par rapport à la surface du catalyseur
descente	relative à la phase de descente (température décroissante)
exp	expérimental
f	fluide
g	relative à la phase fluide
i	relative au nœud i-ième
in	relative à l'entrée
max	maximal
mono	paroi (monolithe)
montée	relative à la phase de montée (température croissante)
p	particule
s	solide (catalyseur)
S	surface
T	thermique
v	volumique
VB	calculé par rapport au volume du lit compact
w	paroi (monolithe)

Nombres adimensionnels

β	nombre de Prater
Da	nombre de Damköhler
Gz	nombre de Graetz
Nu	nombre de Nusselt
Pe	nombre de Peclet
Pr	nombre de Prandtl
Re	nombre de Reynolds
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood

Chapitre 1

Introduction

1.1 Le gaz naturel dans le transport

Les besoins énergétiques du monde actuel sont couverts, à environ 90%, par l'utilisation du potentiel chimique des combustibles fossiles; l'énergie hydraulique n'intervient que pour 3% et l'énergie nucléaire pour 7% (IEA, 2007). La conversion de l'énergie chimique des différents combustibles en énergie mécanique, électrique et thermique se fait encore à l'heure actuelle, dans la majorité des cas, en passant par la production de chaleur résultant de leur combustion. Dans le domaine de la combustion, comme dans beaucoup d'autres domaines, l'application a devancé l'étude des phénomènes fondamentaux. Cependant, il est évident que la connaissance de ces derniers est une condition *sine qua non* pour l'optimisation de tous procédés industriels. Or cette optimisation n'a pas qu'une raison économique, qui est celle d'exploiter de façon rationnelle les ressources naturelles de combustible, elle a aussi une raison environnementale, dont on ne se préoccupait guère il y a quelques dizaines d'années et dont l'importance devient vitale.

La voiture fait partie intégrante de la vie de tous les jours d'un grand nombre de personnes et l'industrie automobile est une source d'emplois et de croissance considérable pour de nombreuses régions du monde. L'utilisation de la voiture a un impact non négligeable sur les changements climatiques, puisqu'environ 15 % des émissions globales de dioxyde de carbone (principal gaz à effet de serre) proviennent du carburant consommé par les voitures particulières. On estime qu'à travers le monde les moteurs à combustion interne

des véhicules routiers émettent plus de 900 millions de tonnes de dioxyde de carbone chaque année (SAIC, 2002). Bien que la technologie automobile ait considérablement progressée, notamment en matière d'efficacité énergétique, ce qui se traduit par de moindres émissions de CO₂, cela n'a pas été suffisant pour contrebalancer l'augmentation du trafic automobile.

Parmi les carburants alternatifs à l'essence et au diesel, le gaz naturel pour véhicules (GNV) est sans doute l'un des plus attrayants. Pour comprendre les raisons qui font du gaz naturel le candidat idéal comme carburant automobile du futur, il ne faut pas s'arrêter uniquement aux avantages environnementaux qu'il peut offrir au niveau des émissions gazeuses. Il faut dans l'analyse d'impact environnementale considérer aussi tout le cycle de traitement du gaz naturel, à partir de l'extraction jusqu'à la distribution aux particuliers.

Premièrement c'est le carburant qui nécessite le moins de raffinage entre son état naturel et son état utilisable comme carburant, ce qui réduit considérablement les coûts et la pollution liés à sa production. Composé principalement de méthane (90-95%), le gaz naturel subit une déshydratation et une désulfuration avant d'être comprimé ou liquéfié. Le contenu énergétique du gaz naturel liquéfié est relativement élevé par rapport aux combustibles alternatifs (23.3 MJ/litre, contre 21.2 pour l'éthanol, 15.6 pour le méthanol et 8.9 pour l'hydrogène). De plus il a des bonnes qualités antidétonantes (RON 120) qui le rend particulièrement attractif du point de vue mécanique. Il peut être acheminé par gazoduc directement et avec continuité aux points de consommation, contrairement aux carburants traditionnels qui sont convoyés par wagon ou par camion citerne. Dans le cas du gaz naturel, les pertes par évaporation sont inexistantes car les systèmes de remplissage et de stockage doivent être étanches, alors qu'actuellement elles représentent 20% des émissions totales

d'hydrocarbures pour un véhicule à essence (SAIC, 2002). Deuxièmement les réserves mondiales de gaz naturel sont abondantes et leur répartition géographique est moins concentrée à l'échelle de notre planète que celles du pétrole. En janvier 2004 le volume des réserves mondiales de gaz naturel était de 6.076 Tcf, dépassant de 10 % la valeur estimée en 2003. Avec 23% de l'énergie consommée en 2001, le gaz naturel est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole (37%) et le charbon (24%) et sa consommation est destinée à augmenter de 70% entre 2001 et 2025. Toutefois, bien que les ressources disponibles soient présentes dans tous les continents, le gaz naturel fournit seulement le 0,05% de l'énergie utilisée dans les transports (EIA, 2004). L'Italie, la France, l'Argentine, la Nouvelle Zélande, la Russie et les États-Unis possèdent des flottes significatives de véhicules au gaz naturel (autobus et véhicules particuliers), tandis qu'ailleurs le gaz naturel est très peu utilisé.

La troisième raison est la compatibilité environnementale du gaz naturel. Par rapport à l'essence et au diesel, le gaz naturel présente des avantages indéniables pour la protection de l'environnement et de la qualité de l'air. Dans les gaz d'échappement des moteurs utilisant des carburants traditionnels on retrouve des quantités considérables de monoxyde de carbone (CO), d'oxydes d'azote (NO_x), d'hydrocarbures imbrûlés, de particules solides et d'oxydes de soufre (SO_x). Par contre les moteurs alimentés au gaz naturel sont exempts de particules (hormis celles issues de la dégradation de l'huile et de l'usure du moteur) et ils émettent 70% moins de CO grâce à une oxydation plus complète et 23% moins de CO₂ à cause du rapport H:C plus élevé dans le méthane que dans les autres hydrocarbures (Gelin & Primet, 2002; Lipman & Delucchi, 2002). Les émissions de NO_x, résultant de la dissociation à haute température de l'oxygène et de l'azote, sont aussi notablement réduits,

puisque la température dans les moteurs au gaz naturel par rapport aux moteurs conventionnels est plus faible à cause du rapport air/carburant plus élevé. Les moteurs au gaz naturels, pouvant opérer avec des taux de compression élevés, possèdent une efficacité de combustion supérieure vis-à-vis des autres moteurs. En conséquence, à parité de rendement, la meilleure efficacité se traduit par une diminution de 80% des NO_x (Lampert, Shahjahan Kazi, & Farrauto, 1997). Les émissions des SO_x sont aussi quasi inexistantes, à cause de la faible quantité de soufre présente dans le GNV.

Enfin le gaz naturel peut être utilisé dans les moteurs au diesel conventionnel, en apportant quelques modifications. En effet à cause du nombre de cétane extrêmement faible du gaz naturel (<6), la combustion ne peut pas être provoquée par la simple compression dans le cylindre, car la température d'autoallumage du gaz naturel est très élevée (650°C). Cette température représente presque trois fois la valeur pour le diesel, qui est comprise entre 204 et 260°C (Nowak, 1994). Il est donc nécessaire d'envisager l'utilisation d'une bougie ou l'injection d'une faible quantité de diesel dans le cylindre afin de démarrer la réaction de combustion. La quantité injectée en général ne dépasse pas 15% du carburant totale fourni au moteur (Barbour, Crouse, & Lestz, 1986).

Pour ces raisons le gaz naturel représente pour les Pays qui ne possèdent pas de pétrole une excellente alternative à l'essence et au diesel, soit du point de vue environnemental, ou du point de vue économique. À ce propos l'Union Européenne s'est fixée comme objectif d'avoir en 2020 un parc de véhicules au gaz naturel représentant 10 % du parc total. Plusieurs recherches sont donc menées afin d'améliorer les performances des moteurs utilisant le gaz naturel comme carburant (Commission des Communautés Européennes, 2007)

1.2 Problématique

Comme pour les véhicules à essence, les véhicules au gaz naturel sont équipés d'un pot catalytique afin de respecter les normes antipollution en vigueur.

Les législateurs de la plupart des régions du monde ont sensiblement renforcé leur réglementation pour les véhicules à moteur afin de répondre aux engagements prévu par le Protocole de Kyoto. La Commission Européenne a signé volontairement en 1998 un accord avec l'ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) pour réduire les émissions de dioxyde de carbone, en se donnant comme objectif de réduire les émissions de CO₂ à 140 g/km pour les nouvelles voitures fabriquées à partir de 2008¹ (soit une diminution de 25 % par rapport aux niveaux de 1995) et ensuite à 120 g/km d'ici 2012². En Amérique du nord les normes en matière d'émissions des véhicules sont en grande partie régies par les amendements apportés au *Clean Air Act* de 1990. L'Agence américaine pour la protection de l'environnement a adopté en 2004 les normes dites de la «phase 2» (*TIER 2*), qui abaissent les plafonds des émissions et renforcent sensiblement les normes d'émissions applicables aux autobus et aux poids lourds (CEMT, 2000)

Les voitures fonctionnant au gaz naturel munies de pots catalytiques conventionnels respectent aisément les normes actuelles pour ce qui concerne le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote. Comme Gélin & Primet (2002) ont souligné dans leurs travaux de recherche, un autobus alimenté au gaz naturel respecte les normes *Euro III* et *TIER I* pour le CO et les NO_x, même sans aucun traitement catalytique post-combustion des gaz d'échappement. Malheureusement les avantages du gaz naturel que l'on a décrits dans le

¹ EURO V

² EURO VI

paragraphe précédent, sont partiellement anéantis par la présence de méthane imbrulé dans les gaz d'échappement. La classification ambiguë du méthane comme polluant, sa stabilité apparente vis-à-vis de l'oxydation et sa faible réactivité photochimique, se reflètent dans les normes qui régissent les émissions d'hydrocarbures imbrulés. Aux États-Unis et au Canada on retrouve uniquement une norme qui concerne les hydrocarbures non méthaniques (NMHC). L'UE a introduit récemment dans ses réglementations la distinction entre NMHC et méthane (In, Kim, Kim, & Cho, 1997; Zelenka, Cartellieri, & Herzog, 1996), ce qui est tout à fait étonnant, du moment que, entre les gaz à effet de serre, le CH_4 est reconnu comme un des gaz les plus dangereux, avec un potentiel de réchauffement global³ 21 fois plus grand que le dioxyde de carbone et une durée de vie très longue.

À cause de l'effet de serre dû au gaz naturel les émissions de méthane des véhicules au gaz naturel doivent nécessairement être réduites. La conversion d'au moins 60% du méthane imbrulé est requise afin de satisfaire la norme actuelle la plus sévère (Lipman & Delucchi, 2002). Puisque le CH_4 est très difficile à oxyder, la combustion du méthane imbrulé dans les gaz d'échappement représente de nos jours un défi technologique. La faible température à laquelle le catalyseur doit travailler, typiquement 500-550°C, la très faible concentration de méthane à oxyder (500-1000 ppm) et la présence d'eau et de CO_2 en quantité élevée sont d'autres obstacles au traitement post-combustion, auxquels les pots catalytiques conventionnels peuvent difficilement faire face (Gelin & Primet, 2002).

Donc les véhicules au gaz naturel devraient être nécessairement équipés d'un pot catalytique spécifique qui occuperait un volume raisonnable pour l'oxydation du CH_4 . En plus, pour palier à l'effet d'inhibition de la réaction d'oxydation par l'eau et le dioxyde de

³ Sur un horizon de 100 ans

carbone à des températures inférieures à 500°C, un catalyseur très actif devrait être développé. Enfin, étant donné que la quantité d'imbrulés à oxyder est très faible, une nouvelle conception de pot catalytique devrait être conçue afin d'exploiter au maximum la chaleur de réaction à l'intérieur du lit catalytique de manière à assurer l'autothermicité du réacteur post-combustion.

1.3 Objectifs

Afin de répondre au défi technologique de développer un pot catalytique pour les véhicules au gaz naturel, capable de réduire le méthane imbrulé sous le seuil de 500 ppm, on est parti du concept du réacteur auto-cyclique (RAC). Conçu au département de génie chimique de l'École Polytechnique de Montréal (D. Klvana, Kirchnerova, J., Chaouki, J. & Guy, C., 1999) pour la combustion catalytique des composants organiques volatiles, le réacteur auto-cyclique, dont la configuration innovatrice permet d'exploiter la chaleur produite par une réaction exothermique et de profiter d'un effet autorégulateur, a été précédemment testé avec succès pour la combustion de concentrations relativement élevées de méthane.

L'objectif principal de ce projet de recherche était de mettre en œuvre et d'évaluer le concept du réacteur auto-cyclique pour la post-combustion de faible teneur de méthane dans les gaz d'échappement des moteurs au gaz naturel.

Pour atteindre cet objectif il a fallu faire la conception du réacteur pour des faibles concentrations de CH_4 à traiter. De plus, il a fallu mettre au point un catalyseur très actif capable d'oxyder une faible quantité de méthane en présence d'eau et du CO_2 à des températures relativement basses. Finalement il a fallu modéliser le comportement du réacteur auto-cyclique afin d'établir ses limites de fonctionnement.

1.4 Méthodologie

Pour atteindre les objectifs fixés, la méthodologie suivante a été appliquée :

- Recherche bibliographique.

Périodiquement ont été compilées et analysées les informations disponibles dans la littérature au sujet des réacteurs de post-combustion, des catalyseurs de combustion et de la modélisation mathématique de la combustion catalytique.

- Conception du réacteur auto-cyclique.

À partir d'un modèle simple (HT1-D) et des valeurs typiques de paramètres cinétiques pour des catalyseurs conventionnels de combustion, on a déterminé les dimensions d'un réacteur pilote de laboratoire et procédé à sa construction. Pour évaluer les performances du nouveau réacteur, on a bâti en parallèle un montage expérimental.

- Développement du catalyseur.

En même temps que la conception du réacteur, on a préparé et testé des catalyseurs de combustion. Les catalyseurs à base d'oxyde de palladium sur des oxydes de métaux agissant comme support présentent actuellement le meilleur choix possible parmi les catalyseurs de combustion. Bien que le PdO soit plus active que le platine, à faible température il subit une forte inhibition par l'eau. Plusieurs supports ont donc été évalués (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2), afin de discerner leur effet sur l'activité apparente du catalyseur. À partir des tests de performance, on a choisi le catalyseur qui a été employé dans le réacteur pilote.

- Performance du RAC : résultats expérimentaux.

Des tests ont été conduits en laboratoire afin d'évaluer le comportement du réacteur auto-cyclique face à la variation des paramètres opératoires (température, débit et concentration de méthane à l'entrée). L'alimentation était constituée soit par des mélanges de méthane dans l'air sec ou par des mélanges synthétiques représentant les gaz d'échappement et contenant 7% de CO_2 et 14% d'eau.

- Modélisation mathématique.

Le modèle HT1-D utilisé pour la conception du réacteur auto-cyclique a été d'abord raffiné pour mieux représenter les données expérimentales. On a tenu compte des pertes de chaleur et du transfert thermique entre les deux compartiments du réacteur, afin de refléter les profils de température obtenus pendant les tests en laboratoire.

Par la suite un modèle plus complexe HT2-D a été développé.

1.5 Organisation de la thèse

Le chapitre 1 de cet ouvrage est en somme une introduction faisant état du gaz naturel comme carburant et de la problématique associée aux émissions des véhicules alimentés au gaz naturel. Il présente aussi les objectifs des travaux de recherche et il explique la méthodologie utilisée pour les atteindre, ainsi que la structure de la thèse.

Le chapitre 2 décrit la conception et la mise au point du réacteur auto-cyclique et de l'unité pilote. Après avoir passé en revue les réacteurs de combustion catalytique, en particulier la combustion des mélanges pauvres, il présente la conception du RAC à l'aide du modèle HT1-D, suivi par la description du montage expérimentale, de l'alimentation et des méthodes analytiques, permettant de caractériser la combustion.

Le chapitre 3 présente une revue de l'état actuel des connaissances sur les catalyseurs pour la combustion du méthane, en considérant l'inhibition de l'eau et du CO_2 , ainsi que l'influence du dioxyde de titane comme support sur la performance des catalyseurs.

Le chapitre 4 traite des catalyseurs de post-combustion. On y présente les méthodes de préparation, la caractérisation ainsi que l'évaluation expérimentale des performances. On y discute de l'influence du support, de la morphologie du TiO_2 et des additifs sur l'activité apparente des catalyseurs et leur stabilité. Enfin on y analyse l'inhibition de l'eau et du CO_2 . Sur la base des résultats obtenus on a choisi le catalyseur pour le réacteur auto-cyclique.

Le chapitre 5 décrit la préparation, la caractérisation ainsi que l'évaluation expérimentale des catalyseurs destinés à l'unité pilote (billes et monolithes). Suite à la détermination de l'activité apparente, l'évaluation de la cinétique a été effectuée.

Le chapitre 6 traite l'évaluation des pertes de chaleur dans le réacteur. De plus il présente les résultats expérimentaux de l'unité pilote en termes de profil de température et de conversion, en considérant comme alimentation soit le méthane dans l'air sec soit les gaz d'échappement synthétiques.

Après une description des principaux modèles trouvés dans la littérature pour décrire la combustion dans les pots catalytiques, le chapitre 7 traite du développement mathématique du modèle HT1-D décrivant le réacteur auto-cyclique. La comparaison avec les valeurs simulées et expérimentales est présentée, ainsi que l'analyse de sensibilité sur les paramètres d'entrée. Ensuite le modèle HT2-D est décrit en détail et une discussion sur le rallumage et la période de cycle est entamée, afin de mieux saisir le comportement du RAC.

Enfin le chapitre 8 reprend les principales contributions de ce travail de recherche, et présente des suggestions pour de futures recherches.

Chapitre 2

Conception et mise au point du réacteur

2.1 Revue de la littérature

2.1.1 Généralités sur les réacteurs de post-combustion

Les catalyseurs conçus expressément pour la réduction ou l'élimination de certaines substances toxiques dans les gaz d'échappement des moteurs à combustion interne ont été adoptés aux États-Unis à partir de l'année 1975 (General Motors). Ils ont connu immédiatement un succès inespéré qui se maintient jusqu'à présent. Subséquemment aux résultats positifs obtenus par les constructeurs américains, le Japon et l'Europe en 1986 ont commencé à doter les nouveaux véhicules de ce dispositif, pour répondre entre autre aux normes que les gouvernements imposaient (Shelef & McCabe, 2000). L'amélioration sensible de la qualité de l'air (et de vie), principalement dans les régions fortement peuplées, en dépit d'un coût non négligeable, a favorisé l'implantation à l'échelle mondiale de cette technologie innovatrice.

2.1.1.1 Les pots oxydatifs et à trois voies

Les premiers pots catalytiques, de type *oxydatif*, ont été conçus durant la fin des années '70 et le début des années '80. Ils reposaient sur l'hypothèse que si les gaz d'échappement étaient suffisamment chauds et riches en oxygène (l'oxygène pouvait être alimenté par une source additionnelle d'air dans le système d'échappement), l'oxydation des hydrocarbures imbrûlés et du CO pouvait se faire aisément à l'aide d'un catalyseur à base de

métaux de transition (Ni, Co, Ru) (Shelef, 1975; Yu Yao & Kummer, 1976). Cependant le consensus général était freiné par plusieurs objections : premièrement on se demandait quelle pouvait être la véritable efficacité de ces systèmes anti-pollution, vis-à-vis de l'empoisonnement inévitable par le plomb présent dans l'essence; deuxièmement, pouvait-on remplacer les catalyseurs utilisés jusqu'à ce moment par des oxydes de métaux nobles, soit de platine ou de palladium, afin d'augmenter leur espérance de vie et leur performance (Gandhi, Otto, Piken, & Shelef, 1977; Kummer, 1980, 1986). Un premier pas dans la bonne direction a été le bannissement du plomb dans l'essence, pour des raisons d'incompatibilité avec les pots catalytiques et de santé publique. Le tétrachlorure de plomb, qui avait été introduit pour son pouvoir antidétonant, permettait de suppléer au faible indice d'octane des carburants de moindre qualité. De plus, les nouvelles exploitations minières, l'affinement des techniques de production et les perspectives de recycler le métal après l'usage, se sont traduites par une disponibilité accrue de métaux nobles à des prix abordables.

Vers la fin des années '80 les normes antipollution sont devenues plus sévères, non seulement pour les émissions d'hydrocarbures imbrûlés et le CO, mais aussi pour les oxydes d'azote. Les pots d'oxydation utilisés jusqu'à ce moment-là n'étaient plus capables de satisfaire aux exigences imposées par les législateurs. Même si certaines astuces des constructeurs d'automobiles, comme la réduction du taux de compression ou la recirculation des gaz d'échappement, contribuaient en partie à la diminution des NO_x dans les émissions gazeuses, un nouveau concept de pot catalytique commençait à se développer (Taylor, 1993). Étant donné que l'élimination des hydrocarbures imbrûlés et du monoxyde de carbone a lieu en excès d'oxygène, tandis que celle des NO_x se produit par réduction en azote moléculaire, les premières solutions technologiques étaient constituées par deux lits

catalytiques séparés. On procédait d'abord à la conversion des NO_x . En effet les moteurs, qui étaient opérés en déficit d'air ($\lambda^4 = 0,85-0,95$), émettaient des gaz d'échappement pauvres en oxygène contenant des imbrûlés, favorisant ainsi la réduction des NO_x . Ensuite l'ajout d'air au deuxième lit catalytique permettait d'oxyder le CO et les imbrûlés en CO_2 . Le désavantage majeur de ce système à deux lits catalytiques était que la présence massive de CO dans le premier lit favorisait la réduction des NO_x en NH_3 , plutôt qu'en N_2 (Shelef, 1975; Shelef & Gandhi, 1974). Cependant durant les études on s'était aperçu que si la valeur de λ était aux alentours de 1, il était possible de faire la conversion des trois gaz sur un seul catalyseur (Gross, 1968).

C'est dans cette condition particulière que le pot catalytique peut transformer efficacement les trois polluants (hydrocarbures, monoxyde de carbone et oxydes d'azote) en gaz moins nocifs, d'où le nom de catalyseur à trois voies (TWC). Aujourd'hui la méthode la plus efficace d'épuration des gaz d'échappement suppose que le moteur fonctionne dans une plage très étroite $\lambda = 1 \pm 0,07$ (fenêtre du catalyseur) (Koltsakis, Kandylas, & Stamatelos, 1998). Une telle précision ne peut être obtenue qu'au moyen d'un dosage exact du carburant dans l'air. Le dosage fait appel à une sonde à oxygène. Une seconde sonde placée en aval du pot catalytique permet encore d'améliorer cette précision. Ce rapport garantit des bas

⁴ La richesse est un nombre adimensionnel qui vaut 1 dans le cas d'un mélange stœchiométrique. C'est le quotient :

$$\lambda = \frac{(A/F)_{\text{réel}}}{(A/F)_{\text{Stœchiométrique}}}$$

où A/F représente le rapport massique entre le débit d'air et de combustible alimentée au moteur et qui vaut 17,2 si le rapport est stœchiométrique. On parle de mélange riche lorsqu'il contient plus de carburant que le mélange stœchiométrique, tandis que l'on parle de mélange pauvre (ou d'excès d'air) dans le cas contraire.

niveaux de pollution, un bon fonctionnement du moteur, une consommation de carburant réduite et une durée de vie prolongée du pot catalytique (voir *Figure 2.1*).

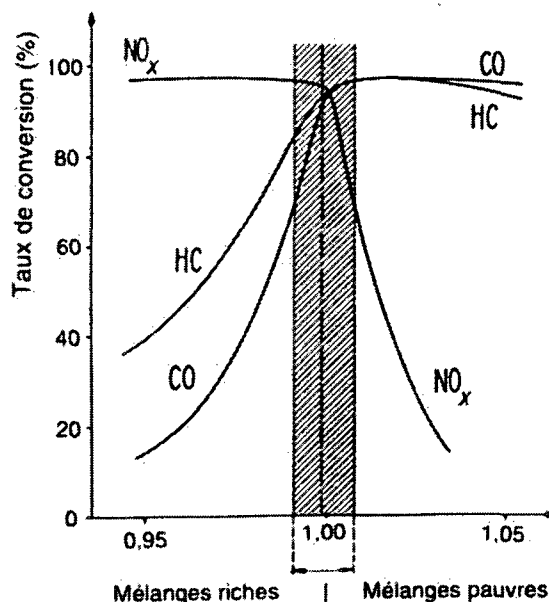


Figure 2.1 Représentation typique de l'efficacité de conversion d'un catalyseur à trois voies en fonction de la richesse λ (Prigent, 1985)

Les métaux nobles étaient les catalyseurs les plus appropriés pour ce type de pot catalytique. Premièrement les éléments du groupe du Pt étaient les seules éléments à posséder une activité nécessaire pour éliminer efficacement les polluants, en considérant un temps de contact très court et un volume considérable de gaz à traiter; deuxièmement les métaux nobles étaient moins sensibles que d'autres phases actives à l'empoisonnement par les substances soufrées (Gelin, Urfels, Primet, & Tena, 2003; Ordonez, Hurtado, Sastre, & Diez, 2004); enfin, ils résistaient mieux à la désactivation à haute température en présence d'autres oxydes (Al, Ce, Zr) sur lesquels ils étaient dispersés.

La complexité des réactions d'oxydation et de réduction qui se déroulent sur un catalyseur à trois voies et le nombre élevé de produits intermédiaires que l'on retrouve, ne permet pas de traiter de façon exhaustive le sujet, à moins de fournir une description très détaillée des mécanismes réactionnels (Koci, Nevoral, Zahrubsky, Kubicek, & Marek, 2004). On présente donc une synthèse des plus importantes réactions (Tableau 2.1).

Tableau 2.1 Principales réactions dans un pot catalytique à trois voies (Kaspar, Fornasiero, & Hickey, 2002)

Oxydation	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ $\text{C}_x\text{H}_y + \left(x + \frac{y}{2}\right)\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + \frac{y}{2}\text{H}_2\text{O}$
Réduction	$2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$ $\text{C}_x\text{H}_y + 2\left(x + \frac{y}{2}\right)\text{NO} \rightarrow x\text{CO}_2 + \frac{y}{2}\text{H}_2\text{O} + \left(x + \frac{y}{2}\right)\text{N}_2$ $2\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
Réaction du gaz à l'eau	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Reformage à la vapeur	$\text{C}_x\text{H}_y + 2x\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{CO}_2 + \left(2x + \frac{y}{2}\right)\text{H}_2$

Pour les réactions d'oxydations les principales phases actives utilisées sont le Pt et le Pd. En particulier le Pd a été largement utilisé à partir des années '90. Il a démontré une excellente capacité à promouvoir l'oxydation des hydrocarbures imbrûlés à températures plus basses que le Pt (Kummer, 1980, 1986; Widjaja, Sekizawa, Eguchi, & Arai, 1999; Yamamoto & Uchida, 1998). Pour la réduction des oxydes d'azote en N_2 , la supériorité du Rh par rapport aux autres métaux nobles a été largement démontrée. De plus le Rh a des très bonnes capacités oxydatives (Oh & Carpenter, 1986; Ryu, Ryoo, Ryu, & Kang, 1999; Taylor, 1993).

Même si tout au début la structure du lit catalytique compact avait été privilégiée, plusieurs problèmes se posaient : premièrement, l'attrition entre les billes causée par les

vibrations du véhicule, réduisait fortement l'efficacité du catalyseur et produisait des voies préférentielles où le gaz passait sans réagir; deuxièmement, la perte de charge qui était assez importante, pouvait affecter les performances du moteur; enfin le poids, que représentait les particules (billes) ne pouvait pas être négligé, causant ainsi une surconsommation de carburant et des problèmes de fixation du pot catalytique au véhicule.

L'introduction des monolithes comme support du catalyseur présentait plusieurs avantages. Le monolithe est une structure compacte et son ancrage se fait de façon simple. Les vibrations ne causent aucun effet d'attrition sur la structure et son inertie thermique permet de positionner le pot très proche du moteur, là où les températures des gaz d'échappement sont les plus élevées. De plus, la perte de charge est considérablement réduite. Si on compare les valeurs pour un débit d'air constant (25 °C, 1 bar, $v = 1 \text{ m/s}$) entre un lit compact (billes sphériques, $d = 3\text{mm}$) et un monolithe (cordiérite, forme carrée, 400 cpsi), la perte de charge du monolithe est 20 fois moins élevée (Boger, Heibel, & Sorensen, 2004).

La figure 2.2 représente schématiquement un pot catalytique à trois voies standard. En général il est composé d'un contenant en acier inoxydable, dans lequel on place le monolithe, en cordiérite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) ou en métal, enveloppé d'une couche isolante et anti-vibration. Par rapport aux monolithes en cordiérite, ceux en métal présentent une épaisseur de parois plus faibles; la surface libre disponible à l'écoulement est de 91% contre 67% pour les monolithes céramiques (400 cpsi) (Nonnenmann, 1985). Toutefois, grâce aux améliorations des techniques d'extrusion, il est possible d'obtenir maintenant des monolithes céramiques à un coût abordable ayant 900 cpsi. Cette nouvelle génération de

monolithes céramiques les rendent préférables aux monolithes métalliques. Une comparaison entre les monolithes céramiques et métalliques est présentée à la Table 2.2.

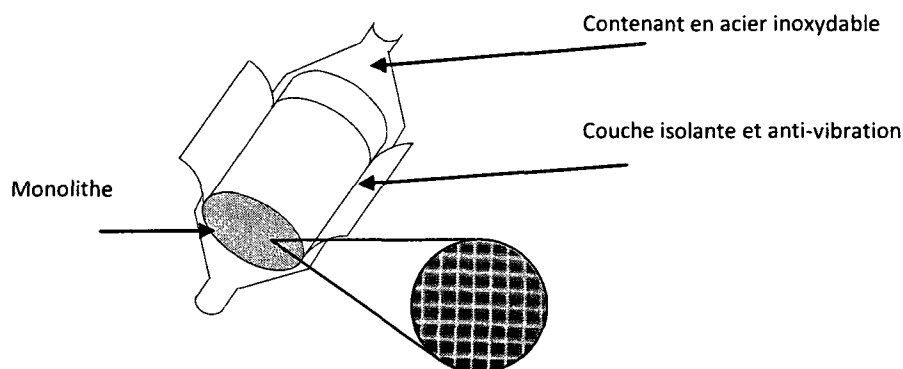


Figure 2.2 Représentation typique d'un pot catalytique à trois voies.

Tableau 2.2 Principales propriétés géométriques et physiques des monolithes métalliques et céramiques (Gulati & Sweet, 1990; Oser, 1988; Prigent, 1985)

	Métallique	Céramique
Forme du canal	ondulée	carrée
Canaux per cm ²	33, 62 ou 93	46 ou 62 ^a
Surface de passage libre, % ^b	72	57
Épaisseur de la paroi, mm	0,05	0,30-0,10
Densité du matériau, kg/m ³	7200	2510
Densité apparente, kg/m ³	1250	580 ou 410
Conductivité thermique à 400°C, W/m K	17,4 ^c	2,1 ^d
Température limite d'emploi, °C	1280-1375	1400
Surface géométrique, m ² /litre	3,2	2,19 ou 2,79
Surface BET, m ² /g	-	< 1

^a 400 cpsi ^b Nishizawa, Masuda, Horie, & Hirohashi (1989) ^c Oh & Bissett (1994) ^d Hayes & Kolaczkowski (1997)

Afin d'augmenter la surface spécifique qui généralement est très faible, une couche de support induit (*washcoat*) est déposée sur les parois internes du monolithe, par trempages successifs dans une suspension aqueuse d'alumine ou d'autres oxydes métalliques (Agrafiotis & Tsetsekou, 2000a, 2000b).

Dans les points qui suivent, on a résumé les caractéristiques principales du *washcoat* :

- L'alumine constitue fréquemment le composant principal. Son choix est dictée par la nécessité d'augmenter la surface spécifique du monolithe (qui est généralement très faible), afin d'assurer la dispersion du métal noble. La structure morphologique la plus souvent utilisée est la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui possède une surface de 100-200 m²/g. Cependant dans le cas d'utilisations à haute température, d'autres structures peuvent être utilisées ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$).
- La présence d'oxydes de baryum et de lanthane (BaO et La₂O₃) augmente la stabilité du support et prévient la transformation de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à haute température. Le passage de la forme γ dans des structures de type δ , θ et enfin α , a comme conséquence la diminution de la surface spécifique (~5 m²/g pour la phase α), ainsi que l'encapsulation du métal noble entraînant une perte d'activité.
- L'ajout à la couche de support induit (*washcoat*) d'oxydes mixtes de cérium et zirconium (CeO₂-ZrO₂) promeut le stockage d'oxygène. Cependant d'autres avantages peuvent être identifiés : ils améliorent la dispersion du métal noble; ils augmentent la stabilité du support; ils promeuvent les réactions de gaz à l'eau et de reformage de la vapeur; ils favorisent l'oxydation du CO.

Récemment d'autres types de *washcoat* ont été étudiés comme alternatifs à l'alumine, entre autre le TiO_2 et YSZ (*yttria-stabilized zirconia*) (Agrafiotis & Tsetsekou, 2000b). Les principaux détails concernant la technique de *washcoat* sont présentés plus loin aux chapitres 3 et 4.

2.1.1.2 Les pots catalytiques pour les moteurs à mélange pauvre

L'alimentation des moteurs avec des mélanges pauvres a été étudiée depuis longtemps pour mettre à profit les meilleures performances en consommation et en rendement. Le mélange pauvre ($\lambda > 1$) par rapport au mélange stœchiométrique présente plusieurs avantages : premièrement, la réduction de consommation spécifique entraîne des émissions plus faibles de CO_2 ; deuxièmement, il réduit simultanément les trois polluants majeurs (CO , HC , NO_x). À titre d'exemple on peut dire qu'en passant d'un rapport air/carburant $\lambda = 1,0$ à $\lambda = 1,2$ la consommation est réduite de 7% et les émissions de NO_x sont réduites de 54% (Menne & Pischinger, 1984). Mais c'est seulement possible qu'à condition de pouvoir initier la flamme au niveau de la bougie et de la propager convenablement, sans risque d'obtenir de façon erratique des cycles sans combustion, amenant des émissions supplémentaires d'hydrocarbures imbrûlés. Parmi les différents moteurs à mélange pauvre on retient les moteurs Diesel, les moteurs *dual-fuel* (diesel et GNV) et les moteurs au GNV. Les gaz d'échappement des moteurs Diesel peuvent être traités également par des catalyseurs d'oxydation, en particulier par des monolithes analogues à ceux utilisés pour les catalyseurs à trois voies, cependant l'excès d'oxygène rend difficile sinon impossible la réduction des NO_x . Aujourd'hui, la réduction catalytique sélective (SRC) à l'aide de NH_3 sur $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ représente la solution la plus prometteuse pour

l'abattement des oxydes d'azote dans les gaz d'échappement des véhicules lourds et les autobus urbains (Ciardelli et al., 2004).

Dans le cas des moteurs *dual-fuel* et au GNV, le rapport air/carburant est généralement très élevé ($\lambda > 1,4$). Dans ces conditions, d'autres problèmes se posent pour l'oxydation du CO et des hydrocarbures imbrûlés. Premièrement la température à laquelle le catalyseur doit travailler est faible, généralement inférieure à 500-550°C, ce qui rend le catalyseur moins actif; deuxièmement, la concentration d'imbrûlés est aussi très faible, de l'ordre de 500-4000 ppm, ce qui ne représente pas un apport significatif de chaleur durant l'oxydation; enfin, le méthane constitue la part importante des hydrocarbures imbrûlés, ce qui représente un sérieux inconvénient, à cause de sa très grande stabilité chimique.

Il semble que la solution passe entre autre par la conception et le développement de nouveaux pots catalytiques, capables de profiter de la chaleur de réaction à l'intérieur du lit catalytique, même en présence d'un mélange pauvre. La description détaillée de ces technologies est présentée dans les paragraphes qui suivent.

2.1.2 Réacteurs autothermiques pour la combustion des mélanges pauvres

2.1.2.1 Autothermicité

Un catalyseur ne peut remplir son rôle que lorsqu'il a atteint une température assurant le démarrage de la réaction catalytique. On définit le *point d'amorçage* ou le *light-off* (T_{50}) comme étant la température à laquelle 50% de la conversion est atteinte par rapport à un certain réactif. Cette valeur dépend entre autre de plusieurs facteurs comme le débit des gaz, la dimension du réacteur, le type de catalyseur (Hayes & Kolaczkowski, 1997). Du point de vue cinétique, on peut dire que si les réactifs n'atteignent pas le niveau énergétique

suffisant pour vaincre l'énergie d'activation requise pour la réaction, elle ne peut pas démarrer. Si les réactifs se trouvent à une température inférieure à celle du light-off, il devient donc indispensable d'apporter de la chaleur afin d'augmenter leur température, soit de l'extérieur (par exemple par une résistance électrique), soit de l'intérieur, c'est-à-dire en utilisant efficacement la chaleur dégagée par la combustion même.

D'une manière générale, on qualifie *autothermique* le fonctionnement d'un réacteur, s'il est capable de suffire à lui-même sur le plan énergétique sans l'apport d'une source énergétique externe. En autres mots, la chaleur produite par la réaction est utilisée pour réchauffer les réactifs, qui sont à une température plus basse que celle à laquelle se déroule la réaction et donc la récupération de la chaleur de réaction devient nécessaire afin de garantir le fonctionnement en continu du réacteur. Ceci peut se faire par un transfert thermique, soit à l'aide d'un échangeur de chaleur externe, ou à l'intérieur du réacteur par un arrangement approprié du lit catalytique (Kolios, Frauhammer, & Eigenberger, 2000).

2.1.2.2 Déplacement du front de réaction

Dans toutes les transformations hétérogènes, on peut appeler *front de réaction* la zone réactionnelle d'épaisseur souvent faible, séparant deux domaines de l'espace occupés chacun par des substances de composition et de propriétés différentes. Il est à la fois le lieu de toutes transformations chimiques et de phénomènes diffusifs.

Sous certaines conditions, le front de réaction peut se déplacer au long du réacteur dans le sens d'écoulement du fluide ou dans la direction opposée. Puisque cette instabilité peut dans certains cas entraîner l'éteignement de la réaction dans le réacteur, on considère généralement ce phénomène comme étant indésirable. Une variation soudaine dans les

conditions à l'entrée du réacteur peut déclencher le mouvement du front de réaction (Il'in & Luss, 1993; Mehta, Sams, & Luss, 1981; Pinjala, Chen, & Luss, 1988). Une diminution rapide de la température des gaz à l'entrée peut perturber le système qui se trouvait à l'état stationnaire, causant la migration du front. Le front se déplacera alors vers l'aval du lit catalytique afin de rechercher un nouvel état stationnaire. D'autres causes possibles peuvent être la variation du débit ou de concentration des gaz à l'entrée (Lauschke & Gilles, 1994).

Wicke & Vortmeyer (1959) ont exprimé la vitesse de déplacement du front en fonction des paramètres physiques du mélange réactionnel et des conditions opératoires dans le réacteur par la relation:

$$w = \frac{(1 - (\Delta T_{ad}/\Delta T))\varepsilon\rho C_p}{(1 - (\Delta T_{ad}/\Delta T))\varepsilon\rho C_p + (1 - \varepsilon)\rho_s C_{ps}} \cdot u$$

Lors de l'oxydation catalytique, tant que le front de réaction reste à l'intérieur du lit catalytique, la réaction peut continuer et atteindre des niveaux de conversion élevés. Cependant, si le front rejoint la sortie du lit catalytique, la réaction inévitablement s'éteint. Plusieurs solutions ont été mises en œuvre pour empêcher cette extinction, comme par exemple le rallumage d'un nouveau front de réaction au début du réacteur, dès qu'il atteint l'extrémité du lit catalytique.

Sur la base de considérations précédentes, concernant l'autothermicité et le mouvement du front de réaction, on présente plus loin une vue d'ensemble sur les réacteurs d'oxydation dernièrement développés (contre-courant, à écoulement inversé, à boucle de recirculation et à recirculation interne). Le réacteur auto-cyclique, qui fait l'objet de cette étude, fait partie de ces réacteurs.

2.1.2.3 Réacteur à lit fixe à contre-courant

La configuration la plus simple d'un réacteur autothermique quelconque est caractérisée par le réacteur couplé à un échangeur de chaleur, comme représenté sur la Figure 2.3a. Les produits plus chauds sont utilisés pour réchauffer les réactifs avant leur entrer dans le réacteur.

Dans un réacteur à lit fixe à contre-courant (Figure 2.3b), l'échange thermique se fait tout au long du lit catalytique. Sa structure ressemble à celle d'un échangeur tube-calandre, avec le catalyseur disposé à l'intérieur et à l'extérieur des tubes. Les avantages de telle configuration sont les suivants : d'abord, cette configuration permet un meilleur transfert de chaleur et un design plus compact et moins coûteux; deuxièmement, l'échange de chaleur continu réduit l'instabilité thermique et prévient la formation de point chauds dans le réacteur.

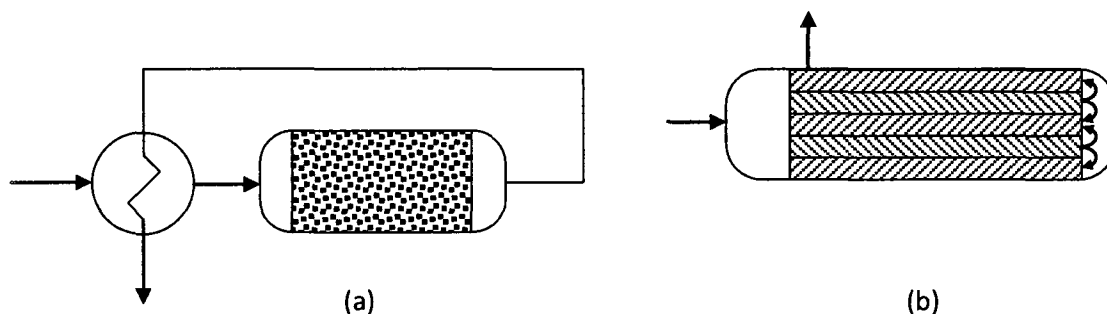


Figure 2.3 Réacteur autothermique à lit fixe. (a) Standard, (b) Contre-courant. Adapté de (Kolios, Frauhammer, & Eigenberger, 2000)

2.1.2.4 Réacteur à écoulement inversé

Dans le réacteur à écoulement inversé (Reverse Flow Reactor, RFR), le sens de l'écoulement des réactifs est périodiquement inversé, c'est-à-dire que l'alimentation se fait

alternativement des deux cotés du réacteur. Un système de contrôle sur les vannes permet de changer la direction de l'écoulement avant que le front de réaction atteigne la sortie du lit catalytique. Le cycle total d'opération est composé d'un cycle en écoulement direct, suivi par un cycle en écoulement inversé. Si les deux cycles ont la même durée, on dit que le réacteur fonctionne en mode symétrique. En régime périodique, les deux extrémités du réacteur fonctionnent comme des échangeurs de chaleur, d'une façon similaire à celle des réacteurs à lit fixe à contre-courant. Le concept est représenté par la figure 2.4.

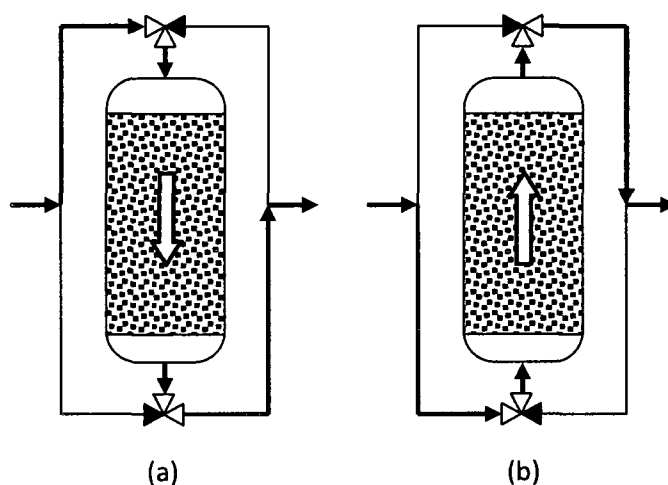


Figure 2.4 Représentation schématique du réacteur à écoulement inversé. Écoulement direct (a); écoulement inversé (b). Adapté de (Liu, Hayes, Checkel, Zheng, & Mirosh, 2001).

La caractéristique principale de ce type de réacteurs est d'accumuler la chaleur dégagée par la réaction exothermique à l'intérieur du lit catalytique (*heat trap*), en augmentant cycle

après cycle la température dans le réacteur. La figure 2.5a-e résume schématiquement ce concept.

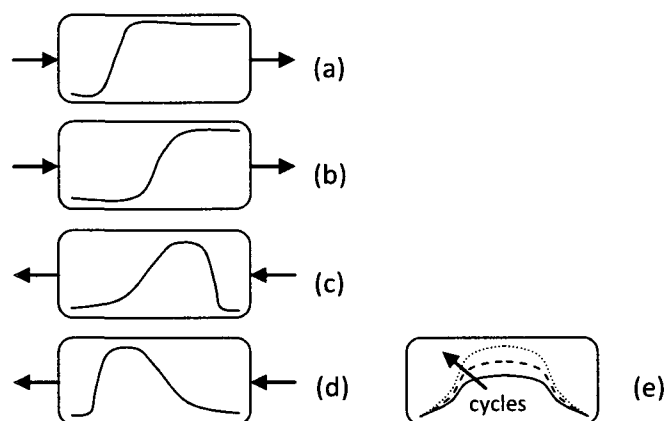


Figure 2.5 Profile de température lors du fonctionnement du RFR. Accumulation de la chaleur dans le RFR (Effet *heat trap*). Adapté de (Liu, Hayes, Checkel, Zheng, & Mirosh, 2001).

Au début du cycle (Fig. 2.5a), la chaleur générée par la réaction réchauffe le lit catalytique et la vitesse de réaction augmente, au fur et à mesure que la température monte dans le réacteur. Si la température des gaz à l'entrée est au dessous du point d'amorçage, le front chaud aura la tendance à se déplacer à la recherche d'un nouvel état d'équilibre (Fig. 2.5b). Si on inverse l'écoulement (Fig. 2.5c-d), les réactifs, entrant cette fois du côté le plus chaud, utilisent la chaleur disponible pour augmenter leur température et atteindre le point de light-off. Dès que la température d'amorçage est atteinte, la réaction démarre et la génération de chaleur aussi. Si on suppose une conversion complète, la température dans la zone de réaction peut être exprimée avec la relation⁵ :

⁵ Lors d'une réaction de combustion, la chaleur générée est proportionnelle à la concentration du réactif a , selon la relation :

$$T_{max} = T_{in} + \Delta T_{ad}$$

À mesure que les cycles se succèdent, la température de la zone de réaction augmente (Fig. 2.5e), à cause de la température des réactifs de plus en plus élevée, jusqu'à ce que :

$$T_{max} > T_{in} + \Delta T_{ad}$$

Si la réaction est faiblement exothermique, ceci représente un avantage considérable, parce que même sans l'apport de chaleur de l'extérieur il est possible de rejoindre dans le lit catalytique des températures bien supérieures à celles que l'on pourrait obtenir dans un lit fixe standard ou un lit à contre-courant.

Les réacteurs à écoulement inversé trouvent des applications dans la combustion catalytique des composants volatils industriels (Y. S. Matros, 1989). Chaouki et al. (1994) ont étudié la combustion de faibles quantités de méthane (1,38% de CH₄/air), à l'aide du RFR. Ils ont montré que l'oxydation complète du méthane pouvait être obtenue pour une température d'entrée aussi faible que 280°C et pour une vitesse d'écoulement de 0,5 m/s. La température atteinte dans le réacteur après environ 6 cycles était de 650°C.

Récemment on a aussi étudié la possibilité d'exploiter cette technologie pour la postcombustion catalytique des gaz d'échappement des véhicules au gaz naturel (Liu, Hayes, Checkel, Zheng, & Mirosh, 2001; Yu Sh Matros, Bunimovich, Strots, & Mirosh, 1999; Strots, Bunimovich, Matros, Zheng, & Mirosh, 1998), bien que le désavantage principal de cette

$$\Delta H \propto \Delta T_{ad} = \frac{-\Delta H_r Y_a}{C_p}$$

ΔT_{ad} correspond l'augmentation de température dans le réacteur, dans l'hypothèse que la réaction se déroule de façon adiabatique, sans travail ni variation d'énergie cinétique et potentielle.

technologie est la complexité et la fragilité du système des vannes, qui rend plus complexe son usage dans le domaine de l'automobile.

Plusieurs configurations ont été suggérées par Matros et al. (1999), répondant à différents applications automobiles (Figure 2.6).

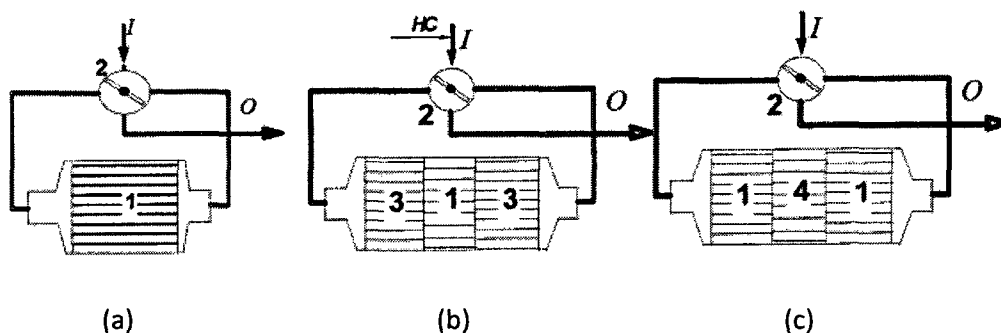


Figure 2.6 Représentations schématiques de pots catalytiques à écoulement inversé : (a) RFR pour de moteurs Diesel alimentés au gaz naturel; (b) RFR pour la réduction des NO_x en excès d'air; (c) RFR pour le contrôle des émissions au démarrage à froid. (1) monolithe (catalyseur d'oxydation); (2) vanne de contrôle; (3) matériel inerte fonctionnant comme réservoir de chaleur; (4) adsorbant. (I) entrée des gaz à traiter; (O) sortie des gaz traités; (HC) ajout d'hydrocarbures réducteurs (Matros, Bunimovich, Strots, & Mirosh, 1999).

Dans la figure 2.6a, le catalyseur sert essentiellement à la combustion des hydrocarbures imbrûlés, tandis que dans la figure 2.6b un catalyseur spécifique pour la réduction des NO_x est placé entre deux zones de monolithe inerte pour l'accumulation de la chaleur. Dans ce cas, l'ajout d'un agent réducteur (HC) est nécessaire afin d'assurer la réaction en milieu oxydant. Enfin la figure 2-6c montre la configuration pour traiter les émissions durant la phase de démarrage à froid. Un agent adsorbant doit être ajouté au catalyseur d'oxydation pour rendre effective l'élimination des imbrûlés du début, c'est-à-dire pendant le réchauffement du réacteur.

Strots et al. (1998) ont comparé un pot catalytique conventionnel et un pot catalytique à écoulement inversé pour la postcombustion des gaz d'échappement des moteurs au gaz naturel. De la comparaison résulte que le RFR, par rapport au pot catalytique standard, permet d'obtenir une conversion nettement plus élevée (~90%) à cause des températures plus élevées atteintes dans le réacteur. Cependant, le temps de réchauffement est plus long (environ 7 min) par rapport aux pots catalytiques traditionnels. Cette faiblesse représente un inconvénient pour les courts trajets.

D'autres recherches ont été menées récemment à l'Université de l'Alberta, par le groupe de recherche du prof. Hayes. Dans sa thèse, Liu (2001) a étudié l'application de cette technologie pour la réduction du CO et du CH₄ (extrait de ses résultats dans la Table 2.3).

Tableau 2.3 (adapté de Liu, Hayes, Checkel, Zheng, & Mirosh, 2001)

Test	Débit ^a (g/s)	HC (ppm)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	T _{réac,max} (°C)	T _{entrée} (°C)	Conversion (%)
1	43,4	2139	9,1	5,9	11,4	470	454	40-60
2	42,7	2759	9,0	5,9	11,3	560	449	75-90
3	45,8	4724	13,3	3,5	6,8	690	262	<85

^aDébit total des gaz à l'entrée du réacteur

Avant chaque test, le pot catalytique a été préchauffé (voir colonne T_{réac,max}). La conversion obtenue la plus élevée était de 90% pour une concentration de 2800 ppm de méthane et une température d'entrée de 450°C. Il faut noter que dans ce cas la concentration d'eau et de CO₂ n'est pas particulièrement élevée. Pour des concentrations de méthane plus élevées (~5000 ppm), une conversion de 85% est atteinte pour des valeurs de température d'entrée aussi faibles que ~260°C. Devant ces résultats il faut remarquer que la

température élevée du réacteur et les faibles quantités d'eau et de CO_2 dans les gaz à l'entrée, ont joué favorablement sur la conversion.

Aujourd'hui on envisage des nouvelles stratégies pour la postcombustion des gaz d'échappement des véhicules au gaz naturel. Les dernières recherches concernant le réacteur à écoulement inversé visent plutôt le traitement des émissions industrielles que celles automobiles (Hayes, 2004; Kushwaha, Poirier, Sapoundjiev, & Hayes, 2004a; Litto et al., 2006; Salomons, Hayes, Poirier, & Sapoundjiev, 2003).

2.1.2.5 Réacteur à boucle de recirculation

Le réacteur à boucle de recirculation (Circulation Loop Reactor, CLR) est composé d'un réacteur à lit fixe et d'un échangeur de chaleur à co-courant (Lauschke & Gilles, 1994). Le fonctionnement est présenté à la Figure 2.7.

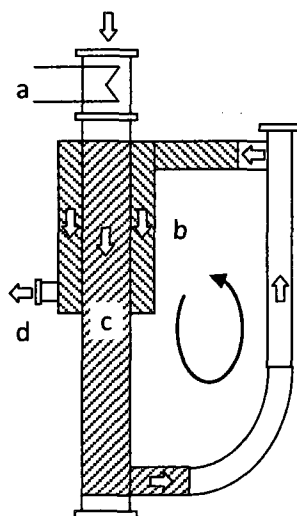


Figure 2.7 Représentation schématique du réacteur à boucle de recirculation (CLR). (a) résistance électrique; (b) échangeur de chaleur co-courant; (c) réacteur à lit fixe; (d) sortie du réacteur. Adapté de Lauschke & Gilles (1994)

L'alimentation, réchauffée initialement électriquement pour atteindre la température d'amorçage, s'écoule dans le réacteur, qui est aussi le tube interne de l'échangeur de chaleur. Si la température est suffisamment élevée, la réaction débute. Après avoir éteint le préchauffage électrique, le front de réaction se déplace au long du réacteur (d'abord dans le tube interne de l'échangeur et ensuite dans la boucle) à cause de l'alimentation plus froide. Une fois la partie externe de l'échangeur de chaleur atteinte, le front (où la température est maximale) achemine de plus en plus la chaleur de réaction à l'alimentation. Les gaz à l'entrée sont préchauffés et un nouveau front de réaction se forme (fin du premier cycle). Dès qu'un nouveau front démarre dans le tube interne du réacteur, le front dans le lit annulaire s'éteint par insuffisance de réactifs.

Le CLR peut travailler de façon autothermique avec des mélanges pauvres. Cependant, la température maximale dans le réacteur est plus basse que celle atteinte dans le réacteur à écoulement inversé. Si d'un côté une température plus faibles engendre nécessairement des conversions plus faibles, de l'autre côté l'absence de points chauds dans le réacteur est positive pour le catalyseur, qui tend à se détériorer à températures excessives.

2.1.2.6 Réacteur à recirculation interne

Le réacteur à recirculation interne (Internal Recirculation Reactor, IRR) est composé de deux tubes concentriques : l'entrée et la sortie se trouvent du même côté du réacteur, tandis que l'autre extrémité du réacteur est fermée. L'alimentation, qui rentre d'abord dans le tube intérieur, s'écoule jusqu'à l'extrémité opposée, pour revenir ensuite à contre-courant dans le tube extérieure (section annulaire) du réacteur (Fig. 2.8).

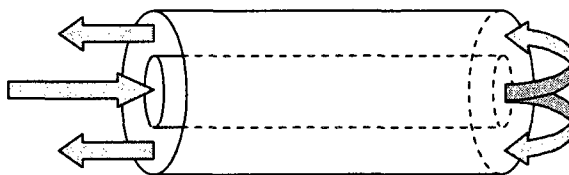


Figure 2.8 Représentation schématique du réacteur à recirculation interne.

L'échange thermique entre les deux parties du réacteur se fait tout au long du lit catalytique. De façon similaire au CLR, la température maximale atteinte dans le réacteur est moindre que celle du RFR, ce qui représente un avantage dans le cas de réactions fortement exothermique. Par contre, l'efficacité du transfert thermique est meilleure, puisque l'écoulement est du type contre-courant, plutôt que co-courant (Sheintuch & Nekhamkina, 2004).

Ben-Tullilah et al. (2003) ont démontré qu'à faibles débits, le IRR est plus efficace que le RFR, tandis qu'à débits élevés le RFR performe mieux. Les avantages majeurs de ce type de réacteur sont la simplicité et la compacité, puisque aucune vanne de contrôle n'est requise.

2.1.2.7 Le réacteur auto-cyclique

Le réacteur auto-cyclique (RAC) est un nouveau réacteur à recirculation interne à contre courant spécialement conçue pour des réactions générant peu de chaleur (Figure 2.9). Sa spécificité repose sur un système unique de transfert de chaleur, qui justifie l'appellation d'auto-cyclique (D. Klvana, Kirchnerova, J., Chaouki, J., Guy, C., 1999).

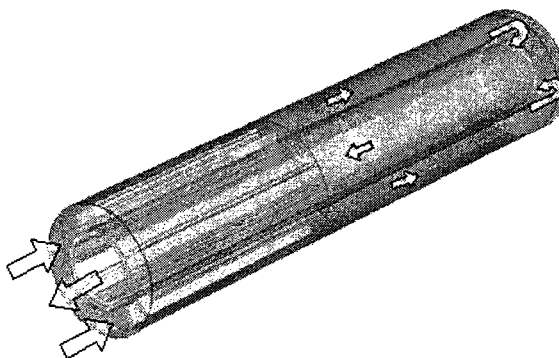


Figure 2.9 Représentation schématique du réacteur auto-cyclique

Un ensemble d'ailettes longitudinales carrées, fixées au tube intérieur, favorisent dans la zone de rallumage le transfert de chaleur entre le lit interne et le lit annulaire. Les gaz de combustion, entrant dans la partie annulaire, s'écoulent au long du premier lit catalytique jusqu'à l'extrémité opposée du réacteur, où ils sont forcés de revenir à contre-courant dans la partie interne. À la sortie du réacteur, la chaleur générée par la réaction est transférée à la partie annulaire grâce aux ailettes. Ceci représente un double avantage : premièrement, la récupération continue de chaleur promeut l'autothermicité du réacteur même, ce qui permet entre autre l'utilisation du RAC avec des mélanges très pauvres (<1000 ppm). Deuxièmement, il prévient l'extinction de la réaction, due au déplacement du front. En fait, le front, qui atteint la sortie du lit, transfère une partie importante de sa chaleur grâce au système d'ailettes. Si la température est suffisante, un nouveau front s'amorce dans la partie annulaire. Ce phénomène se reproduit périodiquement, de là donc le nom d'auto-cyclique.

La capacité de cette technologie innovatrice a déjà été évaluée avec succès pour la combustion de mélanges pauvres de plusieurs combustibles (D. Klvana, Chaouki, Guy, Kirchnerova, & Zanoletti, 2005). Les tests effectués en laboratoire ont permis de démontrer

l'efficacité du concept, malgré la conception non optimale du réacteur. Un ensemble des résultats obtenus est présenté à la table 2.4.

Tableau 2.4 Limites d'opération pour une combustion stable (adaptée de Klvana, Chaouki, Guy, Kirchnerova, & Zanoletti, 2005).

Paramètres	MEC ^c	acétone	propane	méthane
Activité relative du catalyseur, $\ln k_{625}$ (mol kg ⁻¹ h ⁻¹ kPa ⁻¹)	7,3	7,3	3,0	0,4
Puissance ^a minimale requise à 65 L/min (W)	377	374	480	613
Débit ^b d'opération à la puissance minimale	55-75,3	55-75		55-61
Débit ^b maximale à la puissance de 461 W	97	97	63	>65

^a Chaleur générée pour une concentration donnée, en supposant une combustion complète

^b 25°C, 1bar (L/min)

^c Méthyl-éthyl-cétone

Afin de rendre plus compréhensible l'analyse des résultats présentés, on donne la définition de *puissance*, selon le sens dans lequel ce terme est utilisé dans ce travail. On définit la *puissance* d'un courant d'entrée comme étant la chaleur qui peut être générée par l'oxydation complète du combustible présent dans le courant.

$$P = \dot{Q}\Delta H_r Y_a$$

Les combustibles plus facilement oxydables sont le MEC (métyl-éthyl-cétone) et l'acétone. Pour des concentrations faibles à l'entrée (4400 ppm et un débit de 55 l/min ou 3200 ppm et un débit de 75 l/min, correspondant à 377 W), la combustion du MEC était stable et aucun apport d'énergie de l'extérieure (par chauffage électrique) n'était nécessaire. Pour l'acétone, au moins une puissance de 374 W était requise, ce qui correspond à 5300

ppm et un débit de 63 l/min. Par contre, le propane et le méthane ont montré une résistance plus grande à l'oxydation. Pour une combustion stable, il a fallu au moins une puissance de 480 W (5300 ppm; 63 l/min) pour le propane, et de 613W (20000 ppm; 56 l/min ou 18300 ppm; 61 l/min) pour le méthane.

Le mouvement du front (§ 2.1.2.2) dépend entre autre de la vitesse d'écoulement du fluide (u), de l'accroissement de température dans le réacteur (ΔT) et de la concentration du combustible à l'entrée, exprimée en termes de ΔT_{ad} . Ces paramètres peuvent être exprimés respectivement en termes de débit ($\dot{Q}$), puissance (P) et activité relative du catalyseur ($\ln k_{625}$). Il est intéressant de noter que pour un débit donné, il est possible d'identifier trois zones d'opération (combustion stable, instable et quasi-stable/oscillatoire), en fonction de la puissance et de l'activité du catalyseur (Figure 2.10).

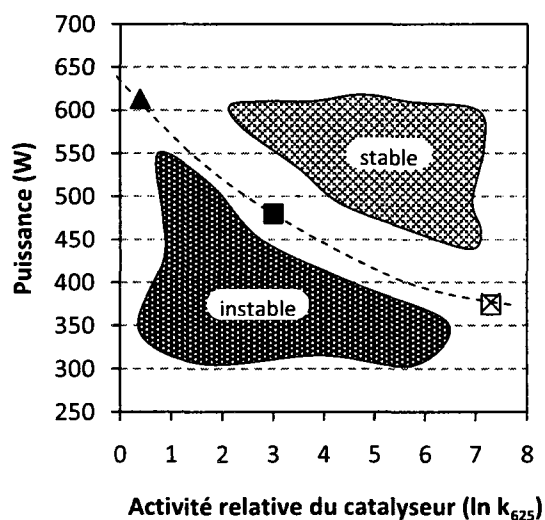


Figure 2.10 Représentation des zones d'opérations du réacteur auto-cyclique. (▲) méthane; (■) propane; (□) acétone; (X) MEC. (Klvana et al., 2005)

Combustion stable

Dans un régime de combustion stable, le profile de température dans le réacteur varie doucement à la suite des changements apportés aux paramètres d'entrée (température, concentration et débit) dans un délai de temps relativement court. D'ailleurs, la génération de chaleur nécessaire à la réaction est suffisamment rapide et élevée pour empêcher au front de réaction de se déplacer. Si la puissance fournie est supérieure à la puissance minimale requise, le régime de combustion stable est indépendant du débit (Figure 2.11).

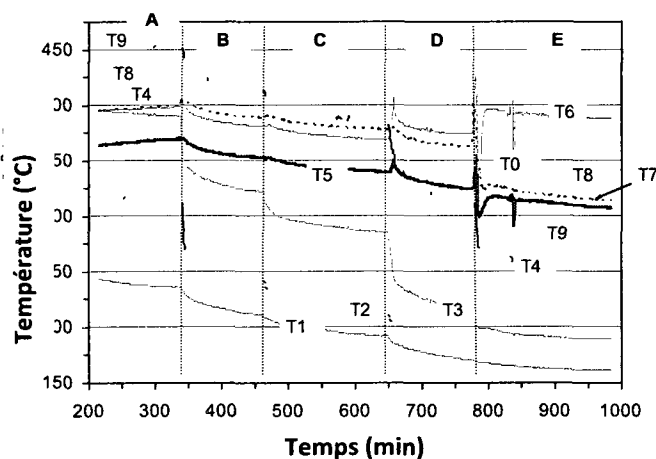


Figure 2.11 Exemple de combustion stable de l'acétone, qui montre l'effet de l'augmentation de débit sur le profil de température. La région A correspond à 63 l/min, 5330 ppm (377 W); dans les régions B-E, la concentration d'acétone était constante (412W), tandis que le débit variait (B : 73 l/min; C : 78 l/min; D : 88 l/min; E : 91 l/min) (Klvana et al., 2005)

Combustion instable

Si l'apport d'énergie (puissance ou température d'entrée) n'est pas suffisant pour soutenir la réaction, les températures au long du réacteur diminuent graduellement le front de réaction et la réaction s'éteint

Combustion quasi-stable (régime oscillatoire)

Le régime de combustion quasi-stable ne peut être atteint que si l'on fournit la puissance minimale requise pour que la réaction puisse se dérouler.

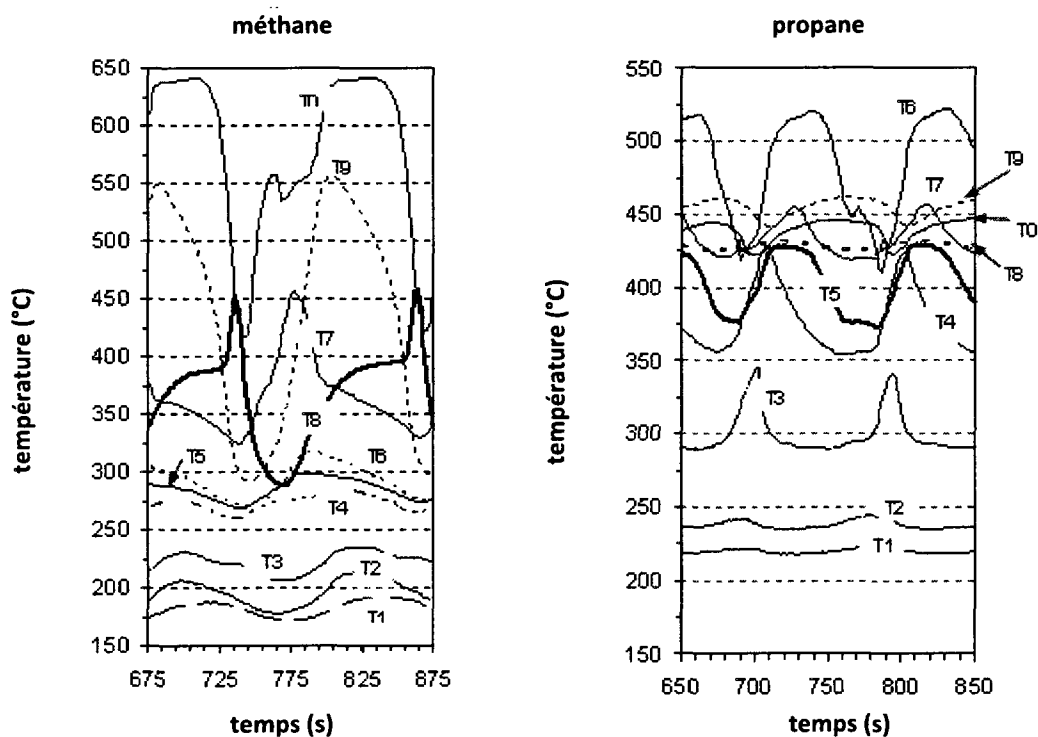


Figure 2.12 Exemples de mouvement oscillatoire du front de réaction en régime de combustion quasi-stable : méthane (1,74 vol.%; 64,7 l/min); propane (0,533 vol.%; 63 l/min, préchauffage de l'alimentation avec 25W) (Klvana et al., 2005)

Bien que les oscillations obtenues (Figure 2.12) ressemblent fortement à celles déjà décrites pour le réacteur à boucle de recirculation (Lauschke & Gilles, 1994), on peut toutefois faire quelques remarques : l'amplitude des oscillations est proportionnelle au ΔT_{ad} (303°C pour le propane et 481°C pour le méthane) et elle est fonction de l'activité relative du catalyseur; en plus, le rapport entre les périodes de cycle observés pour les deux combustibles, respectivement de 95 et 130 min, équivaut au celui entre les puissances minimales requises (~480 et 613 W).

En conclusion on peut dire que les applications du réacteur auto-cyclique dépendent de plusieurs facteurs, tels que la température d'entrée du mélange réactionnel et la concentration des combustibles et leurs débits. Dans les paragraphes qui suivent, on décrira en détail la conception d'un réacteur auto-cyclique et d'une unité pilote pour le traitement de faibles concentrations de méthane.

2.2 Conception du réacteur et de l'unité pilote

2.2.1 Alimentation du réacteur

2.2.1.1 Débit des gaz d'échappement

Pour déterminer le débit des gaz à traiter, on a comparé d'abord le débit des gaz d'échappement de plusieurs moteurs alimentés au GNV (Table 2.5).

Un exemple de calcul du débit est présenté à l'Annexe 2. Le débit volumique des gaz d'échappement pour un autobus métropolitain de 8-12 mètres de long est de l'ordre de 2000÷2500 litres/min.

Tableau 2.5 Estimation du débit des gaz d'échappement pour 4 types différents de moteur alimentés au GNV

	Type de moteur			
	6C107 NG Andria	TBD226B-4CNG Weichai	D226B-6CNG Weichai	12-V Proton Magma Automobile ^c
Volume du moteur (cm ³)	6540	4159	6234	1468
Consommation spécifique (g/kWh)	233	210	230	264
Couple max @ vitesse (Nm / rpm)	373 @ 1650	453 @ 1400	435 @ 1500	122 @ 3500
Efficacité globale (A/F) _{réel}	31,6	28-30	28-30	28-30
λ	1,2	1,2	1,2	1,28
Pression moyenne effective (bar)	7,2	13,7	8,8	10,4
ρ_{air} à l'aspiration, (kg/m ³) ^d	1,210	1,210	1,210	1,210
ε_v , efficacité volumétrique	0,66	1,13	0,79	1,15
Vitesse moyenne (rpm)	1200	1200	1200	2500
Pression à la sortie (bar) ^e	1,30	1,30	1,30	1,30
Débit massique (g/s)	52,2	57,1	60,1	35,9
Débit volumique (litre/min) ^f	2060	2255	2370	1415

^a (Dudek & Rudkowski, 2004); ^b (Bradley, 2005); ^c Aslam et al. (2006)

^d Valeur de densité calculée à 10°C et 1 bar.

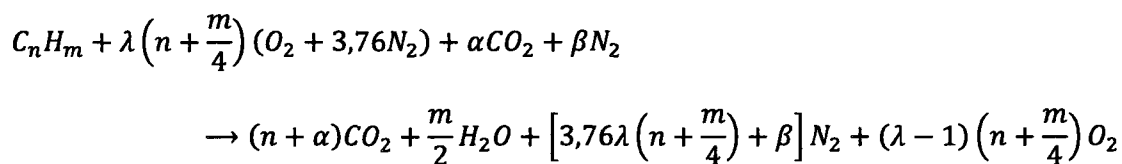
^e Valeur estimée de pression à la sortie du moteur, en supposant la présence d'un pot catalytique et d'un silencieux.

^f Calculé à 25°C et à 1,30 bar.

Cette valeur peut varier largement. Elle dépend entre autre du volume du moteur, de la vitesse moyenne du moteur et du rapport λ . Pour une voiture de petites dimensions cette valeur est plus faible. Pour faire la conception du réacteur et de l'unité pilote on a fixé comme débit maximale de gaz à traiter la valeur de 140 litres/min (STP). Cette limite a été dictée par des raisons techniques et de sécurité. On a alimenté le réacteur à l'aide d'un mélange synthétique d'air, CO_2 , CH_4 et H_2O . Le dioxyde de carbone et le méthane provenait de cylindres, tandis que l'eau provenait d'une pompe doseuse. Si on compare la valeur choisie avec les débits présentés à la Table 2.5, elle représente environ 1/15 du débit d'un autobus et 1/10 du débit d'une voiture de petites dimensions. Puisque l'objectif principal de ce projet de recherche était de mettre en œuvre et d'évaluer les performances du réacteur auto-cyclique, on a considéré que la valeur de 140 litres/min était suffisamment représentative de la réalité.

2.2.1.2 Composition de l'alimentation

La composition des gaz d'échappement est donnée par la réaction suivante :



où λ représente la richesse du mélange et α , β respectivement les fractions de CO_2 et N_2 éventuellement présentes dans le gaz naturel. On renvoie à l'annexe 1 pour quelques exemples de compositions de gaz naturel.

Les émissions gazeuses résultant de la combustion stœchiométrique du méthane sont composées de 9,3% de CO_2 , de 18,6% de la vapeur d'eau et le restant d'azote. En augmentant le rapport λ , les concentrations de CO_2 et de H_2O diminuent. La Figure 2.13 montre la variation de la concentration de CO_2 , H_2O et O_2 pour des valeurs de λ entre 1 et 1,6.

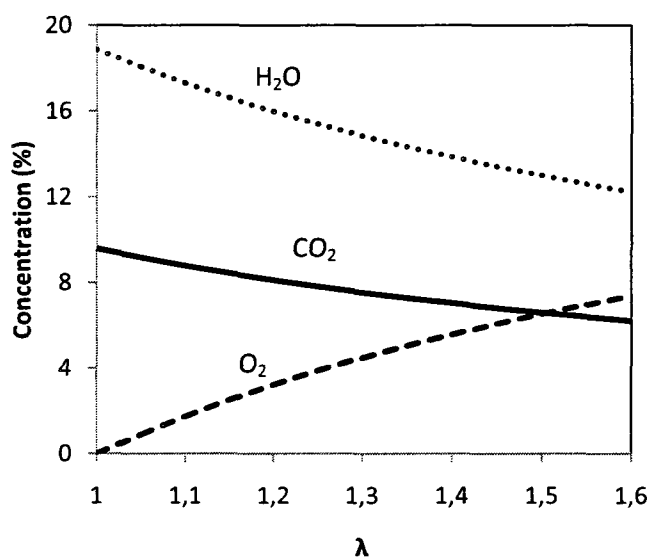


Figure 2.13 Variation de la concentration de CO_2 , H_2O et O_2 dans les gaz d'échappement en fonction du rapport λ . La composition du GNV utilisée est celle fournie par Gaz Métropolitaine et présentée à l'annexe 1.

Pour $\lambda \sim 1,4$ la concentration de CO_2 est d'environ 7%, tandis que celle de la vapeur d'eau atteint 14%. Des tests effectués avec un moteur au GNV de type Isuzu 4BE1 3,6 litres (Liu, Checkel, Hayes, Zheng, & Mirosh, 2000) ont montré que la concentration de CO_2 dans les gaz d'échappement variait entre 5,3 et 7,4% et celle de la vapeur d'eau entre 10,3 et 14,3%.

Pour ce qui concerne la quantité de méthane imbrûlé présent dans les émissions gazeuse des moteurs au GNV, Gélín et al. (2003) considèrent la concentration de méthane dans les gaz d'échappement de l'ordre de 500-1000 ppm, tandis que Liu et al. (2000) mesurait entre 800 et 4000 ppm de méthane imbrûlé à la sortie du moteur. Une valeur moyenne généralement acceptée est ~ 2000 ppm. À la lumière de ces considérations, on a établi la composition des divers mélanges que l'on a utilisé lors des expériences avec l'unité pilote. Dans un premier temps, seulement le méthane et l'air ont été alimenté au réacteur. Successivement le dioxyde de carbone a été ajouté au mélange et enfin le CO_2 et l'eau. Le détail des compositions des mélanges alimentant le réacteur est présenté au tableau 2.6.

Tableau 2.6 Caractérisation des alimentations de l'unité pilote

	CH_4/air	Gaz d'échappement synthétique
Débits (litres/min)	100 et 140	140
Concentrations		
CH_4 (ppm)	500÷3800	1500 et 3000
CO_2 (%)	0 et 7,0	7,0
H_2O (%)	0	14,0
Air	bal.	bal.

2.2.2 Longueur du lit catalytique

Un modèle hétérogène monodimensionnel (HT1-Dt) a été développé, afin d'estimer la longueur du lit catalytique nécessaire pour oxyder de faibles quantités de méthane (500-3800 ppm). Pour cette phase de conception on a écrit les équations de bilan pour un lit constitué de monolithes, on a utilisé des paramètres cinétiques disponibles dans la littérature

(Hayes, Kolaczowski, Li, & Awdry, 2001). À l'aide d'un programme Matlab la longueur minimale du lit a été établie pour la combustion de 2000 ppm de méthane et un débit de 140 l/min d'air, en fonction de la section du réacteur (vitesses linéaires du gaz). Sur la base des simulations, on a conclu qu'une longueur minimale de 50 cm était nécessaire afin d'obtenir une conversion d'au moins 60% pour des vitesses linéaires du gaz de l'ordre de 1,2 m/s (STP) pour une température des gaz à l'entrée d'au moins 400°C.

2.2.2.1 Les équations de bilan

Le monolithe sur lequel est déposé le catalyseur a une structure complexe, représentée par plusieurs canaux parallèles de section carrée, dans lesquels le gaz s'écoule en régime laminaire. Si on suppose que tous les canaux sont identiques et que le gaz est uniformément distribué, la modélisation d'un seul canal peut être représentative pour tout le monolithe. Cette simplification est valable dans la mesure où le catalyseur est distribué uniformément et les pertes de chaleur dans la direction perpendiculaire à l'écoulement sont négligeables. Afin d'écrire les équations de bilan, d'autres hypothèses ont été posées :

- Le modèle est adiabatique ($Q = 0$) et l'écoulement est de type piston (PFR);
- Le comportement du gaz est idéal et les propriétés physiques ont été assimilées à celles de l'air;
- La réaction homogène a été négligée, ainsi que le transfert thermique par rayonnement entre les parois du canal;

L'interface gaz-solide représente une discontinuité dans le profile de température et de concentration entre la phase gazeuse et le monolithe. Afin de représenter cette

discontinuité, on a écrit les bilans de matière et d'énergie pour chaque phase, en utilisant les coefficients de transfert de masse (k_m) et d'énergie (h) pour coupler les équations de bilan.

Table 2.7 Équations de bilan

Phase gazeuse	
Bilan de matière	
$-\frac{dY}{dz}U_0 + k_m(Y_s - Y)\frac{4}{D_H} = \frac{dY}{dt}$	$Y = Y_0 \text{ à } z = 0; Y = 0 \text{ à } t = 0;$
Bilan d'énergie	
$-\frac{dT}{dz}U\rho C_{pg} + h(T_s - T)\frac{4}{D_H} = \rho C_{pg}\frac{dT}{dt}$	$T = T_0 \text{ à } z = 0; T = T_{in} \text{ à } t = 0;$
Phase solide	
Bilan de matière	
$\eta k Y_s - k_m(Y_s - Y) = 0$	
Bilan d'énergie	
$k_w \delta_w \frac{d^2 T_s}{dz^2} - \eta \Delta H_r (-r_{CH_4})_s - h(T_s - T) = \delta_w \rho_w C_{pw} \frac{dT_s}{dt}$	$\frac{dT_s}{dz} = 0 \text{ à } z = 0, L; T_s = T_{s,in} \text{ à } t = 0;$

L'expression de la vitesse de réaction utilisée est de premier ordre par rapport au méthane et d'ordre zéro par rapport à l'oxygène (Hayes et al., 2001):

$$(-r_{CH_4})_s = A e^{-E_{app}/RT_s} \cdot Y_{CH_4}$$

Avec $E_{app} = 84 \text{ kJ/mol}$

$$A = 3.319 \text{ 1/s}$$

Lors de la conception, les effets d'inhibition du catalyseur par l'eau et de la CO_2 n'ont pas été pris en considération.

2.2.2.2 Étude de sensibilité

Pour déterminer les dimensions optimales du réacteur, pour le cas du débit choisi (140 l/min), on a fait varier la vitesse linéaire du gaz, qui est fonction de la section de passage du réacteur, de la température des gaz et de la concentration de méthane à l'entrée. Sur la base de la conversion obtenue, on a ainsi choisi la longueur minimale du lit catalytique nécessaire pour atteindre les objectifs visés. La figure 2.14 montre la conversion de méthane en fonction de la longueur du lit de monolithe. Les lignes continues représentent une vitesse linéaire de 1,2 m/s, tandis que les lignes hachurées représentent une vitesse linéaire de 1,5 m/s. Pour une concentration initiale de 2000 ppm de CH_4 et une température à l'entrée des gaz $T_{\text{in}} = 450^\circ\text{C}$ on peut atteindre une conversion de méthane supérieure à 60% après 0,3 m, tandis que si on diminue la température d'entrée ($T_{\text{in}} = 400^\circ\text{C}$) la longueur de monolithes nécessaire pour atteindre la même conversion est de 0,5 m à une vitesse d'écoulement de 1,2 m/s et de 0,7 m à 1,5 m/s.

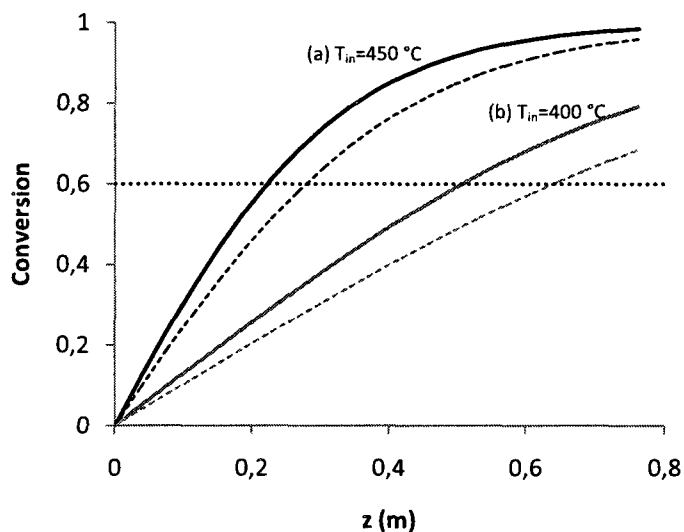


Figure 2.14 Variation de la conversion de méthane (2000 ppm) en fonction de la longueur du lit monolithique pour $T_{in} = 450^{\circ}\text{C}$ (a) et $T_{in} = 400^{\circ}\text{C}$ (b). Vitesse linéaire du gaz : 1.2 m/s (—); 1.5 m/s (- -).

Dans le cas d'une température à l'entrée de 400°C , une longueur du lit de monolithe de 0,5 m assure une conversion supérieure à 60% pour toutes les concentrations initiales de CH_4 d'au moins 2000 ppm si la vitesse ne dépasse pas 1,2 m/s (Figure 2.15). Si la température à l'entrée est d'au moins 450°C pour un lit de 0,5m, 75% du méthane initial est converti pour une concentration aussi faible que 500 ppm. En plus, la conversion dépasse 95% si la concentration initiale de méthane est d'au moins 3800 ppm.

À 400°C pour des concentrations de méthane aussi faibles que 500 ppm, la conversion maximale atteinte à 0,5 m est 50%.

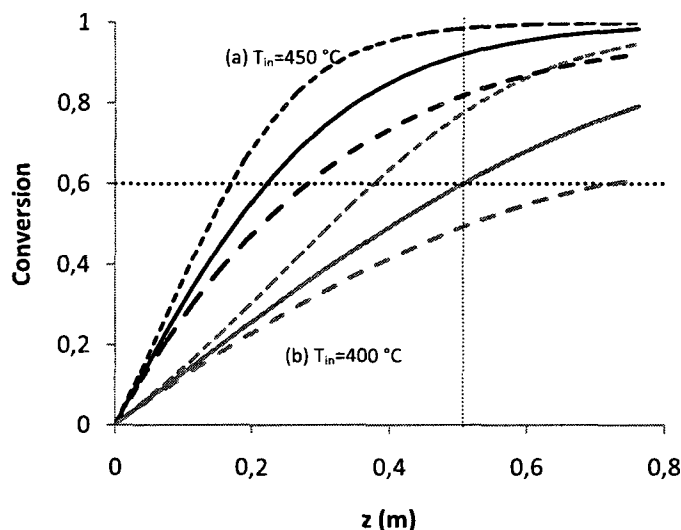


Figure 2.15 Variation de la conversion de méthane en fonction de la longueur du lit monolithique pour $T_{in} = 450\text{ °C}$ (a) et $T_{in} = 400\text{ °C}$ (b). $Y_{CH_4} = 3800\text{ ppm}$ (- - -); $Y_{CH_4} = 2000\text{ ppm}$ (—); $Y_{CH_4} = 500\text{ ppm}$ (- · -).

La vitesse d'écoulement influence la conversion dépendamment de la température et de la concentration de méthane à l'entrée. La longueur de monolithe nécessaire pour atteindre 60% de conversion augmente si la température d'entrée diminue. En chiffres, pour une diminution de la température d'entrée de 450 °C à 400 °C à parité de conversion la longueur du monolithe requise est proche du double. D'ailleurs, la concentration initiale de méthane a aussi une certaine influence (figure 2.15). Pour des concentrations de méthane à l'entrée aussi faibles que 500 ppm , la longueur du lit catalytique nécessaire pour atteindre 60% de conversion est seulement un tiers si la température d'entrée est 450 °C , plutôt que 400 °C . Un autre paramètre important qui influence la longueur du lit catalytique est l'activité apparente du catalyseur.

Pour des vitesses inférieures à 1 m/s, la longueur du lit de monolithes nécessaire pour atteindre 60% de conversion est plus courte (< 30 cm), mais le diamètre du réacteur augmente. La figure 2.16 montre la variation de diamètre du réacteur en fonction de la vitesse linéaire.

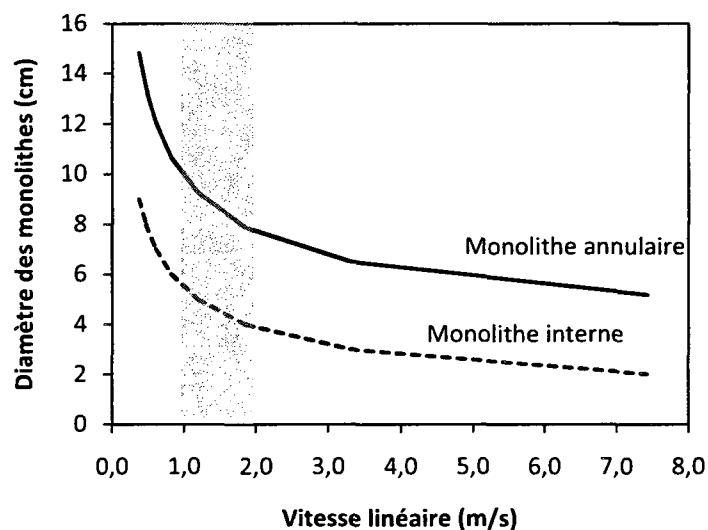


Figure 2.16 Variation du diamètre des monolithes en fonction de la vitesse linéaire. Monolithe interne (d_{in}) (—); Monolithe annulaire (diamètre externe, d_{ext}) (—). La section plus foncée représente l'intervalle de vitesse linéaire considéré.

Pour des vitesses trop faibles, le diamètre du réacteur augmente rapidement. Si d'un côté ceci représente un avantage parce que la longueur totale du réacteur diminue, il faut considérer l'espace qu'il occupera à cause du diamètre. Puisque son usage (pot catalytique) prévoit l'installation au dessous d'un autobus ou d'une voiture, il est préférable d'en réduire le diamètre. Le Tableau 2.8 résume les critères de conception utilisés.

Tableau 2.8 Ensemble des critères de conception du réacteur auto-cyclique

Critères de conception	
Longueur de la section de monolithe	50 cm
Vitesse linéaire	1÷2 m/s
Diamètre du monolithe interne	4÷6 cm
Diamètre du monolithe annulaire	8÷10 cm

La partie du lit formé de monolithes a été complétée par une zone de rallumage (billes). Par rapport à l'ancienne unité pilote (Klvana et al. 2005), on a augmenté le nombre d'aillettes de 8 à 14, en assurant une distribution homogène des billes entre les ailettes. Toutefois, la longueur de la zone de rallumage a été diminuée de 25 cm à 18 cm, afin de réduire la perte de charge dans le réacteur.

L'influence du nombre d'aillettes sur le transfert de chaleur entre les compartiments du réacteur auto-cyclique a fait l'objet d'une étude menée par Rafii Sereshki (2007). Les résultats obtenus à l'aide d'un modèle 2-D ont montré que l'efficacité de transfert, définie comme étant le rapport entre la chaleur transférée avec et sans les ailettes, augmente avec le nombre d'aillettes et varie entre 1,28 et 1,40 respectivement dans le cas de 8 et de 14 ailettes. Toutefois, les simulations ont aussi montré que pour un nombre d'aillettes trop élevé ($n > 14$), la résistance au transfert augmente, tandis que le coefficient de transfert global diminue, puisque la section de passage et le lit catalytique se réduisent. La comparaison parmi plusieurs configurations possibles, compte tenu aussi des limites technologiques de construction (espacement et soudage des ailettes au tube interne), a montré que le nombre raisonnable d'aillettes est de 14.

Les dimensions finales du réacteur autocyclique ainsi que les détails de l'unité pilote sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

2.3 Le montage expérimental

Le montage expérimental se compose de quatre parties (Fig. 2.17):

- L'alimentation
- Le préchauffage
- Le réacteur auto-cyclique
- Le système d'analyse

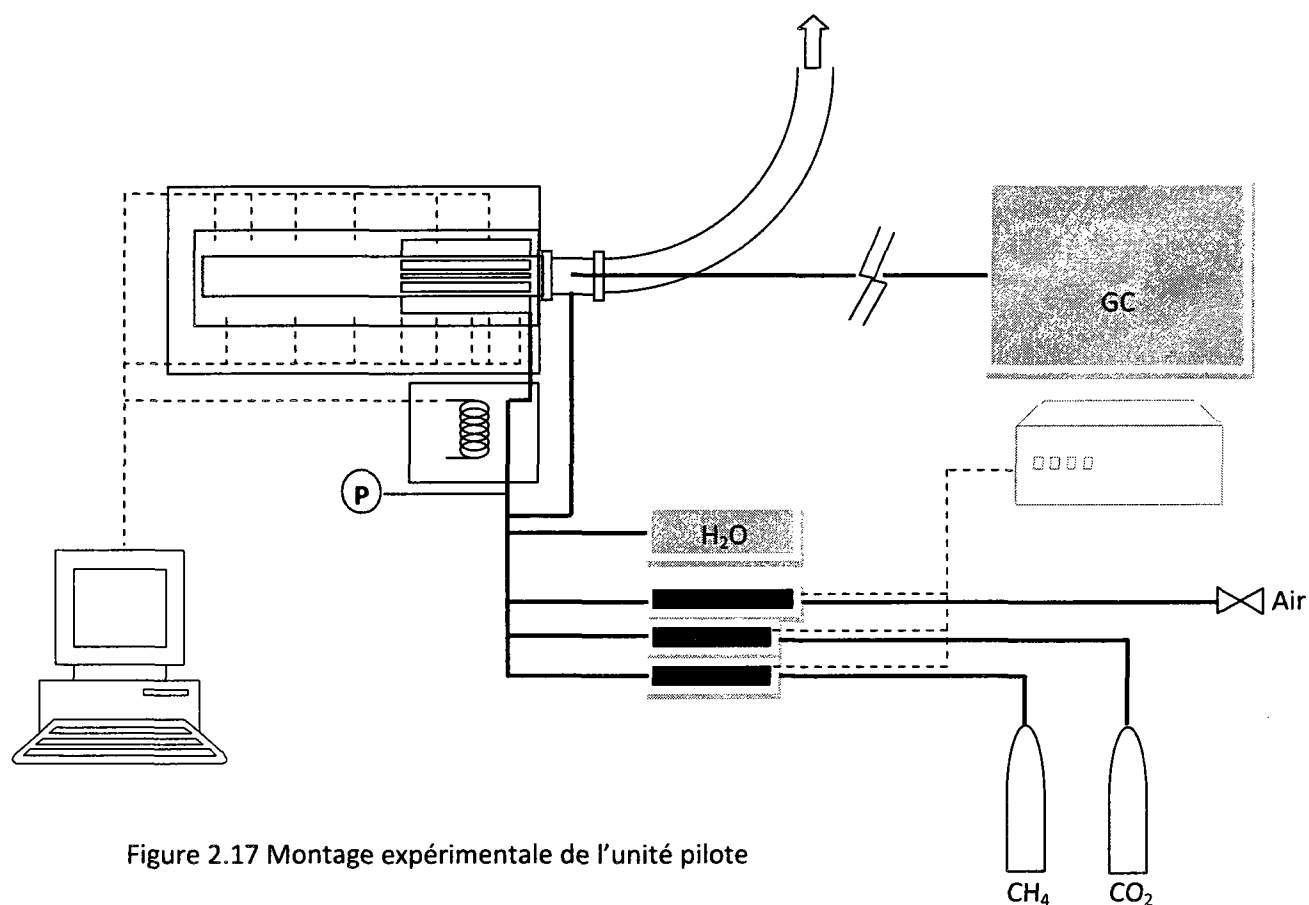


Figure 2.17 Montage expérimentale de l'unité pilote

2.3.1 L'alimentation

Le méthane et le CO₂ sont alimentés à l'aide de cylindres (Air Liquide), tandis que l'air provient directement du système d'air comprimée de l'École. Le réglage des débits s'effectue à l'aide de trois débitmètres massiques (MKS), reliés à un ordinateur.

L'eau est alimentée par une pompe doseuse à piston (Metronics Inc.). Elle est introduite sous forme liquide dans le courant gazeux avant de rentrer dans le préchauffage. Un manomètre (tube de Bourdon) à l'entrée du préchauffage mesure la perte de charge totale dans l'unité. La perte de charge pour le réacteur seulement est calculée par différence entre la perte de charge totale et celle mesurée pour le seul préchauffage.

2.3.2 Le préchauffage

Le préchauffage est assuré par quatre éléments électriques en série de 1042 W (résistance de 60 Ω à 250 V) placés dans des tubes en acier inoxydables. Le courant électrique qui alimente les éléments chauffants provient d'une unité de relais de type *on/off* contrôlée par ordinateur. Les premiers deux éléments sont contrôlés en puissance, tandis que les derniers deux sont contrôlés en température par un contrôleur de type PID. Le calcul des paramètres de contrôle est présenté à l'Annexe 3.

Le système de préchauffage a été ensuite isolé par une couche de 15 cm de fibres réfractaires (kaolin, Thermal Ceramics) et installé dans une boîte métallique.

2.3.3 Le réacteur auto-cyclique

Le réacteur auto-cyclique est représenté par le schéma à la figure 2.18. Il est construit de deux tubes concentriques en acier inoxydable. Le tube interne (2 po. sch. 40) a

été fourni par l'entreprise Thermofin Inc. Quatorze ailettes rectangulaires longitudinales ont été soudées au tube afin de favoriser le transfert de chaleur de l'intérieur vers l'extérieur (Rafii Sereshki, 2007). Le nombre maximal d'ailettes a été dicté par des raisons techniques. Une grille en acier avec des mailles assez large (2 mm), pour réduire la perte de charge, a été fixée à l'entrée pour retenir les billes.

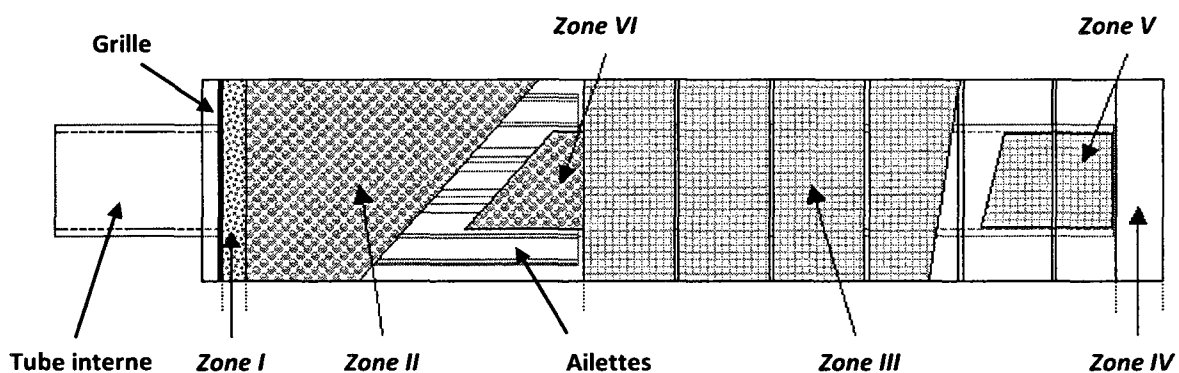


Figure 2.18 Le réacteur auto-cyclique : vue schématique du réacteur; identification des différentes zones composant le lit catalytique; emplacement de la grille.

Quinze thermocouples de type K mesurent en continu la température dans le réacteur (Figure 2.19). Ils sont reliés à un ordinateur pour l'acquisition des données.

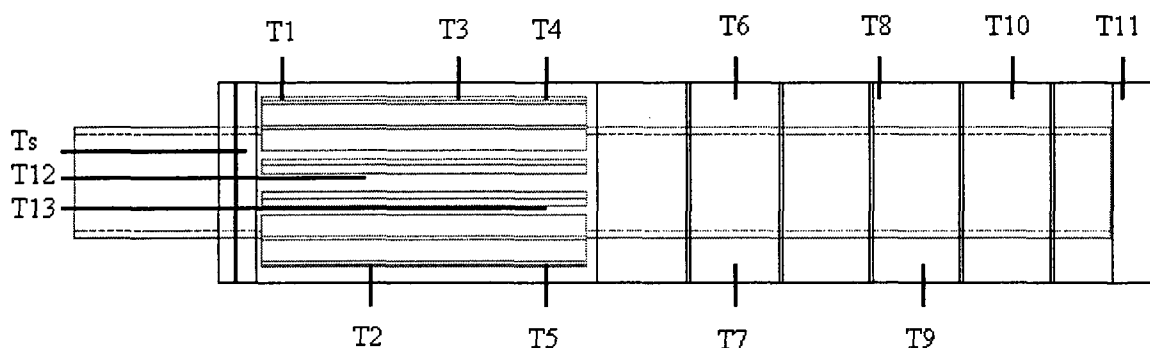


Figure 2.19 Emplacement des thermocouples dans le réacteur.

Les thermocouples T4 et T5, ainsi que les thermocouples T6 et T7 ont été placées au même niveau, mais décalées d'un angle π afin de vérifier l'homogénéité du profile radial de température dans le réacteur. Chaque thermocouple (T1÷T11) a été placé à une profondeur de 3-5 mm, afin de mesurer la température de la phase solide (monolithes ou billes). Le tableau 2.9 résume les caractéristiques géométriques les plus importantes du réacteur auto-cyclique.

Tableau 2.9 Caractéristiques géométriques du réacteur auto-cyclique

RAC	Dimension
Diamètre interne, tube intérieur (2" sch. 40)	52 mm x 3.9 mm
Diamètre interne, tube extérieur	102 mm x 1.5 mm
Longueur, tube intérieur	470 mm
Longueur, tube extérieur	500 mm
Nombre d'ailettes	14
Dimensions des ailettes	9.5 mm x 176.4 mm x 3.2 mm
Déplacement axiale (zone IV)	20 mm
Lit catalytique	Dimension
Longueur de la section de billes inertes (zone I)	10 mm
Longueur du lit catalytique (billes, anneau) (zone II)	177 mm
Longueur du lit catalytique (monolithe, anneau) (zone III)	280 mm
Longueur du lit catalytique (monolithe, tube interne) (zone V)	280 mm
Longueur du lit catalytique (billes, tube interne) (zone VI)	187 mm
Diamètres de l'anneau de monolithe	92 mm x 62 mm
Diamètres du monolithe interne	41 mm

Le lit catalytique est composé de billes (diamètre de 3 mm) (zone II et VI) avec 0.9 % PdO/Al₂O₃ et de monolithe (400 cpsi) (zones III et V) en cordiélite sur lequel on a déposé d'abord une couche de support (*washcoat*) de γ-Al₂O₃ stabilisé avec le dioxyde de cérium et ensuite 0.80 ± 0.06% PdO. La longueur des différentes zones est reportée dans le Tableau 2.9.

Pour éviter que le gaz s'écoule entre les parois du réacteur et les monolithes sans réagir une couche de laine minérale imprégnée d'oxyde de palladium de 3-5 mm d'épaisseur (1,0 wt% PdO) a été compacté dans l'espace en question. La laine permet de diminuer le transfert de chaleur le long du réacteur (tube interne et anneau externe) dans la zone des monolithes.

Afin de bien distribuer le mélange réactionnel entre les ailettes, une couche de billes d'alumine (Alcoa CSS100 3/16) a été ajoutée à l'entrée du réacteur. L'entrée de l'alimentation se fait perpendiculairement au sens d'écoulement. L'Annexe 4 présente des photos du montage expérimentale et des détails de l'unité pilote.

Le réacteur après l'assemblage a été isolé par une couche de 15 cm de fibres réfractaires (kaolin, Thermal Ceramics) et installé dans une boîte métallique. La sortie des gaz est connecté au système de ventilation de l'École à l'aide d'un tube flexible en acier (diamètre 2 po.) équipé d'une trappe pour l'eau.

2.3.4 L'analyse des effluents

Le système d'analyse est constitué de deux parties : l'échantillonnage et l'analyse chromatographique. Le gaz sortant du réacteur auto-cyclique est à pression ambiante. Afin de prélever des échantillons pour l'analyse chromatographique, il est nécessaire d'aspirer le

gaz par une pompe à vide. L'analyse chromatographique est réalisée à l'aide d'un chromatographe *Perkin Elmer Sigma 300* équipé d'un détecteur à conductivité thermique relié à un intégrateur *HP 3390A* (Fig. 2.20)

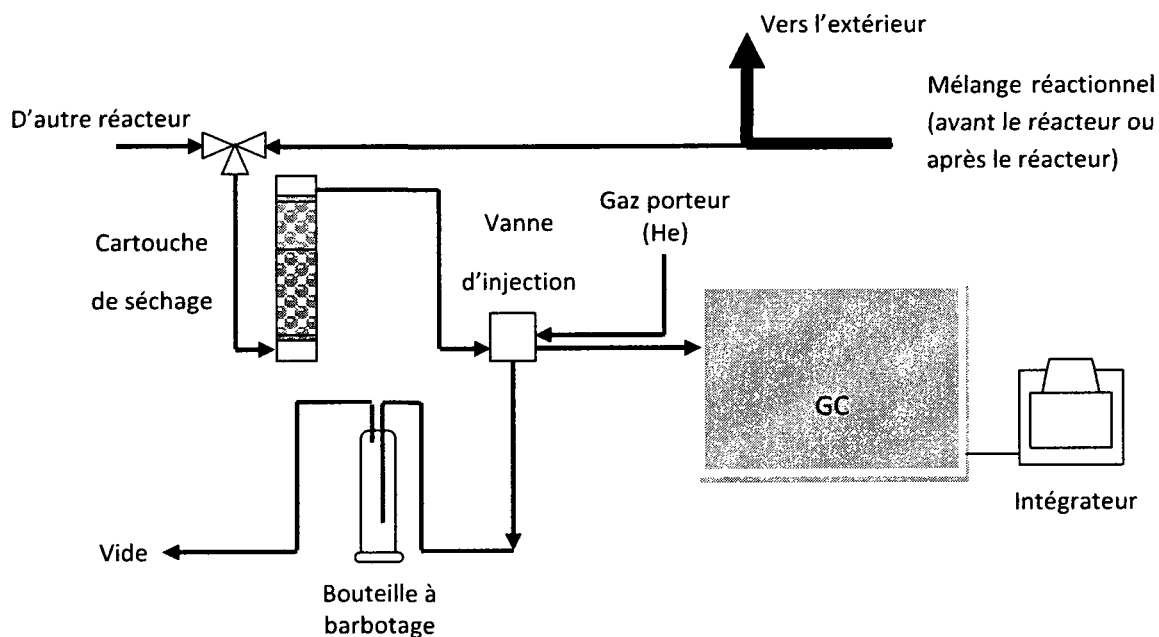


Figure 2.20 Le système d'analyse

La séparation chromatographique est effectuée à l'aide d'une colonne en cuivre d'un diamètre de $\frac{1}{4}$ po. et de 5 m de long remplie de *Porapak Q*. Les analyses chromatographiques ont été effectuées aux conditions suivantes : température de la colonne 45°C , celle du détecteur 100°C et celle du port d'injection 100°C , débit du gaz porteur (He) 25 ml/min. Dans ces conditions, le temps de rétention du méthane est 14 min, tandis que celui du CO_2 est de 24 min. La durée complète d'une analyse est d'environ 30 min. Le calcul de l'erreur sur la conversion est présenté à l'Annexe 5.

Chapitre 3

Les catalyseurs pour la combustion

3.1 Revue de la littérature

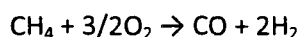
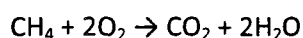
3.1.1 Généralités sur la combustion catalytique du méthane

Toute combustion est une réaction d'oxydation avec la génération d'énergie d'un réactif réducteur appelé combustible, par un réactif oxydant qu'on désigne généralement par le terme de comburant. L'énergie générée ou chaleur de combustion, vaut dans le cas de l'oxydation du méthane $-802,7 \text{ kJ/mol}$. La combustion nécessite la mise en présence du combustible et du comburant. Leurs proportions relatives se rapprochent généralement des proportions stœchiométriques correspondant à la combustion neutre. Si L représente le pourcentage de gaz combustible dans le mélange combustible-comburant, la combustion ne peut se produire que si L est compris entre deux limites, inférieure et supérieure. Pour le méthane l'intervalle d'inflammabilité dans l'air est compris entre 5.3 % et 15.0 vol.% (vol., STP) (Birgersson, Eriksson, Boutonnet, & Jaras, 2004).

La combustion catalytique offre une alternative viable à la combustion traditionnelle (par flamme), en rendant possible l'oxydation de mélanges pauvres (combustible – comburant) qui ne se trouvent pas dans les limites d'inflammabilité. En plus, les conditions de réaction sont généralement davantage contrôlables, car les températures de réaction sont sensiblement plus faibles à cause des conditions sous-stœchiométriques (Gelin & Primet, 2002; Lee & Trimm, 1995).

Cependant il faut remarquer que l'oxydation catalytique du méthane s'avère plus difficile que celle des autres hydrocarbures, à cause de la grande stabilité chimique du méthane, qui implique une température d'amorçage plus élevée. Dans le cas du GNV, la combustion est généralement plus facile, grâce à la présence de faibles quantités d'hydrocarbures plus lourds qui contribuent à abaisser la température d'amorçage.

La combustion du méthane peut produire du dioxyde ou du monoxyde de carbone en fonction du rapport air/carburant :



Les caractéristiques de la combustion catalytique d'un hydrocarbure quelconque en fonction de la température peuvent être résumées par les points suivants :

1. La réaction démarre quand on atteint la température d'amorçage, qui est fonction de l'hydrocarbure et du catalyseur utilisé.
2. Une fois que la réaction démarre, la vitesse de réaction augmente de façon exponentielle. Toutefois, dépendamment de la structure du catalyseur, la diffusion peut devenir l'étape contrôlante et limitante de la réaction d'oxydation, surtout lorsque les conversions sont élevées.

Le terme *température d'amorçage* n'a pas été utilisé en littérature sans une certaine ambiguïté. Pour certains auteurs, ce terme représente la température nécessaire pour atteindre une conversion de 50% (pour un réactif spécifique), tandis que pour d'autres, il représente la température à laquelle il y a transition du régime où c'est la réaction qui est limitante au régime où c'est la diffusion qui est limitante (Pfefferle, 1977). Cependant le passage entre ces deux régimes n'est pas toujours bien défini. Cette dernière définition de la

température d'amorçage devient donc peu précise et difficile d'interprétation. Pour cette raison, l'utilisation du terme *température d'amorçage* dans le texte fait référence à la première définition.

La cinétique de l'oxydation catalytique du méthane est importante afin d'établir la forme de l'équation de vitesse. Bien que le méthane soit le plus simple entre les hydrocarbures, le mécanisme de réaction sur les métaux nobles n'a pas encore été clarifié complètement. Il semble que l'adsorption de l'oxygène soit plus rapide que celle du méthane et le catalyseur (métal noble) est donc d'abord recouverte par l'oxygène. La chimisorption du méthane sur la surface du catalyseur a lieu par la suite. Toutefois, à faibles températures ou pour des mélanges riches, l'adsorption du méthane devient compétitive avec celle de l'oxygène. La chimisorption du méthane par contre, sur un catalyseur à base de métal noble, semble être de type dissociative (Lee & Trimm, 1995).

Cullis & Willatt (1983) ont étudié l'oxydation du méthane sur Pd et Pt en utilisant comme supports des oxydes de métaux (Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , ThO_2). Indépendamment du rapport $\text{O}_2 : \text{CH}_4$ utilisé (de 10 : 1 à 1 : 10), ils sont arrivés aux conclusions suivantes :

1. La vitesse d'oxydation du méthane est directement proportionnelle à la concentration de méthane, mais elle est indépendante de la concentration d'oxygène, ce qui suggère un mécanisme où le méthane réagit avec l'oxygène fortement adsorbé au palladium ;
2. L'adsorption du méthane est dissociative, parce que de l'hydrogène se forme pendant la pyrolyse du méthane sur le palladium;
3. Si la surface du palladium est recouverte par l'oxygène, le méthane peut s'adsorber sur la couche d'oxygène.

Ils ont proposé aussi un mécanisme d'oxydation du méthane sur palladium (Figure 3.1), à partir duquel ils ont justifié l'ordre de la réaction par rapport au méthane trouvé expérimentalement.

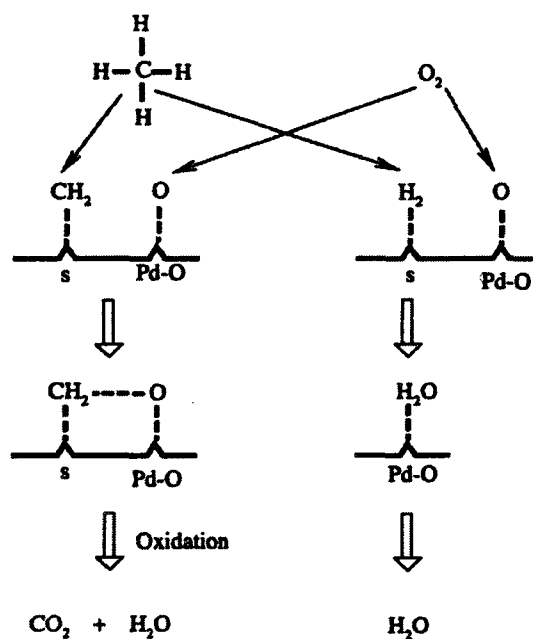


Figure 3.1 Oxydation catalytique du méthane sur palladium. Mécanisme de réaction proposé par Cullis & Willatt (1983)

Aujourd'hui il est notamment accepté que si l'oxydation catalytique de méthane se fait avec un excès d'air, la vitesse de réaction apparente peut être considérée de premier ordre par rapport au méthane et d'ordre zéro par rapport à l'oxygène (Gélin & Primet, 2002). Pour confirmer cette cinétique, plusieurs études expérimentales ont été menées, en utilisant le Pd comme catalyseur (Ahlstrom-Silversand & Odenbrand, 1997; van Giezen, van den Berg, Kleinen, van Dillen, & Geus, 1999).

3.1.2 Les catalyseurs pour la combustion catalytique du méthane

Le platine et d'autres métaux nobles ainsi que les oxydes de métaux de transitions sont les catalyseurs généralement utilisés pour la combustion catalytique du méthane. Parmi les oxydes, on retrouve les oxydes de cobalt (Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{alumina}$), de cérium ($\text{CeO}_2/\text{alumina}$), de titanium (TiO_2), de zirconium (ZrO_2) (Lee & Trimm, 1995; Sermon, Self, & Sun, 1997; C.-B. Wang, Lee, Yeh, Hsu, & Chu, 2003). Parmi les oxydes c'est le Co_3O_4 qui est le catalyseur le plus actif pour la combustion du méthane en excès d'air, bien que son activité est beaucoup plus faible que celle de l'oxyde de Pd sur alumine (Lee & Trimm, 1995). D'autres oxydes de métaux (Al, Fe, Ni, Si,) ont aussi été évalués, sans donner toutefois de meilleurs résultats en termes de conversion (Anshits, Voskresenskaya, Kondratenko, Fomenko, & Sokol, 1998; Zwinkels, Jaras, & Griffin, 1993).

Plusieurs oxydes de type pérovskite ont fait aussi l'objet d'études. Selon ces études, la pérovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ a montré une activité pour l'oxydation du méthane tout à fait comparable à celle du catalyseur à base de Pt pour des valeurs de conversion inférieures à 80%, tandis que pour des valeurs plus grandes, son efficacité diminuait (Arai, Yamada, & Seiyama, 1986). D'autres oxydes de type pérovskite ont aussi montré d'excellentes qualités oxydatives. La pérovskite de structure $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_3$, très efficace pour la combustion du propane (Sup Song, Klvana, & Kirchnerova, 2001), a aussi été utilisée avec succès pour la combustion catalytique du méthane (Alifanti et al., 2003; Alifanti, Kirchnerova, Delmon, & Klvana, 2004; Kirchnerova & Klvana, 2003).

Bien que les oxydes de métaux de transition et en particulier les pérovskites, présentent l'avantage de posséder une stabilité thermique relativement grande (Fino, Russo, Saracco, & Specchia, 2007), les métaux nobles sont sans doute les catalyseurs les plus

efficaces à faibles températures pour l'oxydation des hydrocarbures et en particulier du méthane (Lampert, Shahjahan Kazi, & Farrauto, 1997). Pour cette raison ils ont été amplement étudiés (Anderson, Stein, Feenan, & Hofer, 1961; Briot & Primet, 1991; Gelin & Primet, 2002; Hoyos, Praliaud, & Primet, 1993). Les études sur Pt, Pd et Rh ont montré les catalyseurs ayant comme phase active l'oxyde de Pd étaient parmi les catalyseurs à base de métaux nobles (Pd, Pt et Rh) les plus actifs pour l'oxydation du méthane et que leur activité diminuait selon l'ordre $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt}$.

En général Pd et Pt montrent une réactivité différente vis-à-vis de l'oxygène. Pd s'oxyde formant le PdO, tandis que Pt se transforme en PtO₂. L'oxyde de palladium est stable jusqu'à environ 800°C, tandis qu'au delà de cette température, il est en équilibre avec sa forme métallique Pd⁰, considérée moins active (G. Groppi et al., 1999). Burch et Urbano (1995) ont comparé la réactivité de l'oxygène chimisorbé sur Pd métallique avec celle de l'oxyde PdO, en utilisant l'alumine comme support. Ils ont montré que l'oxyde de palladium est la phase la plus active pour l'oxydation du méthane et que ni la phase intermédiaire (PdO sur Pd métallique), ni le Pd⁰ n'atteignaient le même niveau d'activité. Bien que plusieurs auteurs partagent cette idée, elle est controversée. En effet selon d'autres études (Datye et al., 2000; Lyubovsky & Pfefferle, 1998) le Pd métallique, également présent avec l'oxyde sur la surface du catalyseur en milieu oxydant, favorise fortement l'oxydation du méthane. En d'autres mots la phase mixte Pd⁰/PdO, où l'oxyde est dispersé dans le métal, semble être bien plus active que la forme oxydée seule.

Le dioxyde de platine, au contraire, est fortement instable et il se décompose déjà à partir de 400°C formant le Pt métallique. En excès d'oxygène, le Pt sur alumine est manifestement moins actif que le Pd, dont la température d'amorçage (350°C; 2 m% de Pd

ou Pt sur Al_2O_3 ; débit : 6,5 l/h; GHSV : 20000 h^{-1}) est presque 100°C inférieure à celle du Pt. Ceci peut s'expliquer par le fait que le Pt métallique (phase active) adsorbe presque 100 fois moins d'oxygène sur sa surface que l'oxyde de palladium (Gélin et al., 2003). À très grand excès d'oxygène, la différence entre ces deux catalyseurs est accrue (Burch & Loader, 1994).

Les études effectuées sur les catalyseurs à base de Pd et Pt ont montrés que le support a une influence non négligeable sur l'activité. En particulier pour le Pd, la capacité du support à retenir l'eau peut causer une diminution de l'activité, en favorisant la transformation de l'oxyde de palladium à hydroxyde (Cullis & Willatt, 1983).

D'un coté le support assure une importante dispersion du métal; de l'autre il augmente la stabilité thermique du catalyseur et dans certains cas il peut être impliqué directement dans la réaction même. Souvent dans la combustion catalytique, la phase active est dispersée sur un washcoat, qui recouvre à son tour le support. Les monolithes en sont un exemple typique. Le but du washcoat est notamment d'augmenter la surface spécifique disponible à la réaction. Les matériaux typiquement utilisés pour les monolithes sont la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) et la cordiérite ($2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), caractérisés par un faible coût et une résistance au choc thermique relativement élevé (Hayes & Kolaczkowsky, 1997). Le coefficient d'expansion thermique du washcoat doit être similaire à celui du support, pour éviter le détachement des couches par la chaleur. En plus, la surface spécifique du washcoat doit être stable, afin d'éviter la fermeture des pores et par conséquence l'encapsulation du métal noble, entraînant inévitablement la perte d'activité. Le matériau le plus souvent utilisé est la γ -alumina, qui assure en général une très grande surface spécifique et une stabilité élevée.

Pour comprendre l'effet du support (ou du washcoat) sur l'activité du catalyseur pour la combustion du méthane, l'activité de plusieurs catalyseurs à base de Pd et Pt a été comparée. Niwa et al. (1983), qui ont effectué des tests en utilisant le Pt sur Al_2O_3 , sur $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et sur SiO_2 , ont montré que l'activité des catalyseurs diminuait dans l'ordre : $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ et que la dispersion du métal était proportionnelle à l'activité du catalyseur. Par contre, Hoyos et al. (1993), qui utilisait le Pd comme phase active, ont montré que l'activité des catalyseurs diminuait selon l'ordre inverse. Le Pd/SiO_2 était plus actif que $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, après réduction avec l'hydrogène.

Cullis & Willatt (1983) ont comparé l'activité des catalyseurs à base de Pt et Pd sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 et ThO_2 . Ils ont montré que pour les deux phases actives, elle diminuait de façon similaire dans l'ordre : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ThO}_2$. Par contre, Hoflund et al. (2000), qui dans une étude similaire ont comparé l'activité du Pd sur TiO_2 , Mn_3O_4 , CeO_2 et ZrO_2 , ont montré que le catalyseur ayant comme support le TiO_2 était beaucoup plus actif que les autres (dans l'ordre : $\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{Mn}_3\text{O}_4$). Sur les catalyseurs ayant le TiO_2 comme support le méthane était déjà complètement oxydé à 280°C . Ribeiro et al. (1994) et ensuite Epling & Hoflund (1999) ont comparé l'activité du Pd sur ZrO_2 et Al_2O_3 . Le catalyseur ayant la zircone comme support a montré une excellente capacité d'oxydation du méthane, même à faibles températures. Selon les tests effectués, pour atteindre la conversion complète, pour le $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ une température de 340°C était nécessaire, tandis que pour le Pd/ZrO_2 une température inférieure à 300°C suffisait. Ils ont aussi observé que le catalyseur à base de zircone, n'était pas seulement plus actif que celui à base de Al_2O_3 , mais aussi que son activité était constante sans qu'une désactivation se manifeste dans le temps. Quant au catalyseur à base d'alumine son activité tendait à diminuer après 2600 min.

S'il est généralement accepté que la zircone et l'alumine performant bien dans l'oxydation du méthane, le support à base de TiO_2 fait encore l'objet d'une controverse. D'un côté Escandon et al. (2005) ont observé que l'oxyde de titane (anatase) était considérablement moins actif que l'alumine et la zircone, confirmant ainsi les résultats de Cullis et Willatt (1983). De l'autre Kang et al. (2000) et Wang et al. (2002) ont observé une augmentation considérable de l'activité avec le TiO_2 . En particulier Wang (2003) a étudié l'effet du TiO_2 sur l'alumine et il a conclu que l'augmentation d'activité était probablement due à une diminution de la force de liaison entre le Pd et l'oxygène, qui devenait par conséquent plus disponible à réagir.

La stabilité thermique du PdO a été aussi considérée. La température de décomposition de l'oxyde de palladium est fonction du support utilisé. Par exemple, PdO sur ZrO_2 se décompose à une température d'environ 100°C plus faible, par rapport à la décomposition sur les autres supports, y compris l'alumine. La plus grande affinité du ZrO_2 vis-à-vis de l'oxygène, favorise la décomposition du PdO à températures plus faibles (Gélin & Primet, 2002). De façon identique, la présence de TiO_2 et de CeO_2 requière une température plus élevée pour former le PdO à partir du Pd métallique (Farrauto, R. J., Lampert, J.K., Hobson, M.C. & Waterman, E.M., 1995).

Le dopage de l'alumine utilisée comme support pour les catalyseurs de combustion a été aussi amplement traité, en particulier pour les pots catalytiques à trois voies. La capacité du CeO_2 de contrôler la quantité d'oxygène dans la phase solide, par une réaction d'oxydoréduction entre les ions $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, favorise l'oxydation du CO et des hydrocarbures imbrulés. En plus, il augmente la dispersion du métal sur le support et diminue le frittage de l'alumine.

Dans la combustion catalytique du méthane, le CeO_2 favorise la transformation de Pd métallique à PdO et augmente la stabilité thermique de l'alumine (Thevenin et al., 2002). Selon Pecchi et al. (2005), la présence du dioxyde de cérium sur l'alumine (et de façon similaire sur le ZrO_2) promeut la dispersion du Pd. En plus, la forte interaction entre le CeO_2 et le support, augmente l'activité du catalyseur, vis-à-vis de l'oxydation.

L'oxyde de lanthane est aussi largement employé pour stabiliser l'alumine, parce qu'il inhibe le changement de morphologie à hautes températures et diminue le frittage (Fraga, Soares de Souza, Villain, & Appel, 2004). Selon Groppi et al. (1999), la présence de La_2O_3 n'a aucun effet sur la décomposition du PdO à Pd^0 , tandis que selon Thevenin et al. (2003) le $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ est moins actif que $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à températures élevées.

Par contre, la présence simultanée du CeO_2 et du La_2O_3 a un effet bien supérieur à celui des deux oxydes séparément : d'un côté ils stabilisent la phase active PdO par la formation de l'oxyde mixte La-Ce, en augmentant l'activité apparente du catalyseur; de l'autre ils retardent la désactivation du catalyseur à hautes températures (Groppi et al., 1999).

3.1.3 L'effet des précurseurs

Bien que plusieurs auteurs ont étudié le problème des précurseurs, il n'est pas encore établi dans quelle mesure le choix des précurseurs influence l'activité du catalyseur à base de Pd. Simone et al. (1991) ont comparé l'activité du $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenu à partir du PdCl_2 et $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Ils ont observé que le catalyseur contenant du chlore résiduel était moins actif que celui obtenu à partir du nitrate. Toutefois le nitrate, en favorisant la formation de

cristaux métalliques de grande dimension, réduisait par conséquent la dispersion de la phase active.

La même étude a été faite par Roth et al. (2000). Ils ont comparé des catalyseurs à base de Pd sur alumine, possédant la même dispersion du métal. À partir des tests effectués, ils ont confirmé les résultats de Simone et al. (1991), en justifiant l'activité réduite des catalyseurs obtenus à partir de PdCl_2 par la présence du chlore résiduel, qui agissait comme inhibiteur d'oxydation.

Toutefois le précurseur le plus utilisé reste le PdCl_2 à cause de sa grande disponibilité, son coût abordable et sa grande capacité de disperser le métal sur le support. Les propriétés énumérées contrebalancent son effet d'inhibition. De plus l'effet inhibiteur du chlore diminue avec le temps, en étant éliminé par l'eau produite au cours de la réaction. Le PdCl_2 représente donc le précurseur optimal pour les catalyseurs destinés à fonctionner à long terme (Kalantar Neyestanaki, Klingstedt, Salmi, & Murzin, 2004).

3.1.4 L'influence du CO_2 et de l'eau

L'inhibition par le CO_2 lors de la combustion catalytique du méthane est un point encore controversé. En effet les études menées jusqu'à présent n'ont pas amené une réponse définitive à ce problème. Si certains auteurs n'ont pas observé un effet d'inhibition par le CO_2 (Cullis, Keene, & Trimm, 1971; van Giezen, van den Berg, Kleinen, van Dillen, & Geus, 1999), d'autres ont remarqué que l'inhibition devenait importante seulement à des concentrations de CO_2 très élevées (Burch, Urbano, & Loader, 1995; Fujimoto, Ribeiro, Avalos-Borja, & Iglesia, 1998).

Selon Ribeiro et al. (1994), le CO_2 n'affecte pas l'oxydation du méthane sur $\text{Pd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ à des concentrations inférieures à 0,5%, tandis que pour des concentrations plus élevées la réaction est fortement inhibée. Groppi (2003), qui a étudié l'effet du CO_2 sur Pd/ZrO_2 , a observé une inhibition importante à températures élevées (400-550°C) pour des concentrations de CO_2 inférieures à 2,5 vol.%. Cependant dans une étude plus ancienne (Groppi et al., 2001), il a remarqué que l'inhibition du CO_2 sur $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, dans des conditions opératoires similaires, était négligeable. Il est donc vraisemblable que le type de support utilisé ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , ZrO_2) joue un rôle important dans la réaction.

La température joue aussi un rôle important sur l'inhibition du CO_2 . Burch et al. (1995), qui ont étudié l'effet d'inhibition des produits de combustion sur la réaction, ont remarqué que l'inhibition par le CO_2 diminuait en relation avec les températures plus élevées. Ils ont expliqué ce phénomène par le fait que H_2O déplace le CO_2 des sites actifs, à cause de sa plus grande affinité avec le PdO . Ils ont donc conclu que la présence de l'eau rend l'inhibition du CO_2 tout à fait négligeable. Une autre explication plus simple est que la température favorise la désorption des molécules de CO_2 de la surface du catalyseur.

Quant à l'eau, son effet négatif dans la combustion catalytique du méthane est généralement accepté. Selon Cullis et al. (1972) la présence de la vapeur d'eau inhibe la réaction d'oxydation sur $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ déjà à faibles concentrations (0,15 vol.%). Sur la base des observations effectuées, ils ont conclu que l' H_2O bloquerait l'accès du méthane aux sites actifs, en favorisant la formation de Pd(OH)_2 sur la surface de PdO . Plus récemment d'autres auteurs (Ribeiro, Chow, & Dallabetta, 1994) ont confirmé cette théorie.

Bien que tous les auteurs sont d'accord sur le fait que l'eau diminue drastiquement l'activité du catalyseur, la formation de l'hydroxyde de Pd ne semble pas être la seule

justification de ce phénomène. Selon Card et al. (1983), l'hydroxyde de palladium se décompose facilement à températures supérieures à 250°C. En plus, l'inhibition de l'eau est négligeable sur PdO non supporté par des oxydes de métaux. Il est facilement envisageable donc que le support soit en grand partie responsable de la diminution d'activité du catalyseur, dépendamment de sa capacité de retenir l'eau à la surface. Plus récemment, Ciuparu et al. (2001) ont expliqué l'inhibition de l'eau à travers un mécanisme plus complexe. Ce mécanisme tient compte de la capacité du PdO à se transformé en hydroxyde et de l'influence du support. Il semble que le groupe C-OH, provenant de la décomposition du CH₄ sur PdO, soit impliqué dans la formation de l'hydroxyde de Pd, qui est à son tour favorisé par la tendance du support à accumuler l'eau à la surface. Par conséquence, la simple adsorption de l'eau sur les sites actifs ne peut pas être considérée comme la seule cause du phénomène d'inhibition.

L'effet d'inhibition de l'eau est fonction non seulement de la température, mais aussi du temps d'exposition. Selon Gélín et al. (2003), pour des températures supérieures à 450°C cet effet devient négligeable. Toutefois, après une longue exposition à la vapeur d'eau, Burch et al. (1995) ont observé une perte d'activité permanente.

3.1.5 Le dioxyde de titane comme support

Le dioxyde de titane, parmi les oxydes de métaux, est le support le plus utilisé après l'alumine dans la catalyse hétérogène, car sa capacité d'interagir positivement avec la phase active (métaux nobles) a largement été démontrée (Diebold, 2003). Dans le domaine de l'automobile, il est important d'utiliser come washcoat un matériel offrant une grande

surface sur laquelle on dépose la phase active. De plus ce matériel doit être capable d'accroître les propriétés du métal noble, afin d'en diminuer la quantité et par conséquence de réduire les coûts. L'interaction entre le métal noble et le support (*strong metal-support interaction*, SMSI) a été décrite pour la première fois en 1978 par Tauster (Tauster, 1985; Tauster & Fung, 1978; Tauster, Fung, & Garten, 1978). Initialement considéré comme étant un effet négatif, il a été découvert plus récemment que la capacité du support, et en particulier du TiO_2 , d'interagir avec le métal noble pouvait en quelque sorte améliorer l'activité du catalyseur. À titre d'exemple on peut citer le catalyseur Rh/TiO_2 pour l'hydrogénation du CO (Ioannides & Verykios, 1995) et Pt/TiO_2 pour la photodégradation des composants organiques volatiles (Avila, Sanchez, Cardona, Rebollar, & Candal, 2002).

Kang et al. (2000) ont étudié la combustion du méthane sur un catalyseur à base de Pd déposé sur un silicoaluminate ($\text{Si/Al} = 40$). Ils ont observé que l'ajout du TiO_2 dans le support augmentait considérablement l'activité du catalyseur, ainsi que sa stabilité thermique. Plus récemment Lin et al. (2004) (Lin et al., 2004) ont observé que l'ajout du TiO_2 dans $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ favorisait la mobilité de l'oxygène, entraînant aussi une augmentation importante de l'activité relative à l'oxydation du méthane. Des résultats similaires ont été obtenus par Wang et al. (2002) sur $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$. Ils ont démontré que la présence du TiO_2 diminue la force de liaison de $\text{Pd}-\text{O}$ et favorisait la combustion du CH_4 .

D'autres raisons font du TiO_2 un excellent support pour d'autres applications (comme par exemple la photodégradation), notamment sa capacité de bien disperser le métal et sa résistance à l'empoisonnement (Hadjiivanov & Klissurski, 1996).

Les trois principales formes cristallines du dioxyde de titane sont : le rutile (tétraгонаle), l'anatase (tétraгонаle) et la brookite ou arkansite (rhomboédrique). Toutefois

seulement le rutile et l'anatase jouent un rôle important dans la catalyse hétérogène. Leurs mailles élémentaires sont constituées par un atome de titane entouré par six atomes d'oxygène dans une configuration plus ou moins octaédrique. Bien que leurs densités soient relativement proches (4240 kg/m^3 pour le rutile et 3830 kg/m^3 pour l'anatase, Diebold, 2003), la structure plus compacte du rutile offre une surface spécifique très limitée ($10\text{-}30 \text{ m}^2/\text{g}$), qui est considérablement plus faible que celle que l'on peut obtenir à partir de l'anatase ($150\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$). Dépendamment des procédés utilisés, on peut obtenir des poudres de différente qualité morphologique. À titre d'exemple on peut citer la poudre de TiO_2 de Degussa (P25) qui est composée approximativement par 80-90% d'anatase, le reste c'est du rutile. Cette poudre est largement utilisée dans le domaine de l'oxydation photocatalytique (Satterfield, 1991).

Bien que le dioxyde de titane présente nombreux avantages qui justifient son utilisation dans le domaine de la catalyse, il est important de souligner les principaux désavantages liés à sa structure : il est thermiquement instable et possède une faible résistance mécanique. À hautes températures, il tend à modifier sa structure cristalline en rutile (thermodynamiquement plus stable). Cette transformation a comme conséquence une diminution importante de la surface spécifique. Toutefois, plusieurs efforts ont été faits dans les dernières années pour atténuer ces inconvénients. Des nouveaux catalyseurs ont été développés, dans le but d'améliorer la stabilité du TiO_2 (anatase). L'ajout d'éléments des terres rares semble être la meilleure solution pour atteindre ce but (Reddy, Ganesh, & Khan, 2004). Cet aspect sera développé de façon détaillée dans le chapitre 4.

Chapitre 4

Développement d'un catalyseur de post-combustion

La mise au point d'un catalyseur de combustion efficace et très actif, capable d'oxyder le méthane à faibles températures, en présence d'eau et du CO_2 , est l'un des objectifs de ce travail. L'analyse des études antérieures a montré que les métaux nobles et en particulier le Pd représentent le meilleur choix comme phase active. Pour la combustion catalytique de faibles concentrations du méthane ($< 0,5\%$), la supériorité du Pd est généralement acceptée. Bien que le support plus communément utilisé soit l'alumine, on a constaté que d'autres oxydes peuvent être également utilisés comme support, en particulier le dioxyde de titane. En fait, le Ti est un métal de transition qui promeut la mobilité de l'oxygène et bien que les catalyseurs à base de TiO_2 n'ont pas été très étudiés auparavant, ils ont été utilisés avec succès dans d'autres applications (i.e. la photocatalyse). Enfin, quelques études précédentes ont montrées que le dioxyde de titane pouvait être utilisé avec succès dans la combustion catalytique du méthane.

Dans ce chapitre on décrira le développement des catalyseurs à base de Pd en utilisant divers supports (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) et leur performance pour l'oxydation du méthane. On présentera aussi les éléments dopants qui influencent la stabilité thermique et les performances des catalyseurs. De plus on présentera la comparaison des catalyseurs préparés au laboratoire avec certains catalyseurs commerciaux (Procatalyse et Alfa-Aesar). Enfin on expliquera le choix des catalyseurs utilisés par la suite dans le réacteur auto-cyclique.

4.1 Préparation, caractérisation et évaluation

4.1.1 Préparation des catalyseurs

Les supports ont été préparés à partir de différentes sources (TiO_2 : Hombicat et Kronos, obtenus par précipitation des hydroxydes relatifs dans une solution d'acide sulfurique; Alfa-Aesar et Tioxide, poudres; Degussa P25, par pyrolyse du chlorure de titane; Al_2O_3 : Aldrich et Alfa-Aesar, billes; Al_2O_3 : poudre à partir de l'hydroxyde; ZrO_2 -8 m.% Y_2O_3 : poudre). Les hydroxydes obtenus, filtrés et plusieurs fois lavés, ont été séchés à pression atmosphérique et ensuite calciné à l'air durant 12 heures à 650°C avec une montée de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. L'introduction des dopants a été faite par imprégnation à l'aide d'une solution aqueuse de divers nitrates suivie d'une précipitation avant la phase de calcination.

La phase active a été mise sur les supports par imprégnation avec des solutions aqueuses de sel précurseur contenant le Pd. Plusieurs précurseurs ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_x(\text{NO}_3)_y$ et $\text{Pd}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_y$) ont été utilisés afin de vérifier leur effet sur l'activité apparente. La concentration des solutions salines a été ajusté afin d'utiliser une quantité minimale de solution pour l'imprégnation. Le matériel imprégné a été d'abord séché à pression atmosphérique sous hotte, puis à l'aide d'une lampe infrarouge. Les catalyseurs ont été finalement calcinés lentement sous air à 650°C pour 12 heures. Dans certains cas, quand expressément indiqué dans le texte, la température de calcination était 550°C seulement.

La teneur finale de Pd pour chaque catalyseur était de 1.0 wt. %.

4.1.2 Caractérisation

La surface spécifique de chaque catalyseur a été déterminée par adsorption de N_2 dans un courant inerte (30% N_2 / 70% He) à la température de 77 K, conformément à la

méthode de Brunauer, Emmet et Teller (méthode BET à un seul point), mesurée sur l'appareil *Micrometrics Flow Sorb II 2300*.

4.1.3 Le réacteur intégral

Les tests sur la performance des catalyseurs, ainsi que l'évaluation des paramètres cinétiques du catalyseur choisi pour le réacteur auto-cyclique (chapitre 5) ont été réalisés à l'aide du montage présenté à la figure 4.1.

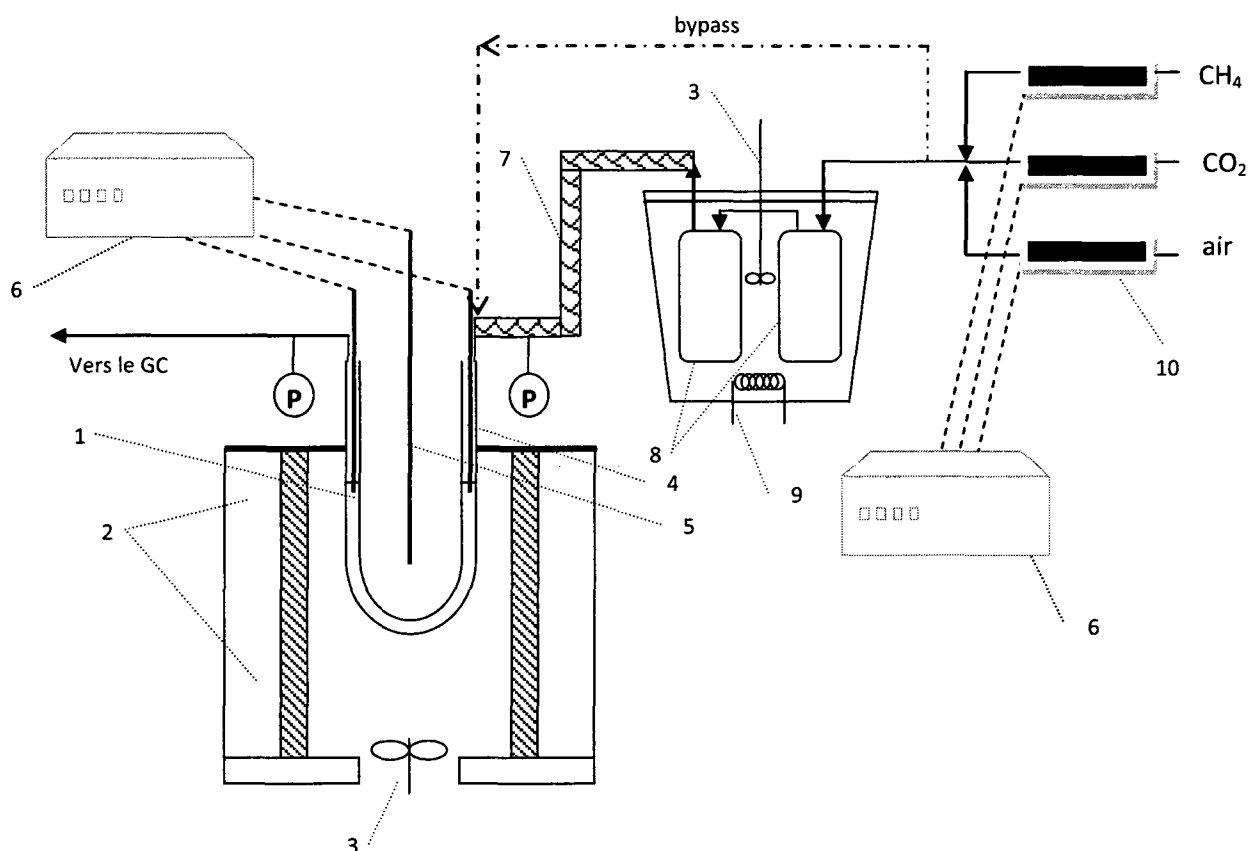


Figure 4.1 Montage expérimentale : 1- réacteur intégral; 2- isolant; 3- agitateur; 4- thermocouples; 5- contrôleur de température; 6- ordinateur; 7- ruban chauffant; 8- saturateurs; 9- élément chauffant; 10- débitmètres.

Les réactions catalytiques ont été réalisées dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable en forme de U ayant un diamètre intérieur de 7 mm et une longueur de 30 cm. Le lit catalytique était de 10 ml. Pour assurer une bonne perméabilité du lit catalytique, ainsi qu'une opération isotherme du réacteur, le catalyseur était dilué avec 10 ml d'inerte.

Le réacteur était placé dans un four isolé par de la laine minérale. Le four était formé par un récipient métallique cylindrique dans lequel se trouve un élément chauffant, également de forme cylindrique. Un agitateur était placé dans le four, sous le réacteur, afin d'assurer une bonne uniformisation de la température par une circulation forcée de l'air autour du réacteur.

Deux manomètres à mercure, à l'entrée et à la sortie du réacteur, permettaient de connaître la perte de charge dans le réacteur. Deux thermocouples de type K étaient placés dans le lit catalytique à l'entrée et à la sortie pour mesurer la température de réaction. Dans aucun cas l'écart de température n'a dépassé 2°C.

Afin de retenir le catalyseur et d'assurer un écoulement régulier du fluide réactionnel à travers le lit catalytique, une couche de laine de SiO_2 était ajoutée à l'entrée et à la sortie du réacteur.

L'alimentation du réacteur avec les différents gaz (air, CH_4 , 4% vol. CH_4 /air, CO_2) était faite par l'intermédiaire de débitmètres massiques MKS ou Brooks, calibrés, reliés à un ordinateur. L'eau pouvait être ajoutée au mélange réactionnel en faisant passer le courant d'air par un saturateur placé dans un bain thermostaté. Le débit d'air était ajusté en conséquence. Un deuxième récipient en série était placé lui aussi dans le même bain et son rôle était d'éliminer l'entraînement possible de gouttelettes d'eau. Une bande chauffante permettait de chauffer la conduite qui reliait le saturateur à l'entrée du réacteur et ainsi

éviter la condensation de l'eau dans la conduite. À la sortie du réacteur, le mélange gazeux passait d'abord par une cartouche de desséchant et puis il était acheminé vers le chromatographe (Perkin-Elmer Sigma 300) pour l'analyse.

4.1.4 Évaluation de l'activité apparente

Les performances des différents catalyseurs pour l'oxydation du méthane ont été évaluées à l'aide de mesures réalisées en régime permanent dans le réacteur tubulaire à écoulement piston, décrit précédemment. Les mesures étaient effectuées dans des conditions identiques afin de pouvoir faire une analyse comparative.

Les échantillons des divers catalyseurs finement broyés (0.1 g, sauf quand expressément indiqué) étaient dilués avec de la pierre ponce (10 ml) pour assurer l'isothermicité du lit catalytique. Au préalable des tests ont été effectués pour évaluer l'activité de la pierre ponce. Dans aucun cas on a enregistré une activité. On a donc pu conclure que dans l'intervalle de températures utilisé pour évaluer la performance des divers catalyseurs, le diluant était complètement inerte.

Les performances ont été évaluées sur la base de la conversion du CH_4 . Un courant contenant 1 vol. % de CH_4 dans l'air était alimenté au réacteur en maintenant un débit constant de 200 ml/min. Le lit catalytique était préchauffé sous un courant d'air avant chaque test.

Pour chaque échantillon de catalyseur on a mesuré la conversion d'abord à 400°C et puis à 440°C. Par la suite une deuxième mesure à 400°C était faite afin d'évaluer la possible désactivation du catalyseur. Avant de procéder à l'analyse chromatographique, on vérifiait que le régime stationnaire était atteint (≈ 40 min). Chaque mesure chromatographique était

effectuée en triplicata. La durée de chaque test, comprenant le préchauffage, était d'environ 8 heures.

Pour s'assurer que la réaction catalytique n'était pas contrôlée par la diffusion externe ou interne au niveau du transfert de masse et de chaleur, des critères ont été appliqués :

i. Diffusion externe (critère de Mears) :

- Critère pour le transfert de masse :

$$\frac{r\rho_b R_o n}{k C_{CH_4}} < 0,15$$

- Critère pour le transfert de chaleur :

$$\frac{|\Delta H_R| r \rho_b R_o E}{h T^2 R} < 0,15$$

ii. Diffusion interne (critère de Wiesz-Prater) :

- Critère pour le transfert de masse :

$$\frac{r \rho_p R_1^2}{D_e C_{CH_4}} = 1$$

- Critère pour le transfert de chaleur :

$$\frac{|\Delta H_R| r R_1^2}{k_b T_s} < \frac{1}{\gamma}; \quad \gamma = E/RT$$

Pour toutes les conditions expérimentales, les données obtenues respectaient les critères.

On a donc supposé qu'il n'y avait pas eu de limitations diffusionnelles externes ou internes.

4.2 L'effet des additives sur la stabilité thermique du TiO_2

Bien que le TiO_2 (anatase) possède une très grande surface spécifique initialement, sa structure est instable et tend à changer lors de la calcination, entraînant une diminution de la surface spécifique (Reddy, Ganesh, & Khan, 2004). Les tests effectués sur deux échantillons différents de TiO_2 (anatase), ayant au début une surface spécifique supérieure à $250 \text{ m}^2/\text{g}$, ont montré une réduction considérable de la surface après calcination déjà à 650°C (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 Surface spécifique du TiO_2 avant et après calcination à 650°C durant 12 heures

Support	Surface spécifique (m^2/g) avant calcination	Surface spécifique (m^2/g) après calcination
TiO_2 – anatase (Hombicat UV100)	>250	28
TiO_2 – anatase (Kronos)	>250	34

En réalité la transformation irréversible de l'anatase (phase métastable) en rutile (phase stable) commence déjà à 400°C . Selon Kumar (1995), le rutile est la structure thermiquement la plus stable parce que la dimension des cristaux qui la composent (plus grands par rapport à l'anatase) dépasse une certaine dimension critique (r_c), qui est entre autre fonction de l'énergie de formation. Puisque la dimension des cristaux qui composent l'anatase est inférieure à r_c , l'augmentation de température, qui facilite la mobilité des ions, favorise la restructuration et l'accroissement des cristaux et par conséquent la transformation en rutile.

La présence d'éléments dopants, comme le lanthane (K.-N. P. Kumar, Keizer, Burggraaf, Okubo, & Nagamotoand, 1993; LeDuc, Campbell, & Rossin, 1996), le cérium (K. N. P. Kumar, Keizer, & Burggraaf, 1994) et l'alumine (K. N. P. Kumar, 1995), agit sur la valeur de r_c . Si la dimension critique r_c diminue, par conséquent la température de transformation de l'anatase en rutile augmente, ce qui améliore sa stabilité thermique.

Tableau 4.2 Effets des additifs sur la surface spécifique du TiO_2 après calcination à 650°C durant 12 heures.

Échantillon	Support	Surface spécifique (m^2/g)
a1	TiO_2 - Ce0045 (0,45 at.% Ce)*	42
a2	TiO_2 - Ce01 (1 at.% Ce)	54
a3	TiO_2 - Al08 (8 at.% Al)	71
a4	TiO_2 - Al10 (10 at.% Al)	71
a5	TiO_2 - Al20 (20 at.% Al)	80
a6	TiO_2 -Al08-Ce008	75
a7	TiO_2 -Al08-La008	80
a8	TiO_2 -Al20-Ce008	82

* Les concentrations des dopants sont exprimées en termes de pourcentage atomique (at.%).

D'après les tests effectués, on a observé que l'alumine jouait un rôle important dans la stabilisation de la surface spécifique. Bien que selon Reidy et al. (2006) l'alumine n'est pas toujours efficace dans la stabilisation thermique de l'anatase, dans notre cas on a observé que la présence d'atomes Al^{3+} dans la matrice structurale permettait de maintenir la surface spécifique entre 70 et $82 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tableau 4.2, échantillons de a3 à a8). L'ajout de La^{3+} ou Ce^{4+} a eu aussi un effet positif sur la stabilité des échantillons. Le lanthanum a un effet important par rapport au cérium, si la quantité d'alumine est faible (<10%). Pour des concentrations

d'alumine plus grandes, l'influence de cérium et de lanthane est moins évidente et tend à être similaire.

Pour conclure on peut dire que l'influence des additifs utilisés pour stabiliser la surface spécifique de l'anatase diminue selon l'ordre suivant :

- $Al \gg La > Ce$ si la quantité d'alumine est inférieure à 10%
- $Al \gg La \cong Ce$ si la quantité d'alumine est supérieure à 10%

4.3 L'influence du TiO_2 comme support sur l'activité apparente

D'un coté il est généralement accepté que l'activité du Pd sur alumine est excellente, de l'autre le rôle du dioxyde de titane n'a pas encore été complètement élucidé. Comme déjà mentionné au chapitre 3, Hoflund et al. (2000) ont observé que le dioxyde de titane sans l'ajout de métal noble était capable d'oxyder le méthane à des températures inférieures à 400°C. Agrafiotis et Tsetsekou (2000a) rapportent que le Rh sur le TiO_2 performe mieux que sur l'alumine. Ils attribuent ceci à la forte interaction entre le métal et le support. Wang (2002) affirme aussi que Pd/TiO_2 performe mieux que Pd/Al_2O_3 et que la température nécessaire pour atteindre 50% de conversion est respectivement de 440°C pour le Pd/TiO_2 et de 490°C pour le Pd/Al_2O_3 (≈ 1 wt.% Pd; 0,83% CH_4 /air; débit 120 ml/min).

Contrairement à ce qu'on s'attendait, nos tests avec les catalyseurs ayant différents supports ont montré clairement la supériorité de l'alumine et du ZrO_2 sur le dioxyde de titane. Le tableau 4.3 montre l'activité apparente des catalyseurs en fonction de différents supports utilisés. L'échantillon *b1* était un catalyseur commercial (Procatalyse) constitué par des billes d'alumine imprégnées avec 0,2 m.% de Pd. Par contre, les supports des autres échantillons étaient constitués de billes d'alumine (*b2* et *b3*), de la poudre d'alumine

obtenue par précipitation de l'hydroxyde (*b4*), de la poudre de dioxyde de zirconium stabilisée par 8 m.% d'oxyde d'yttrium (*b5*) et de la poudre de dioxyde de titane (*b6*).

Déjà à 440°C, les échantillons *b3* et *b4*, caractérisés par une surface spécifique très élevée ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$), ont montré des excellentes qualités catalytiques, en oxydant presque complètement le méthane alimenté. Parmi les catalyseurs ayant l'alumine comme support, c'est le catalyseur commercial qui a performé le mieux, même si la quantité de Pd déposée était cinq fois inférieure à celle des autres échantillons. Il faut remarquer que le catalyseur utilisant le support commercial de la compagnie Alfa-Aesar (échantillon *b2*), caractérisé par une très grande surface spécifique ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$), n'a pas montré la performance attendue. Puisqu'il n'y a eu aucune différence évidente dans la méthode de préparation de cet échantillon, on peut donc conclure que dans l'oxydation catalytique du méthane l'activité apparente ne semble pas directement fonction de la surface spécifique.

Tableau 4.3 Influence du support sur l'activité apparente des catalyseurs. Échantillons calcinés à 650°C durant 12 heures.

Échantillon	Catalyseur 1% m. Pd/support masse utilisée 0,1 g	Surface spécifique (m ² /g)	X _{400, montée} ^a	X ₄₄₀	X _{400, descente} ^b
<i>b1</i>	0,2 m.% Pd/Al ₂ O ₃ Procatalyse, billes 3-mm	66	85	95	72
<i>b2</i>	Al ₂ O ₃ (billes, Alfa-Aesar)	203	24	54	39
<i>b3</i>	Al ₂ O ₃ (billes, Aldrich)	105	55	99	97
<i>b4</i>	Al ₂ O ₃ , poudre à partir de Al(OH) ₃	110	65	97	85
<i>b5</i>	ZrO ₂ -8m.% Y ₂ O ₃	27	64	97	86
<i>b6</i>	TiO ₂ (masse utilisée 0,5 g)	28	43	55	23

^a X_{400,montée} représente la conversion de méthane dans la phase de montée en température

^b X_{400,descente} représente la conversion de méthane dans la phase de descente en température

Pour chaque test le temps entre les phases de montée et de descente est d'environ 3 heures.

L'échantillon *b5*, qui possède après calcination une surface spécifique très faible comparable à celle de l'échantillon *b6* (< 30 m²/g), a montré par contre une activité apparente proche du catalyseur sur alumine. Comme déjà observé par Papadakis et al. (1996), si le Pd est supporté par un solide possédant une excellente conductivité ionique (comme c'est le cas de la zircone stabilisée par Y₂O₃), on observe une augmentation importante de l'activité apparente, permettant de réduire la quantité de métal noble déposé sur le catalyseur, sans toutefois en modifier les performances.

L'échantillon *b6* par contre a montré une très faible activité, bien que la masse de catalyseur utilisé pour les tests était cinq fois supérieure à celle utilisée pour les autres

catalyseurs (0,5 g). Même si pour quelques tests la température atteinte était très élevée ($\approx 500^{\circ}\text{C}$), la conversion mesurée ne dépassait jamais 60%.

L'évidente infériorité du catalyseur Pd/TiO_2 nous a poussés à faire quelques remarques. Les catalyseurs ayant l'alumine ou la zircone comme support ont montré des bonnes performances parfaitement reproductibles. En plus, les valeurs obtenues étaient comparables aux résultats trouvés dans la littérature (Oh et al., 1991; Farrauto et al., 1992; van Giezen et al., 1999; Gélín & Primet, 2002; Groppi, 2003; Demoulin et al., 2005; Klvana et al., 2005). L'explication de la faible activité du catalyseur Pd/TiO_2 devrait être recherchée plutôt dans l'interaction entre le dioxyde de titane et le Pd. Le dioxyde de titane permet une plus grande dispersion du métal noble, comparativement à l'alumine (Hadjiivanov & Klissurki, 1996). Bien que cet effet représente un avantage dans le domaine de la combustion catalytique, les dernières recherches ont cependant indiqué que la phase la plus active, pour la combustion catalytique du méthane, n'était pas uniquement le PdO , mais plutôt la phase mixte Pd/PdO où l'oxyde de palladium est dispersé dans le Pd métallique (Lyubovsky et al., 1998, Datye et al., 2000). Le TiO_2 tendrait au contraire à disperser plus le Pd, favorisant ainsi la présence de la seule phase oxydée plutôt que de la phase mixte.

Selon nos observations, l'échantillon *b6* comparé aux autres échantillons, a montré aussi une importante et rapide désactivation (voir tableau 4.3). La colonne $X_{400,\text{up}}$ représente la valeur de conversion à 400°C pendant la première partie du test (montée), tandis que $X_{400,\text{down}}$ représente la valeur de conversion en descendant (deuxième partie du test). Le temps écoulé entre ces deux parties était d'environ 3 heures.

Quant aux catalyseurs ayant l'alumine et le dioxyde de zirconium comme support, ils ont eu un comportement semblable, qui se manifeste par une lente stabilisation

accompagnée par une augmentation de l'activité apparente. Il faut souligner que les catalyseurs testés n'avaient pas subi préalablement aucune procédure d'activation.

Le catalyseur Pd sur dioxyde de titane (anatase), au contraire, pendant les tests a perdu presque 50% de son activité initiale.

4.4 L'influence des additifs sur l'activité apparente

Le tableau 4.4 montre l'influence des additifs (cérium et lanthane) sur l'activité apparente des catalyseurs ayant le TiO_2 comme support. Les échantillons de b7 à b12 ont été préparés à partir de la suspension de l'hydroxyde de titane. La température de calcination (650°C) a été choisie en fonction de la température maximale d'opération d'un pot catalytique (environ 600°C).

L'ajout du CeO_2 au support a permis d'un côté de stabiliser la surface spécifique du dioxyde de titane et de l'autre d'en augmenter l'activité apparente (b7 et b8). Il semble que le cérium augmente la mobilité de l'oxygène (Hosokawa, Taniguchi, Utani, Kanai, & Imamura, 2005). Toutefois l'augmentation de l'activité de ce catalyseur dopé n'était pas assez importante pour pouvoir faire des comparaisons avec les catalyseurs utilisant l'alumine comme support. En plus, la désactivation toujours présente ne semblait pas être influencée par le dopage au cérium.

Tableau 4.4 Influence des additives sur l'activité apparente des catalyseurs. Échantillons calcinés à 650°C durant 12 heures.

Échantillon	Catalyseur	Surface	$X_{400, \text{montée}}^a$	X_{440}	$X_{400, \text{descente}}^b$
	1% m. Pd/support (masse utilisée 0,1 g)	spécifique (m ² /g)			
<i>b7</i>	TiO ₂ (masse utilisée 0,5 g)	28	43	55	23
<i>b8</i>	TiO ₂ - Ce015 (masse utilisée 0,5 g)	40	51	62	27
<i>b9</i>	TiO ₂ - AlfaAesar (#44429) billes	200	16	32	16
<i>b10</i>	TiO ₂ - Al20	69	18	33	16
<i>b11</i>	TiO ₂ - Al20 - La008	72	22	39	18
<i>b12</i>	TiO ₂ - Al20 - Ce008	63	35	51	27

^a $X_{400, \text{montée}}$ représente la conversion de méthane dans la phase de montée en température

^b $X_{400, \text{descente}}$ représente la conversion de méthane dans la phase de descente en température

Pour chaque test le temps entre les phases de montée et de descente est d'environ 3 heures.

L'ajout d'alumine au support de TiO₂ a permis aussi de stabiliser le catalyseur et d'en augmenter l'activité apparente. Contrairement au dioxyde de cérium, l'alumine semble réduire la désactivation du catalyseur. L'échantillon *b10* présentait presque la même activité à 400°C au début et à la fin du test. L'addition du lanthane et du cérium mène à une légère augmentation de la performance des catalyseurs (*b11* et *b12*). Contrairement au La₂O₃, bien qu'il permet d'augmenter la surface spécifique, l'oxyde de cérium a un effet positif sur l'activité apparente du catalyseur. Toutefois les valeurs de conversion obtenues sont largement inférieures à celle observées avec les catalyseurs utilisant l'alumine ou la zircone comme support.

Finalement l'échantillon *b9*, caractérisé par un support avec une très grande surface spécifique ($\approx 200 \text{ m}^2/\text{g}$), a montré une faible activité catalytique. Cette constatation démontre encore une fois que l'activité apparente des catalyseurs n'est pas directement liée à la surface spécifique.

4.5 L'effet de la morphologie du dioxyde de titane sur l'activité apparente

Si on compare l'effet des différentes structures du TiO_2 sur l'activité apparente des catalyseurs, on peut constater un comportement différent selon leur degré de cristallinité. Le tableau 4.5 montre l'influence de la morphologie du TiO_2 sur l'activité apparente. Les échantillons de *b13* à *b16* ont été calcinés à une température plus faible (550°C) à la suite des faibles valeurs de conversion atteintes.

L'échantillon *b13* caractérisé par une faible cristallinité et une très grande surface spécifique performe mieux à 440°C que celui avec une grande cristallinité (*b14*). Toutefois, bien qu'entre les deux catalyseurs il y a presque une différence d'un ordre de grandeur dans la valeur de surface spécifique, l'augmentation de l'activité apparente est beaucoup plus faible.

De plus on peut observer que l'échantillon *b13* subit une importante désactivation. Comme on a déjà remarqué dans les précédents paragraphes, la dimension des cristaux influence la stabilité de la phase solide. La réorganisation de la structure cristalline avec la température peut engendrer l'encapsulation du métal noble et par conséquent la perte d'activité.

Tableau 4.5 Influence de la morphologie du TiO_2 sur l'activité apparente des catalyseurs. Échantillons calcinés à 550°C durant 12 heures.

Échantillon	Catalyseur	Surface spécifique (m^2/g)	$X_{400, \text{montée}}^a$	X_{440}	$X_{400, \text{descente}}^b$
	1% m. Pd/support (masse utilisée 0,1 g)				
<i>b13</i>	TiO_2 - AlfaAesar (44429) billes Anatase - très faible cristallinité	200	54	80	38
<i>b14</i>	TiO_2 - AlfaAesar (43828) billes Anatase – grande cristallinité	29	26	42	25
<i>b15</i>	TiO_2 - Degussa P25 anatase/rutile (80/20)	42	78	95	72
<i>b16</i>	TiO_2 - TIOXIDE rutile/anatase (95/5)	13	45	62	40

^a $X_{400, \text{montée}}$ représente la conversion de méthane dans la phase de montée en température

^b $X_{400, \text{descente}}$ représente la conversion de méthane dans la phase de descente en température

Pour chaque test le temps entre les phases de montée et de descente est d'environ 3 heures.

Il faut remarquer que les catalyseurs supportés par une phase mixte (anatase et rutile) ont un comportement inattendu.

En effet, l'échantillon *b15*, dont le support était une phase mixte anatase – rutile en proportion 80/20, a montré une excellente qualité oxydative. L'activité apparente observée était comparable à celle de l'échantillon *b5* ($\text{Pd}/\text{ZrO}_2\text{-8wt\% Y}_2\text{O}_3$), et atteignait 95% à 440°C . En plus ce catalyseur a bien résisté à la désactivation, puisque son activité a diminué seulement de 8% entre le début et la fin du test. Le TiO_2 de Degussa, caractérisé par des cristaux de très faible dimension (21 nm), est obtenu par pyrolyse du TiCl_4 dans un réacteur à flamme continue. L'activité apparente relativement élevée de ce catalyseur commercial n'est

pas surprenante. En effet, il est généralement reconnu comme étant l'un des plus efficaces catalyseurs pour la photodégradation des COV, grâce entre autre à l'interaction entre les deux phases (anatase et rutile) qui semble favoriser l'activité catalytique (Li, Chen, Graham & Gray, 2007).

L'échantillon *b16*, constitué de 95% de rutile, a montré aussi une activité apparente très élevée relativement à sa faible surface spécifique ($13 \text{ m}^2/\text{g}$). La conversion, qui à la fin du test était stable à 40%, était supérieure à celle observée pour les autres échantillons à base d'anatase. Bien que la valeur maximale de conversion était inférieure à celle obtenue par l'échantillon *b15*, il a montré une faible sensibilité à la désactivation.

Pour quelle raison donc le rutile semble performer mieux que l'anatase, bien que sa surface spécifique soit plus faible? L'effet de la différente morphologie entre le rutile et l'anatase peut raisonnablement expliquer cette différence de comportement.

Bien que l'interaction entre le palladium et le dioxyde de titane n'a pas fait l'objet spécifique d'études antérieures, on pense qu'il est possible de trouver une similitude avec le système Pt/TiO_2 , sur la base de la comparaison entre ces deux éléments. En faite le Pt et le Pd appartiennent au même groupe (VIII) et sont chimiquement proches : les deux possèdent la même électronégativité (2,2 Pauling) et leurs oxydes sont des bases faibles. Ils possèdent entre autre le même rayon atomique ($1,38 \text{ \AA}$).

L'interaction métal-support pour le système Pt/TiO_2 a été amplement étudiée. Pesty et al. (1995) ont démontré qu'à partir de 230°C le platine déposé sur l'anatase est progressivement entouré par des suboxydes de titane (TiO_x). Cette encapsulation du métal est fonction de la température. À 530°C le Pt est entièrement recouvert par le support.

De façon similaire on peut supposer que l'interaction entre le dioxyde de titane et le Pd et la température de réaction relativement élevée (440°C) favorisent l'encapsulation du métal. Ceci pourrait expliquer la forte désactivation du catalyseur et la différence évidente de comportement du TiO_2 et des autres supports (Al_2O_3 et ZrO_2). Le dioxyde de titane est partiellement réduit à la surface par le métal noble, en favorisant la formation de suboxydes (TiO_x) caractérisés par une grande mobilité. Les suboxydes avec l'augmentation de température tendent à recouvrir partiellement ou complètement le métal noble.

La réduction des ions Ti^{4+} à Ti^{3+} et leur conséquente migration semble toutefois être plus difficile sur la surface du rutilé que sur la surface de l'anatase (Lin et al., 2004). Ceci implique que la structure du rutilé, qui est entre autre thermiquement plus stable, tend à bloquer la diffusion des ions Ti^{3+} responsables du recouvrement du palladium, favorisant donc l'activité apparente du catalyseur.

Enfin, il a été démontré que la présence du rutilé diminue la dispersion du Pd sur le support (Panpranot, Kontapakdee, & Praserttham, 2006). Il semble donc raisonnable que la présence du rutilé favorise la formation de la phase mixte Pd/PdO, considérée comme la plus active pour l'oxydation du méthane.

4.6 Choix du catalyseur pour le RAC

La comparaison des catalyseurs constitués par des supports traditionnels (alumine et zircone) avec plusieurs catalyseurs supportés sur le dioxyde de titane a permis d'orienter le choix du catalyseur pour le réacteur auto-cyclique.

Puisque les catalyseurs ayant l'alumine comme support ont montré une excellente activité apparente sans désactivation, on a décidé de les utiliser pour le réacteur auto-cyclique.

Parmi les catalyseurs à base d'alumine, c'est le catalyseur commercial Procatalyse (0,2 m.% Pd/Al₂O₃, billes de 3 mm), qui a montré la meilleure performance. Afin d'augmenter l'activité et sa stabilité, on a décidé de l'enrichir en Pd afin d'atteindre une concentration totale de métal noble de 0,9 m.%.

Pour les monolithes, on a choisi d'utiliser le washcoat à base d'alumine. L'influence de l'épaisseur de la couche de washcoat a été évaluée. En effet deux échantillons de monolithes (0,1 g) imprégnés par la même quantité de Pd (1 wt.%), mais possédants une différente quantité de washcoat (10 et 19% du poids du monolithe), ont été testés dans le réacteur intégrale avec un mélange d'air contenant du méthane (1 vol. %). Aucune différence notable dans l'activité apparente n'a été observée.

On a ensuite étudié l'effet du cérium sur le washcoat. Dans le tableau 4.6 on compare l'activité des poudres utilisées pour induire les monolithes. Le catalyseur dopé avec 1 m.% CeO₂ a performé mieux que celui uniquement à base d'alumine, même en présence de la vapeur d'eau (8 vol.%) (Tableau 4.6). Comme on s'attendait, les valeurs obtenues ont confirmé que la présence du CeO₂ a un effet positif sur l'activité apparente du catalyseur. Cet effet a été amplement discuté en littérature (Gélin & Primet, 2002)

Tableau 4.6 Influence de l'addition du CeO_2 dans le washcoat sur l'activité apparente du monolithe.

Échantillon	Catalyseur 1% m. Pd/Support (masse utilisée 0,1 g)	400°C		440°C	
		1% CH_4 /air	1% CH_4 , 8% H_2O /air	1% CH_4 /air	1% CH_4 , 8% H_2O /air
<i>b17</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\% \text{CeO}_2$	86	22	100	44
<i>b18</i>	Al_2O_3	43	15	96	22

Sur la base des résultats obtenus, le choix final des catalyseurs pour le réacteur auto-cyclique a donc été le suivant :

- Pour la section de rallumage, on a utilisé le catalyseur commercial Procatalyse 0,2% Pd/ Al_2O_3 enrichi au palladium pour atteindre 0,9% wt. de Pd;
- Pour la couche induite (*washcoat*) des monolithes, on a utilisé l'alumine dopée avec 1% de CeO_2 .

La préparation, la caractérisation et l'évaluation de ces catalyseurs, sera détaillée au chapitre 5.

4.7 Conclusion

Dans cette étude faisant partie du domaine de la catalyse, on a comparé plusieurs catalyseurs avec le Pd comme phase active, en termes d'activité apparente et de surface spécifique, en essayant de relier leur performance avec le type de support utilisé (Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ m.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$, TiO_2 rutile et anatase).

Bien que plusieurs références bibliographiques considéraient le dioxyde de titane très prometteur comme support pour la combustion catalytique du méthane, nos tests

effectués au laboratoire ont montré une tendance opposée, en accord avec d'autres travaux (Escandon et al., 2005; Cullis & Willatt, 1983)

Par rapport aux supports traditionnels (alumine), les catalyseurs ayant comme support le dioxyde de titane performant mal et ils se désactivent très rapidement.

Bien que l'anatase soit caractérisé par une surface spécifique très élevée, sa calcination à 650°C mène à une forte réduction de la surface ($<30 \text{ m}^2/\text{g}$). Cependant l'ajout de l'alumine, de l'oxyde de lanthane et de cérium, permettent de stabiliser thermiquement le support et d'obtenir du TiO_2 (anatase) avec une surface spécifique de $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

L'activité apparente des catalyseurs avec différents supports diminue dans l'ordre : $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 - 8 \text{ m.\% Y}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$. L'addition au TiO_2 de l'alumine et en particulier de l'oxyde de cérium permet d'améliorer la performance. Il faut remarquer que dans tout les cas elle reste inférieure à celle obtenue avec l'alumine comme support.

Il est toutefois important de mentionner que la phase cristalline de l'oxyde de titane (anatase/rutile), influence l'activité apparente et la désactivation. Cet effet est probablement dû à la formation de suboxydes sur la surface près du métal noble et à la facilité de diffusion des ions Ti^{3+} . Par conséquence, lorsque le rutile est utilisé comme support, même s'il possède une faible surface spécifique, il favorise plus l'activité que l'anatase, puisque la migration des ions Ti^{3+} est freinée à cause de la différente structure cristalline.

On pense aussi que la tendance du rutile de disperser moins le palladium comparativement à l'anatase, favorise la formation de la phase mixte Pd/PdO , plus active que le seul PdO .

Les résultats concernant cette étude on fait aussi l'objet d'une présentation lors du 19^{ème} Canadian Symposium of Catalysis en 2006.

Chapitre 5

Les catalyseurs pour le réacteur auto-cyclique

5.1 Préparation, caractérisation et évaluation

5.1.1 Préparation des catalyseurs

Billes

Le catalyseur a été préparé à partir du catalyseur commercial 0,2 wt.% Pd/Al₂O₃ (Procatalyse) par imprégnation avec une solution ammoniacale de chlorure de palladium, afin d'atteindre une concentration finale de 0,9 wt.% de Pd. Après imprégnation les billes ont été d'abord séchées sous hotte avec une lampe infrarouge et ensuite calcinées 12 heures à 650°C.

Monolithes

Pour la partie externe du réacteur, les monolithes sous forme d'anneaux ont été obtenus à partir de cylindres en cordiélite (Sud-Chemie, 400 cpsi), de 92 mm de diamètre et 51 mm de longueur. Les cylindres ont été coupé au laboratoire afin d'obtenir des anneaux ayant un diamètre interne de 62 mm.

Pour la partie interne du réacteur (tube), des monolithes cylindriques de 41 x 51 mm de la même compagnie ont été utilisés.

Pour obtenir les catalyseurs trois étapes successives ont été appliquées aux monolithes : lavage, enduction et imprégnation.

Les monolithes ont été d'abord lavés à l'eau distillée et ensuite calcinés 2 heures à 700°C. Par la suite, ils ont été enduits avec une couche de support en les plongeant dans une suspension aqueuse de 12 wt. % de γ -alumine, stabilisé par 1 m. % de CeO_2 . L'excès de suspension a été éliminé à l'aide d'air comprimée. Finalement les monolithes ont été séchés et calcinés. Les monolithes ainsi enduits contenaient $10 \pm 1,5$ wt.% de revêtement par rapport à la masse totale du monolithe.

L'imprégnation de la couche résultant de l'enduction a été réalisée avec une solution ammoniacale de chlorure de Pd. Les monolithes après l'imprégnation ont été séchés et enfin calcinés 6 heures à 600°C. Le catalyseur ainsi obtenu contenait $0,80 \pm 0,06$ wt.% de Pd, correspondant à 4 g Pd/L de monolithe.

5.1.2 Caractérisation

La surface spécifique des catalyseurs a été mesurée par la méthode BET. Certaines caractéristiques physiques du monolithe enduit ont été ensuite déterminées par microscopie électronique à balayage (voir figure 5.1).

Le tableau 5.1 résume les caractéristiques des catalyseurs utilisés. Quand la valeur n'était pas disponible expérimentalement, on a utilisé une valeur typique rapportée dans la littérature.

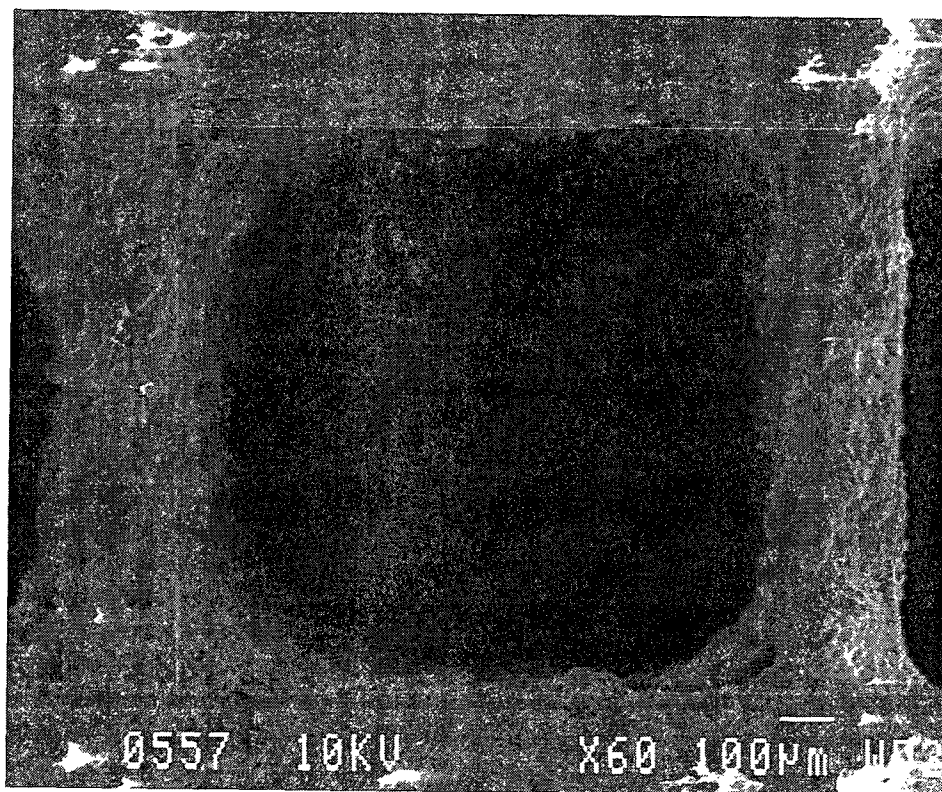


Figure 5.1 Image du canal du monolithe enduit obtenue par microscopie électronique à balayage.

Tableau 5.1 Propriétés Physiques des catalyseurs utilisés dans l'unité pilote

Propriétés physiques	Valeur
<u>Billes</u>	
Porosité ^b	0,77
Tortuosité ^a	1,5
Densité du lit ^b	640 kg/m ³
Conductivité thermique ^c	10,5 W/m °C
Rayon équivalent des pores ^c	3,77·10 ⁻⁵ mm
Surface de contact par unité de volume ^a	1880 m ² /m ³
Surface spécifique (BET) ^b	60 m ² /g
<u>Monolithes</u>	
Largeur du canal du monolithe non enduit ^d	1,1 mm
Épaisseur de la paroi des canaux du monolithe ^d	0,2 mm
Surface de la section de washcoat ^d	0,135 mm ²
Périmètre mouillé du canal du monolithe enduit ^d	3,8 mm
Charge du washcoat ^b	55 kg/m ³
Densité apparente du monolithe ^b	562 kg/m ³
Densité de la cordiélite ^a	2500 kg/m ³
Volume des mésopores ^a	0,07 cm ³ /g
Volume des macropores ^a	0,18 cm ³ /g
Surface spécifique du washcoat (BET) ^b	39 m ² /g
Tortuosité ^a	4,0
Section transversale ouverte ^d	0,64
Épaisseur effectif de la paroi ^a	0,162 mm
Diamètre hydraulique ^a	1,1 mm
Porosité du washcoat ^a	0,67
Rayon équivalent des pores ^c	4,99·10 ⁻⁵ mm

^a Hayes & Kolaczowski, 1997 ^b mesures de laboratoire ^c Satterfield, 1970

^d Données obtenues par microscopie électronique à balayage
BET = Brunaur-Emmett-Teller

5.1.3 Évaluation de l'activité apparente

Les paramètres cinétiques des deux types de catalyseur ont été évalués sur la base de mesures de conversion du CH_4 effectuées à l'aide du montage expérimental présenté au chapitre 4 (§ 4.1.3).

Un mélange gazeux formé d'air contenant 0,5 vol.% de méthane était alimenté au U-réacteur avec un débit constant de 200 ml/min. La concentration du méthane était obtenue à partir d'un cylindre rempli d'un mélange de 4 vol.% CH_4 dans l'air.

L'inhibition de l'eau et du CO_2 a été aussi évaluée. Dans ce cas, l'alimentation au U-réacteur était composée par 0,5 vol.% de méthane, 7 vol.% de CO_2 (Air Liquide) et 14 vol.% de H_2O (à l'aide d'un saturateur). Le débit d'air était ajusté en conséquence pour maintenir le débit total à 200 ml/min.

L'activité des catalyseurs a été mesurée entre 250 et 500°C, par échelons de 50°C. La reproductibilité des résultats a été vérifiée par la détermination de la conversion en triplicata.

5.2 Paramètres cinétiques

Bien que des modèles relativement complexes (Mars-Van Krevelen ou Eley-Rideal) peuvent être utilisés pour représenter la cinétique d'oxydation du méthane sur Pd (Hayes et Kolaczkowski, 1997), si la combustion se déroule en excès d'air ($c_{\text{CH}_4} \ll c_{\text{O}_2}$) la vitesse de réaction peut être représentée par un simple modèle de premier ordre par rapport au méthane et d'ordre zéro par rapport à l'oxygène (Kivana et al., 2005). De façon similaire si les concentrations de CO_2 et H_2O sont constantes et en large excès par rapport au méthane ($c_{\text{CH}_4} \ll c_{\text{CO}_2}, c_{\text{H}_2\text{O}}$) la vitesse de réaction peut être représentée à nouveau par un simple modèle de

premier ordre, en englobant dans le calcul des paramètres cinétiques la contribution constante de l'eau et du CO₂. Afin de vérifier que la concentration d'oxygène n'influence pas l'activité apparente des catalyseurs, des tests ont été effectués en utilisant différentes concentration d'oxygène. Dans la plage des valeurs utilisées, qui couvre les valeurs d'O₂ dans les effluents des moteurs au GNV (5÷20 vol. % de O₂), aucune différence significative n'a été observé.

Puisque l'évaluation des paramètres cinétiques dans cette étude avait comme but la modélisation mathématique et non à la détermination exhaustive de la cinétique de réaction, une seule concentration initiale de méthane a été considérée (5000 ppm). De façon similaire, l'évaluation des paramètres cinétiques en présence d'eau et de CO₂ a été faite en utilisant un large et constant excès de ces deux composants (7 vol.% de CO₂ et 14 vol.% de H₂O). Aussi dans ce cas, l'utilisation d'un simple model pseudo-premier ordre pouvait être justifié par le fait que pour le réacteur les concentrations d'eau et de CO₂ restaient quasi stables. L'effet d'inhibition a donc pu être représenté par les valeurs de la constante de vitesse :

Méthane dans l'air (pour 5-20 vol % d'O₂)

$C_{CH_4} \ll C_{O_2}$

$k = f(C_{CH_4}, C_{O_2}) \Rightarrow k_0 C_{CH_4}$

ordre zéro

Méthane dans le gaz d'échappement synthétique (pour 5-20 vol % d'O₂)

$$k = f(c_{CH_4}, c_{O_2}, c_{CO_2}, c_{H_2O}) \Rightarrow f(c_{CH_4}, c_{O_2}) f(c_{CO_2}, c_{H_2O}) \Rightarrow k_0^* c_{CH_4}$$

$\swarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\rightarrow$
ordre zéro *concentration* *constante* *ordre zéro*

$c_{CH_4} \ll c_{O_2}, c_{CO_2}, c_{H_2O}$

Avant de procéder aux mesures de conversion pour l'évaluation des paramètres cinétiques, la stabilité du catalyseur (0,1 g) a été vérifiée. Typiquement, pendant les premières 12 heures la conversion du méthane augmentait pour ensuite diminuer et enfin se stabiliser après 36 heures. Les données, servant à la détermination des paramètres cinétiques, ont été collectées seulement une fois la stabilité du catalyseur atteinte.

L'équation du modèle cinétique pour un réacteur intégral, en supposant un écoulement de type piston est :

$$\ln(-\ln(1 - X)) = \ln(k_o \cdot p_o \cdot \tau) - \frac{E_{app}}{R \cdot T} \quad \text{où } \tau = W / F_{CH_4}^0$$

Les paramètres cinétiques obtenus pour les billes et les monolithes sont présentés au tableau 5.2, pour le cas du méthane et du gaz d'échappement synthétique. La valeur de la constante de vitesse (*) inclut l'effet d'inhibition de l'eau (14vol.%) et du CO₂ (7 vol.%).

Tableau 5.2 Paramètres cinétiques et constantes de vitesse calculées à 350, 450 et 550°C pour les catalyseurs utilisés dans l'unité pilote.

Catalyseur	E _{app} [kJ / mol]	ln A [ln(mol/kg s bar)]	k ₃₅₀ (k ₃₅₀ [*]) [mol / kg s bar]	k ₄₅₀ (k ₄₅₀ [*]) [mol / kg s bar]	k ₅₅₀ (k ₅₅₀ [*]) [mol / kg s bar]
Billes (3 mm) (Procatalyse) 0,20 wt.% Pd/Al ₂ O ₃ (original)	88	12,5	0,077	0,9	5,8
0,90 wt.% Pd/Al ₂ O ₃ (enrichi)	88	16,3	0,48	5,1	30,3
0,90 wt.% Pd/Al ₂ O ₃ (enrichi) (en présence de CO ₂ et H ₂ O)	113	17,4	0,014 [*]	0,3 [*]	2,8 [*]
Monolithe 0,80 wt% Pd	100	15,4	0,021	0,3	2,3
Monolith 0,80 wt% Pd (en présence de CO ₂ et H ₂ O)	154	20,9	1,4·10 ^{-3*}	8,5·10 ^{-3*}	190·10 ^{-3*}

Pour rendre plus simple l'interprétation des données expérimentales, les valeurs des constantes de vitesse (calculées à 350, 450 et 550°C) ont été également reportées au tableau 5.2. Les valeurs indiquées par (*) tiennent compte de l'effet d'inhibition du CO_2 et de l'eau.

L'énergie apparente d'activation, comprise entre 88 et 154 kJ/mol, est en accord avec les valeurs publiées par van Giezen et al. (1999), qui rapportent des valeurs comprises entre 23 et 160 kJ/mol pour les catalyseurs à base de Pd sur alumine. Ribeiro et al. (1994), qui ont étudié la désactivation du catalyseur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans le temps, ont rapporté des valeurs d'énergie d'activation comprises entre 70 et 90 kJ/mol. Cependant ces valeurs ne prennent pas en considération l'effet d'inhibition du CO_2 et de l'eau.

Par rapport au catalyseur commercial de base (Procatalyse), la version enrichie a montré une nette amélioration de l'activité. Le catalyseur enrichi est presque six fois plus actif. Les billes, comparativement aux monolithes, ont montré une activité bien supérieure. Cette dernière reflète la plus grande concentration spécifique de palladium sur le catalyseur.

L'inhibition de l'eau (et en partie du CO_2) réduit fortement l'activité apparente des catalyseurs. Cependant l'effet inhibiteur diminue au fur et à mesure que la température augmente.

Les valeurs des paramètres cinétiques ainsi obtenues ont été utilisées pour la modélisation mathématique de la combustion catalytique dans le réacteur auto-cyclique.

Chapitre 6

Résultats expérimentaux de l'unité pilote

6.1 Performance du réacteur auto-cyclique

Afin de cerner les possibles exploitations du réacteur auto-cyclique et en particulier de délimiter la plage d'opération pour la post-combustion du méthane dans les gaz d'échappement des véhicules au GNV, plusieurs tests ont été menés à l'aide de l'unité pilote.

En premier lieu le réacteur a été opéré avec un courant d'air chaud, afin d'estimer par des bilans les pertes thermiques vers l'environnement. Ensuite pour des raisons pratiques, les performances du réacteur ont été évaluées pour la combustion du méthane dans l'air, en variant d'une part la concentration de méthane à l'entrée de 500 à 3800 ppm et d'autre part la température de 250 à 450°C. Finalement, après avoir étudié le comportement du réacteur lors de la combustion du méthane dans l'air, on a évalué ses performances pour le cas du gaz d'échappement synthétique (7 vol.% de CO₂ et 14 vol.% de vapeur d'eau).

Pour atteindre plus rapidement l'état stationnaire, le réacteur était préchauffé avant chaque test par un courant d'air chaud pendant la nuit. La phase de refroidissement était menée avec un courant d'air.

Le réacteur a été opéré au total plus de 1200 heures et la durée des tests individuels pouvait aller jusqu'à 160 heures. Presque 900 moles de méthane ont été oxydées dans le lit catalytique du réacteur. Cependant aucune diminution de l'activité apparente du catalyseur n'a été observée.

Durant les tests effectués, la perte de charge était comprise entre 30 et 50 kPa.

6.2 Estimation de pertes de chaleur

L'estimation expérimentale des pertes de chaleur du réacteur vers l'environnement a été effectuée par des bilans thermiques entre l'entrée et la sortie du réacteur, à partir des valeurs de température mesurées. Les mesures de température prises lorsque le régime stationnaire était atteint ont été réalisées en utilisant un débit constant de 140 l/min soit d'air ou de mélange air/CH₄, avec une concentration de méthane non supérieure à 3800 ppm. On a considéré le régime stationnaire atteint, si le profile de température dans le réacteur était constant pour au moins 1 heure.

Sur la base de ces données, on a évalué les pertes thermiques dans le cas du courant d'air chaud entre 120 et 190W, pour des températures à l'entrée comprises entre 350 et 450°C. Des valeurs similaires ont été obtenues quand le réacteur était alimenté par le mélange air/méthane.

6.2.1 Récupération de la chaleur

Le système de récupération de la chaleur, caractérisé par les ailettes, doit permettre en tout le temps le transfert de la chaleur générée par la réaction au mélange gazeux à l'entrée. De plus, il doit favoriser le rallumage de la réaction dans la partie annulaire lorsque le front de combustion se trouve dans la partie interne proche de la sortie du réacteur. On définit donc la récupération (η_T) par le rapport entre la chaleur transmise de la partie interne à la partie annulaire et la chaleur générée par la réaction même :

$$\eta_T = \frac{Q_{trans}}{Q_{react}}$$

Pour estimer la chaleur transmise, un bilan de la zone VI, qui se trouve dans le tube interne (voir la figure 2.18), a été fait. Si la réaction se déroule dans la zone II (partie annulaire) plutôt que dans le tube interne, on peut dire que la chaleur transmise (de la partie annulaire au tube interne) équivaut à la variation d'énergie dans la zone VI. Cette variation peut être considérée comme une estimation de la quantité de chaleur transmise grâce aux ailettes, indépendamment de la direction selon laquelle le transfert est fait. En considérant le cas où la conversion mesurée est le résultats de la combustion dans la zone II et les valeurs de température mesurées aux extrémités de la zone VI par les thermocouples T13 et Ts (voir figure 2.19), on obtient :

$$\eta_T = \frac{T_{13} - T_s}{X \cdot \Delta T_{ad}}$$

Les valeurs obtenues de la récupération de chaleur sont en général faibles ($\eta_T < 0,21$), ce qui indique que une partie importante de chaleur générée par la réaction est emportée de la zone II par le gaz. Cette tendance est confirmée par les résultats ΔT et ΔT_{ad} présentés au tableau 6.1. Une augmentation de la quantité de la chaleur récupérée pourrait être obtenue en diminuant les résistances de contact au milieu des interfaces ailette-parois, parois-ailette.

6.3 Résultats expérimentaux : combustion du méthane dans l'air

Le tableau 6.1 résume les résultats obtenus en termes de conversion et d'augmentation de température dans le réacteur, pour différentes valeurs de température et de concentration de CH_4 à l'entrée.

Tableau 6.1 : Performances du réacteur auto-cyclique alimenté par un courant de méthane dans l'air (140 l/min)

T_{in} [°C]	$C_{CH_4,in}$ [ppm]	ΔT_{ad} [°C]	$\Delta T = T_{max} - T_{in}$ [°C]	Position de T_{max}^a	CH ₄ conversion [%]	regime
310	3800	100,4	86	4 -5	>99	stable
290	3800	101,1	87	4 -5	>99	stable
288	3800	101,3	87 – 93 ^b	13	96	oscillation
400	3000	78	66	2	>99	stable
320	3000	79,4	66	4 -5, 3	95	stable
300	3000	79,8	59	4 -5, 3	89	stable
315	2500	66,3	50	4 -5	96	stable
450	2000	51,4	36	2	>99	stable
350	2000	52,6	43	2	>99	stable
350	1000	26,3	12.5	2	>99	stable
350	500	13,1	2	2	>99	stable
335	500	13,2	2	2	>99	stable
320	500	13,2	< 2	2	79	stable
260	500	13,3	< 2	2 → 4 - 5	≈44	instable

^a Le numéro représente le thermocouple en accord avec le schéma présenté à la figure 2.18.

^b Dépendamment de la position du front réactionnel dans le réacteur

Pour chaque concentration de méthane, le ΔT_{ad} (colonne 3) correspond à l'augmentation maximale théorique de température dans le réacteur, dans l'hypothèse que la réaction a lieu dans des conditions adiabatiques (§ 2.1.2.4). Par définition le ΔT_{ad} est

fonction de la concentration initiale de méthane, ainsi que de la température. Le ΔT (colonne 4) représente au contraire l'augmentation réelle maximale de température observée dans le réacteur, vis-à-vis de la température d'entrée (T_{in}). On a observé que les valeurs $\Delta T = T_{max} - T_{in}$ était généralement inférieure au ΔT_{ad} de 10-15 °C pour tous les tests effectués. On peut expliquer cette différence relativement faible par le fait que la zone de réaction était étroite, grâce à la concentration élevée de catalyseur dans la zone des billes. Si le front de réaction est étroit, la température maximale atteinte est forcément plus grande. Un front étroit était aussi un des critères lors de la conception du réacteur, puisqu'il était nécessaire d'atteindre une température élevée afin de favoriser le rallumage dans la partie ailetée. La colonne 5 identifie l'endroit où on observait la plus haute température. Enfin les colonnes 6 et 7 rapportent la valeur de conversion mesurée et le régime atteint (stationnaire ou quasi-stationnaire/ oscillatoire). Dans le cas de régime instable, la valeur de conversion mesurée est celle avant que la réaction s'éteigne.

Les tests ont montré que pour des températures à l'entrée supérieures à 335°C, la combustion catalytique du méthane est complète indépendamment de la concentration de CH_4 . Dans le cas où la température est supérieure à 300°C, la conversion est d'au moins 85%.

Comme expliqué précédemment (§ 2.1.2.7), la température et la concentration de méthane à l'entrée sont deux variables indépendantes. Il est donc possible d'atteindre des conversions élevées aussi dans le cas où les températures à l'entrée sont inférieures à 300°C, si la concentration de méthane est suffisamment élevée. C'est le cas du régime quasi-stationnaire, pour lequel on a observé une conversion de 96% avec une température d'entrée de 288°C seulement. Il est important de souligner que cette température d'entrée n'est pas suffisante pour assurer à elle seul la combustion du méthane, mais que la

combustion est possible uniquement grâce à la contribution de la chaleur de combustion générée par la réaction même.

Pour des températures d'entrée encore plus faibles que 288°C et 3800 ppm de CH_4 , la chaleur générée ne permet pas à la réaction de se soutenir. Au début le front se déplace dans le réacteur, mais aussitôt que la conversion chute, la température chute aussi et la réaction s'éteint.

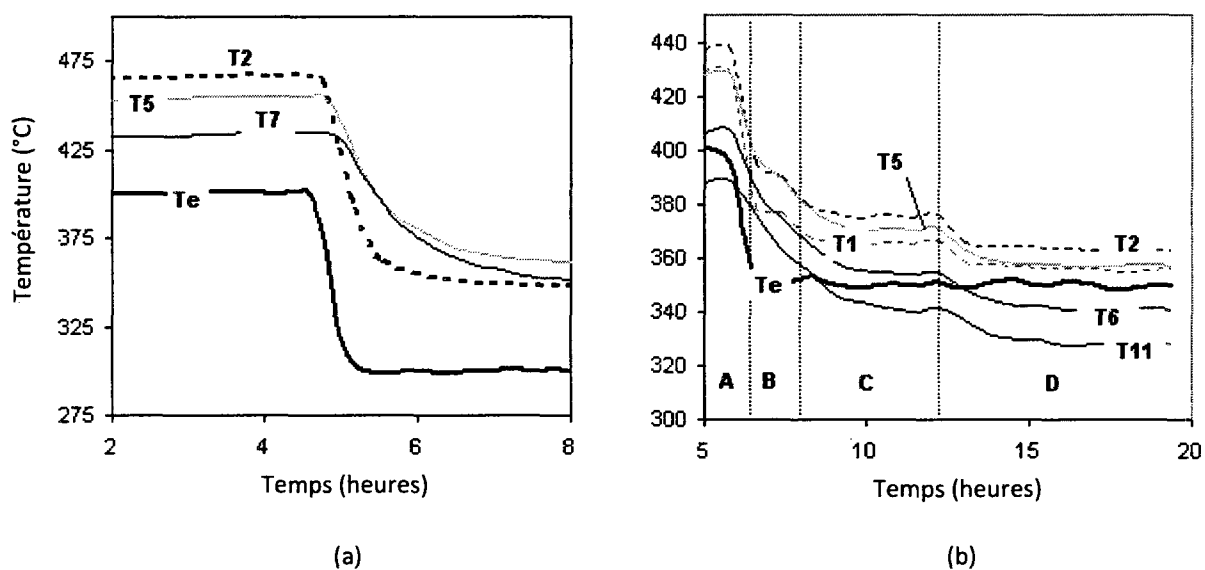


Figure 6.1 : Profiles de température dans le réacteur pour un débit de 140 l/min (méthane dans l'air) : (a) réponse au changement de la température d'entrée T_e de 400°C à 300°C, 3000 ppm de CH_4 . (b) effet de la diminution de la température et de la variation de concentration de méthane à l'entrée sur le déplacement du front de réaction. Zone A : 2000 ppm de CH_4 ; la température T_e diminue de 400 à 350°C. Zones B-D : $T_e = 350^\circ\text{C}$; la concentration à l'entrée diminue respectivement à 1500, 1000 et 500 ppm. Dans les deux cas (a et b) la conversion est >99%.

Les profiles de température reflètent bien les variations soudaines des conditions à l'entrée (température et/ou concentration) (voir Figures 6.1 a et b). On remarque que le temps nécessaire pour atteindre les nouveaux régimes stationnaires est relativement long. Comme l'on s'attendait, la variation de la température du mélange gazeux à l'entrée (Figure 6.1a) cause un déplacement du front réactionnel. La diminution de la température à l'entrée du mélange gazeux de 400 à 300°C provoque l'avancement du front de réaction de la position $z = 0,07$ m (qui correspond au thermocouple T2) à la position $z = 0,16$ m (qui correspond aux thermocouples T4 et T5). Ce déplacement est la conséquence d'un phénomène *transitoire*, déclenché par la modification des paramètres caractérisant l'état stationnaire. On peut décrire le mécanisme de déplacement en 3 étapes : 1) la température plus faible à l'entrée cause une diminution de la vitesse de réaction, donc de la conversion de méthane, dans la zone de l'entrée du réacteur; 2) la concentration du méthane non réagi augmente, ce qui laisse plus de méthane pour la réaction d'oxydation plus loin dans le réacteur; 3) la chaleur générée plus loin dans le réacteur par le surplus de méthane cause à son tour une augmentation de la température ce qui entraîne le déplacement de la température maximale. Lorsque les conditions stationnaires sont rétablies, le déplacement du front de réaction s'arrête. Dans le cas présenté à la figure 6.1a, on observe le déplacement du front et la réaction qui passe d'un état stationnaire à un autre, sans déclencher toutefois un régime oscillatoire. Le déplacement du front de réaction entre les thermocouples T2 et T5 a pris en environ 2 heures, ce qui correspond à une vitesse de déplacement du front d'environ 4,5 cm/h.

La figure 6.1b montre au contraire l'effet de la variation de la température d'entrée du mélange gazeux et de la concentration initiale de méthane sur le profile de température

dans le réacteur. La diminution de la température d'entrée de 400 à 350°C (section A) montre une réponse tout à fait identique à celle montrée par la figure 6.1a. Le front de réaction, initialement au niveau du thermocouple T2, se déplace vers le thermocouple T5, afin d'atteindre un nouvel état stationnaire. Par contre la diminution progressive de la concentration initiale de méthane dans le mélange gazeux à l'entrée (sections B, C et D) cause une diminution de la température maximale dans la zone de réaction, sans toutefois modifier l'emplacement du front de réaction, qui reste au niveau du thermocouple T2. Cependant l'écart de température parmi les thermocouples T1, T2 et T5 diminue et la zone de réaction devient plus large. Ce comportement peut être observé en comparant les profiles de températures des sections C et D.

La facilité du réacteur à s'adapter aux modifications des conditions à l'entrée le rend particulièrement efficace dans le contexte où l'on souhaite l'utiliser comme réacteur de post-combustion. La température et la concentration des gaz d'échappement changent rapidement au cours du temps (Il suffit de penser aux nombreux arrêts qu'un autobus en service doit effectuer durant un trajet). D'un coté, on a observé que le réacteur répond rapidement aux variations des conditions d'entrée (température, concentration de CH_4), par la recherche d'un nouvel état stationnaire. De l'autre, grâce à l'inertie thermique du réacteur, le temps nécessaire pour atteindre le nouvel état stationnaire est très long comparé aux changements des conditions auxquelles il est soumis. Ce délai de temps permet à la réaction de continuer à se dérouler, même si les conditions ne sont pas favorables à la combustion, à condition cependant qu'elles redeviennent favorables avant que la réaction s'éteigne définitivement.

La figure 6.2 montre un exemple de régime de combustion quasi-stationnaire. La lente oscillation se reflète dans les profils de température enregistrés par les thermocouples T1, T2, T3, T12 et T13. L'amplitude de l'oscillation est d'environ 10°C et la période de cycle est de 28 heures, ce qui correspond à une vitesse de front moyenne de 3,5 cm/heure. Cette valeur se rapproche à celle qui avait été déduite des données présentées précédemment (figure 6.1a).

Le cycle est facilement identifiable par les pics de températures qui se répètent avec régularité dans les profils de température. En particulier, on peut remarquer que lorsque la température est maximale dans la partie interne du réacteur (T12 et T13), la température dans la partie annulaire est minimale (T2 et T3) et vice-versa.

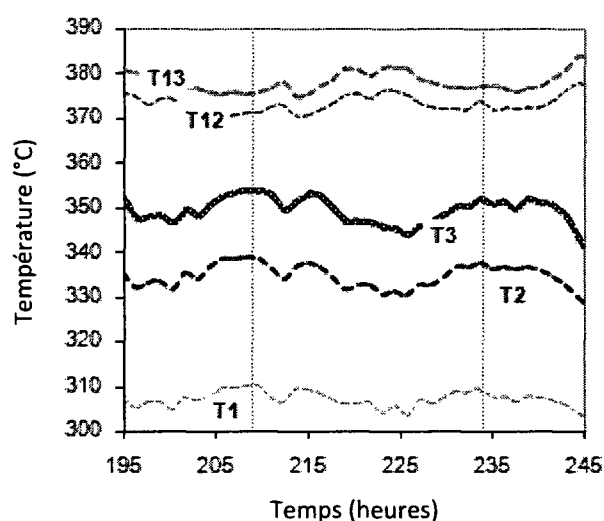


Figure 6.2 Exemple de régime de combustion quasi-stationnaire (oscillatoire). (140 l/min; 3800 ppm de CH₄ alimenté et $T_{in} = 288^{\circ}\text{C}$)

Une fois que le front de réaction, qui se trouve dans le tube interne, atteint la partie où se trouvent les ailettes, de la chaleur est transmise à la partie annulaire. La chaleur ainsi transférée réchauffe l'alimentation et amorce la réaction à l'entrée du réacteur, ce qui fait augmenter la température dans la partie annulaire (T_2 et T_3). Une fois la réaction amorcée dans la partie annulaire, la température dans la partie interne (T_{12} et T_{13}) diminue en conséquence, jusqu'à l'extinction de la réaction dans le tube interne, résultant de la faible concentration de méthane.

Le phénomène oscillatoire a été déjà observé auparavant par plusieurs auteurs. Lauschke et Gilles (1994) ont observé et décrit des oscillations dues au déplacement du front de réaction dans le cas d'un réacteur à boucle de recirculation, tandis que Ben-Tullilah et al. (2003) ont simulé des oscillations de longue durée (22h) pour un réacteur à recirculation interne.

Des oscillations similaires (voir figure 2.11, chapitre 2) avaient été obtenues lors d'études antérieures avec le propane et le méthane à des concentrations plus élevées (Klvana et al., 2005). Toutefois l'amplitude des cycles qui avait été observée était plus grande, en raison de la chaleur de réaction plus importante.

Le comportement oscillatoire du RAC, bien qu'il peut être considéré comme un état limite au delà duquel la réaction devient instable, caractérise bien ce type de réacteur. Le transfert de la chaleur vers la partie annulaire du réacteur, à la suite du déplacement du front, permet d'augmenter la température de l'alimentation et assurer par conséquence le rallumage de la réaction.

Cette propriété qu'on pourrait définir comme *autorégulatrice* permet un contrôle de la réaction et favorise l'autothermicité du réacteur même.

6.4 Résultats expérimentaux : gaz d'échappement synthétique

Après l'étude avec le mélange méthane-air, on a abordé l'évaluation des performances du réacteur auto-cyclique en présence du dioxyde de carbone et de l'eau. Sur la base des résultats précédemment obtenus avec le mélange méthane-air et en sachant que le CO_2 et le H_2O inhibent fortement le catalyseur, on a restreint le domaine d'étude, en limitant les tests pour des températures à l'entrée supérieures à 350°C . En plus on s'est limité à des concentrations de méthane entre 1500 et 3000 ppm.

Afin de connaître les conditions minimales d'opération du réacteur auto-cyclique, en présence d'eau et du CO_2 , on a établie dans le respect des normes en vigueur les plus restrictives le seuil minimal acceptable de méthane résiduel après la post-combustion.

Le Tableau 6.2 présente les limites concernant le méthane résiduel selon les différentes normes et leur entrée en vigueur. Il faut souligner que même si les normes américaines sont très sévères, aux États-Unis et au Canada on ne retrouve que les limites concernant les hydrocarbures non méthaniques (NMHC), tandis qu'en Europe le méthane est sujet aux réglementations.

Tableau 6.2 Normes européennes sur les émissions de méthane

Norme	Entrée en vigueur	Limite CH_4 (g/kWh)
Euro III	2000	1,6
Euro IV	2005	1,1
Euro V	2008	1,1
EEV ^a	(2015) ^b	0,65

^a Enhanced Environmental Vehicles ^b Cette norme est facultative et s'applique uniquement aux autobus et aux véhicules industriels. La date se réfère à son probable entrée en vigueur obligatoire.

La conversion entre la limite d'émission (exprimée en g/kWh) et la quantité résiduelle de méthane (en ppm) doit se faire à partir d'un moteur de référence. Comme pour le calcul du débit volumique des gaz d'échappement (Annexe 2), on a pris comme référence le moteur Andria 6C107 NG pour un autobus de dimensions moyennes, dont les caractéristiques ont été déjà présentées au tableau 2.5.

En considérant une vitesse moyenne de 1200 rpm, la puissance effective développée par le moteur est de 46 kW et le débit massique des gaz d'échappement est 52,2 g/s (Dudek & Rudkowski, 2004).

Si on exprime la limite d'émission pour le méthane par la relation suivante:

$$l_{CH_4} = \frac{\dot{m}_{ex} \cdot y}{P_e}$$

où l_{CH_4} = limite d'émission du CH₄, g/kWh

$\dot{m}_{ex}$ = débit massique des gaz d'échappement, g/h

y = fraction massique du CH₄

P_e = puissance effective développée par le moteur, kW

on obtient une concentration de 270 ppm (en masse) de méthane dans les gaz d'échappement. Cette concentration sur la base massique correspond à une concentration volumique d'environ 500 ppm. Il faut toutefois tenir compte que la conversion ainsi obtenue est fonction du moteur considéré. Les normes sont en fait exprimées en termes de masse de

polluant par unité d'énergie développée et non en termes de concentration volumique de polluant dans les gaz d'échappement.

À la lumière des considérations précédentes, on a donc fixé le seuil pour établir les conditions minimales d'opérations de l'unité pilote à 500 ppm de méthane résiduel après le traitement post-combustion.

Le tableau 6.3 résume les résultats obtenus pour différentes valeurs de température et de concentration initiales de méthane à l'entrée, en présence de 7 vol.% de CO₂ et 14 vol.% de H₂O.

Tableau 6.3 : Performances du réacteur auto-cyclique alimenté par des gaz d'échappement synthétiques (7 vol.% CO₂, 14 vol.% H₂O; 140 l/min) avec divers concentrations de méthane

T _{in} [°C]	C _{CH₄,in} [ppm]	ΔT _{ad} [°C]	ΔT = T _{in} -T _{max} [°C]	Position de T _{max} ^a	CH ₄ conversion [%]	regime
350	1500	36.8	- ^b	- ^b	<20	stable
350	3000	73.7	- ^b	- ^b	<20	stable
400	1500	36.4	6	2, 3, 4-5	62	stable
400	3000	72.7	31	5	87	stable
450	1500	35.9	10	2, 3, 4-5 (2)	>99	stable
450	3000	71.8	41 (58)	5 (2)	>99	stable

^a Le numéro représente le thermocouple en accord avec le schéma présenté à la figure 2.18.

^b Aucune augmentation de température observée

Pour une température des gaz à l'entrée de 350°C, la conversion était faible, bien que la réaction était stable, atteignant une conversion d'environ 20%. La réaction se déroulait au début de la zone des billes et le profile de température diminuait graduellement. Aucun pic de température n'a été enregistré. L'absence d'une température maximale peut être interprétée par le fait que la chaleur générée était inférieure aux pertes thermiques. Dans ce cas, l'augmentation de la concentration de méthane à l'entrée de 1500 à 3000 ppm n'a pas influencé la conversion atteinte.

Toutefois, bien que la conversion était très faible, on a observé un régime de combustion stable pour plus de 48 heures.

Afin d'obtenir une conversion notable, une température d'entrée minimale de 400°C était requise. Pour une concentration de méthane de 1500 ppm, la conversion atteinte était 62%, correspondant à 570 ppm de méthane résiduel. Cette valeur représente environ la limite que l'on s'était imposée. Toute augmentation de température d'entrée ou de concentration ont permis d'accroître la conversion et ainsi d'abaisser la quantité de méthane résiduel et donc de satisfaire la limite imposée de 500 ppm.

Dans le cas de la température d'entrée de 400°C, l'augmentation de la concentration de méthane à 3000 ppm a permis d'atteindre une plus grande conversion laissant seulement 390 ppm de méthane résiduel à la sortie. Pour une température d'entrée de 450°C on a obtenu une conversion complète, indépendamment de la concentration du méthane à l'entrée. Il est intéressant de noter que dans ce cas, l'écart entre l'augmentation réelle de température et le ΔT_{ad} est de l'ordre de 25-40°C.

Comparativement aux résultats précédents (méthane dans l'air), cette différence est considérablement plus grande (2-3 fois). En effet, l'activité plus faible du catalyseur, due à

l'inhibition, cause l'élargissement du front de réaction, qui se retrouve légèrement déplacé vers la sortie (Figure 6.3). La température maximale dans le lit catalytique est plus basse et la conversion atteinte est plus faibles (87% pour le méthane dans les gaz d'échappement ; >99% pour le méthane dans l'air;).

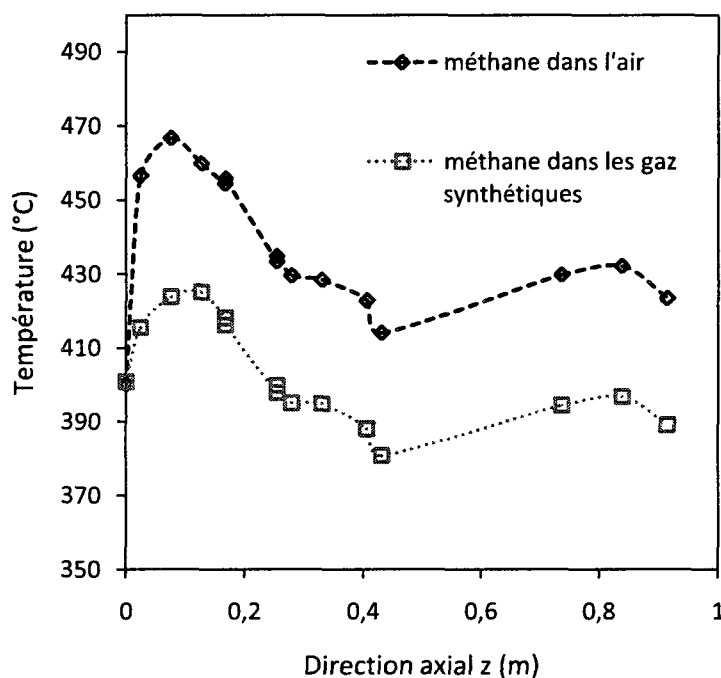


Figure 6.3 Comparaison des profils expérimentaux de températures pour des conditions de température et de concentration à l'entrée identiques (même puissance) : $T_{in} = 400^{\circ}\text{C}$; $C_{CH_4} = 3000 \text{ ppm}$. (♦) méthane dans l'air; (□) méthane dans les gaz d'échappement synthétiques. Les points sont joints pour mieux saisir les données expérimentales

Comme il a été déjà mentionné, l'inhibition causée par le CO_2 est bien plus faible que celle causée par l'eau. À ce propos on a évalué l'effet du CO_2 seul sur la performance du RAC.

En utilisant une alimentation contenant 2000 ppm de CH_4 dans l'air (110 l/min) et $T_{\text{in}}=320^\circ\text{C}$, l'écart de température observé après l'ajout de 7 vol.% de CO_2 était de quelques degrés seulement ($<5^\circ\text{C}$) et la différence de conversion était inférieure à 3%, diminuant de 89% à 86-87%. En coupant le débit de CO_2 dans l'alimentation, on a observé un retour à la performance initiale (recouvrement de la conversion et de la température). Ceci a montré que l'effet d'inhibition du CO_2 sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est très faible et complètement réversible (Groppi, 2003) à température élevée.

6.5 Conclusion

Les tests menés à l'aide de l'unité pilote ont servi à évaluer les performances du réacteur auto-cyclique en fonction des conditions d'alimentation et à délimiter les intervalles d'opération.

D'abord le réacteur a été évalué pour la combustion du méthane dans l'air. Les tests ont montrée que pour des températures à l'entrée supérieures à 335°C , la combustion du méthane était complète, indépendamment de la concentration de CH_4 à l'entrée. Pour des températures plus basses mais supérieures à 300°C , la conversion atteinte était d'au moins 87%. À des températures inférieures à 300°C , il était nécessaire d'utiliser des concentrations élevées de CH_4 afin d'atteindre des conversions élevées.

En présence de l'eau et du CO_2 , la température minimale requise pour atteindre le seuil de 500 ppm de méthane résiduel était de 400°C . À 350°C la conversion était faible ($< 20\%$) indépendamment de la concentration de méthane à l'entrée. Toutefois, on a observé un régime de combustion stable pour plus de 48 heures, reflétant ainsi l'autothermicité du réacteur.

La figure 6.4 résume les performances du réacteur auto-cyclique pour différents concentrations de méthane à l'entrée dans l'air et dans les gaz d'échappement synthétiques. Les lignes, qui représentent les tendances, ont été ajoutées pour faciliter l'interprétation des résultats.

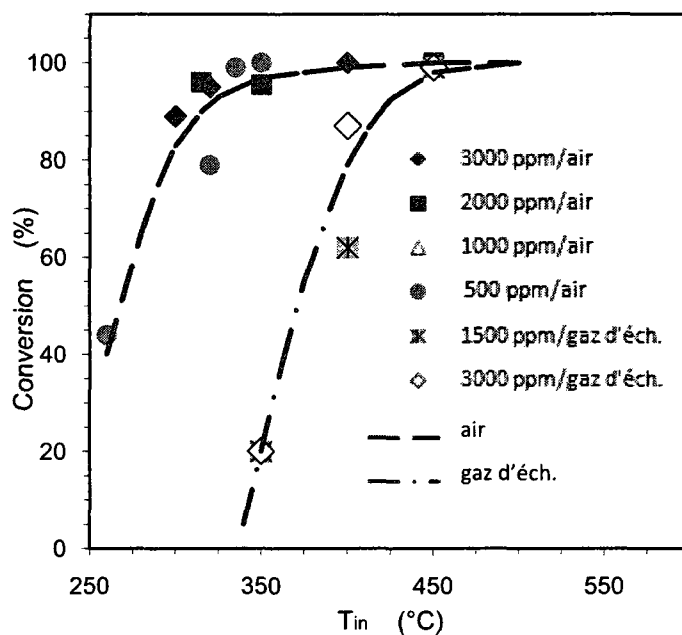


Figure 6.4 Performances du RAC en termes de conversion versus la température d'entrée pour différents concentrations de méthane dans l'air et dans les gaz d'échappement synthétiques.

Comme on s'y attendait en relation avec les paramètres cinétiques, l'inhibition par l'eau ne peut être compensée que par une augmentation de la température d'entrée d'environ 100°C par rapport à la combustion du méthane dans l'air. Toutefois, pour des

températures supérieures à 425°C, l'oxydation du méthane semble être presque totale dans les deux cas.

Si on fixe le seuil maximal de méthane résiduel à 500 ppm, correspondant environ à la limite imposée par la norme Euro V, on peut conclure que la température minimale des gaz d'échappement à l'entrée du réacteur doit être 400°C et contenir au moins 1500 ppm de méthane afin de satisfaire cette limite.

Il est aussi important souligner que la concentration de vapeur d'eau utilisée lors des tests était très élevée. D'après les tests effectués par Liu et al. (2000) sur un moteur au GNV de type Isuzu 4BE1 de 3,6 litres, la concentration de la vapeur d'eau était généralement comprise entre 10 et 14 vol.%. Le choix d'utiliser la plus grande concentration d'eau (14 vol.%) était dictée par le but de cerner les limites du réacteur auto-cyclique. Puisque la performance du réacteur dépend fortement de la quantité d'eau alimentée, on s'attend à ce que cette limite de 400°C diminue lorsque la teneur en eau sera plus faible.

Finalement, sur la base des considérations précédentes, on peut conclure que le réacteur auto-cyclique, d'une part rempli par un catalyseur suffisamment actif et d'autre part grâce à son système de récupération de la chaleur, peut être utilisé avec succès pour réduire le méthane imbrûlé des gaz d'échappement des véhicules alimentés au GN. Les tests effectués ont montré que le réacteur répond rapidement aux variations des conditions à l'entrée. Sa structure géométrique à tubes concentriques et son système de récupération en continu de la chaleur, grâce au d'ailettes, favorisent l'autothermicité du réacteur et préviennent l'éteignement de la réaction résultant du déplacement du front.

Chapitre 7

La modélisation mathématique de la combustion catalytique

7.1 Revue de la littérature

7.1.1 Généralités sur les modèles mathématiques de combustion

Afin de donner une vue d'ensemble sur les modèles mathématiques utilisés pour représenter la combustion dans un pot catalytique, il s'avère nécessaire donner quelques définitions importantes.

7.1.1.1 Modèle hétérogène et pseudo-homogène

Dans un modèle hétérogène, on développe les équations de bilan aussi bien pour la phase fluide que pour la phase solide. Le couplage entre les deux phases se fait généralement en exprimant le transfert de masse et d'énergie à l'aide de coefficients (k_m et h). Dans ce modèle, la température du fluide et du solide sont différentes ainsi que les concentrations dans le gaz et à la surface du catalyseur.

Par contre dans un modèle pseudo-homogène, le fluide et le solide sont représentés par une seule phase et la température à la paroi et la concentration à la surface sont les même que celles de la phase gazeuse.

7.1.1.2 Modèle localisé (*lumped*) et modèle réparti (*distributed*)

Un modèle localisé ne considère que partiellement la variation spatiale de certaines propriétés, mais utilise plutôt une valeur moyenne. Par contre dans un modèle réparti, toutes les propriétés dépendent des coordonnées spatiales. Pour un monolithe, selon Groppi et al. (1995), un modèle localisé est capable de prévoir la température de sortie des gaz aussi bien qu'un modèle distribué à condition que la géométrie du canal soit carrée et la longueur du monolithe suffisamment grande. Par contre, la détermination de la position d'amorçage de la réaction demeure imprécise. Enfin, si la réaction en phase gazeuse est importante, les modèles localisés peuvent amener à des résultats erronés.

7.1.1.3 Dimensionnalité du modèle

En raison de la géométrie complexe d'un monolithe, les trois directions principales pour le modéliser sont : z (axiale), r (radiale) et θ (angulaire). Dépendamment du niveau de caractérisation recherché, il est possible d'avoir des modèles monodimensionnels (1-D), bidimensionnels (2-D) ou tridimensionnels (3-D), même si ces derniers sont très rares, à cause de leur complexité.

Dans un modèle 1-D, les propriétés du gaz sont supposées uniformes dans la section de passage et les gradients de température, de concentration et de vitesse sont négligés. On considère donc que les modèles 1-D sont *localisés* dans la direction radiale et angulaire, mais *répartis* dans la direction axiale. Le degré de précision, avec laquelle un modèle 1-D représente la réalité, dépend fortement de l'importance des gradients radiaux et angulaires. Un modèle monodimensionnel peut représenter adéquatement la combustion dans un

monolithe avec des canaux de toute forme, si les valeurs des coefficients de transfert de masse et de chaleur sont connues.

Dans un modèle 2-D, les gradients radiaux de température, de concentration et de vitesse sont pris en considération, ce qui se traduit par un modèle distribué en deux dimensions (axiale et radiale). Ce type de modèle nécessite une symétrie axiale. Toutefois toutes formes de monolithes peuvent être représentées, à condition de ramener la section quelconque du canal du monolithe à une section circulaire.

Les modèles 3-D sont très rarement utilisés à cause de leur complexité de résolution et de la puissance de calcul nécessaire. Puisque des modèles 3-D ont été développés récemment par quelques auteurs, on les citera dans les paragraphes qui suivent, sans toutefois fournir une description détaillée.

7.1.1.4 Microscopique ou macroscopique?

La réaction dans un canal d'un monolithe peut être représentative du comportement du monolithe entier, si on suppose que chaque canal se comporte de façon identique. Ceci est le cas d'un réacteur adiabatique ou d'un réacteur caractérisé par des faibles pertes de chaleur, pour lequel le gradient radial de température est négligeable par rapport au gradient axial. Encore, il faut supposer que la distribution du catalyseur est uniforme sur les parois du monolithe et que le profile de vitesse est identique pour chaque canal. Si ces hypothèses sont vérifiées, la modélisation se limitera à un seul canal, peu importe la dimension du réacteur. Toutefois, si les pertes de chaleur sont importantes, le comportement du mélange réactionnel s'écoulant dans les canaux près des parois du réacteur différera fortement du comportement dans les canaux au centre du réacteur. Dans

ce cas, il devient important de considérer l'interaction des autres canaux lorsqu'on veut modéliser un monolithe. Un modèle discret à plusieurs canaux a été proposé par Kolaczowski & Worth (1995). Pour aboutir au modèle il est nécessaire en premier lieu de redistribuer hypothétiquement les canaux dans le monolithe afin d'en réduire l'asymétrie, sans altérer le nombre total de canaux. La reconfiguration du monolithe est représentée par la Figure 7.1.

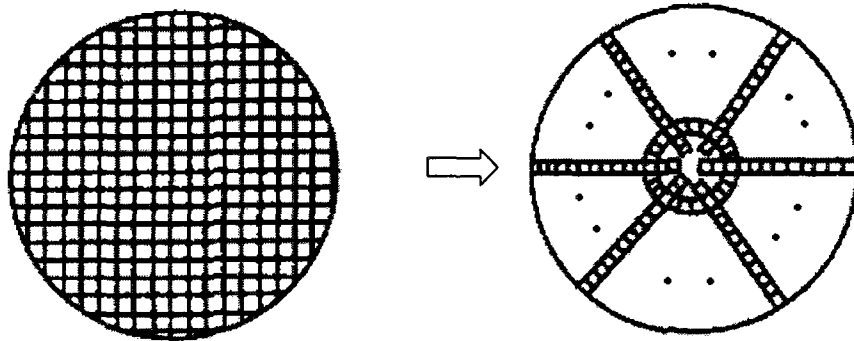


Figure 7.1 Reconfiguration du monolithe pour le modèle discret à plusieurs canaux selon Kolaczowski & Worth (1995).

La modélisation du monolithe reconfiguré se fait sur une ligne de canaux (du centre à la surface), en supposant qu'ils ne dépendent pas de la coordonnée angulaire, mais seulement de la composante radiale et axiale. Ensuite, pour chaque canal, un modèle monodimensionnel est développé. L'avantage principal est que l'on peut modéliser le comportement de chaque canal dans le monolithe, tandis que le désavantage principal est la longueur des calculs, si le nombre de canaux est élevé.

Soit que l'on modélise un canal ou bien que l'on utilise l'approche discrète à plusieurs canaux, la modélisation se fait au niveau *microscopique*.

D'autres approches considèrent le monolithe comme un ensemble, un milieu poreux ou un solide continu. La modélisation dans ce cas se fait au niveau *macroscopique*. Cette approche utilisée par Zygorakis (1989) considère le monolithe comme un ensemble homogène, où la structure en nid d'abeilles est remplacée par un *continuum*, composé par une phase fluide et une phase solide. Ce concept, qui ressemble beaucoup au modèle hétérogène déjà mentionné, se base sur les hypothèses suivantes :

- La phase gazeuse est caractérisée par un écoulement piston ou un écoulement avec dispersion axiale;
- La phase solide est modélisée en une ou deux dimensions, en utilisant les valeurs effectives de conductibilité thermique;
- La phase gazeuse et la phase solide sont couplées par des coefficients de transfert de masse et de chaleur appropriés.

L'avantage de ce type de modélisation est que l'on suppose que le monolithe possède les caractéristiques propres d'un lit compact et sa description mathématique peut se faire à l'aide de modèles bien connus.

7.1.2 Les modèles 1-D

Généralement la modélisation quelle soit mono ou bidimensionnelle des réacteurs à lit formé de monolithe se résume en une modélisation d'un simple canal du monolithe, en supposant que tous les canaux se comportent de façon identique. Les travaux concernant les modèles à plusieurs canaux sont peu nombreux (Cybulski & Moulijn, 1994; Kolaczowski,

Crumpton, Lee, & Spence, 1989; Kolaczowski, Crumpton, & Spence, 1988; Worth, Kolaczowski, & Spence, 1993) et généralement utilisent une seule dimension pour décrire chaque canal.

Il y a plusieurs alternatives pour modéliser la combustion catalytique (Pfefferle, 1995; Hayes & Kolaczowski, 1997; Kolaczowski, 1999). De façon générale l'écoulement piston est considéré comme étant l'approche la plus simple. Quant à la réaction elle a lieu à la surface du catalyseur et devient l'étape limitante et contrôlante de la réaction de combustion. Dans ce type d'approche, les effets de bout des canaux ne sont pas considérés, ce qui augmente le degré d'incertitude sur le calcul des coefficients de transfert de masse et de chaleur (Groppi et al., 1995).

Dans un régime à diffusion axiale, les gradients de température et de concentration sont réduits, avec comme conséquence la diminution de la conversion à la sortie du réacteur. Un modèle à diffusion axiale pour les régimes laminaires et turbulents, qui peut être facilement appliqué aux réacteurs à lit monolithique, a été proposé par Nauman & Buffham (1983). Selon ce modèle, il est possible d'introduire un effet de mélange axial, représenté par un coefficient de dispersion, qui s'ajoute à la diffusion moléculaire. Ce type de modèle, appelé aussi à *écoulement piston dispersé*, a été amplement utilisé, pour modéliser les réacteurs à écoulement inversé, les réacteurs à boucle de recirculation et les réacteurs à recirculation interne (Ben-Tullilah, Alajem, Gal, & Sheintuch, 2003; Eigenberger & Nieken, 1988; Liu, Hayes, Checkel, Zheng, & Mirosh, 2001).

Le modèle à écoulement piston dispersé peut être aussi appliqué au bilan d'énergie. Dans ce cas l'effet de dispersion thermique s'ajoute à la diffusion thermique, de façon similaire à la diffusion moléculaire.

7.1.3 Les modèles 2-D et 3-D

À partir du travail de Young & Finlayson (1974), plusieurs modèles bidimensionnels ont été proposés afin de mieux représenter le comportement dans les monolithes (G. Groppi, Belloli, Tronconi, & Forzatti, 1995; Hayes, Kolaczkowski, & Thomas, 1992; Hayes, Liu, & Votsmeier, 2005; Markatou, Pfefferle, & Smooke, 1993). Si la forme de la section du canal est très irrégulière ou la concentration du catalyseur à la surface non homogène, il s'avère nécessaire d'utiliser un modèle tridimensionnelle (Canu & Vecchi, 2002; Jain & Lin, 2006). Les avantages d'une modélisation plus détaillée sont très souvent contrebalancés par la complexité des équations. Cependant les outils informatiques modernes permettent de palier à ces difficultés.

7.2 Le modèle mathématique HT1-D

Afin de mieux saisir les limites d'opération du réacteur auto-cyclique, un premier modèle simplifié a été développé, à partir du modèle 1-D utilisé lors de la conception du réacteur auto-cyclique. Ce modèle, que l'on appellera dorénavant HT1-D (hétérogène monodimensionnel non adiabatique), est composé de quatre zones en série (voir Table 7.1). Chaque zone est caractérisée par un bilan de masse et d'énergie pour la phase gazeuse et pour la phase solide. La solution de chaque zone, en termes de température et de concentration, représente la condition initiale pour la zone successive. Les quatre zones sont reliées du point de vue thermique par quatre paramètres constants (Q_1 , Q_2 , Q_3 et Q_4), qui représentent des quantités de chaleur transmises. Q_1 et Q_2 représentent les pertes thermiques entre le réacteur et l'environnement par unité de longueur, tandis que Q_3 et Q_4 représentent la chaleur transmise entre la partie interne et la partie annulaire du réacteur

par unité de longueur. Ces paramètres ont été ajustés afin de mieux reproduire les données expérimentales. Une fois l'ajustement terminé, le modèle a été utilisé pour évaluer les limites d'opération du réacteur auto-cyclique.

Tableau 7.1 Identification des zones du modèle. Les zones (II-III-V-VI) se réfèrent à la structure du lit catalytique présentée à la Figure 2.18.

	Catalyseur	Lit catalytique
Zone II	Billes	Annulaire
Zone III	Monolithes	Annulaire
Zone V	Monolithes	Interne
Zone VI	Billes	Interne

Les chapitres qui suivent présentent en détail le développement mathématique de ce modèle et les résultats obtenus.

7.2.1 Hypothèses

Le modèle HT1-D repose sur les hypothèses suivantes :

1. *Régime laminaire.* En accord avec Bond (1996) et Kolaczowski (1997) l'écoulement dans les canaux des monolithes est de type laminaire. Le calcul du nombre de Reynolds (<60) a confirmé cette hypothèse de départ.
2. *Écoulement piston.* Aucun effet de dispersion axial n'a été considéré pour ce modèle.

3. *Gradients*. Les gradients de température et de concentration dans la direction radiale sont négligés. Les valeurs de température et de concentration calculées sont considérées comme des valeurs moyennes pour les différentes positions z dans le réacteur.
4. *Rayonnement*. Le transfert de chaleur par rayonnement a été négligé partout dans le réacteur.
5. *Réaction homogène*. Puisque la température à l'intérieur du réacteur était bien inférieure à 800°C, seule la réaction sur le catalyseur a été prise en considération (Chaouki, Guy, Sapundzhiev, Kusohorsky, & Klvana, 1994)
6. *Distribution homogène du gaz*. La distribution du gaz à l'intérieur du réacteur a été supposée uniforme, donc les débits dans les canaux sont identiques.
7. *Catalyseur*. La distribution de catalyseur sur les billes et sur les monolithes a été supposée homogène.
8. *Pertes de chaleur*. Les pertes de chaleur ainsi que le transfert de chaleur du tube interne à la partie annulaire ont été considérées constantes au long d'une même zone. En plus, aucune perte de chaleur n'a été considérée aux extrémités du réacteur.
9. *Diffusion*. La diffusion dans la phase gazeuse a été représentée par le coefficient de diffusion effective.
10. *Efficacité*. La vitesse réelle de réaction a été calculée à partir des conditions à la surface, en utilisant la valeur d'efficacité η .
11. *Propriétés physiques*. Les propriétés du gaz ont été calculées à partir des valeurs des substances pures.

12. *Idéalité.* Le comportement du gaz a été considéré idéal. La valeur du facteur de compressibilité qui diffère le plus de 1, dans les conditions de température et de pression à l'entrée du réacteur, est celle de la vapeur d'eau ($Z_{H_2O} = 0.994$, à 850 K et 1 bar).

7.2.2 Les équations de bilan

Les bilans de matière et d'énergie en régime permanent donnent les équations suivantes :

Zone II

$$U_{0II} \frac{dy_{II}}{dz} + k_m a_v \cdot (y_{II} - y_{S,II}) = 0$$

$$k_m a_v c_0 \cdot (y_{II} - y_{S,II}) = \eta(-r_{VB})_S$$

$$-U_{II} \rho C_p \frac{dT_{II}}{dz} + h a_v \cdot (T_{S,II} - T_{II}) - \frac{1}{A_c} (Q1 + Q3) = 0$$

$$\frac{d}{dz} \left(k_{bed} \frac{dT_{S,II}}{dz} \right) - h a_v \cdot (T_{S,II} - T_{II}) - \eta(-r_{VB})_S \cdot \Delta H_r = 0$$

avec les conditions à la frontière suivantes :

$$y_{II}|_{z=0} - y_{0II} = 0$$

$$y_{S,II}|_{z=0} - y_{S,0II} = 0$$

$$T_{II}|_{z=0} - T_{0II} = 0$$

$$\left. \frac{dT_{S,II}}{dz} \right|_{z=0} = \left. \frac{dT_{S,II}}{dz} \right|_{z=z(2)} = 0$$

Zone III

$$U_{0III} \frac{dy_{III}}{dz} + \frac{4}{D_H} k_m \cdot (y_{III} - y_{S,III}) = 0$$

$$\frac{4}{D_H} k_m c_0 \cdot (y_{III} - y_{S,III}) = \eta(-r_{CS})_S$$

$$-U_{III} \rho C_p \frac{dT_{III}}{dz} + \frac{4}{D_H} h \cdot (T_{S,III} - T_{III}) = 0$$

$$\frac{d}{dz} \left(k_w \delta_w \frac{dT_{S,III}}{dz} \right) - h \cdot (T_{S,III} - T_{III}) - \eta(-r_{CS})_S \cdot \Delta H_r - \frac{1}{W_p \cdot n_{ch}} (Q2 + Q4) = 0$$

avec les conditions à la frontière suivantes :

$$y_{III}|_{z=z(2)} - y_{II}|_{z=z(2)} = 0$$

$$y_{S,III}|_{z=z(2)} - y_{S,II}|_{z=z(2)} = 0$$

$$T_{III}|_{z=z(2)} - T_{II}|_{z=z(2)} = 0$$

$$\left. \frac{dT_{S,III}}{dz} \right|_{z=z(2)} = \left. \frac{dT_{S,III}}{dz} \right|_{z=z(3)} = 0$$

Zone V

$$U_{0V} \frac{dy_V}{dz} + \frac{4}{D_H} k_m \cdot (y_V - y_{S,V}) = 0$$

$$\frac{4}{D_H} k_m c_0 \cdot (y_V - y_{S,V}) = \eta(-r_{CS})_S$$

$$-U_V \rho C_p \frac{dT_V}{dz} + \frac{4}{D_H} h \cdot (T_{S,V} - T_V) = 0$$

$$\frac{d}{dz} \left(k_w \delta_w \frac{dT_{S,V}}{dz} \right) - h \cdot (T_{S,V} - T_V) - \eta(-r_{CS})_S \cdot \Delta H_r - \frac{1}{W_p \cdot n_{ch}} (-Q_4) = 0$$

avec les conditions à la frontière suivantes :

$$y_V|_{z=z(3)} - y_{III}|_{z=z(3)} = 0$$

$$y_{S,V}|_{z=z(3)} - y_{S,III}|_{z=z(3)} = 0$$

$$T_V|_{z=z(3)} - T_{III}|_{z=z(3)} = 0$$

$$\frac{dT_{S,V}}{dz} \Big|_{z=z(3)} = \frac{dT_{S,V}}{dz} \Big|_{z=z(5)} = 0$$

Zone VI

$$U_{0VI} \frac{dy_{VI}}{dz} + k_m a_v \cdot (y_{VI} - y_{S,VI}) = 0$$

$$k_m a_v c_0 \cdot (y_{VI} - y_{S,VI}) = \eta(-r_{VB})_S$$

$$-U_{VI}\rho C_p \frac{dT_{VI}}{dz} + ha_v \cdot (T_{S,VI} - T_{VI}) - \frac{1}{A_c}(-Q3) = 0$$

$$\frac{d}{dz} \left(k_{bed} \frac{dT_{S,VI}}{dz} \right) - ha_v \cdot (T_{S,VI} - T_{VI}) - \eta(-r_{VB})_S \cdot \Delta H_r = 0$$

avec les conditions à la frontière suivantes :

$$y_{VI}|_{z=z(5)} - y_V|_{z=z(5)} = 0$$

$$y_{S,VI}|_{z=z(5)} - y_{S,V}|_{z=z(5)} = 0$$

$$T_{VI}|_{z=z(5)} - T_V|_{z=z(5)} = 0$$

$$\left. \frac{dT_{S,VI}}{dz} \right|_{z=z(5)} = \left. \frac{dT_{S,VI}}{dz} \right|_{z=z_{out}} = 0$$

Dépendamment que l'on se trouve dans la zone avec les billes ou dans la zone avec les monolithes, la définition de la vitesse de réaction change. On définit donc les paramètres suivants (Hayes & Kolaczkowski, 1997):

- Vitesse de réaction par rapport au volume du lit compact : $(-r_{VB})_S, \frac{mol}{m^3 \cdot s}$
- Vitesse de réaction par rapport à la surface du catalyseur : $(-r_{CS})_S, \frac{mol}{m^2 \cdot s}$

Les termes k_m , h et η dépendent de la géométrie du catalyseur. Une description plus détaillée de ces termes est donnée dans les paragraphes suivants.

7.2.2.1 Le coefficient d'efficacité η

Les limitations diffusionnelles intergranulaires peuvent être évaluées en faisant intervenir un facteur d'efficacité η , défini comme étant le rapport de la vitesse de réaction observée à la vitesse que l'on obtiendrait en absence de limitations diffusionnelles intergranulaires. Dans le cas simple d'une réaction irréversible, d'ordre apparent égal à un, dans des conditions isothermes et se déroulant sur un grain de catalyseur sphérique, l'expression de η , telle qu'elle se déduit de la théorie de Thiele-Wheeler (Hayes & Kolaczowski, 1997), prends la forme suivante :

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right]$$

où ϕ est le module de Thiele, qui représente une mesure de la grandeur relative de la vitesse de réaction par rapport à la vitesse de diffusion et qui se traduit par l'expression suivante :

$$\phi = s \cdot \left(\frac{k_v}{D_e} \right)^{1/2}$$

avec :

s = dimension caractéristique du catalyseur, m

D_e = diffusion effective, m²/s

k_v = constante de vitesse rapportée à l'unité de volume du catalyseur, 1/s

Dans le cas d'une réaction dans des conditions isothermes se déroulant dans un canal de monolithe de section carré, l'expression de l'efficacité prends la forme suivante (Leung, Hayes, & Kolaczowski, 1996)

$$\eta = \left[1 + \left(\frac{1,122}{\phi^{0,991}} \right)^{-1,3406} \right]^{-1/1,3406}$$

L'hypothèse d'isothermicité, soit pour les billes ou pour les monolithes, peut être confirmée par le calcul du nombre de Prater (β), qui représente le rapport entre le gradient de température dans le catalyseur et la température à la surface du catalyseur. Il est important de vérifier que la couche de catalyseur ne présente pas un gradient de température, afin d'éviter d'une part la présence de points chauds et de l'autre part la sous-estimation de la conversion lors de la résolution numérique.

Le calcul effectué pour la couche enduite du monolithe et pour les billes a donné des résultats semblables, à cause de la mince épaisseur de catalyseur et de la faible concentration de méthane. Puisque $\beta < 10^{-3}$, on peut considérer que les conditions sont isothermes, car le gradient de température est inférieure à 1°C en tout le temps.

Dépendamment que l'on calcule le module de Thiele pour une billes sphérique ou pour la paroi du monolithe, la longueur caractéristique s sera le rayon R pour une sphère et la longueur efficace L_c pour le monolithe, définie comme étant le rapport entre le volume du washcoat et la surface exposée.

D_e est un coefficient de diffusion effectif défini pour la surface totale du catalyseur, en tenant compte de la porosité et de la tortuosité des pores. Soit qui s'agit d'une bille ou bien d'un monolithe, elle peut être calculée à partir de la distribution des pores et de la porosité. Les collisions entre les molécules dispersées en phase gazeuse peuvent être facilement représentées par le coefficient de diffusion moléculaire (corrélation de Fuller), tandis que les collisions à l'intérieur du pore peuvent être représentées par le coefficient de

diffusion de Knudsen. Pour un pore cylindrique, on peut calculer ce coefficient à partir de la corrélation suivante :

$$D_k = 97 \cdot r_e \cdot \left(\frac{T}{PM} \right)^{1/2}$$

où r_e est le rayon équivalent des pores.

Le rayon équivalent peut être calculé à condition de caractériser le catalyseur en termes de porosité (ϵ), de densité (ρ) et de surface spécifique (BET) (S_g) (Satterfield, 1970).

$$r_e = \frac{2\epsilon}{\rho S_g}$$

La diffusion moléculaire peut être combinée avec le coefficient de diffusion de Knudsen, menant à D_v :

$$D_v^{-1} = D_k^{-1} + D_{AB}^{-1}$$

Le coefficient de diffusion effective D_e peut donc être calculé à partir de D_v et des valeurs de porosité ϵ et de tortuosité τ :

$$D_e = \frac{\epsilon D_v}{\tau}$$

Satterfield (1970) suggère une valeur de 4 pour la tortuosité de l'alumine.

Les faibles valeurs du module de Thiele définissent le domaine chimique ($\phi < 1$) tandis que les valeurs élevées ($\phi > 10$) délimitent le domaine diffusionnel. Entre ces deux domaines, se trouve une zone intermédiaire où les vitesses de diffusion des diverses substances sont comparables aux vitesses des réactions chimiques.

Pour un mélange de méthane (3000 ppm) dans l'air, avec une température à l'entrée du réacteur de 400°C, la valeur du module de Thiele varie entre 4,5 et 3 pour les zones II et VI et 0,14 et 0,07 pour les zones III et V.

On peut donc conclure que la réaction chimique est contrôlante lorsqu'elle se déroule sur les monolithes, tandis que l'effet de la diffusion devient important lorsque la réaction a lieu sur les billes. Ce résultats est en accord avec ce qu'on s'attendait, vue l'épaisseur mince du washcoat sur les monolithes et le diamètre importante des billes utilisées.

7.2.2.2 Les coefficients de transfert de masse et de chaleur

Le modèle HT1-D nécessite le calcul des coefficients de transfert de masse k_m et de transfert de chaleur h pour les billes et les monolithes. Sur la base de l'analogie de Colburn entre le transfert de masse et de chaleur (Bird, Stewart, & Lightfoot, 1960), on se limitera à présenter les corrélations pour le calcul du nombre de Nusselt, en sachant que $Nu = Sh$, sous l'hypothèse que $Pr = Sc$.

Monolithes

Les corrélations nécessaires pour les monolithes sont généralement développées par analogie à partir des solutions du problème de Graetz-Nusselt. Selon Groppi et al. (1995), la valeur de Nu dans un système avec réaction à la paroi peut être approximé par interpolation entre deux valeurs Nu_T et Nu_H , qui représentent respectivement les solutions du problème de Graetz pour une température de paroi constante (Nu_T) et pour un flux thermique à la paroi constant (Nu_H).

Pour un canal de section carré, on peut écrire :

$$Nu_T = 2,977 + 6,854 \cdot \left(\frac{1000}{Gz}\right)^{-0,5174} \cdot \exp\left(-\frac{42,49}{Gz}\right)$$

$$Nu_H = 3,095 + 8,9336 \cdot \left(\frac{1000}{Gz}\right)^{-0,5386} \cdot \exp\left(-\frac{6,7275}{Gz}\right)$$

En utilisant l'équation de Brauer et Fetting (1966), la valeur du Nusselt Nu peut être calculé :

$$\frac{Nu - Nu_H}{Nu_T - Nu_H} = \frac{Da \cdot Nu}{(Da + Nu) \cdot Nu_T}$$

où Da indique le nombre de Damköhler, qui représente le rapport entre la vitesse de réaction chimique et la vitesse de diffusion à la paroi.

Billes

Dans le cas de billes sphériques, la corrélation suivante (Wakao & Kaguei, 1982) a été utilisée :

$$Nu = 2 + 1,1 \cdot Pr^{1/3} \cdot Re^{0,6}$$

7.2.2.3 Les propriétés physiques

Les valeurs des propriétés physiques, ainsi que les corrélations utilisées pour les calculer sont présentées dans l'annexe 6.

7.2.3 La résolution numérique

La méthode des différences finies (MDF) consiste à remplacer les dérivées apparaissant dans le problème continu par des différences ou combinaisons de valeurs ponctuelles de la fonction en un nombre fini de points (nœuds du maillage).

Les avantages de cette méthode sont la grande simplicité d'écriture et le faible coût de calcul. Par contre, la limitation de la géométrie des domaines et la difficulté de prise en compte des conditions aux limites représentent des inconvénients non négligeables à l'utilisation de cette méthode. Pour ces raisons, on a appliqué la MDF pour résoudre uniquement le modèle HT1-D.

7.2.3.1 L'algorithme de résolution

Le réacteur, de longueur totale $L = 0,9144$ m, a été discrétisé à l'aide de 109 nœuds avec un pas constant de 0,008467 m. On appelle le *pas du maillage* la distance entre deux points successifs du maillage voisins. Les deux compartiments (annulaire et interne) ont été supposées placés l'un après l'autre. Les détails du maillage utilisé sont présentés au Tableau 7.2.

Tableau 7.2 Caractéristiques du maillage utilisé

Longueur du réacteur	0,9144 m (36 po.)
Nombre des nœuds	109
Pas du maillage (constant)	0,008467 m (⅓ po.)
Nombre des nœuds zones II et VI	22
Nombre des nœuds zones III et V	34

Pour un maillage donné, l'erreur entre la solution numérique et la solution analytique est déterminée par l'erreur de troncature de la série de Taylor utilisée pour discrétiser les

dérivées partielles. En utilisant une différence centrée pour la dérivée première et seconde, on obtient une approximation d'ordre 2 ou $O(h^2)$.

La méthode de résolution, qui est identique pour chaque zone du réacteur, est de type itératif et peut être représenté par le schéma suivant (figure 7.2).

Initialisation des variables et des matrices. On initialise les vecteurs de température et concentration $(T_i, T_{s,i}, Y_i, Y_{s,i})$ à partir des valeurs initiales. Pour la zone II elles sont représentées par les valeurs de température et de concentration à l'entrée du réacteur, tandis que pour les autres zones elles sont constituées par la solution de la zone précédente. On génère aussi les matrices de coefficients et tous les vecteurs utilisés lors des calculs.

Calcul des propriétés physico-chimiques. À partir des valeurs de température et de concentration à l'itération k , on calcul les valeurs des propriétés de la phase solide et de la phase fluide. À la première itération ($k = 0$), elles sont calculées à partir des valeurs initiales.

Résolution des bilans de masse et d'énergie. Les systèmes d'équations linéaires obtenus de la discrétisation des équations différentielles pour $T_i, T_{s,i}$ et Y_i sont solutionnés par la méthode itérative de Gauss-Seidel, selon la structure suivante (boucle interne):

$$x^{k+1} = (D + L)^{-1}(b - Ux^k)$$

où la matrice des coefficients A ($Ax = b$) est décomposée dans les matrices D , L et U , respectivement diagonale, strictement triangulaire basse et strictement triangulaire haute, tel que :

$$A = D + L + U$$

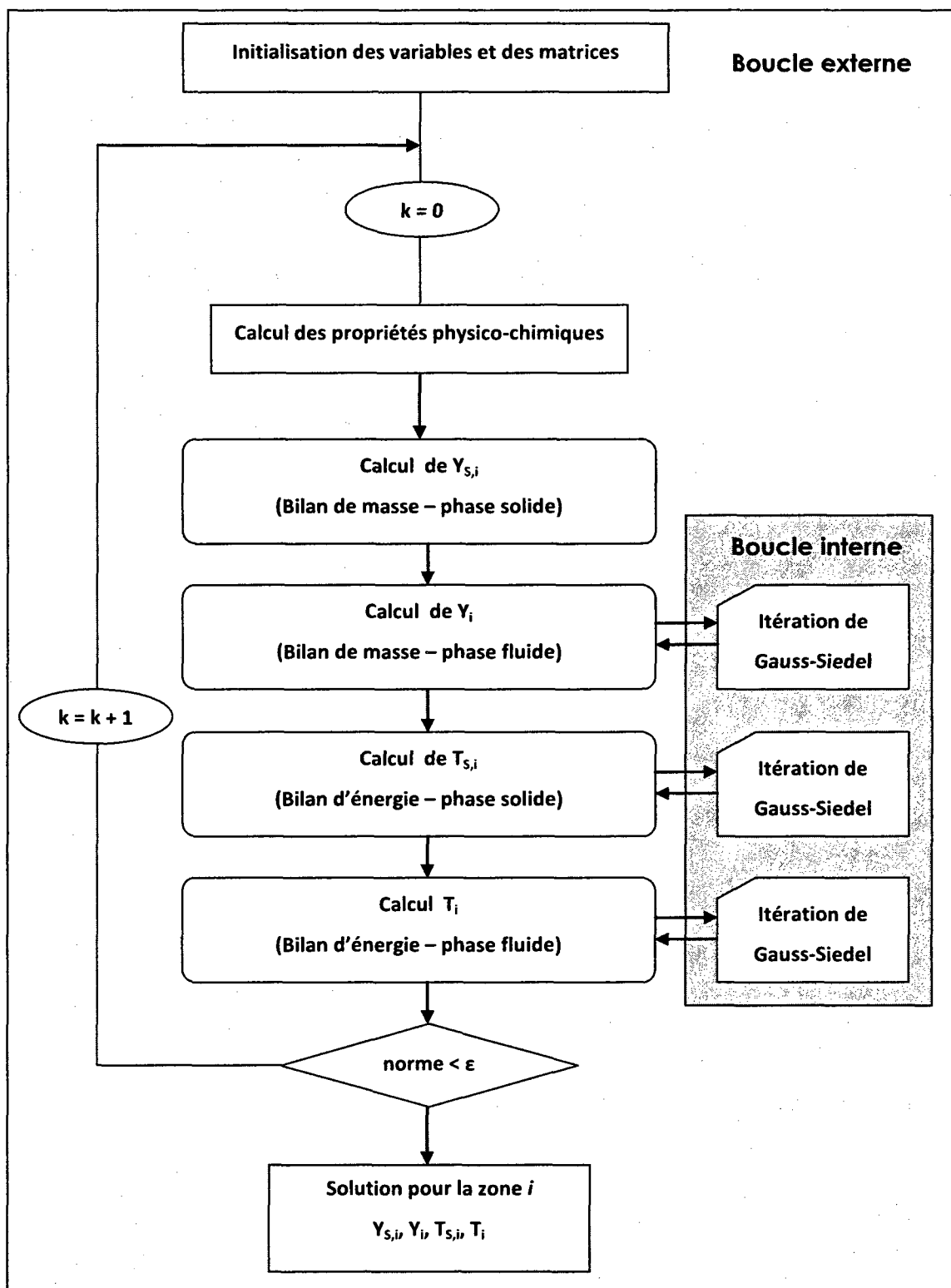


Figure 7.2 Algorithme de résolution pour la zone i -ième du réacteur.

La convergence de la méthode, qui est proprement stable, est assurée lors que :

$$\frac{\|x^{k+1} - x^k\|_{\infty}}{\|x^k\|_{\infty}} \leq \varepsilon$$

Vérification de la convergence de la boucle externe. Cette dernière est calculée en solutionnant une simple équation algébrique. Une fois que les valeurs des variables T, T_s, Y et Y_s ont été calculées pour l'itération $k + 1$, on les compare avec les valeurs obtenues à l'itération k , par la relation suivante :

$$\|T_i^{k+1} - T_i^k\|_{\infty} + \|T_{s,i}^{k+1} - T_{s,i}^k\|_{\infty} + \|Y_i^{k+1} - Y_i^k\|_{\infty} + \|Y_{s,i}^{k+1} - Y_{s,i}^k\|_{\infty} \leq \varepsilon$$

Si le critère de convergence n'est pas satisfait, les valeurs de température et de concentration calculées deviennent les valeurs initiales de l'itération successive.

7.2.3.2 Les paramètres de réglage

Pour tenir en compte de la non-adiabaticité du réacteur, les paramètres de réglage Q1, Q2, Q3 et Q4 ont été ajoutés au modèle 1-D (voir § 7.2.2). Q1 et Q2 représentent respectivement les pertes de chaleur du réacteur envers l'environnement par unité de longueur de la zone des billes et des monolithes, tandis que Q3 et Q4 représentent le transfert de chaleur entre les compartiments annulaire et interne du réacteur par unité de longueur, respectivement pour les billes et pour les monolithes.

Les pertes de chaleur ont été estimées de façon expérimentale pour le réacteur auto-cyclique par des bilans thermiques, une fois l'état stationnaire atteint. La valeur des

pertes de chaleur était comprise entre 120 et 190 W pour des températures à l'entrée du réacteur entre 300 et 450°C.

Pour le réglage du modèle, on a sélectionné parmi les données expérimentales huit essais représentatifs avec différentes conditions à l'entrée (en termes de température, concentration de méthane et composition des gaz). Les paramètres Q1, Q2, Q3 et Q4 ont été modifiées manuellement, à l'aide d'une fonction objectif E afin de reproduire le profile de température expérimentale.

La fonction E compare les valeurs de température expérimentales T_i avec les valeurs simulées $\hat{T}_i$, selon la relation suivante :

$$E = \sum_{i=1}^{m-1} (\hat{T}_i - T_i)^2$$

Puisque les effets de bout ont été négligés, le dernier thermocouple n'a pas été pris en considération dans le calcul de la fonction objectif.

Le tableau 7.3 montre en détail les valeurs des paramètres de réglage. Les premières deux colonnes représentent les conditions du gaz à l'entrée (température et concentration de méthane). Aux colonnes 3 et 4 sont reportées les valeurs représentant les pertes de chaleur vers l'environnement, tandis qu'aux colonnes 5 et 6 on retrouve les valeurs représentant la chaleur échangée entre les compartiments du réacteur, respectivement pour la section des billes et pour la section des monolithes. Enfin dans les dernières deux colonnes sont reportées les valeurs représentant les pertes thermiques totales ($Q_{\text{pertes}} = Q1 \cdot \Delta z_2 + Q2 \cdot \Delta z_3$) et les valeurs représentant la chaleur totale échangée dans le réacteur ($Q_{\text{trans}} = Q3 \cdot \Delta z_2$

+ $Q_4 \cdot \Delta z_3$), calculées sur la base du modèle 1-D. Les valeurs ainsi retenues dans le tableau sont celles qui minimisent la fonction E.

On peut facilement vérifier que les valeurs représentant les pertes de chaleur obtenues par simulation (Q_{pertes}) sont comparables aux les valeurs mesurées expérimentalement (120 – 190 W). Puisque on ne possède pas de mesures du transfert de chaleur entre les compartiments du réacteur, on peut simplement noter que les valeurs simulées (Q_{trans}) sont du même ordre de grandeur que les pertes de chaleur.

Tableau 7.3 Paramètres de réglage.

T_{in} [°C]	$C_{CH_4,in}$ [ppm]	$Q_1 \cdot \Delta z_2$ [W]	$Q_2 \cdot \Delta z_3$ [W]	$Q_3 \cdot \Delta z_2$ [W]	$Q_4 \cdot \Delta z_3$ [W]	Q_{pertes} [W]	Q_{trans} [W]
Méthane dans l'air							
400	3000	81	79	63	56	160	119
320	3000	76	74	55	52	150	107
350	1000	64	71	28	30	135	58
450	2000	79	74	59	58	153	117
Méthane dans le gaz d'échappement synthétique							
400	3000	77	74	63	63	151	126
450	1500	65	74	35	53	139	87
450	3000	77	66	43	47	143	90
350	3000	59	53	22	21	112	43

Dans la plus part des cas les pertes les plus grandes sont dans la partie annulaire avec les billes (zone II). Dans cette partie se trouve généralement le front de réaction, où la température est maximale. Les pertes, qui oscillent entre 59 et 81 W, dépassent de peu les

valeurs calculées pour la zone des monolithes (entre 53 et 79 W). Comme il était prévisible, les raisons reposent sur la plus haute température atteinte dans la zone des billes et sur la plus faible conductivité thermique du monolithe.

7.2.4 Résultats et discussion

Les figures 7.3 et 7.4 représentent la comparaison entre les profils de température simulés et les valeurs obtenues expérimentalement.

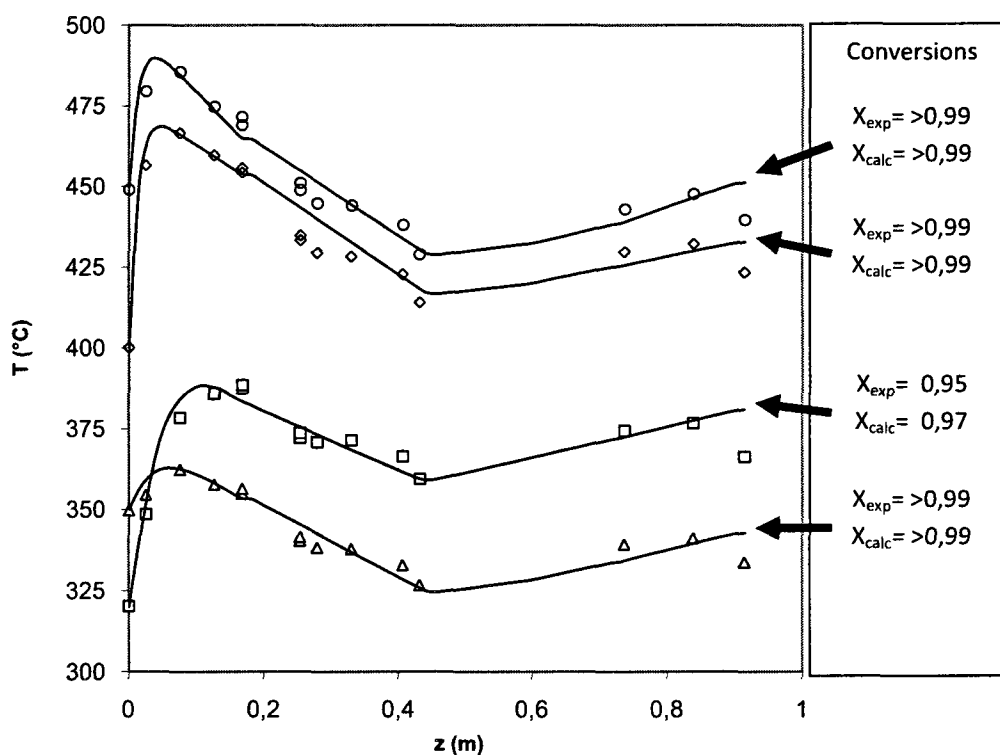


Figure 7.3 Conversions et profils axiaux de température pour la combustion catalytique du méthane dans l'air (140 L/min) en régime établi. Les points représentent les valeurs expérimentales, tandis que les lignes représentent les valeurs simulées. Conditions à l'entrée: (o) $C_{CH_4,in} = 2000$ ppm, $T_{in} = 450^\circ\text{C}$; ($\diamond$) $C_{CH_4,in} = 3000$ ppm, $T_{in} = 400^\circ\text{C}$; ($\square$) $C_{CH_4,in} =$

3000 ppm, $T_{in} = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$; (Δ) $C_{CH_4,in} = 1000\text{ ppm}$, $T_{in} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans la colonne de droite, les valeurs de X_{exp} représentent la conversion du méthane obtenue expérimentalement, tandis que les valeurs de X_{calc} représentent les valeurs obtenues par simulation.

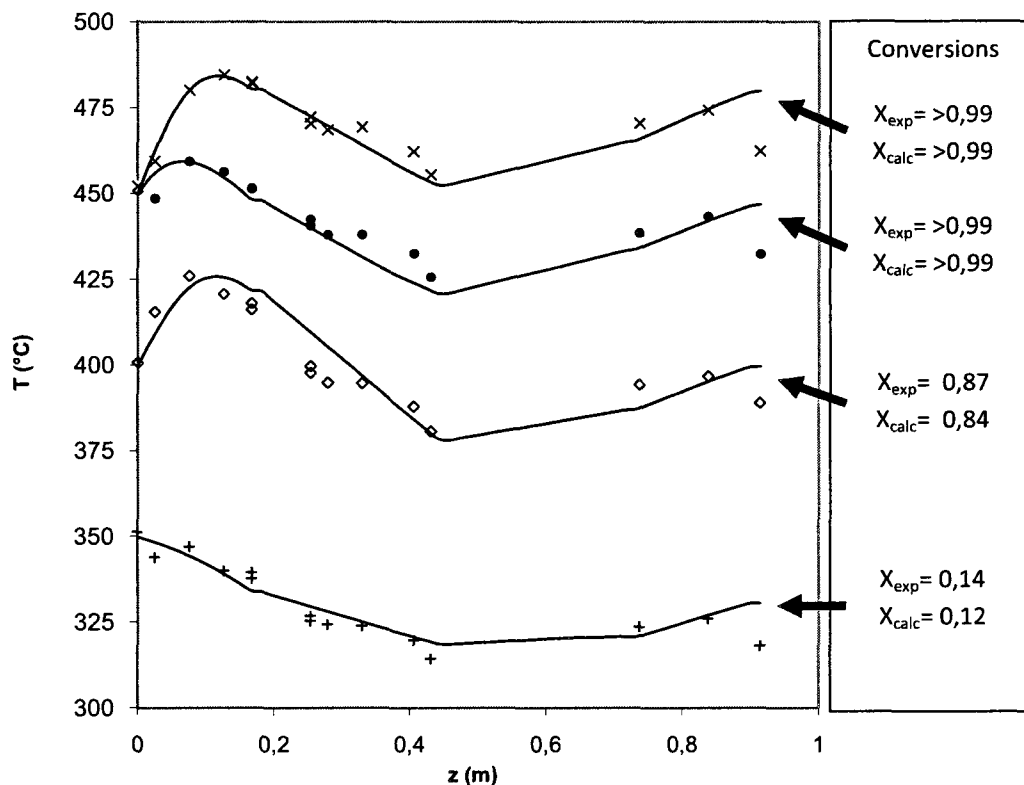


Figure 7.4 Conversions et profils axiaux de températures pour la combustion catalytique du méthane dans le gaz d'échappement synthétique (140 L/min) en régime établi. Les points représentent les valeurs expérimentales, tandis que les lignes représentent les valeurs simulées. Conditions à l'entrée : (x) $C_{CH_4,in} = 3000\text{ ppm}$, $T_{in} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$; (•) $C_{CH_4,in} = 1500\text{ ppm}$, $T_{in} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$; (◊) $C_{CH_4,in} = 3000\text{ ppm}$, $T_{in} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; (+) $C_{CH_4,in} = 3000\text{ ppm}$, $T_{in} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans la colonne de droite, les valeurs de X_{exp} représentent la conversion du méthane obtenue expérimentalement, tandis que les valeurs de X_{calc} représentent les valeurs obtenues par simulation.

Le modèle HT1-D prédit bien les conversions et reproduit les profils expérimentaux de température de façon satisfaisante pour tout le réacteur que ce soit pour la combustion du méthane dans l'air (figure 7.3) ou pour le méthane dans les gaz d'échappement synthétiques (figure 7.4). Dans les deux cas, la température du dernier thermocouple (T_5), est considérablement plus faible à cause des pertes thermiques dues au bout du réacteur, qui n'ont pas été prise en considération. Il est intéressant de noter que même si le modèle a fait l'objet de nombreuses simplifications, il reproduit adéquatement la position du front de réaction et l'augmentation de température associée.

Une fois les paramètres de réglage établis, le modèle a été utilisé pour investiguer les limites d'opération du réacteur auto-cyclique. On a analysé la performance du réacteur en termes de conversion de méthane pour le cas du gaz d'échappement synthétique (en présence de l'eau et du CO_2). De la figure 7.5 on constate que le modèle reproduit de façon satisfaisante les résultats expérimentaux. En variant la température de 300 à 450°C et la concentration de méthane à l'entrée de 500 à 5000 ppm, on a établie une carte (abaque) de la conversion, qui permette de déterminer les conditions minimales d'opération du réacteur.

Les valeurs obtenues par simulation ont été reliées sans lissage par des courbes de niveau, pour mieux visualiser la conversion finale du méthane. La présence de discontinuités dans les courbes de niveau pour les conversions : $X = 80\%$, 90% et 95% est imputable à la méthode de représentation de ces courbes et dépend fortement du nombre de points (simulations) utilisés pour obtenir cette représentation. Une meilleure représentation aurait pu être obtenue en augmentant le nombre de simulations (pour $X > 80\%$), au dépit toutefois du temps d'exécution.

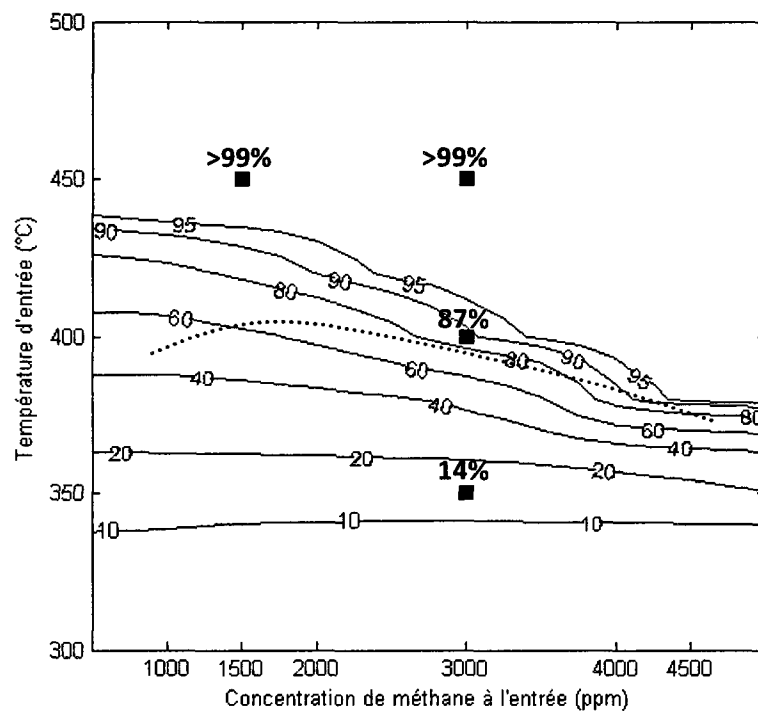


Figure 7.5 Abaque de la conversion (%) en fonction des conditions d'entrée (température et concentration de CH_4) dans le cas de méthane dans les gaz d'échappement synthétiques. Les carrés (■) représentent les valeurs expérimentales, tandis que les lignes représentent les simulations. La ligne pointillée (...) indique la limite de 500 ppm de CH_4 résiduel.

La ligne pointillée représente les conditions de température et de concentration de méthane à l'entrée, qui satisfont la limite imposée de 500 ppm de méthane résiduel. Cette ligne possède un maximum entre 1500 et 2000 ppm de méthane à l'entrée avec une valeur correspondante de température de 410°C. Cependant, l'oxydation quasi complète du méthane peut être obtenue pour des valeurs de température à l'entrée supérieures à 440 °C, indépendamment de la teneur en méthane.

À mesure que la concentration initiale de méthane augmente au-delà de 2000 ppm, la température nécessaire pour atteindre la limite imposée de 500 ppm de CH_4 résiduel

diminue, bien que la conversion totale nécessaire augmente. On constate ainsi que pour des concentrations de méthane plus élevées (>3000 ppm), l'oxydation quasi complète est atteinte pour des températures à l'entrée aussi faibles que 380°C.

Les courbes représentant les conversions, se rapprochent au fur et à mesure que la concentration de méthane augmente. La différence entre la température nécessaire pour atteindre 90% (T_{90}) et 10% (T_{10}) de conversion diminue de 100 à 40°C respectivement pour 500 et 5000 ppm de méthane à l'entrée. Ceci reflète le fait que pour des concentrations de méthane supérieures à 2000 ppm l'augmentation de la concentration de méthane à l'entrée (en termes de ΔT_{ad}) agit de façon plus efficace sur la conversion que la variation de la température à l'entrée (1000 ppm de méthane oxydé correspondent à un ΔT_{ad} d'environ 25°C).

Pour augmenter la conversion de méthane, on peut donc agir sur la température à l'entrée ou sur la concentration de méthane. Cependant, sur la base des résultats obtenus, pour assurer une oxydation de méthane acceptable dans le cas de faibles concentrations, il serait préférable d'ajouter au gaz d'échappement une quantité additionnelle de méthane afin de dépasser 3000 ppm, plutôt qu'essayer d'augmenter la température à l'entrée.

7.3 Le modèle mathématique HT2-Dt

Comme déjà mentionné dans les paragraphes précédents, les modèles non adiabatiques de réacteurs constitués de monolithes sont peu nombreux, car la tendance générale est celle de représenter un seul canal de monolithe comme représentatif du réacteur entier.

Le modèle HT1-D, conçu pour évaluer les performances du réacteur auto-cyclique, a permis de bien représenter les données expérimentales et d'étudier les limites d'opérations en termes de température et de concentration initiale de méthane. L'échange de matière et d'énergie entre la phase fluide et le catalyseur a été représenté par des coefficients de transfert de masse et de chaleur, obtenus à l'aide de corrélations empiriques. Par contre le transfert de chaleur entre le tube interne et l'anneau externe, ainsi que les pertes thermiques ont été représenté par des paramètres de réglage, estimés à partir des résultats expérimentaux obtenus. Bien que les résultats obtenus étaient satisfaisant, cette procédure ne s'appliquait qu'à l'unité de laboratoire, car les paramètres de réglage étaient basés uniquement sur les résultats expérimentaux. Afin d'obtenir un modèle plus flexible, il a fallu *procéder à une modélisation mathématique plus générale non liée aux résultats expérimentaux de l'unité pilote.*

La modélisation mathématique d'un réacteur non conventionnel, comme le réacteur auto-cyclique, pose quelques difficultés. En premier lieu, au moins deux dimensions s'avèrent nécessaires pour décrire correctement le transfert de chaleur entre le tube interne et la partie annulaire. En deuxième lieu, la présence d'un lit mixte ne permet pas de modéliser les monolithes à travers la représentation d'un seul canal, ni à travers un modèle discret (voir définition au § 7.1.1.4).

Dans l'élaboration du modèle HT2-Dt, le monolithe a été considéré comme un solide homogène où la structure en nid d'abeille a été remplacée par un solide continu caractérisé par une phase solide et une phase fluide, qui interagissent à travers des coefficients de transfert de masse et de chaleur. Du point de vue conceptuel, cette description est très similaire à la représentation d'un lit compact. Pour cette raison, en présence d'un lit

catalytique mixte (constitué donc de billes et de monolithes) cette approche représente la solution la plus appropriée pour modéliser le réacteur auto-cyclique dans sa totalité.

Pour le modèle HT2-Dt s'appliquent les mêmes hypothèses que celles pour le modèle HT1-D présentés au paragraphe 7.2.1, à l'exception des hypothèses 3 et 8. En plus, on a dû ajouter les hypothèses suivantes:

1. On a supposé que la première partie du lit composée uniquement de billes (zone II) agissait comme un distributeur. Le cas d'une mauvaise distribution du gaz à l'entrée du monolithe entraînant un champ de vitesse non uniforme n'a pas été pris en considération, devant l'absence de moyens expérimentaux pour la vérifier. Une description plus détaillée, aurait requis un modèle plus complexe (3-D) (Y.-N. Wang, Larachi, & Roy, *in press*).
2. On a négligé l'effet de changement de la direction du gaz à l'extrémité du réacteur. On a donc supposé que la concentration et la température du gaz entrant dans le tube interne étaient homogènes. Les valeurs à l'entrée de la zone V ont été calculées par une moyenne intégrale sur les valeurs de sortie de la zone III.
3. Le réacteur a été modélisé en deux dimensions (r et z), bien que la présence des ailettes dans la section annulaire nécessiterait une troisième dimension (θ), afin de bien représenter le transfert thermique. Pour réduire la dimensionnalité du modèle, la partie du lit contenant les ailettes a été représenté par un solide homogène, contenant seulement deux phases : le catalyseur et la phase gazeuse. L'effet des ailettes a été assimilé dans les conditions à la frontière de l'équation de bilan thermique de la phase fluide. L'échange de chaleur a été donc exprimé à

l'aide de la loi de Newton pour la convection corrigé par un coefficient, en tenant compte du transfert thermique dû aux ailettes accentué par la plus grande surface.

4. Pour faciliter la convergence de la solution numérique du système d'équations différentielles, les bilans de masse et d'énergie ont été écrits dans la forme *non-conservative*. Si le fluide est incompressible ou *peu compressible*, le terme $\nabla \cdot \mathbf{u}$ peut être considéré nul et le terme convectif peut être sorti de l'opérateur divergence ($\nabla \cdot$). Par conséquence le calcul du gradient de température est exacte, plutôt qu'interpolé. Afin de pouvoir considérer le système peu compressible, la variation de température doit être faible. Cette hypothèse est acceptable dans notre cas, vues les faibles concentrations de méthane.

7.3.1 Les équations de bilan

La figure 7.6 représente schématiquement les domaines d'intégration des équations de bilan utilisés pour représenter le réacteur auto-cyclique. Pour chaque domaine d'intégration on donnera une brève description, les équations de bilan de masse et d'énergie, les conditions à la frontière, les conditions initiales, les propriétés physiques et les corrélations utilisées pour calculer les coefficients de transfert de masse et de chaleur.

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{eff} \nabla c) = -\bar{u} \cdot \nabla c$$

Bilan de masse

$$\begin{aligned} \partial 1: \quad & \bar{n} \cdot (D_{eff} \nabla c) = 0 \\ \partial 2: \quad & \text{continuité} \\ \partial 3: \quad & \bar{n} \cdot (D_{eff} \nabla c) = 0 \\ \partial 4: \quad & c = c_0 \\ t = 0, \quad & c = c_0 \end{aligned}$$

Phase solide

$$\rho_{bed} C_{p,bed} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{k}_{bed} \nabla T_s) = -h a_{v,bed} (T - T_s)$$

Bilan d'énergie

$$\begin{aligned} \partial 1: \quad & \bar{n} \cdot (-\bar{k}_{bed} \nabla T_s) = 0 \\ \partial 2: \quad & \text{continuité} \\ \partial 3: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{k}_{bed} \nabla T_s) = 0 \\ \partial 4: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{k}_{bed} \nabla T_s) = 0 \\ t = 0, \quad & T = T_{s,in} \end{aligned}$$

Propriétés et corrélations

$$\bar{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ u_l \end{bmatrix}; \quad \bar{k} = \begin{bmatrix} k_{rf} & 0 \\ 0 & k_{zf} \end{bmatrix}; \quad \bar{k}_{bed} = \begin{bmatrix} k_{rs} & 0 \\ 0 & k_{zs} \end{bmatrix}$$

$k_{rf}, k_{zf}, C_p, \rho$ voir A.6.1 (*Propriétés physiques de la phase gazeuse*)

$k_{rs}, k_{zs}, C_{p,bed}, \rho_{bed}$ voir A.6.2 (*Propriétés physiques de la phase solide*)

D_{eff} voir § 7.2.2.1 (*Le coefficient d'efficacité η*)

h voir § 7.2.2.2 (*Les coefficients de transfert de masse et de chaleur*)

h_i (Yagi & Wakao, 1959)

$$Nu_i = \frac{h_i D_p}{k}$$

$$Nu_i = 0,6 Pr^{1/3} Re_b^{0,5} \quad 1 < Re_b < 40$$

$$Nu_i = 0,2 Pr^{1/3} Re_b^{0,8} \quad 40 < Re_b < 2000$$

Domaine 2	
Ce domaine représente une partie du lit catalytique dans la partie annulaire du réacteur (zone II). Dans ce domaine ils existent deux phases : le fluide et le solide (billes de catalyseur). Les ailettes ne font pas partie de ce domaine	
Équations de bilan	
Phase gazeuse	

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{k} \nabla T) = h a_{v,bed} (T - T_s) - \rho C_p \bar{u} \cdot \nabla T$$

Bilan d'énergie	$\partial 1:$	<i>continuité</i>
	$\partial 2:$	<i>continuité</i>
	$\partial 3:$	$\bar{n} \cdot (\bar{k} \nabla T) = R_{eq} (T - T_\infty)$
	$\partial 4:$	<i>continuité</i>
	$t = 0,$	$T = T_{in}$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{eff} \nabla c) = -k_{m,bed} a_{v,bed} (c - c_s) - \bar{u} \cdot \nabla c$$

Bilan de masse	$\partial 1:$	<i>continuité</i>
	$\partial 2:$	<i>continuité</i>
	$\partial 3:$	$\bar{n} \cdot (D_{eff} \nabla c) = 0$
	$\partial 4:$	<i>continuité</i>
	$t = 0,$	$c = c_0$

Phase solide	
--------------	--

Bilan d'énergie	$\rho_{bed} C_{p,bed} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{k}_{bed} \nabla T_s) = -h a_{v,bed} (T - T_s) - \Delta H_r \eta (-r_{CH_4})$
	$\partial 1:$ <i>continuité</i>

$$\begin{aligned}
\partial 2: & \quad \text{continuité} \\
\partial 3: & \quad \bar{n} \cdot (\bar{k}_{bed} \nabla T_s) = 0 \\
\partial 4: & \quad \text{continuité} \\
t = 0, & \quad T = T_{s,in}
\end{aligned}$$

Bilan de masse $k_{m,bed}(c - c_s) = \eta(-r_{CH_4})$

Propriétés et corrélations

$$\bar{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ u_{II} \end{bmatrix}; \quad \bar{k} = \begin{bmatrix} k_{rf} & 0 \\ 0 & k_{zf} \end{bmatrix}; \quad \bar{k}_{bed} = \begin{bmatrix} k_{rs} & 0 \\ 0 & k_{zs} \end{bmatrix}$$

$k_{rf}, k_{zf}, C_p, \rho, \Delta H_r$ voir A.6.1 (Propriétés physiques de la phase gazeuse)

$k_{rs}, k_{zs}, C_{p,bed}, \rho_{bed}$ voir A.6.2 (Propriétés physiques de la phase solide)

D_{eff} voir § 7.2.2.1 (Le coefficient d'efficacité η)

h et k_m voir § 7.2.2.2 (Les coefficients de transfert de masse et de chaleur)

Domaine 3

Ce domaine représente la zone de rallumage, c'est-à-dire la partie du lit catalytique (zone II) qui contient les ailettes. Dans ce domaine ils existent uniquement deux phases : fluide et solide (billes de catalyseur). L'effet de la présence des ailettes dans le bilan d'énergie a été considéré dans l'expression des conditions à la frontière entre le tube et la zone de rallumage (domaines 9 et 3). Le transfert thermique par convection a été donc corrigé pour tenir compte de la plus grande surface d'échange.

Équations de bilan

Phase gazeuse

Bilan d'énergie $\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{k} \nabla T) = h a_{v,bed}(T - T_s) - \rho C_p \bar{u} \cdot \nabla T$

	$\partial 1: \quad \bar{n} \cdot (\bar{k} \nabla T) = h_i F (T - T_f)$ $\partial 2: \quad \text{continuité}$ $\partial 3: \quad \text{continuité}$ $\partial 4: \quad \text{continuité}$ $t = 0, \quad T = T_{in}$
	$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{eff} \nabla c) = -k_{m,bed} a_{v,bed} (c - c_s) - \bar{u} \cdot \nabla c$
Bilan de masse	$\partial 1: \quad \bar{n} \cdot (D_{eff} \nabla c) = 0$ $\partial 2: \quad \text{continuité}$ $\partial 3: \quad \text{continuité}$ $\partial 4: \quad \text{continuité}$ $t = 0, \quad c = c_0$
Phase solide	
	$\rho_{bed} C_{p,bed} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{k}_{bed} \nabla T_s) = -h a_{v,bed} (T - T_s) - \Delta H_r \eta (-r_{CH_4})$
Bilan d'énergie	$\partial 1: \quad \bar{n} \cdot (\bar{k}_{bed} \nabla T_s) = 0$ $\partial 2: \quad \text{continuité}$ $\partial 3: \quad \text{continuité}$ $\partial 4: \quad \text{continuité}$ $t = 0, \quad T = T_{s,in}$
Bilan de masse	$k_{m,bed} (c - c_s) = \eta (-r_{CH_4})$
Propriétés et corrélations	
$\bar{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ u_{II} \end{bmatrix}; \quad \bar{k} = \begin{bmatrix} k_{rf} & 0 \\ 0 & k_{zf} \end{bmatrix}; \quad \bar{k}_{bed} = \begin{bmatrix} k_{rs} & 0 \\ 0 & k_{zs} \end{bmatrix}$	
$k_{rf}, k_{zf}, C_p, \rho, \Delta H_r$ voir A.6.1 (Propriétés physiques de la phase gazeuse)	
$k_{rs}, k_{zs}, C_{p,bed}, \rho_{bed}$ voir A.6.2 (Propriétés physiques de la phase solide)	

D_{eff} voir § 7.2.2.1 (Le coefficient d'efficacité η)

h et k_m voir § 7.2.2.2 (Les coefficients de transfert de masse et de chaleur)

h_i (Yagi & Wakao, 1959) voir § 7.3.1.1 (Domaine 1)

F facteur de correction de la surface exposée

$$F = \frac{A_f}{A_b} = \frac{\text{Surface externe avec les ailettes}}{\text{Surface externe sans les ailettes}} = 2,40$$

Domaine 4

Le domaine 4 représente la zone III du réacteur. On considère qu'il n'y a aucun échange de matière entre les canaux du monolithe. Pour cette raison, la diffusion efficace exprimée dans les bilans de matière est seulement axiale.

Équations de bilan

Phase gazeuse

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{k} \nabla T) = h a_{v,mono} (T - T_s) - \rho C_p \bar{u} \cdot \nabla T$$

Bilan d'énergie

$$\begin{aligned} \partial 1: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{k} \nabla T) = 0 \\ \partial 2: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{k} \nabla T) = 0 \\ \partial 3: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{k} \nabla T) = R_{eq} (T - T_\infty) \\ \partial 4: \quad & \text{continuité} \\ t = 0, \quad & T = T_{in} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{D}_{eff} \nabla c) = -k_{m,mono} a_{v,mono} (c - c_s) - \bar{u} \cdot \nabla c$$

Bilan de masse

$$\begin{aligned} \partial 1: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{D}_{eff} \nabla c) = 0 \\ \partial 2: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{D}_{eff} \nabla c) = 0 \\ \partial 3: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{D}_{eff} \nabla c) = 0 \\ \partial 4: \quad & \text{continuité} \\ t = 0, \quad & c = c_0 \end{aligned}$$

Phase solide

$$\rho_{mono} C_{p,mono} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{k}_{mono} \nabla T_s) = -h a_{v,mono} (T - T_s) - \Delta H_r \eta (-r_{CH_4})$$

Bilan d'énergie

$$\begin{aligned} \partial 1: \quad \bar{n} \cdot (\bar{k}_{mono} \nabla T_s) &= 0 \\ \partial 2: \quad \bar{n} \cdot (\bar{k}_{mono} \nabla T_s) &= 0 \\ \partial 3: \quad \bar{n} \cdot (\bar{k}_{mono} \nabla T_s) &= 0 \\ \partial 4: \quad &continuité \\ t = 0, \quad T &= T_{s,in} \end{aligned}$$

Bilan de masse

$$k_{m,mono} (c - c_s) = \eta (-r_{CH_4})$$

Propriétés et corrélations

$$\bar{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ u_{III} \end{bmatrix}; \quad \bar{k} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & k_f \end{bmatrix}; \quad \bar{D}_{eff} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & D_{eff} \end{bmatrix}; \quad \bar{k}_{mono} = \begin{bmatrix} k_{rs} & 0 \\ 0 & k_{zs} \end{bmatrix}$$

$k_f, C_p, \rho, \Delta H_r$ voir A.6.1 (*Propriétés physiques de la phase gazeuse*)

$k_{rs}, k_{zs}, C_{p,mono}, \rho_{mono}$ voir A.6.2 (*Propriétés physiques de la phase solide*)

D_{eff} voir § 7.2.2.1 (*Le coefficient d'efficacité η*)

h et k_m voir § 7.2.2.2 (*Les coefficients de transfert de masse et de chaleur*)

h_i (Yagi & Wakao, 1959) voir § 7.3.1.1 (*Domaine 1*) (Yagi & Wakao, 1959)

Domaine 5

Le domaine 5 représente la zone V du réacteur. Le lit est composé par des monolithes. La partie de recirculation (zone IV) a été négligé. Pour établir les conditions à l'entrée de la zone V, on a supposé que les gaz entrant sont parfaitement mélangés. Les valeurs donc de température et de concentrations utilisées sont respectivement la moyenne intégrale des profils de température et de concentration à la sortie de la zone III. Enfin la vitesse linéaire

est négative, indiquant que le fluide s'écoule à contre-courant par rapport à la partie annulaire du réacteur.

Équations de bilan

Phase gazeuse

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{k} \nabla T) = h a_{v,mono} (T - T_s) - \rho C_p \bar{u} \cdot \nabla T$$

Bilan d'énergie

$$\begin{aligned} \partial 1: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{k} \nabla T) = 0 && \text{(symétrie)} \\ \partial 2: \quad & T = \hat{T} \\ \partial 3: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{k} \nabla T) = 0 \\ \partial 4: \quad & \text{continuité} \\ t = 0, \quad & T = T_{in} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{D}_{eff} \nabla c) = -k_{m,mono} a_{v,mono} (c - c_s) - \bar{u} \cdot \nabla c$$

Bilan de masse

$$\begin{aligned} \partial 1: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{D}_{eff} \nabla c) = 0 && \text{(symétrie)} \\ \partial 2: \quad & c = \hat{c} \\ \partial 3: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{D}_{eff} \nabla c) = 0 \\ \partial 4: \quad & \text{continuité} \\ t = 0, \quad & c = c_0 \end{aligned}$$

Phase solide

$$\begin{aligned} \rho_{mono} C_{p,mono} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{k}_{mono} \nabla T_s) \\ = -h a_{v,mono} (T - T_s) - \Delta H_r \eta (-r_{CH_4}) \end{aligned}$$

Bilan d'énergie

$$\begin{aligned} \partial 1: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{k}_{mono} \nabla T_s) = 0 \\ \partial 2: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{k}_{mono} \nabla T_s) = 0 \\ \partial 3: \quad & \bar{n} \cdot (\bar{k}_{mono} \nabla T_s) = 0 \\ \partial 4: \quad & \text{continuité} \\ t = 0, \quad & T = T_{s,in} \end{aligned}$$

Bilan de masse $k_{m,mono}(c - c_s) = \eta(-r_{CH_4})$

Propriétés et corrélations

$$\bar{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ -u_v \end{bmatrix}; \quad \bar{k} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & k_f \end{bmatrix}; \quad \bar{D}_{eff} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & D_{eff} \end{bmatrix}; \quad \bar{k}_{mono} = \begin{bmatrix} k_{rs} & 0 \\ 0 & k_{zs} \end{bmatrix}$$

$k_f, C_p, \rho, \Delta H_r$ voir A.6.1 (*Propriétés physiques de la phase gazeuse*)

$k_{rs}, k_{zs}, C_{p,mono}, \rho_{mono}$ voir A.6.2 (*Propriétés physiques de la phase solide*)

D_{eff} voir § 7.2.2.1 (*Le coefficient d'efficacité η*)

h et k_m voir § 7.2.2.2 (*Les coefficients de transfert de masse et de chaleur*)

h_i (Yagi et Wakao, 1959) voir § 7.3.1.1 (*Domaine 1*)

$\hat{T}$ et $\hat{c}$ ont été calculé par moyenne intégrale à partir des profils de température et concentration sortant de la zone III (domine 4), en accord avec les formules :

$$\hat{T} = \frac{\int_{\partial 2} T_{D4} dr}{\int_{\partial 2} dr} \quad \hat{c} = \frac{\int_{\partial 2} c_{D4} dr}{\int_{\partial 2} dr}$$

Domaine 6

Ce domaine représente la fin du RAC (zone VI). La phase gazeuse échange de la chaleur avec les billes et avec la paroi interne du tube.

Équations de bilan

Phase gazeuse

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{k} \nabla T) = h a_{v,bed}(T - T_s) - \rho C_p \bar{u} \cdot \nabla T$$

Bilan d'énergie $\partial 1: \quad \bar{n} \cdot (\bar{k} \nabla T) = 0 \quad (\text{symétrie})$

$\partial 2: \quad \text{continuité}$

$\partial 3: \quad \bar{n} \cdot (\bar{k} \nabla T) = h_i(T - T_f)$

$\partial 4: \quad \bar{n} \cdot (\bar{k} \nabla T) = 0 \quad (\text{flux convective})$

$$t = 0, \quad T = T_{in}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{eff} \nabla c) = -k_{m,bed} a_{v,bed} (c - c_s) - \bar{u} \cdot \nabla c$$

	$\partial 1: \quad \bar{n} \cdot (D_{eff} \nabla c) = 0 \quad (\text{symétrie})$
Bilan de masse	$\partial 2: \quad \text{continuité}$
	$\partial 3: \quad \bar{n} \cdot (D_{eff} \nabla c) = 0$
	$\partial 4: \quad \bar{n} \cdot (D_{eff} \nabla c) = 0 \quad (\text{flux convective})$
	$t = 0, \quad c = c_0$

Phase solide

$$\rho_{bed} C_{p,bed} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \nabla \cdot (-\bar{k}_{bed} \nabla T_s) = -h a_{v,bed} (T - T_s) - \Delta H_r \eta (-r_{CH_4})$$

	$\partial 1: \quad \bar{n} \cdot (\bar{k}_{bed} \nabla T_s) = 0 \quad (\text{symétrie})$
Bilan d'énergie	$\partial 2: \quad \text{continuité}$
	$\partial 3: \quad \bar{n} \cdot (\bar{k}_{bed} \nabla T_s) = 0$
	$\partial 4: \quad \bar{n} \cdot (\bar{k}_{bed} \nabla T_s) = 0$
	$t = 0, \quad T = T_{s,in}$

Bilan de masse	$k_{m,bed} (c - c_s) = \eta (-r_{CH_4})$
----------------	--

Propriétés et corrélations

$$\bar{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ -u_{VI} \end{bmatrix}; \quad \bar{k} = \begin{bmatrix} k_{rf} & 0 \\ 0 & k_{zf} \end{bmatrix}; \quad \bar{k}_{bed} = \begin{bmatrix} k_{rs} & 0 \\ 0 & k_{zs} \end{bmatrix}$$

$k_{rf}, k_{zf}, C_p, \rho, \Delta H_r$ voir A.6.1 (Propriétés physiques de la phase gazeuse)

$k_{rs}, k_{zs}, C_{p,bed}, \rho_{bed}$ voir A.6.2 (Propriétés physiques de la phase solide)

D_{eff} voir § 7.2.2.1 (Le coefficient d'efficacité η)

h et k_m voir § 7.2.2.2 (Les coefficients de transfert de masse et de chaleur)

h_i (Yagi & Wakao, 1959) voir § 7.3.1.1 (Domaine 1)

Les domaines 7 et 8 (d'épaisseur très faible, par rapport aux autres domaines) n'ont pas une représentation physique, mais leur définition a été nécessaire afin de favoriser la résolution du système des équations différentielles. Pour des raisons de simplicité la description du champ de vitesse a été simplifiée et la vitesse spatiale a été exprimée seulement en fonction de sa composante axiale. À partir du débit, en divisant par la section d'écoulement disponible (qui change selon qu'on la calcule pour le tube interne ou pour l'anneau), on a obtenu les valeurs de la vitesse linéaire, fonction uniquement de la température (u_{II} , u_{III} , u_V , u_{VI}). Toutefois, la continuité dans les équations de conservation de masse et d'énergie implique aussi la continuité du champ de vitesse. Un saut dans la valeur de $\bar{u}$ à proximité de la zone de contact entre deux domaines d'intégration se reflète dans le calcul du terme convectif. Pour éviter toutes singularités entre les domaines d'intégration, la vitesse près de la zone de contact a été modifiée linéairement, en exprimant son module en fonction de la coordonnée axiale z :

$$\bar{u}_7 = \left[u_{II} + \frac{1}{\Delta z} (z - 0,187) (u_{III} - u_{II}) \right]$$

avec $\bar{u}_7|_{\partial 2} = u_{III}$ et $\bar{u}_7|_{\partial 4} = u_{II}$

$$\bar{u}_8 = \left[- \left(u_V + \frac{1}{\Delta z} (z - 0,187) (u_{VI} - u_V) \right) \right]$$

avec $\bar{u}_8|_{\partial 2} = u_V$ et $\bar{u}_8|_{\partial 4} = u_{VI}$

en supposant la largeur du domaine 7 et 8 $\Delta z = 1$ mm.

Domaines 9 et 10

Les domaines 9 et 10 représentent le tube métallique et les propriétés sont celles de l'acier AISI 4340. L'épaisseur de la couche de matériel isolant entre les monolithes et la paroi métallique a été négligée lors de la modélisation.

Équations de bilan

Domaine 9

$$\rho C_p \frac{\partial T_f}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T_f) = 0$$

Bilan d'énergie	$\partial 1:$	$\bar{n} \cdot (k \nabla T_f) = h_i (T_f - T)$
	$\partial 2:$	<i>continuité</i>
	$\partial 3:$	$\bar{n} \cdot (k \nabla T_f) = h_i F (T_f - T)$
	$\partial 4:$	$\bar{n} \cdot (k \nabla T_f) = 0$
	$t = 0,$	$T = T_{f,in}$

Domaine 10

$$\rho C_p \frac{\partial T_f}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T_f) = 0$$

Bilan d'énergie	$\partial 1:$	$\bar{n} \cdot (k \nabla T_f) = 0$	(isolation)
	$\partial 2:$	$\bar{n} \cdot (k \nabla T_f) = 0$	
	$\partial 3:$	$\bar{n} \cdot (k \nabla T_f) = 0$	(isolation)
	$\partial 4:$	<i>continuité</i>	
	$t = 0,$	$T = T_{f,in}$	

Propriétés et corrélations

$$\rho = 7850 \text{ kg/m}^3; C_p = 475 \text{ J/kg K}; k = 44,5 \text{ W/m}^2 \text{ K}$$

Les équations de bilan ont été approximé par des solutions numériques en utilisant le logiciel COMSOL 3.3. Les domaines ont été discrétisés par triangulation, le maillage possédant 9420 éléments finis de Lagrange de type quadratiques, et le système d'équations a été solutionné par la méthode UMFPACK (Unsymmetric MultiFrontal method) dans le cas stationnaire et par la méthode DASPK en régime transitoire.

7.3.2 Considérations sur les coefficients de transfert utilisés

La corrélation de Wakao & Kaguei (1982), utilisée pour le calcul de h dans les zones du réacteur où le lit catalytique est composé par les billes (§ 7.2.2.2), a permis de reproduire adéquatement les profils de température de la phase gazeuse le long du réacteur. À ce sujet il faut remarquer qu'aucune différence significative en termes de température et de conversion n'a été remarquée lors des simulations, quand d'autres corrélations plus complexes ont été utilisées (Chi-Hsiung & Finlayson, 1977; Legawiec & Ziolkowski, 1994). Cette corrélation peut être facilement justifiée par la valeur relativement élevée de h dans la plage de vitesses linéaires considérée.

7.4 Résultats et discussion

Pour évaluer le modèle 2-D on a utilisé une approche similaire à celle utilisée pour évaluer le modèle 1-D. D'abord on a validé le modèle à l'aide des données expérimentales à notre disposition. En premier lieu en utilisant d'abord une alimentation composée uniquement de méthane dans l'air, on a évalué la réponse du modèle face aux variations des paramètres opératoires (diminution de la température et de la concentration du méthane à

l'entrée). Ensuite le modèle a été utilisé pour évaluer la combustion du méthane dans les gaz d'échappement synthétiques. À partir des simulations obtenues à l'aide du modèle 2-D on a finalement cerné les limites d'opération du réacteur auto-cyclique.

7.4.1 Méthane dans l'air

La figure 7.7 présente la comparaison entre les conversions et les profils de température simulés et les valeurs obtenues expérimentalement pour la combustion du méthane dans l'air. La ligne pointillée représente le profile de température obtenu avec le modèle HT1-D, tandis que la ligne continue représente celui obtenu avec le modèle HT2-Dt.

De la figure on peut constater que les deux modèles reproduisent adéquatement les données expérimentales. L'écart de température étant seulement de quelques degrés entre les valeurs mesurées et les valeurs numériques. De façon similaire, la conversion calculée représente bien les valeurs expérimentales obtenues.

La réponse du modèle HT2-Dt semble être meilleure, surtout pour $T_{in} = 320^{\circ}\text{C}$. En effet, le modèle 1-D semble ne pas reproduire correctement la position du front de réaction, qui apparait légèrement déplacé vers l'entrée du réacteur. La limite du modèle 1-D est liée à l'estimation des paramètres de *tuning* utilisées pour représenter la chaleur transférée entre les compartiments du réacteur. Si la chaleur échangée entre la section annulaire et le tube interne (où la température est moindre) est sous-estimée, la température des gaz à l'entrée est donc supérieure. Ceci entraîne par conséquence un écart dans la position du front de réaction, qui calculé se trouve plus proche de l'entrée du réacteur. Le modèle 2-D, qui tient compte de la composante radiale dans le transfert thermique, permet une meilleure estimation de la position du front, ainsi que de la température dans le lit catalytique.

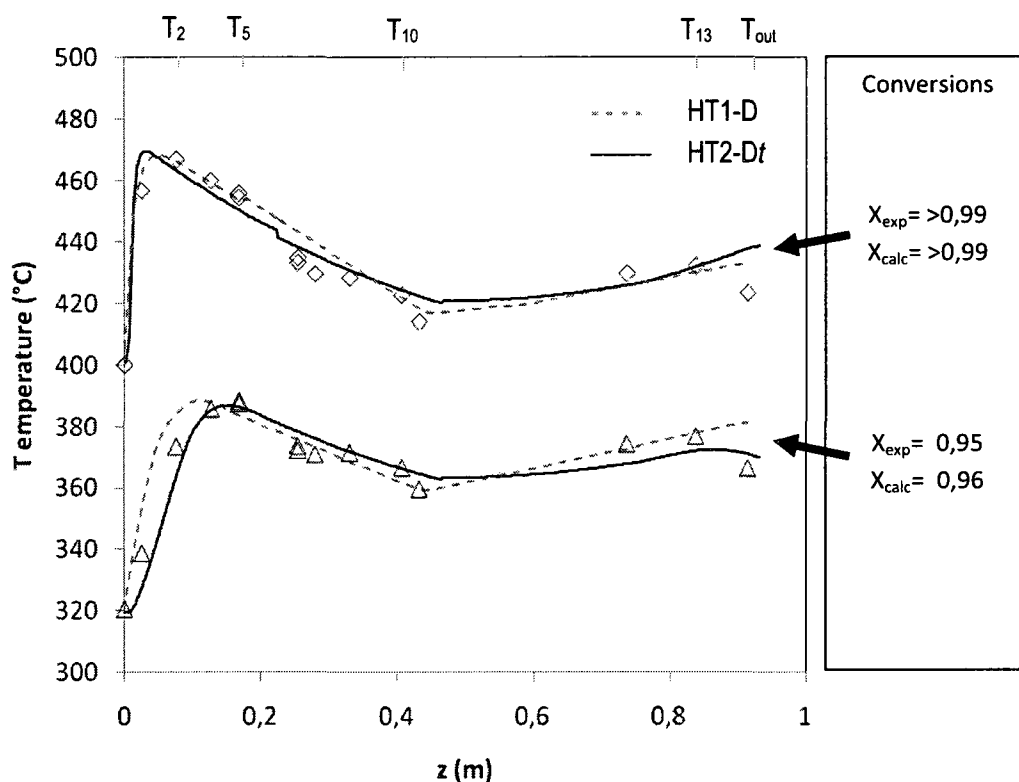


Figure 7.7 Conversions et profils axiaux de température pour la combustion catalytique du méthane dans l'air (140 L/min) en régime établi. Les points représentent les valeurs expérimentales, tandis que les lignes représentent les valeurs simulées pour les deux modèles. Conditions à l'entrée : ($\diamond$) $C_{CH_4,in} = 3000$ ppm, $T_{in} = 400^\circ\text{C}$; ($\triangle$) $C_{CH_4,in} = 3000$ ppm, $T_{in} = 320^\circ\text{C}$. Les valeurs simulées correspondent aux valeurs de T à $r = 0,048$ m, position des thermocouples. Les valeurs de X_{exp} représentent la conversion du méthane obtenue expérimentalement, tandis que les valeurs de X_{calc} représentent les valeurs obtenues par simulation (calculées par moyenne intégrale des valeurs à la sortie) pour le modèle 2-D

La figure 7.8 montre pour les mêmes tests les profils de température en 2D et la position de la température maximale.

Afin de mettre en évidence la position du front de réaction, les échelles de couleur utilisées ne sont pas les mêmes dans les graphiques qui suivent. Bien que cela demande un effort d'interprétation, ce choix a été fait pour repérer plus facilement la position de la température maximale (en rouge). Cette représentation permet de mieux saisir l'évolution du front de réaction pendant la combustion catalytique.

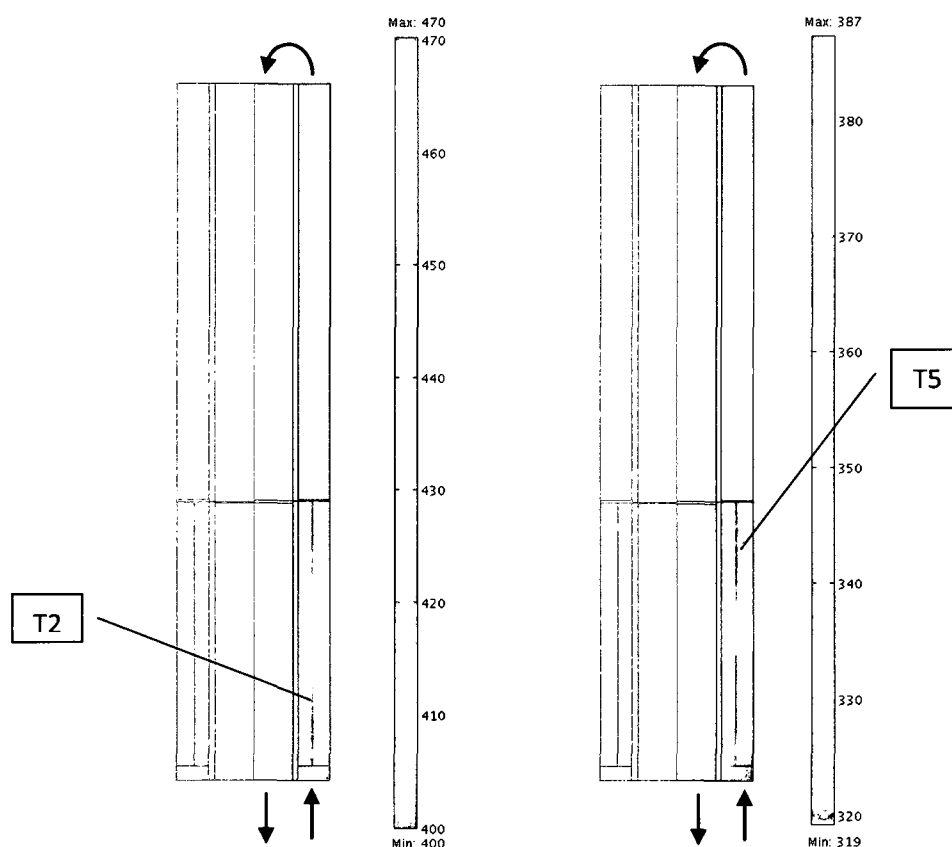


Figure 7.8 Profils de température de la phase gazeuse pour la combustion catalytique du méthane dans l'air (140 L/min) en régime établi. $C_{CH_4,in} = 3000$ ppm, $T_{in} = 400^\circ\text{C}$, le front de réaction se situe au thermocouple T2; $C_{CH_4,in} = 3000$ ppm, $T_{in} = 320^\circ\text{C}$, le front de réaction se situe sur T5.

Afin d'évaluer les limites et les réelles possibilités d'exploitation du modèle HT2-Dt, on a réalisé des simulations, à partir de quelques conditions initiales opportunément choisies (en termes de température et de concentration de méthane).

Premièrement on a évalué l'effet d'une brusque diminution de la température d'entrée sur la stabilité de la réaction. Selon les données expérimentales obtenues lors des tests, pour une température aussi faible que 260°C (voir table 6.1), la chaleur générée par la combustion n'était pas suffisante pour assurer l'autothermicité du réacteur. La réaction devenait donc instable, la conversion diminuait rapidement (de >99% à $\approx$ 40%), puis finalement la réaction s'éteignait.

La figure 7.9 montre la réponse du modèle à une diminution rapide de température à l'entrée (de 350°C à 240°C) pour une concentration constante de 1000 ppm de méthane à l'entrée. Le graphique (a) montre le profile de température lorsqu'il n'y a pas de réaction ($T_{in} = 350^\circ\text{C}$), tandis qu'en (b) 1000 ppm de méthane sont alimentés au réacteur. La température maximale, nous permet d'identifier la position stable du front de réaction. La brusque diminution de température à 240°C déplace la position de la température maximale. Après 10 minutes (c) c'est dans le tube interne, à proximité de la sortie, que l'on retrouve T_{max} . Le front de réaction s'est déplacé vers la sortie du réacteur. Toutefois la chaleur générée par la réaction n'est pas suffisante pour amorcer à nouveau la réaction dans la partie annulaire et après 30 minute la réaction s'éteint.

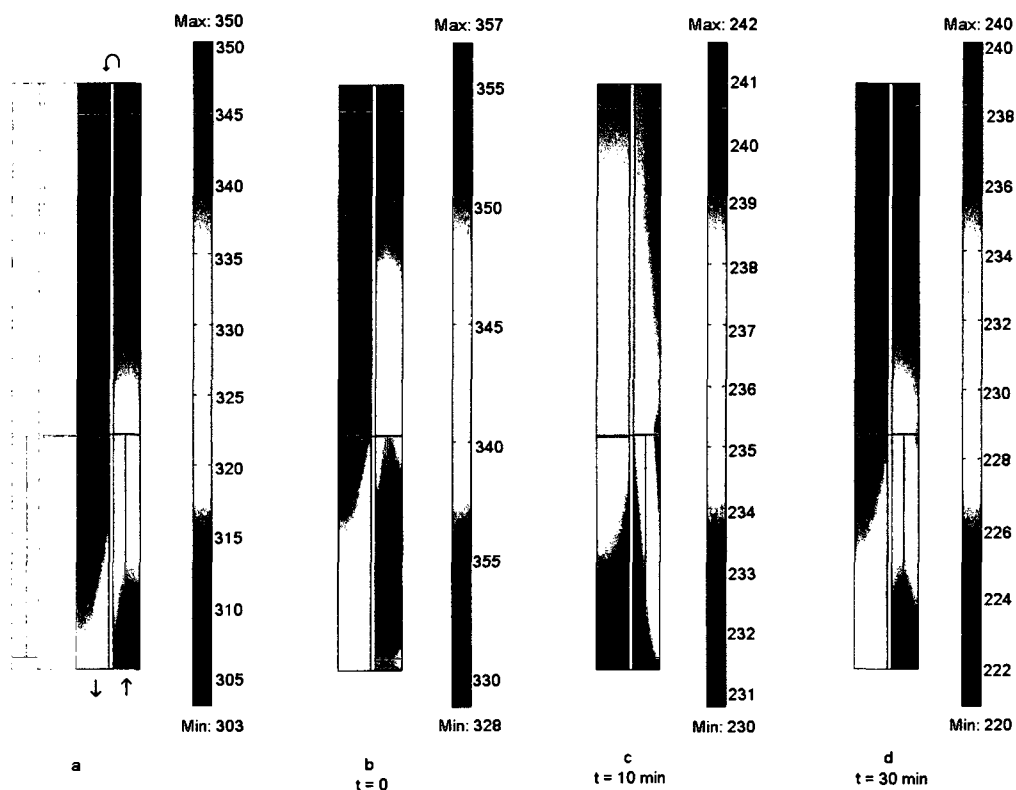


Figure 7.9 Profils de température de la phase gazeuse pour la combustion catalytique du méthane dans l'air (140 L/min); conditions à l'entrée: (a) $C_{CH_4,in} = 0$ ppm et $T_{in} = 350^\circ\text{C}$; (b) $C_{CH_4,in} = 1000$ ppm et $T_{in} = 350^\circ\text{C}$, en régime établi; (c) $C_{CH_4,in} = 1000$ ppm et $T_{in} = 240^\circ\text{C}$, après 10 min, conversion finale du méthane $< 50\%$; (d) $C_{CH_4,in} = 1000$ ppm et $T_{in} = 240^\circ\text{C}$, après 30 min la réaction s'est éteinte.

La figure 7.10 montre pour le même cas l'évolution de la conversion du méthane dans le réacteur, en fonction du temps. Le graphique (a) montre les conditions à $t = 0$: l'oxydation est complète et la combustion est stable. Suite à la diminution de la température initiale de 350°C à 240°C , on observe que la conversion décroît rapidement après 10 minutes (b) à des valeurs inférieures à 60%, jusqu'à tomber en bas de 5% après 30 minutes (c).

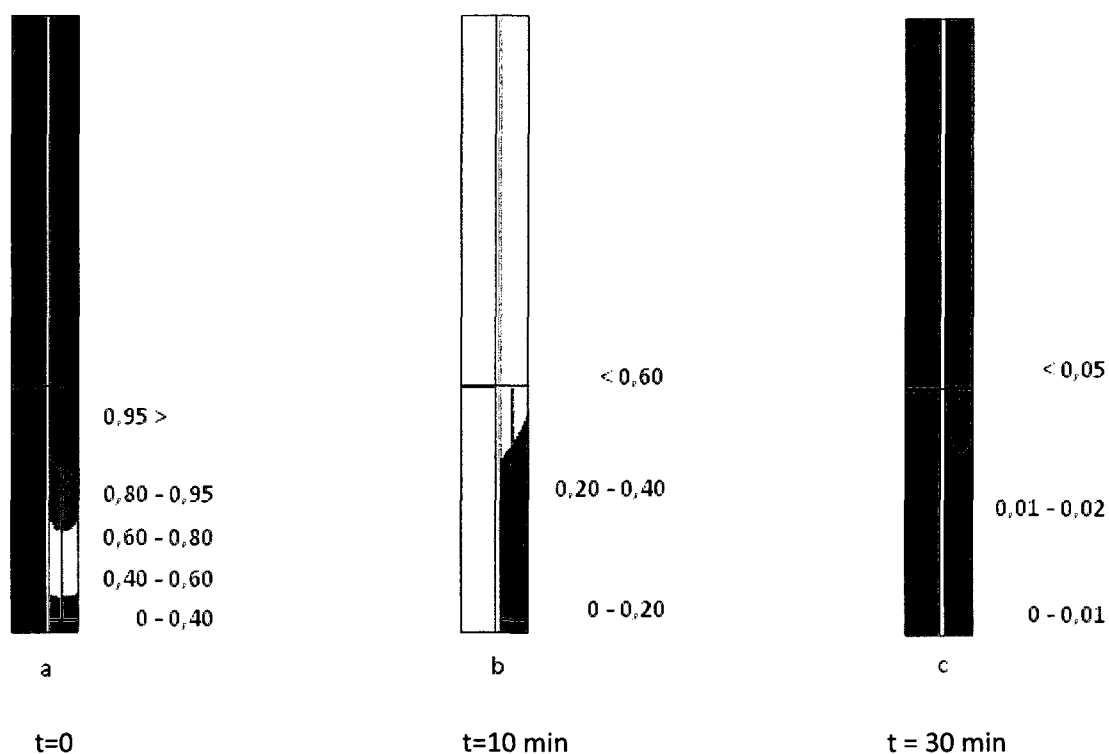


Figure 7.10 Conversion par rapport au méthane, méthane dans l'air (140 L/min) : conditions à l'entrée: (a) $C_{\text{CH}_4,\text{in}} = 1000 \text{ ppm}$ et $T_{\text{in}} = 350^\circ\text{C}$, en régime établi; (b) $C_{\text{CH}_4,\text{in}} = 1000 \text{ ppm}$ et $T_{\text{in}} = 240^\circ\text{C}$, après 10 min; (c) $C_{\text{CH}_4,\text{in}} = 1000 \text{ ppm}$ et $T_{\text{in}} = 240^\circ\text{C}$, après 30 min la réaction est éteinte.

Deuxièmement on a recherché des conditions où la diminution de température n'entraîne pas forcément l'extinction de la réaction. De la figure 7.11, on constate que la variation de la température d'entrée de 400°C à 300°C provoque le déplacement du front dans le sens de l'écoulement du mélange réactionnel.

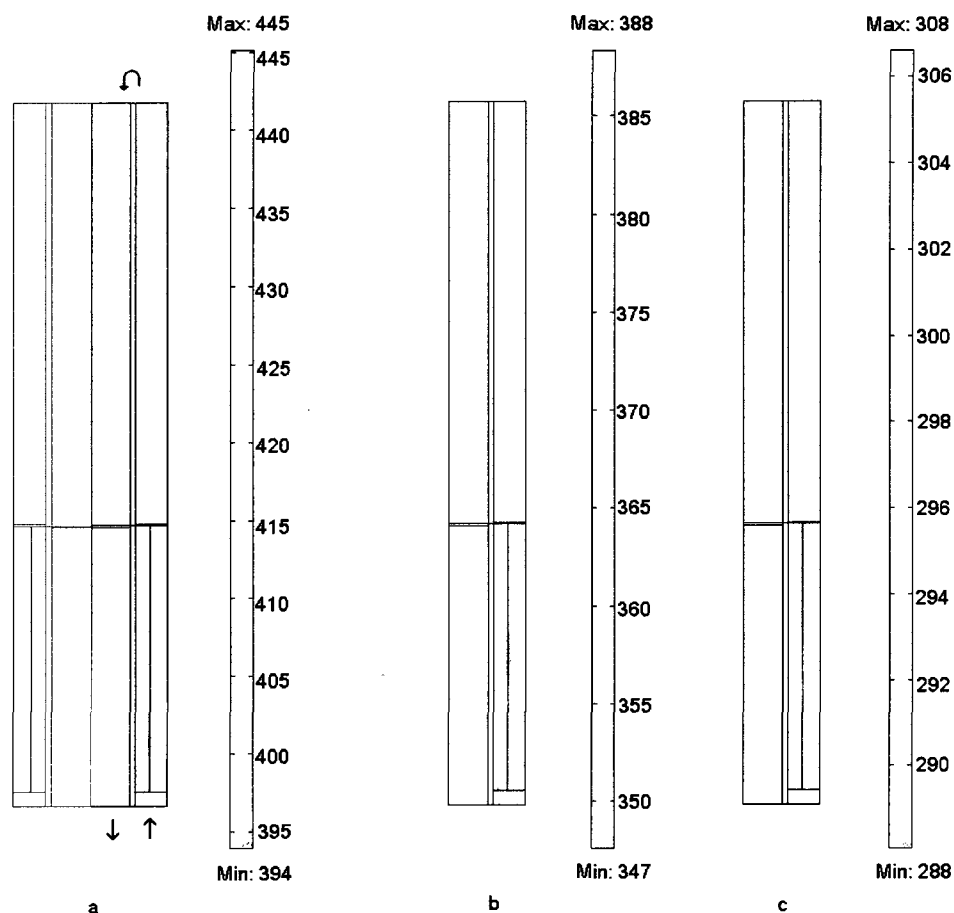


Figure 7.11 Effets de la diminution de la température d'entrée des gaz sur le déplacement du front de réaction. Les températures sont exprimées en °C. Débit : (140 L/min), méthane dans l'air; conditions à l'entrée: (a) $C_{\text{CH}_4,\text{in}} = 2000$ ppm et $T_{\text{in}} = 400^\circ\text{C}$; (b) $C_{\text{CH}_4,\text{in}} = 2000$ ppm et $T_{\text{in}} = 350^\circ\text{C}$; (c) $C_{\text{CH}_4,\text{in}} = 2000$ ppm et $T_{\text{in}} = 300^\circ\text{C}$.

Les profils a, b et c représentent les températures dans le réacteur en régime établi. On peut facilement observer que le front de réaction (i.e. la température maximale), initialement proche de l'entrée du réacteur, se déplace en aval, à cause de l'alimentation plus froide. Cette réponse a aussi été observée expérimentalement, dans des conditions de température et de concentrations similaires (voir figure 6.1a). En plus, l'oxydation du

méthane, qui était totale lors du test a été retrouvé aussi par simulation. En effet, le modèle HT2-Dt prévoit une conversion supérieure à 99% en régime établi.

Troisièmement la simulation représentée à la figure 7.12, montre la réponse à une diminution soudaine de la température, entraînant le déplacement du front de réaction vers la sortie du réacteur et le rallumage de la réaction dans la section annulaire grâce à la chaleur transférée qui est favorisée par le système d'ailettes.

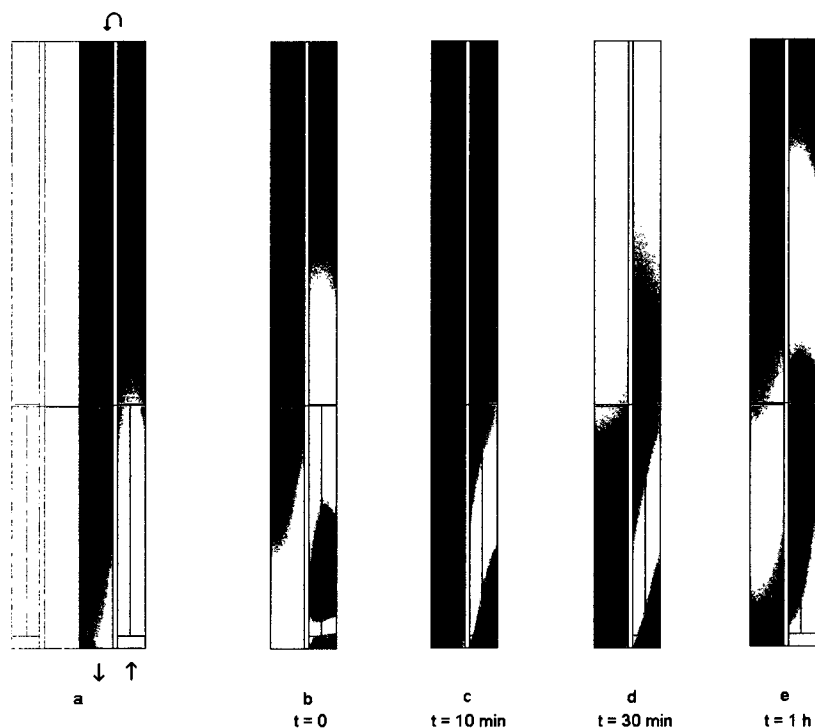


Figure 7.12 Évolution du front de réaction en fonction du temps pour la combustion de méthane dans l'air (140 L/min).) (a) $C_{CH_4,in} = 0$ ppm et $T_{in} = 400^\circ C$; (b) $C_{CH_4,in} = 2000$ ppm et $T_{in} = 400^\circ C$, régime établi; réponse au changement de température à l'entrée T_{in} de 400 à $300^\circ C$, 2000 ppm méthane; b) $t = 0$; c) après 10 min; d) après 30 min; e) après 1 h.

Le front de réaction, initialement positionné au niveau du thermocouple T2 se déplace vers la sortie du réacteur ($t = 10$ min), où l'on retrouve la température maximale. La

chaleur générée, transmise par les ailettes, réchauffe la partie annulaire du réacteur ($t = 30$ min), où la réaction s'amorce à nouveau ($t = 1$ heure).

7.4.2 Méthane dans les gaz d'échappement synthétiques

D'abord le modèle a été validé à l'aide des données expérimentales. La figure 7.13 compare les résultats des simulations obtenus pour les modèles 1-D et 2-D avec les valeurs obtenues expérimentalement pour deux différentes conditions à l'entrée : (*) $C_{CH_4,in} = 1500$ ppm, $T_{in} = 450^\circ\text{C}$; (◇) $C_{CH_4,in} = 3000$ ppm, $T_{in} = 400^\circ\text{C}$.

Comme pour le cas de la combustion du méthane dans l'air, le modèle 2-D reproduit adéquatement les valeurs expérimentales et donne une réponse meilleure que le modèle 1-D en termes de température et position du front de réaction.

Ensuite, on a utilisé le modèle 2-D pour simuler le comportement du réacteur auto-cyclique vis-à-vis de variations de conditions à l'entrée (température et concentration de méthane) et cerner son potentiel pour la combustion de faibles quantités de méthane. Comme déjà présenté, la température d'entrée du gaz d'échappement au pot catalytique d'un véhicule au GNV varie typiquement entre 240 et 540°C , selon les modes d'opération du moteur, tandis que la concentration de méthane varie entre 500 et 5000 ppm.

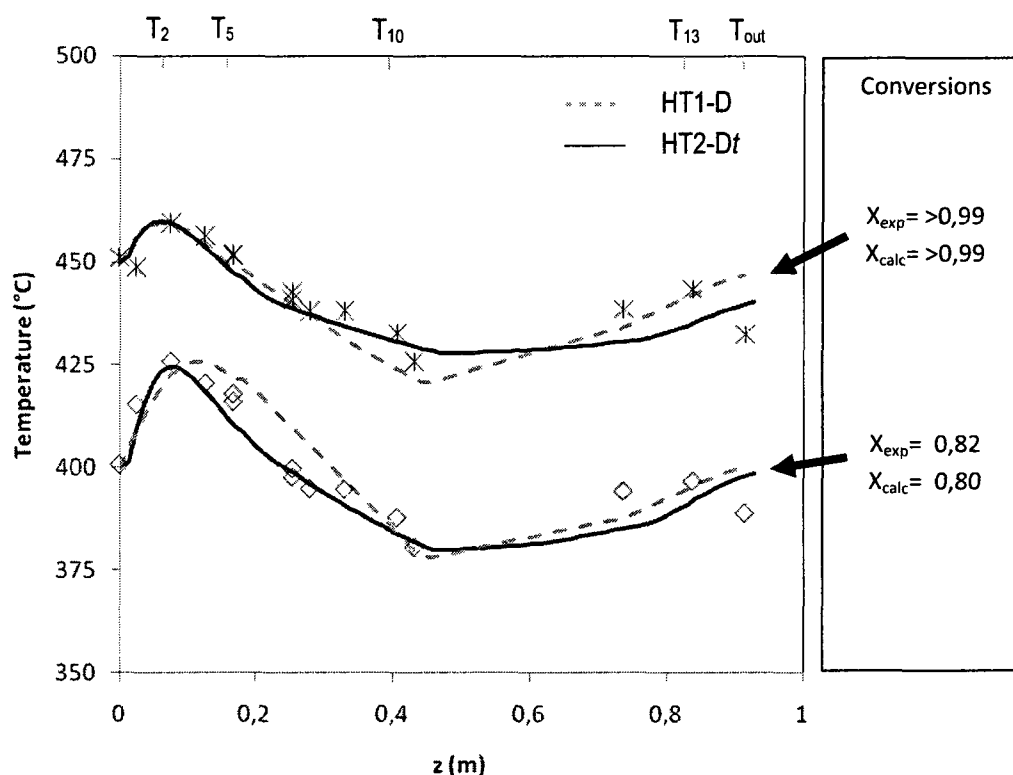


Figure 7.13 Conversions et profils axiaux de température pour la combustion catalytique du méthane dans les gaz synthétiques (140 L/min) en régime établi. Les points représentent les valeurs expérimentales, tandis que les lignes représentent les valeurs simulées pour les deux modèles. Conditions à l'entrée : (*) $C_{CH_4,in} = 3000$ ppm, $T_{in} = 450^\circ\text{C}$; (◇) $C_{CH_4,in} = 1500$ ppm, $T_{in} = 400^\circ\text{C}$. Les valeurs simulées correspondent aux valeurs de T à $r = 0,048$ m, position des thermocouples. Les valeurs de X_{exp} représentent la conversion du méthane obtenue expérimentalement, tandis que les valeurs de X_{calc} représentent les valeurs obtenues par simulation (calculées par moyenne intégrale des valeurs à la sortie) pour le modèle 2-D

L'effet de la variation de la température d'entrée pour une concentration constante de méthane (3000 ppm) est présenté à la figure 7.14. On peut observer facilement que si la température à l'entrée est très élevée (540°C), la réaction a lieu très proche de l'entrée du réacteur et le front de réaction est très étroit. Au fur et à

mesure que la température diminue, la largeur du front de réaction augmente et tend à se déplacer vers la sortie du réacteur. Pour des températures à l'entrée inférieures ($< 400^\circ\text{C}$), le front de réaction devient large et la température maximale diminue, à cause aussi de la plus faible conversion atteinte. Quand les pertes de chaleur équivalent ou dépassent la valeur de la chaleur générée par la réaction, aucun pique ne se manifeste sur le profile de température. Cette situation toutefois n'implique pas forcément l'extinction de la réaction, comme on a pu l'observer expérimentalement.

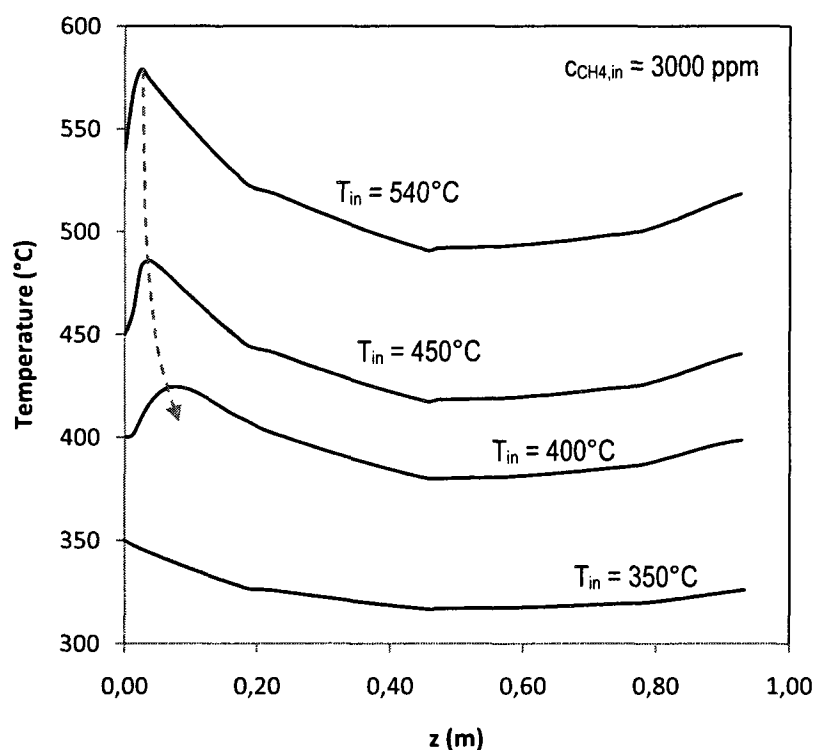


Figure 7.14 Profiles de température (simulation) pour la combustion catalytique du méthane dans les gaz synthétiques (140 L/min) en régime établi pour différentes valeurs de T_{in} et $c_{CH_4} = 3000$ ppm.

La mise en régime du réacteur auto-cyclique ainsi que les conditions qui assurent que le réacteur de combustion se soutient sont mieux visualisables sur la figure 7.15, où l'on présente l'évolution de la conversion en fonction du temps pour différentes températures du gaz à l'entrée. La ligne continue représente la concentration de méthane à l'entrée de 3000 ppm, tandis que la ligne pointillée représente la concentration de méthane de 1500 ppm.

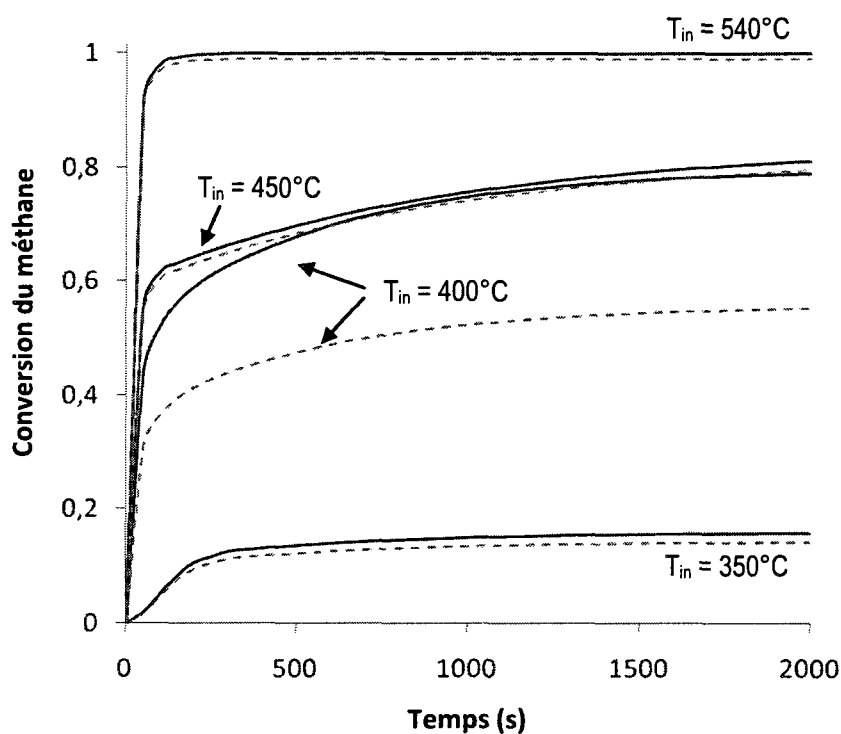


Figure 7.15 Conversion du méthane (simulation) en fonction du temps pour la combustion catalytique du méthane dans les gaz synthétiques (140 L/min) en fonction du temps pour différentes valeurs de T_{in} . La ligne continue correspond à $c_{CH_4} = 3000$ ppm, tandis que la ligne pointillé correspond à $c_{CH_4} = 1500$ ppm.

Dans toutes les simulations la température initiale du solide (du catalyseur) était de 25°C. Si la température à l'entrée est élevée (>500°C) l'oxydation du méthane est complète après une très courte période, indépendamment de la concentration de méthane à l'entrée. Pour $T_{in} = 540^{\circ}\text{C}$, la réaction est complète après environ 50 s.

Dès que la température d'entrée diminue, la conversion aussi diminue en conséquence. Pour $T_{in} > 400^{\circ}\text{C}$, une fois que la réaction est amorcée, la température augmente rapidement dans les premiers 300 s, puis elle augmente plus lentement pour atteindre enfin un plateau après 30 minutes. Pour $T_{in}=450^{\circ}\text{C}$, la conversion atteinte après 2000 s est d'environ 80%, tandis qu'au régime établie la conversion atteinte est de 95% après 3 heures.

Il est intéressant d'observer que pour une température à l'entrée de 400°C, la conversion dépend fortement de la quantité de méthane à l'entrée. Cette tendance, confirmée expérimentalement, est une conséquence directe du bilan entre la chaleur générée par la réaction et les pertes thermiques.

Si la température d'entrée est encore plus faible ($T_{in} = 350^{\circ}\text{C}$) l'effet d'inhibition du catalyseur par l'eau et le dioxyde de carbone devient très important et la conversion atteint seulement 15% après 30 minutes. Bien que la conversion est très faible, la réaction demeure stable, même après 30 minutes. Il est intéressant de noter que la conversion dans ce cas est indépendante de la concentration de méthane à l'entrée. De façon similaire cette tendance rappelle ce que l'on a déjà observé pour les températures plus élevées ($T_{in} > 450^{\circ}\text{C}$).

Puisque la température minimale pour assurer une concentration acceptable de méthane résiduel semble être 400°C, on a donc effectué quelques simulations en utilisant différentes concentrations de méthane à l'entrée, afin de cerner la quantité minimale de

méthane requise. La figure 7.16 montre l'évolution de la conversion du méthane dans le temps pour plusieurs concentrations de méthane à l'entrée et $T_{in}=400^{\circ}\text{C}$.

De la figure 7.16 on peut observer que la limite pour atteindre une conversion raisonnable de méthane est environ 1500 ppm. Après 30 min la conversion atteinte est d'environ 50% et de 60% en régime établi, ce qui correspond environ à 600 ppm de méthane résiduel (cette valeur est proche à la valeur précédemment calculée exigée par les normes). Si la concentration est plus faible ($c_{\text{CH}_4} < 1000$), la conversion atteinte est seulement de 30%. Pour des concentrations encore plus faibles ($c_{\text{CH}_4} = 500$) la conversion est d'environ 15% dans les premiers 12 minutes pour diminuer ensuite jusqu'à l'extinction de la réaction d'oxydation.

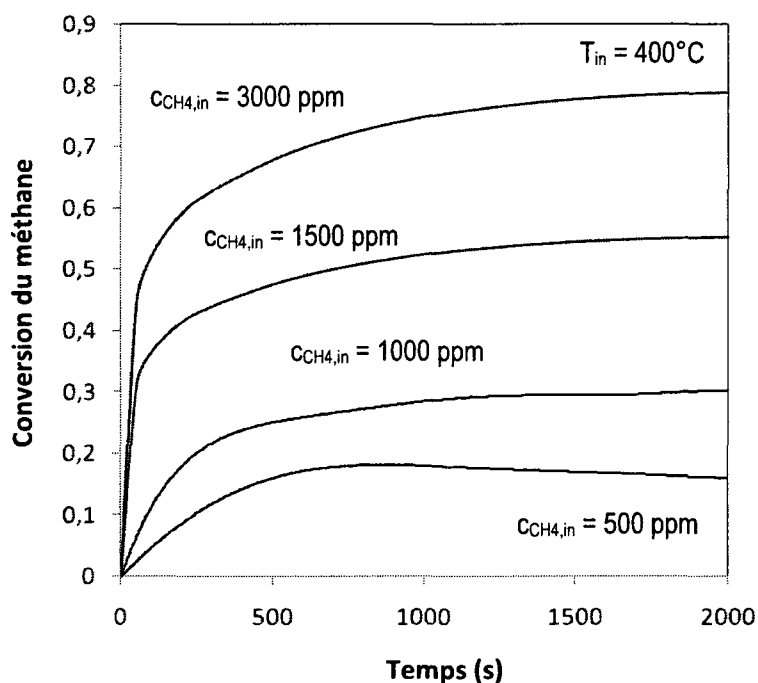


Figure 7.16 Conversion du méthane (simulation) en fonction du temps pour la combustion catalytique du méthane dans les gaz synthétiques (140 L/min) pour différentes valeurs de concentration initiale de méthane et $T_{in}=400^{\circ}\text{C}$.

Sur la base des simulations qui ont été effectuées, on peut conclure que pour atteindre une conversion adéquate de méthane en régime continu en présence d'eau et de CO_2 , il faut d'une part une température minimale d'alimentation au réacteur de 400°C et d'autre part une concentration initiale de méthane d'au moins 1500 ppm. À des concentrations plus faibles que 1500 ppm et à des températures inférieures à 400°C , la conversion atteinte est faible.

Pour ce qui concerne le modèle ainsi développé, il semble bien reproduire la combustion catalytique dans le réacteur et démontre sa validité et son potentiel d'exploitation pour la caractérisation et par conséquent la compréhension du comportement du réacteur auto-cyclique.

Bien que la modélisation utilisée donne des résultats satisfaisants, on ne peut pas ignorer que le modèle repose sur de nombreuses simplifications. Une étape successive de recherche devrait donc tenir compte d'une modélisation plus complexe, en introduisant par exemple la troisième dimension, nécessaire pour bien décrire le système d'ailettes, et pour prendre en considération la conservation de la quantité de mouvement dans les équations de bilan.

7.4.3 L'effet de la pression sur la conversion et le transfert de chaleur

Les simulations présentées dans les paragraphes précédents ont été obtenues à pression constante $P = 1$ bar. En général, la pression à l'entrée du pot catalytique est très proche de la pression atmosphérique et ne dépasse guère 1,2 bar, grâce à la présence des monolithes qui engendrent une très faible perte de charge. Si la pression augmente dans le réacteur auto-cyclique, la vitesse linéaire diminue et la pression partielle du méthane

augmente. Par conséquent, la vitesse de réaction augmente et la conversion atteinte à la sortie du réacteur est plus élevée. La figure 7.17 montre l'effet de la variation de pression totale sur la conversion.

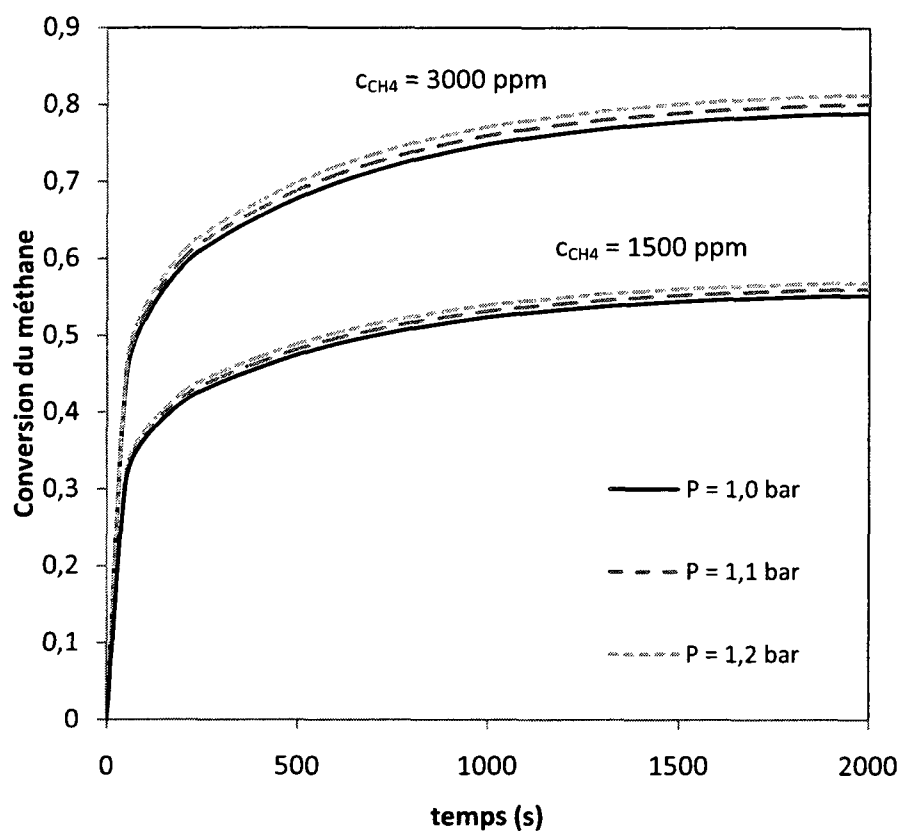


Figure 7.17 Conversion du méthane (simulation) en fonction du temps pour la combustion catalytique du méthane dans les gaz synthétiques (140 L/min) pour différentes valeurs de pression totale ($T_{in}=400^{\circ}\text{C}$).

Si la pression totale à l'entrée du réacteur auto-cyclique est 1,2 bar, la conversion finale atteinte est d'environ 5% plus élevée que celle dans le cas de la pression

atmosphérique. Toutefois, cette valeur de pression dépend de plusieurs facteurs : structure du pot catalytique, morphologie du catalyseur utilisé (billes ou monolithes), présence d'un silencieux après le pot catalytique. Afin d'évaluer les limites du réacteur auto-cyclique, le choix d'utiliser la pression atmosphérique plutôt que des valeurs plus élevées rend les résultats plus sécuritaires.

Quant au coefficient de convection il n'est pas influencé par la pression, parce que dans l'intervalle de pression considéré, Re et Pr sont fonction uniquement de la température de la phase fluide.

7.4.4 Démarrage à froid et temps d'amorçage de la réaction

Le catalyseur de post-combustion fonctionne efficacement que lorsqu'il est suffisamment chaud. En conséquence, en cas de démarrage à froid, la réactivité du catalyseur reste faible jusqu'à ce que sa température ait atteint une valeur appropriée. La figure 7.18 montre le temps nécessaire pour atteindre 500 ppm de méthane résiduel, en fonction de la température des gaz à l'entrée, pour différentes concentrations de méthane à l'entrée. La température du lit catalytique à $t = 0$ est $T = 25^\circ\text{C}$.

De la figure on peut observer que le temps dépend fortement de la température des gaz à l'entrée. Pour $T_{in} > 500^\circ\text{C}$, la combustion du méthane permet d'atteindre le seuil de 500 ppm après seulement 3 minutes. Par contre, pour des températures de gaz plus faibles, il faut un temps de fonctionnement plus long pour atteindre la même efficacité. Pour $T_{in} < 500^\circ\text{C}$, le temps d'amorçage varie fortement en fonction de la concentration de méthane alimentée au réacteur. À 450°C si $c_{\text{CH}_4} < 1500$, il faut au moins 5 minutes avant d'atteindre le

seuil de 500 ppm. Pour des concentrations plus élevées, l'atteinte du seuil de 500 ppm prend beaucoup plus de temps. Dans ces conditions le RAC est moins efficace.

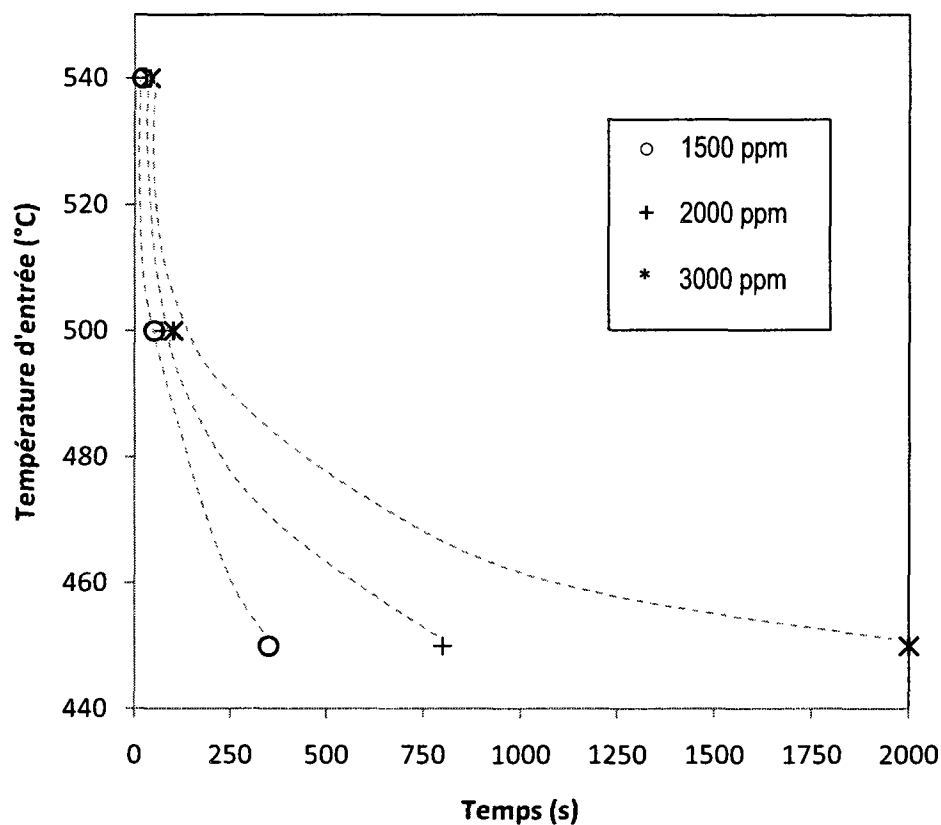


Figure 7.18 Temps nécessaires pour atteindre 500 ppm de méthane résiduel pour différentes concentrations initiale de méthane en fonction de la température à l'entrée. Les lignes, qui représentent les tendances, ont été ajoutées pour faciliter l'interprétation des résultats.

Il est possible de réduire le temps nécessaire au catalyseur pour atteindre la température de fonctionnement en plaçant le RAC à proximité immédiate du moteur ou en préchauffant le lit catalytique par une résistance électrique. Cette dernière solution peut être facilement adaptée dans le cas des voitures hybrides, où l'énergie développée par le moteur peut en partie être utilisée pour réchauffer le catalyseur. Enfin on peut aussi réduire les émissions lors du démarrage à froid en abaissant la température d'amorçage du catalyseur.

Cette solution toutefois repose sur le développement d'un catalyseur de combustion de méthane très efficace aux faibles températures.

7.5 Mise à l'échelle du réacteur auto-cyclique

Les modèles mathématiques développés ont montré clairement en accord avec les données expérimentales qu'il existe une limite d'opération caractérisée par une température des gaz à l'entrée d'environ 400°C et une concentration de méthane à l'entrée d'environ 1000-1500 ppm. Pour des températures plus faibles, l'apport d'énergie venant de la réaction de combustion n'est pas suffisant pour assurer des concentrations de méthane résiduel acceptables.

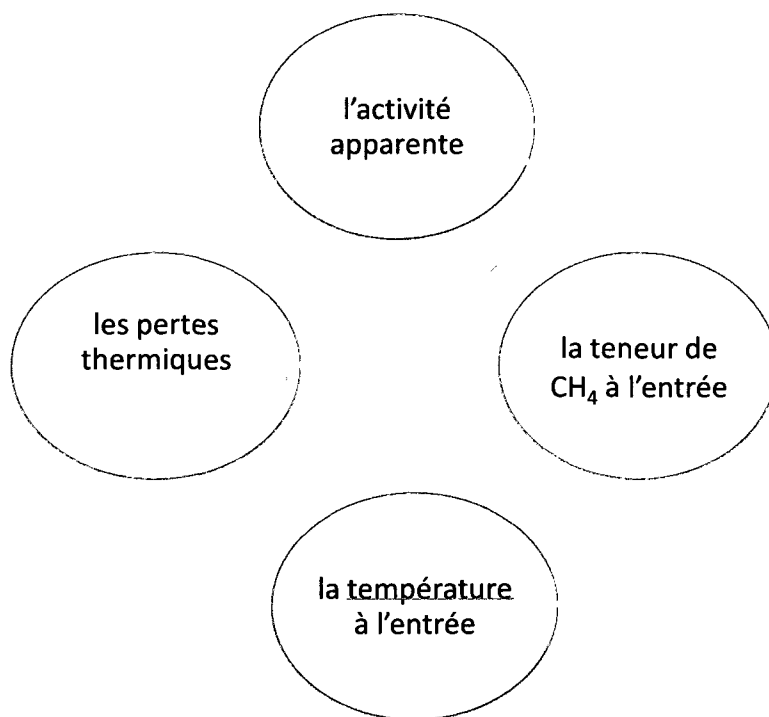


Figure 7.19 Paramètres d'action pour améliorer les performances du réacteur auto-cyclique à faibles températures ($T_{\text{in}} < 400^\circ\text{C}$)

Afin d'améliorer les performances du réacteur auto-cyclique à faibles températures ($T_{in} < 400^{\circ}\text{C}$), plusieurs solutions, tel que présenté à la figure 7.19, peuvent être envisagées.

Premièrement le réacteur pourrait être rempli d'un catalyseur plus performant (moins sensible à la présence de l'eau et du CO_2), afin d'augmenter l'activité apparente du catalyseur, ce qui impliquerait une diminution de la température d'amorçage. Deuxièmement on pourrait agir sur les pertes thermiques, en améliorant l'isolation du réacteur et donc en exploitant mieux la chaleur générée par la réaction. Troisièmement on pourrait envisager un système d'ajout de méthane, relié au réservoir, pour garder la concentration de méthane à l'entrée du réacteur auto-cyclique (pot catalytique) toujours supérieure à 1500 ppm. Enfin il faudrait envisager de positionner le réacteur le plus proche possible du moteur, afin d'exploiter au maximum la température des gaz d'échappement.

L'unité pilote utilisée au laboratoire a été conçue pour traiter environ 1/15 du débit moyen des gaz d'échappement d'un autobus alimenté au GNV ou 1/10 pour le cas d'une voiture. Sur la base des expériences qui ont été conduites à l'aide de l'unité pilote, il est possible d'identifier deux critères importants pour la mise à l'échelle du réacteur. Il s'agit de la vitesse d'écoulement du fluide et du transfert de chaleur. La vitesse d'écoulement influence la longueur du lit catalytique. D'un côté si la vitesse linéaire est trop élevée, il sera nécessaire un lit catalytique plus long pour atteindre un niveau de conversion acceptable. Ceci impliquerait une augmentation des pertes de chaleur (dissipation de l'énergie de combustion) et une augmentation des pertes de charge par frottement. De l'autre côté si la vitesse linéaire est faible, la section du réacteur augmentera. Le transfert de chaleur entre la partie interne et la partie annulaire deviendra difficile au point que les seules ailettes ne suffiraient plus à garantir la cyclicité du réacteur, c'est-à-dire la capacité de rallumer la

réaction dans la partie annulaire, lors que le front de réaction atteint la sortie du réacteur. Le transfert thermique est donc le second critère important afin de sauvegarder les caractéristiques fondamentales de ce type de réacteur (autothermicité et cyclicité).

Afin de réduire la longueur du réacteur, sans toutefois en augmenter la section, il est envisageable de répartir le débit total des gaz d'échappement et d'alimenter plusieurs réacteur en parallèle (10-15 réacteurs). Plusieurs avantages peuvent découler d'une telle configuration : la section plus faible d'un seul réacteur permet une meilleure récupération de la chaleur par les ailettes (le rapport entre la surface de transfert thermique et le volume du lit catalytique est plus grand); la perte de charge totale correspond à celle d'un seul réacteur, l'ensemble des réacteurs est plus compacte, permettant une isolation plus efficace, ainsi qu'une meilleure récupération de la chaleur. Enfin, l'arrangement de plusieurs réacteurs devient plus flexible pour s'adapter aux contraintes d'installation et d'espace disponible.

Chapitre 8

Conclusions et recommandations

8.1 Conclusions

Les études qui font l'objet de cette thèse avaient comme objectif de mettre en œuvre et d'évaluer le concept du réacteur auto-cyclique pour la post-combustion de faible teneur de méthane dans les gaz d'échappement des moteurs au gaz naturel. Pour atteindre cet objectif on a conçu et réalisé un réacteur destiné à l'oxydation des faibles concentrations de CH_4 , on a préparé un catalyseur actif capable d'oxyder les faibles quantités de méthane en présence d'eau et du CO_2 à des températures relativement basses et enfin on a modélisé le comportement du réacteur auto-cyclique pour cerner les limites de son fonctionnement.

Les travaux de recherche pour la mise au point d'un nouveau catalyseur de combustion efficace et actif, capable d'oxyder le méthane à faibles températures en présence d'eau et du CO_2 , n'ont pas donné des résultats escomptés.

Cependant à partir des résultats obtenus, il est possible de conclure que :

- Les catalyseurs utilisant comme support le dioxyde de titane performant mal et ils se désactivent rapidement.
- Bien que l'anatase soit caractérisé par une surface spécifique élevée, sa calcination mène à une réduction drastique de sa surface ($\approx 30 \text{ m}^2/\text{g}$). Cependant l'ajout d'alumine ou de lanthane ou du cérium, permet de stabiliser thermiquement le TiO_2

et d'obtenir après calcination à 650°C pour 12 heures un support avec une surface spécifique d'environ 80 m²/g.

- L'activité apparente des catalyseurs ayant le Pd comme phase active diminue selon le support utilisé dans l'ordre : Al₂O₃ > ZrO₂ > TiO₂. L'addition d'alumine et en particulier du cérium au TiO₂ permet d'obtenir des conversions plus élevées, mais toujours inférieures à celle du Pd/Al₂O₃ ou Pd/ZrO₂ - 8 m% Y₂O₃
- La morphologie du TiO₂ (anatase/rutile) utilisé comme support influence l'activité apparente et la désactivation des catalyseurs. Cette influence est due probablement à la formation des suboxydes sur la surface près du métal noble et à la facilité de diffusion des ions Ti³⁺. Par conséquent, bien que le rutile possède une surface spécifique très limitée, il assure une plus grande activité que l'anatase, lorsqu'il agit comme support aux catalyseurs à base de Pd.
- Les méthodes de préparation classiques utilisées pour renforcer l'activité apparente du catalyseur commercial ont donné pleine satisfaction. Le catalyseur utilisé dans l'unité pilote a montré une activité apparente presque six fois plus élevée que celle du catalyseur original.
- Les catalyseurs utilisés pour l'unité pilote ont montré des excellentes qualités oxydatives aussi en termes de résistance à la désactivation. Presque 900 moles de CH₄ ont été oxydées dans le lit catalytique du réacteur. Aucune diminution importante de l'activité apparente du catalyseur n'a été observée.
- Finalement l'accord entre les résultats expérimentaux et simulés confirme qu'en présence d'un large excès de H₂O et CO₂, la combustion catalytique du méthane peut

être décrite efficacement par une cinétique sommaire de premier ordre par rapport au méthane.

À partir de l'ensemble des résultats obtenus il est possible de tirer les conclusions suivantes, concernant le réacteur auto-cyclique :

- Le réacteur possède un réel potentiel pour la post-combustion du méthane imbrûlé contenu dans les gaz d'échappement des véhicules alimentés au GN.
- Sa simplicité et sa compacité rend son utilisation particulièrement efficace dans le domaine des transports.
- Il répond rapidement aux variations des conditions de température et de concentration de CH_4 à l'entrée.
- Sa structure formée de deux tubes concentriques dotée d'un système d'ailettes pour accentuer le transfert de chaleur permet de promouvoir l'autothermicité du réacteur même à faibles températures, ainsi que le rallumage de la réaction si le front de réaction se déplace vers la sortie du réacteur. La combustion catalytique se déroule alors dans un régime *quasi-stable* ou *oscillatoire*.

L'unité pilote avec le réacteur auto-cyclique, conçu à partir du modèle hétérogène HT1-Dt, a permis d'effectuer des tests pour cerner le comportement du réacteur auto-cyclique que ce soit pour la combustion de mélanges méthane/air ou méthane/gaz d'échappement synthétiques.

De l'ensemble des tests effectués, on peut constater que le RAC est un réacteur fiable et robuste. En effet il a opéré sans problèmes pour plus de 1200 heures, la durée des tests individuels pouvant aller jusqu'à 160 heures. Enfin pendant toutes les expériences la perte de charge du réacteur était comprise entre 30 et 50 kPa, selon les conditions opératoires.

Les résultats ainsi obtenus on montré que :

- Dans le cas des mélanges méthane-air, la combustion du méthane est complète, pour des températures à l'entrée supérieures à 335°C indépendamment de la concentration de CH_4 . Pour des températures supérieures à 300°C, la conversion atteinte est d'au moins 87%. Cependant pour des températures inférieures à 300°C, il faut des concentrations élevées de CH_4 (>3000 ppm) afin d'atteindre des conversions notables.
- Pour les mélanges méthane/gaz d'échappement synthétiques (contenant de l'eau et du CO_2), l'oxydation du méthane est quasi complète Pour des températures supérieures à 425°C. Pour atteindre le seuil de 500 ppm de méthane résiduel la température minimale requise est de 400°C. À 350°C la conversion est faible (< 20%) indépendamment de la concentration de méthane à l'entrée. Toutefois, la combustion reste stable (plus de 48 heures).

Les modèles mathématiques HT1-D et HT2-Dt, bien qu'ils reposent sur plusieurs simplifications, sont des moyens efficaces pour représenter le comportement du RAC.

À partir des résultats obtenus, il est possible de conclure que :

- Le modèle HT1-D, modifié afin de tenir compte des pertes thermiques, représente de façon satisfaisante la combustion catalytique du méthane dans le réacteur auto-cyclique. Le modèle monodimensionnel a permis de reproduire la combustion de méthane dans le réacteur et de prévoir par simulation ses limites d'opération, en termes de température d'entrée et de concentration initiale de méthane.
- Le modèle HT2-Dt reproduit de façon satisfaisante la réponse du RAC aux changements de conditions opératoires, entraînant le déplacement du front, l'extinction de la réaction et le rallumage. La comparaison avec les données expérimentales a montré un bon accord avec les valeurs numériques, soit en termes de profils de température ou en termes de conversion. Les simulations reproduisant la combustion catalytique du méthane dans les gaz synthétiques ont permis d'évaluer les limites d'opération du réacteur auto-cyclique. Enfin sa simplicité et à sa flexibilité fait du modèle bidimensionnel un outil efficace d'investigation.

8.2 Contributions scientifiques originales

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont touché trois domaines différents du génie chimique (conception des réacteurs chimiques, catalyse et modélisation mathématique) et il est possible d'identifier dans chaque domaine une contribution scientifique originale.

Dans le domaine des réacteurs la contribution originale est la mise en œuvre d'une nouvelle technologie (i.e. réacteur auto-cyclique) pour la post-combustion catalytique du

méthane dans les gaz d'échappement des véhicules aux GNV. Le réacteur auto-cyclique, grâce à sa simplicité et de sa compacité, a démontré un réel potentiel d'exploitation.

Dans le domaine de la catalyse, les tests menés sur les catalyseurs de Pd déposés sur le TiO_2 n'ont pas démontré l'activité attendue pour la combustion catalytique du méthane. Cependant les résultats obtenus représentent une contribution aux efforts de tirer au clair la possibilité d'utiliser le TiO_2 comme support pour les métaux nobles dont le Pd.

Dans le domaine de la modélisation mathématique, il a été possible de décrire efficacement le réacteur auto-cyclique, en considérant le lit catalytique constitué de monolithes et de billes comme un solide homogène. Cette nouvelle approche, utilisée jusqu'ici pour décrire les réacteurs composés uniquement de monolithes, a été utilisée avec succès dans ce travail pour représenter le RAC, caractérisé d'un coté par une géométrie complexe et de l'autre par un lit catalytique mixte, c'est-à-dire composé à la fois de billes et de monolithes.

8.3 Recommandations

Quelques recommandations peuvent être édictées d'une part pour vérifier certaines hypothèses et pour une éventuelle continuation de cette recherche.

Pour ce qui concerne le développement du catalyseur :

- L'étude concernant le développement du catalyseur devrait être complétée, en évaluant mieux l'effet du TiO_2 comme support. Bien qu'il semble clair que l'alumine reste pour le moment le support idéal, il serait intéressant de mieux

évaluer l'effet du TiO_2 et d'autres éléments dopants (autres que La et Ce) sur l'activité apparente des catalyseurs ayant le Pd comme phase active.

- Il serait aussi souhaitable d'approfondir dans quelle mesure la morphologie du dioxyde de titane influence l'activité apparente des catalyseurs, lors de la combustion du méthane et mieux comprendre le mécanisme de l'interaction forte (SMSI) entre le Pd et le support. Pour ce faire, il serait intéressant de comparer les performances de différents catalyseurs, ayant comme support soit l'anatase, le rutile ou des phases mixtes (pour la caractérisation il est possible de procéder par diffraction des rayons X, XRD). L'hypothèse formulée dans cette thèse, selon laquelle la plus faible activité apparente des catalyseurs ayant l'anatase comme support plutôt que le rutile dépend fortement de l'encapsulation des particules de Pd par les ions Ti^{3+} , devrait être confirmée par résonance paramagnétique électronique (ESR). Enfin les mesures de dispersion du Pd sur le support, par adsorption de CO, pourraient confirmer la plus grande tendance de l'anatase à disperser la phase active sur le support.

Pour ce qui concerne l'unité pilote :

- Il serait intéressant de la coupler à un petit moteur à GN (par exemple, à celui d'un charriot mécanique), afin de vérifier le comportement du réacteur dans des conditions réelles. On pourrait confirmer la flexibilité du réacteur face aux variations soudaines de l'alimentation.

Pour ce qui concerne la modélisation du RAC il serait intéressant de développer un modèle exhaustif du RAC, basé sur le modèle HT2-Dt qui a fait l'objet de cette thèse, en détaillant mieux la partie de rallumage (ailettes) et en considérant éventuellement l'introduction d'une troisième dimension (θ).

Il serait aussi souhaitable d'envisager d'autres simulations en vue d'une optimisation des diverses zones du réacteur auto-cyclique. Cette optimisation devrait tenir compte de la variation d'autres paramètres, comme le débit des gaz d'échappement ou de l'activité apparente du catalyseur. De plus, il serait souhaitable d'envisager des simulations, pour connaître la réponse du RAC aux conditions de démarrage à froid afin de pouvoir évaluer la température d'amorçage et le temps d'ignition. De plus, il serait intéressant de simuler le fonctionnement *sur route*, à l'aide de conditions à l'entrée appropriées (*13-mode Japanese test*), afin d'évaluer le temps de réponse du réacteur et le transitoire de démarrage.

Finalement cette étude devrait servir de base pour la mise au point d'un prototype du réacteur auto-cyclique pour la post-combustion des gaz d'échappement d'un autobus de dimensions moyennes.

Bibliographie

Agrafiotis, C., & Tsetsekou, A. (2000a). Effect of powder characteristics on washcoat quality.

Part I: alumina washcoats. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(7), 815-824.

Agrafiotis, C., & Tsetsekou, A. (2000b). Effect of powder characteristics on washcoat quality.

Part II: zirconia, titania washcoats - multilayered structures. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(7), 825-834.

Agrafiotis, C., Tsetsekou, A., & Ekonomakou, A. (1999). Effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs. *Journal of Materials Science Letters*, 18(17), 1421-1424.

Ahlstrom-Silversand, A. F., & Odenbrand, C. U. I. (1997). Combustion of methane over a Pd-Al₂O₃/SiO₂ catalyst, catalyst activity and stability. *Applied Catalysis A: General*, 153 (1-2), 157-175.

Ahouissoussi, N. B. C., & Wetzstein, M. E. (1998). Comparative cost analysis of biodiesel, compressed natural gas, methanol, and diesel for transit bus systems. *Resource and Energy Economics*, 20(1), 1-15.

Alifanti, M., Auer, R., Kirchnerova, J., Thyron, F., Grange, P., & Delmon, B. (2003). Activity in methane combustion and sensitivity to sulfur poisoning of La_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO₃ perovskite oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(1-2), 71-81.

Alifanti, M., Kirchnerova, J., Delmon, B., & Klvana, D. (2004). Methane and propane combustion over lanthanum transition-metal perovskites: Role of oxygen mobility. *Applied Catalysis A: General*, 262(2), 167-176.

- Anderson, R. B., Stein, K. C., Feenan, J. J., & Hofer, L. J. E. (1961). Catalytic oxydation of methane. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 809-812.
- Ando, T., Isobe, Y., Sunohara, D., Daisho, Y., & Kusaka, J. (2003). Homogeneous charge compression ignition and combustion characteristics of natural gas mixtures: The visualization and analysis of combustion. *JSAE Review*, 24(1), 33-40.
- Annual Energy Outlook*. (2004).). DC, USA: EIA (Energy Information Administration).
- Anshits, A. G., Voskresenskaya, E. N., Kondratenko, E. V., Fomenko, E. V., & Sokol, E. V. (1998). The study of composition of novel high temperature catalysts for oxidative conversion of methane. *Catalysis Today*, 42(3), 197-203.
- Arai, H., Yamada, K. E. K., & Seiyama, T. (1986). Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides. *Applied Catalysis A : General*.(26), 265-276.
- Aris, R. (1979). Creeping fronts and travelling waves. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 51 (8), 767-771.
- Aslam, M. U., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Abdesselam, H., Mahlia, T. M. I., & Amalina, M. A. (2006). An experimental investigation of CNG as an alternative fuel for a retrofitted gasoline vehicle. *Fuel*, 85(5-6), 717-724.
- Avila, P., Sanchez, B., Cardona, A. I., Rebollar, M., & Candal, R. (2002). Influence of the methods of TiO₂ incorporation in monolithic catalysts for the photocatalytic destruction of chlorinated hydrocarbons in gas phase. *Catalysis Today*, 76(2-4), 271-278.
- Bagot, P. A. J. (2004). Fundamental surface science studies of automobile exhaust catalysis. *Materials Science and Technology*, 20(6), 679-694.
- Balat, M. (2007). Natural Gas Potential in the Middle East. *Energy Sources, Part A: Recovery*,

Utilization, and Environmental Effects, 29(2), 179 - 184.

Baranova, E. A., Foti, G., & Comninellis, C. (2004). Promotion of Rh catalyst interfaced with TiO_2 . *Electrochemistry Communications*, 6(2), 170-175.

Barbour, T. R., Crouse, M. E., & Lestz, S. S. (1986). Gaseous fuel utilization in a light-duty diesel engine. *Detroit, MI, Engl* : SAE.

Belakhowsky, S. (1978). *Introduction aux combustibles et à la combustion*. Paris, France: Technique et Documentation.

Bella, G., Rocco, V., & Maggiore, M. (1991). Study of inlet flow distortion effects on automotive catalytic converters. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Transactions of the ASME*, 113(3), 419-426.

Ben-Tullilah, M., Alajem, E., Gal, R., & Sheintuch, M. (2003). Comparing flow-reversal and inner recirculation reactors: Experiments and simulations. *AIChE Journal*, 49(7), 1849-1858.

Bhattacharya, M., Harold, M. P., & Balakotaiah, V. (2004a). Mass-transfer coefficients in washcoated monoliths. *AIChE Journal*, 50(11), 2939-2955.

Bhattacharya, M., Harold, M. P., & Balakotaiah, V. (2004b). Shape normalization for catalytic monoliths. *Chemical Engineering Science*, 59(18), 3737-3766.

Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). *Transport Phenomena*: John Wiley & Sons.

Birgersson, H., Eriksson, L., Boutonnet, M., & Jaras, S. G. (2004). Thermal gas treatment to regenerate spent automotive three-way exhaust gas catalysts (TWC). *Applied Catalysis B: Environmental*, 54(3), 193-200.

Boehman, A. L. (1998). Radiation heat transfer in catalytic monoliths. *AIChE Journal*, 44(12),

2745-2755.

Boger, T., & Heibel, A. K. (2005). Heat transfer in conductive monolith structures. *Chemical Engineering Science*, 60(7), 1823-1835.

Boger, T., Heibel, A. K., & Sorensen, C. M. (2004). Monolithic catalysts for the chemical industry. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(16), 4602-4611.

Bond, T. C., Noguchi, R. A., Chou, C. P., Mongia, R. K., Chen, J. Y., & Dibble, R. W. (1996). Catalytic combustion of natural gas over supported platinum : flow reactor experiments and detailed numerical modelling. *ASME 96-GT-130*.

Natural Gas as a Transportation Fuel: Best Practices for Achieving Optimal Emissions Reductions Northeast States Center for a Clean Air Future. (2005).

Brauer, H. W., & Fetting, F. (1966). Stofftransport bei Wandreaktion im Einlaufgebiet eines Stromungsrohres. *Chemical Engineering & Technology*, 38, 30-35.

Briot, P., & Primet, M. (1991). Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina. Effect of aging under reactants. *Applied Catalysis A : General*, 68(1-2), 301-314.

Burch, R., & Loader, P. K. (1994). Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 5(1-2), 149-164.

Burch, R., Urbano, F. J., & Loader, P. K. (1995). Methane combustion over palladium catalysts: The effect of carbon dioxide and water on activity. *Applied Catalysis A: General*, 123(1), 173-184.

Canu, P., & Vecchi, S. (2002). CFD simulation of reactive flows: Catalytic combustion in a monolith. *AIChE Journal*, 48(12), 2921-2935.

- Card, R. J., Schmitt, J. L., & Simpson, J. M. (1983). Palladium-carbon hydrogenolysis catalysts: The effect of preparation variables on catalytic activity. *Journal of Catalysis*, 79(1), 13-20.
- Carstens, J. N., Su, S. C., & Bell, A. T. (1998). Factors Affecting the Catalytic Activity of Pd/ZrO₂ for the Combustion of Methane. *Journal of Catalysis*, 176(1), 136-142.
- Carty, W. M., & Lednor, P. W. (1996). Monolithic ceramics and heterogeneous catalysts: Honeycombs and foams. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(1), 88-95.
- Centi, G., Perathoner, S., & Rak, Z. S. (2003). Reduction of greenhouse gas emissions by catalytic processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(1-2), 143-155.
- Centi, G., Perathoner, S., & Vazzana, F. (1999). Catalytic control of non-CO₂ greenhouse gases: methane, fluorocarbons, and especially nitrous oxide can be decomposed and even reused by implementing new catalytic techniques. *CHEMTECH*, 29(12), 48-55.
- Chaouki, J., Guy, C., Sapundzhiev, C., Kusohorsky, D., & Klvana, D. (1994). Combustion of methane in a cyclic catalytic reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33(12), 2957-2963.
- Chen, J., Yang, H., Wang, N., Ring, Z., & Dabros, T. (2008). Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions. *Applied Catalysis A: General*, 345(1-2), 1-11.
- Chen, M., Yuan, X., & Zheng, X. (1998). Existing states of PdO on different supported catalysts. *Ranliao Huaxue Xuebao*, 26(3), 285-287.
- Chi-Hsiung, L., & Finlayson, B. A. (1977). Heat transfer in packed beds. A reevaluation. *Chemical Engineering Science*, 32(9), 1055-1066.

- Cho, S. J., & Kang, S. K. (2000). Reversible structural transformation of palladium catalyst supported on $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ probed with X-ray absorption fine structure. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(34), 8124-8128.
- Chou, C.-P., Chen, J.-Y., Evans, G. H., & Winters, W. S. (2000). Numerical studies of methane catalytic combustion inside a monolith honeycomb reactor using multi-step surface reactions. *Combustion Science and Technology*, 150(1), 27-57.
- Choudhary, T. V., Banerjee, S., & Choudhary, V. R. (2005). Influence of PdO content and pathway of its formation on methane combustion activity. *Catalysis Communications*, 6(2), 97-100.
- Ciardelli, C., Nova, I., Tronconi, E., Konrad, B., Chatterjee, D., Ecke, K., et al. (2004). SCR-DeNO_x for diesel engine exhaust aftertreatment: unsteady-state kinetic study and monolith reactor modelling. *ISCRE18*, 59 (22-23), 5301-5309.
- Ciuparu, D., Altman, E., & Pfefferle, L. (2001). Contributions of Lattice Oxygen in Methane Combustion over PdO-Based Catalysts. *Journal of Catalysis*, 203(1), 64-74.
- Ciuparu, D., Bozon-Verduraz, F., & Pfefferle, L. (2002). Oxygen exchange between palladium and oxide supports in combustion catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(13), 3434-3442.
- Ciuparu, D., Katsikis, N., & Pfefferle, L. (2001). Temperature and time dependence of the water inhibition effect on supported palladium catalyst for methane combustion. *Applied Catalysis A: General*, 216(1-2), 209-215.
- Ciuparu, D., Lyubovsky, M. R., Altman, E., Pfefferle, L. D., & Datye, A. (2002). Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 44(4), 593-649.

- Ciuparu, D., & Pfefferle, L. (2001). Methane combustion activity of supported palladium catalysts after partial reduction. *Applied Catalysis A: General*, 218(1-2), 197-209.
- Ciuparu, D., & Pfefferle, L. (2001). Support and water effects on palladium based methane combustion catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 209(1-2), 415-428.
- Cohen, J. T. (2005). Diesel vs. compressed natural gas for school buses: A cost-effectiveness evaluation of alternative fuels. *Energy Policy*, 33(13), 1709-1722.
- Colussi, S., Trovarelli, A., Groppi, G., & Llorca, J. (2007). The effect of CeO₂ on the dynamics of Pd-PdO transformation over Pd/Al₂O₃ combustion catalysts. *Catalysis Communications*, 8(8), 1263-1266.
- Cullis, C. F., Keene, D. E., & Trimm, D. L. (1971). Pulse Flow Reactor Studies of the Oxidation of Methane over Palladium Catalyst. *Faraday Transactions*, 67, 864-876.
- Cullis, C. F., & Willatt, B. M. (1983). Oxidation of methane over supported precious metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 83(2), 267-285.
- Cybulski, A., & Moulijn, J. A. (1994). Monoliths in heterogeneous catalysis. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 36(2), 179-270.
- Datye, A. K., Bravo, J., Nelson, T. R., Atanasova, P., Lyubovsky, M., & Pfefferle, L. (2000). Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd $\leftrightarrow$ PdO transformation on alumina supports. *Applied Catalysis A: General*, 198(1-2), 179-196.
- Demoulin, O., Rupprechter, G., Seunier, I., Le Clef, B., Navez, M., & Ruiz, P. (2005). Investigation of parameters influencing the activation of a Pd/ γ -alumina catalyst during methane combustion. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(43), 20454-20462.
- Deng, Y., & Nevell, T. G. (1999). Non-steady activity during methane combustion over Pd/Al₂O₃ and the influences of Pt and CeO₂ additives. *Catalysis Today*, 47(1-4), 279-

286.

Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8), 177.

Dixon, A. G., & Cresswell, D. L. (1979). Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds. *AIChE Journal*, 25(4), 663-676.

Dudek, S., & Rudkowski, M. (2004). *The comparative analysis of bus 6C(T)107 engine parameters fuelled with Natural Gas CNG and LNG*. Krakow, Poland: HERCULES Hydrocarbon Resource and Fuel Research and Competence Centre.

Dupont, V., Zhang, S.-H., Bentley, R., & Williams, A. (2002). Experimental and modelling studies of the catalytic combustion of methane. *Fuel*, 81(6), 799-810.

Eguchi, K., & Arai, H. (2001). Low temperature oxidation of methane over Pd-based catalysts - Effect of support oxide on the combustion activity. *Applied Catalysis A: General*, 222(1-2), 359-367.

Eigenberger, G., & Nieken, U. (1988). Catalytic combustion with periodic flow reversal. *Chemical Engineering Science*, 43(8), 2109-2115.

Eisfeld, B., & Schnitzlein, K. (2005). A new pseudo-continuous model for the fluid flow in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 60(15), 4105-4117.

Ekstrom, F. (2005). Catalytic converters for automotive exhaust applications: Flow dynamics, mass transfer and optimization. *Doktorsavhandlingar vid Chalmers Tekniska Hogskola* (2261), 66.

Epling, W. S., & Hoflund, G. B. (1999). Catalytic Oxidation of Methane over ZrO₂-Supported Pd Catalysts. *Journal of Catalysis*, 182(1), 5-12.

Escandon, L. S., Ordóñez, S., Díez, F. V., & Sastre, H. (2003). Methane oxidation over

- vanadium-modified Pd/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 78(1-4 SPEC), 191-196.
- Escandon, L. S., Ordonez, S., Vega, A., & Diez, F. V. (2005). Oxidation of methane over palladium catalysts: Effect of the support. *Chemosphere*, 58(1), 9-17.
- Euzen, P., Le Gal, J.-H., Rebours, B., & Martin, G. (1999). Deactivation of palladium catalyst in catalytic combustion of methane. *Catalysis Today*, 47(1-4), 19-27.
- Farrauto, R. J., Lampert, J. K., Hobson, M. C., & Waterman, E. M. (1995). Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 6(3), 263-270.
- Farrauto, R. J., Hobson, M. C., Kennelly, T., & Waterman, E. M. (1992). Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane. *Applied Catalysis A: General*, 81(2), 227-237.
- Fino, D., Russo, N., Saracco, G., & Specchia, V. (2007). Supported Pd-perovskite catalyst for CNG engines' exhaust gas treatment. *Progress in Solid State Chemistry*, 35(2-4), 501-511.
- Flytzani-Stephanopoulos, M., Voecks, G. E., & Charng, T. (1986). Modelling of heat transfer in non-adiabatic monolith reactors and experimental comparisons of metal monoliths with packed beds. *Chemical Engineering Science*, 41(5), 1203-1212.
- Fogler, H. S. (1992). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR.
- Fraga, M. A., Soares de Souza, E., Villain, F., & Appel, L. G. (2004). Addition of La and Sn to alumina-supported Pd catalysts for methane combustion. *Applied Catalysis A: General*, 259(1), 57-63.
- Fujimoto, K.-i., Ribeiro, F. H., Avalos-Borja, M., & Iglesia, E. (1998). Structure and Reactivity of

- PdO_x/ZrO₂ Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperatures. *Journal of Catalysis*, 179(2), 431-442.
- Fuller, E. N., Schettler, P. D., & Giddings, J. C. (1966). New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial and Engineering Chemistry*, 58(5), 27-18.
- Gandhi, H. S., Otto, K., Piken, A. G., & Shelef, M. (1977). Sulfate formation: catalyst and gas-phase composition effects in pulsators and comparison of three-way with oxidation catalysts. *Environmental Science and Technology*, 11(2), 170-174.
- Gatica, J. E., Puszynski, J., & Hlavacek, V. (1987). Reaction Front Propagation in Nonadiabatic Reaction Flow Systems. *AIChE Journal*, 33(5), 819-833.
- Gelin, P., & Primet, M. (2002). Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(1), 1-37.
- Gelin, P., Urfels, L., Primet, M., & Tena, E. (2003). Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: Influence of water and sulphur containing compounds. *Catalysis Today*, 83(1-4), 45-57.
- Geus, J. W., & van Giezen, J. C. (1999). Monoliths in catalytic oxidation. *Catalysis Today*, 47(1-4), 169-180.
- Glielmo, L., Rinaldi, P., Santini, S., & Serra, G. (1998). Modelling and numerical simulation of the dynamic behaviour of three way catalytic converters. *Proceedings of the 1998 IEEE International Conference on Control Applications. Part 2 (of 2), Sep 1-4 1998* (Vol. 2, pp. 731-735) IEEE, Piscataway, NJ, USA.
- Greca, M. C., Moraes, C., & Segadaes, A. M. (2001). Palladium/alumina catalysts: Effect of the

processing route on catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, 216(1-2), 267-276.

Greenhouse gas emission reductions and natural gas vehicles. (2002) SAIC (Science Applications International Corp.).

Groppi, G. (2002). Combustion of CH₄ over a PdO/ZrO₂ catalyst: An example of kinetic study under severe conditions. *Catalysis Today*, 77(4), 335-346.

Groppi, G., Belloli, A., Tronconi, E., & Forzatti, P. (1995). Comparison of lumped and distributed models of monolith catalytic combustors. *Chemical Engineering Science*, 50(17), 2705-2715.

Groppi, G., Cristiani, C., Lietti, L., Ramella, C., Valentini, M., & Forzatti, P. (1999). Effect of ceria on palladium supported catalysts for high temperature combustion of CH₄ under lean conditions. *Catalysis Today*, 50(2), 399-412.

Groppi, G., Ibashi, W., Tronconi, E., & Forzatti, P. (2001). Structured reactors for kinetic measurements in catalytic combustion. *Chemical Engineering Journal*, 82(1-3), 57-71.

Groppi, G., Ibashi, W., Valentini, M., & Forzatti, P. (2001). High-temperature combustion of CH₄ over PdO/Al₂O₃: Kinetic measurements in a structured annular reactor. *Chemical Engineering Science*, 56(3), 831-839.

Groppi, G., & Tronconi, E. (1996). Continuous vs. discrete models of nonadiabatic monolith catalysts. *AIChE Journal*, 42(8), 2382-2387.

Gross, G. P., Biller, William F., Kearby, Kenneth K, Green, David F. (1968). *Method of treating exhaust gases of internal combustion engines*. Brevet américain US 3 370 914

Grzyb, K., Musialik-Piotrowska, A., & Rutkowski, J. D. (2006). Methane combustion over monolithic catalysts. *Environment Protection Engineering*, 32(3), 5-10.

- Gulati, S. T., & Sherwood, D. L. (1991). Dynamic fatigue data for cordierite ceramic wall-flow diesel filters. *Detroit, MI, USA* (pp. 49-61), SAE, Warrendale, PA, USA.
- Gulati, S. T., & Sweet, R. D. (1990). Strength and deformation behavior of cordierite substrates from 70° to 2550°F. *Detroit, MI, USA* (pp. 6900268) Publ by SAE, Warrendale, PA, USA.
- Gupta, N., & Balakotaiah, V. (2001). Heat and mass transfer coefficients in catalytic monoliths. *Chemical Engineering Science*, 56(16), 4771-4786.
- Hadjiivanov, K. I., & Klissurski, D. G. (1996). Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts. *Chemical Society Reviews*, 25(1), 61.
- Hayashida, K., Amagai, K., & Arai, M. (2002). Exhaust gas analysis in a catalytic combustion system with a methane mixture. *Proceedings of the IJPGC 2002 International Joint Power Generation Conference, Jun 24-26 2002* (pp. 761-767) American Society of Mechanical Engineers.
- Hayes, R. E. (2004). Catalytic solutions for fugitive methane emissions in the oil and gas sector. *Chemical Engineering Science*, 59(19), 4073-4080.
- Hayes, R. E., Awdry, S., & Kolaczkowski, S. T. (1999). Catalytic combustion of methane in a monolith washcoat: effect of water inhibition on the effectiveness factor. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77(4), 688-697.
- Hayes, R. E., Bertrand, F. H., Audet, C., & Kolaczkowski, S. T. (2003). Catalytic combustion kinetics: Using a direct search algorithm to evaluate kinetic parameters from light-off curves. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(6), 1192-1199.
- Hayes, R. E., & Kolaczkowski, S. T. (1994). Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactors. *Chemical Engineering Science*, 49(21), 3587-3599.

- Hayes, R. E., & Kolaczkowski, S. T. (1997). *Introduction to Catalytic Combustion*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers.
- Hayes, R. E., Kolaczkowski, S. T., Li, P. K. C., & Awdry, S. (2001). The palladium catalysed oxidation of methane: Reaction kinetics and the effect of diffusion barriers. *Chemical Engineering Science*, 56(16), 4815-4835.
- Hayes, R. E., Kolaczkowski, S. T., & Thomas, W. J. (1992). Finite-element model for a catalytic monolith reactor. *Computers & Chemical Engineering*, 16(7), 645-657.
- Hayes, R. E., Kolaczkowski, S. T., Thomas, W. J., & Titiloye, J. (1996). Transient experiments and modeling of the catalytic combustion of methane in a monolith reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(2), 406.
- Hayes, R. E., Kolaczkowski, S. T., Li, P. K. C., & Awdry, S. (2000). Evaluating the effective diffusivity of methane in the washcoat of a honeycomb monolith. *Applied Catalysis B: Environmental*, 25(2-3), 93-104.
- Hayes, R. E., Liu, B., Moxom, R., & Votsmeier, M. (2004). The effect of washcoat geometry on mass transfer in monolith reactors. *Chemical Engineering Science*, 59(15), 3169-3181.
- Hayes, R. E., Liu, B., & Votsmeier, M. (2005). Calculating effectiveness factors in non-uniform washcoat shapes. *Chemical Engineering Science*, 60(7), 2037-2050.
- Hayes, R. E., Mok, P. K., Mmbaga, J., & Votsmeier, M. (2007). A fast approximation method for computing effectiveness factors with non-linear kinetics. *Chemical Engineering Science*, 62(8), 2209-2215.
- Heck, R. M., & Farrauto, R. J. (2001). Automobile exhaust catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 221(1-2), 443-457.
- Heywood, J. (1988). *Internal Combustion Engine Fundamentals*: McGraw-Hill College.

- Hoflund, G. B., Li, Z., Epling, W. S., Gobel, T., Schneider, P., & Hahn, H. (2000). Catalytic methane oxidation over Pd supported on nanocrystalline and polycrystalline TiO_2 , Mn_3O_4 , CeO_2 and ZrO_2 . *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 70(1), 97-103.
- Holman, J. P. (2002). *Heat Transfer*. Boston: McGraw-Hill.
- Hosokawa, S., Taniguchi, M., Utani, K., Kanai, H., & Imamura, S. (2005). Affinity order among noble metals and CeO_2 . *Applied Catalysis A: General*, 289(2), 115-120.
- Hoyos, L. J., Praliaud, H., & Primet, M. (1993). Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina and silica in presence of hydrogen sulfide. *Applied Catalysis A: General*, 98(2), 125-138.
- Hurtado, P., Ordonez, S., Sastre, H., & Diez, F. V. (2004). Combustion of methane over palladium catalyst in the presence of inorganic compounds: Inhibition and deactivation phenomena. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(2), 85-93.
- Il'in, A., & Luss, D. (1993). Wrong-way behavior of packed-bed reactors: Influence of an undesired consecutive reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(2), 247-252.
- In, C.B., Kim, S.H., Kim, C. D., & Cho, W. S. (1997). Catalyst technology satisfying low emission of natural gas vehicle. *Detroit, MI, USA* (Vol. 1248, pp. 51-61)SAE.
- Incropera, F. P. (1990). *Introduction to heat transfer*. New York: Wiley.
- Ioannides, T., & Verykios, X. E. (1995). Modification of the catalytic properties of supported noble metal catalysts by carrier doping. *Chemical Engineering and Technology*, 18(1), 25-32.
- Isupova, L. A., Alikina, G. M., Snegurenko, O. I., Sadykov, V. A., & Tsybulya, S. V. (1999). Monolith honeycomb mixed oxide catalysts for methane oxidation. *Applied Catalysis*

B: Environmental, 21(3), 171-181.

Jain, V., & Lin, C. X. (2006). Numerical modeling of three-dimensional compressible gas flow in microchannels. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(2), 292-302.

James, A., Brindley, J., & McIntosh, A. C. (2003). Multi-channel monolith reactors as dynamical systems. *Combustion and Flame*, 134(3), 193-205.

Janbey, A., Clark, W., Noordally, E., Grimes, S., & Tahir, S. (2003). Noble metal catalysts for methane removal. *Chemosphere*, 52(6), 1041-1046.

Kalantar Neyestanaki, A., Klingstedt, F., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2004). Deactivation of postcombustion catalysts, a review. *Fuel*, 83(4-5), 395-408.

Kang, T. G., Kim, J. H., Kang, S. G., & Seo, G. (2000). Promotion of methane combustion activity of Pd catalyst by titania loading. *Catalysis Today*, 59(1-2), 87-93.

Kaspar, J., Fornasiero, P., & Hickey, N. (2002). Automotive catalytic converters: Current status and some perspectives. *Catalysis Today*, 77(4), 419-449.

Key World Energy Statistics. (2007) Washington: International Energy Agency.

Kikuchi, R., Maeda, S., Sasaki, K., Wennerstrom, S., & Eguchi, K. (2002). Low-temperature methane oxidation over oxide-supported Pd catalysts: Inhibitory effect of water vapor. *Applied Catalysis A: General*, 232(1-2), 23-28.

Kikuchi, R., Maeda, S., Sasaki, K., Wennerstrom, S., Ozawa, Y., & Eguchi, K. (2003). Catalytic activity of oxide-supported Pd catalysts on a honeycomb for low-temperature methane oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 239(1-2), 169-179.

Kirchnerova, J., & Klvana, D. (2003). Performance of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Mg}_y\text{O}_3$ perovskites in methane combustion: Effect of aluminum and magnesium content. *Catalysis Today*, 83(1-4), 233-238.

- Klvana, D., Chaouki, J., Guy, C., Kirchnerova, J., & Zanoletti, M. (2005). Performance of auto-cyclic reactor in catalytic combustion of lean fuel mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(25), 9676-9682.
- Klvana, D., Kirchnerova, J., Chaouki, J., Guy, C. (1999). *Apparatus and Process for Catalytic Gas Involving Reactions which are Exothermic*. Brevet américain US 2 273 761
- Koci, P., Kubicek, M., & Marek, M. (2004). Modeling of three-way-catalyst monolith converters with microkinetics and diffusion in the washcoat. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(16), 4503-4510.
- Koci, P., Nevoral, V., Zahrubsky, M., Kubicek, M., & Marek, M. (2004). Nonlinear dynamics of automobile exhaust gas converters: The role of nonstationary kinetics. *Chemical Engineering Science: ISCRE18*, 59(22-23), 5597-5605.
- Kolaczkowski, S. T. (1999). Modelling catalytic combustion in monolith reactors - challenges faced. *Catalysis Today*, 47(1-4), 209-218.
- Kolaczkowski, S. T., Crumpton, P., Lee, R. P. J., & Spence, A. (1989). Channel interaction in a non-adiabatic monolithic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 42(3), 167-173.
- Kolaczkowski, S. T., Crumpton, P., & Spence, A. (1988). Modelling of heat transfer in non-adiabatic monolithic reactors. *Chemical Engineering Science*, 43(2), 227-231.
- Kolaczkowski, S. T., & Serbetcioglu, S. (1996). Development of combustion catalysts for monolith reactors: A consideration of transport limitations. *Applied Catalysis A: General*, 138(2), 199-214.
- Kolaczkowski, S. T., & Worth, D. J. (1995). Modelling channel interactions in a non-adiabatic multichannel catalytic combustion reactor. *Selected papers presented at the International Workshop on Catalytic Combustion*, 26(3-4), 275-282.

- Kolios, G., Frauhammer, J., & Eigenberger, G. (2000). Autothermal fixed-bed reactor concepts. *Chemical Engineering Science*, 55(24), 5945-5967.
- Koltsakis, G. C., Kandylas, I. P., & Stamatelos, A. M. (1998). Tree-way catalytic converter modeling and applications. *Chemical Engineering Communications*, 164(1), 153 - 189.
- Konno, J., & Takeuchi, M. (1998). Temperature Profile in a Honeycomb Monolith Catalyst during Catalytic Combustion of Propane/Air Mixture. *Nihon Enerugi Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Energy*, 77(6), 490-491.
- Kucharczyk, B. (2003). The effect of washcoat composition on the activity of monolithic Pd-based catalysts in the combustion of methane. *Polish Journal of Applied Chemistry*, 47(2), 95-104.
- Kucharczyk, B. (2006). Effect of the CeO₂ ingredient on the activity of a Pd-based monolithic catalyst for methane combustion. *Environment Protection Engineering*, 32(3), 17-23.
- Kucharczyk, B., & Tylus, W. (2008). Effect of washcoat modification with metal oxides on the activity of a monolithic Pd-based catalyst for methane combustion. *Catalysis Today*, 137(2-4), 324-328.
- Kucharczyk, B., Tylus, W., & Kepinski, L. (2004). Pd-based monolithic catalysts on metal supports for catalytic combustion of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 27-37.
- Kumar, K.-N. P., Keizer, K., Burggraaf, A. J., Okubo, T., & Nagamotoand, H. (1993). Synthesis and textural properties of unsupported and supported rutile (TiO₂) membranes. *J. Mater. Chem.*, 3, 923.
- Kumar, K. N. P. (1995). Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites. *Scripta*

Metallurgica et Materialia, 32(6), 873-877.

Kumar, K. N. P., Keizer, K., & Burggraaf, A. J. (1994). Stabilization of the porous texture of nanostructured titania by avoiding a phase transformation. *Journal of Materials Science Letters*, 13(1), 59-61.

Kummer, J. T. (1980). Catalysts for automobile emission control. *Progress in Energy and Combustion Science*, 6(2), 177-199.

Kummer, J. T. (1986). Use of noble metals in automobile exhaust catalysts. *J. Phys. Chem.*, 90(20), 4747-4752.

Kushwaha, A., Poirier, M., Hayes, R. E., & Sapoundjiev, H. (2005). Heat extraction from a flow reversal reactor in lean methane combustion. *Chemical Engineering Research and Design*, 83(2 A), 205-213.

Kushwaha, A., Poirier, M., Sapoundjiev, H., & Hayes, R. E. (2004). Effect of reactor internal properties on the performance of a flow reversal catalytic reactor for methane combustion. *Chemical Engineering Science*, 59(19), 4081-4093.

L'évolution des émissions des véhicules. (2000). Conférence Européenne des Ministres des Transports. Consulté le 20 septembre 2005, tiré de <http://ufcna.com/Emission-voiture-normes.pdf>.

Lampert, J. K., Shahjahan Kazi, M., & Farrauto, R. J. (1997). Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles. *Applied Catalysis B: Environmental*(14), 211-223.

Lauschke, G., & Gilles, E. D. (1994). Circulating reaction zones in a packed-bed loop reactor. *Chemical Engineering Science: Proceedings of the 13th International Symposium on Chemical Reaction Engineering. Part B, Sep 25-28 1994*, 49(24B), 5359-5375.

- LeDuc, C. A., Campbell, J. M., & Rossin, J. A. (1996). Effect of lanthana as a stabilizing agent in titanium dioxide support. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(7), 2473-2476.
- Lee, J. H., & Trimm, D. L. (1995). Catalytic combustion of methane. *Fuel Processing Technology*, 42, 339-359.
- Legawiec, B., & Ziolkowski, D. (1994). Structure, voidage and effective thermal conductivity of solids within near-wall region of beds packed with spherical pellets in tubes. *Chemical Engineering Science*, 49(15), 2513-2520.
- Leung, D., Hayes, R. E., & Kolaczkowski, S. T. (1996). Diffusion limitation effects in the washcoat of a catalytic monolith reactor. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74(1), 94-103.
- Li, Z., & Hoflund, G. B. (1999). Catalytic oxidation of methane over Pd/Co₃O₄. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 66(2), 367-374.
- Lin, W., Zhu, Y. X., Wu, N. Z., Xie, Y. C., Murwani, I., & Kemnitz, E. (2004). Total oxidation of methane at low temperature over Pd/TiO₂/Al₂O₃: Effects of the support and residual chlorine ions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50(1), 59-66.
- Lipman, T. E., & Delucchi, M. A. (2002). Emissions of nitrous oxide and methane from conventional and alternative fuel motor vehicles. *Climatic Change*, 53(4), 477-516.
- Litto, R., Hayes, R. E., Sapoundjiev, H., Fuxman, A., Forbes, F., Liu, B., et al. (2006). Optimization of a flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures. *Catalysis Today*, 117(4), 536-542.
- Liu, B., Checkel, M. D., Hayes, R. E., Zheng, M., & Mirosh, E. (2000). Transient simulation of a catalytic converter for a dual fuel engine. *Canadian Journal of Chemical Engineering*,

78(3), 557-568.

Liu, B., Hayes, R. E., Checkel, M. D., Zheng, M., & Mirosh, E. (2001). Reversing flow catalytic converter for a natural gas diesel dual fuel engine. *Chemical Engineering Science*, 56(8), 2641-2658.

Liu, B., Hayes, R. E., Yi, Y., Mmbaga, J., Checkel, M. D., & Zheng, M. (2007). Three dimensional modelling of methane ignition in a reverse flow catalytic converter. *Computers and Chemical Engineering*, 31(4), 292-306.

Lyubovsky, M., & Pfefferle, L. (1998). Methane combustion over the [alpha]-alumina supported Pd catalyst: Activity of the mixed Pd/PdO state. *Applied Catalysis A: General*, 173(1), 107-119.

Lyubovsky, M., Smith, L. L., Castaldi, M., Karim, H., Nentwick, B., Etemad, S., et al. (2003). Catalytic combustion over platinum group catalysts: Fuel-lean versus fuel-rich operation. *Catalysis Today*, 83(1-4), 71-84.

Markatou, P., Pfefferle, L. D., & Smooke, M. D. (1993). A computational study of methane-air combustion over heated catalytic and non-catalytic surfaces. *Combustion and Flame*, 93(1-2), 185-201.

Matros, Y. S. (1989). *Reversal of the reaction mixture flow in the fixed catalyst bed*. Amsterdam: Elsevier.

Matros, Y. S., Bunimovich, G. A., Strots, V. O., & Mirosh, E. A. (1999). Reversed flow converter for emission control after automotive engines. *Chemical Engineering Science*, 54(13-14), 2889-2898.

Matros, Y. S., Noskov, A. S., Chumachenko, V. A., & Goldman, O. V. (1988). Theory and application of unsteady catalytic detoxication of effluent gases from sulfur dioxide,

nitrogen oxides and organic compounds. *ISCRE 10 - Tenth International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Aug 29-Sep 1 1988: Chemical Engineering Science*, 43(8), 2061-2066.

McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. *Unit operations of Chemical Engineering*: McGraw-Hill. 5^{ème} édition, 1993.

Mehta, P. S., Sams, W. N., & Luss, D. (1981). Wrong-way behavior of packed-bed reactors : homogeneous model. *AIChE Journal*, 27(2), 234-246.

Menne, R., & Pischinger, F. (1984). Increasing Engine Efficiency by Optimization of Exhaust-Port Geometry on a Highly Turbocharged Four-stroke Diesel Engine

Mowery, D. L., Graboski, M. S., Ohno, T. R., & McCormick, R. L. (1999). Deactivation of PdO-Al₂O₃ oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: Aged catalyst characterization and studies of poisoning by H₂O and SO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(3), 157-169.

Muller, C. A., Maciejewski, M., Koeppel, R. A., & Baiker, A. (1999). Combustion of methane over palladium/zirconia: effect of Pd-particle size and role of lattice oxygen. *Catalysis Today*, 47(1-4), 245-252.

Muto, K.-I., Katada, N., & Niwa, M. (1996). Complete oxidation of methane on supported palladium catalyst: Support effect. *Applied Catalysis A: General*, 134(2), 203-215.

Nauman, E. B., & Buffham, B. A. (1983). *Mixing in Continuous Systems*. New York: Wiley.

Nishizawa, K., Masuda, K., Horie, H., & Hirohashi, J. (1989). Development of improved metal-supported catalyst. *United States* (pp. Pages: (8 p))Warrendale, PA ;Society of Automotive Engineers.

Niwa, M., Awano, K., & Murakami, Y. (1983). Activity of supported platinum catalysts for

methane oxidation. *Applied catalysis*, 7(3), 317-325.

Nonnenmann, M. (1985). Metal Supports for Exhaust Gas Catalysts. *SAE Transactions*, 94, 1814-1821.

Nowak, P. P. (1994). *Performance and emissions of a dual fuel two stroke bus engine*. M.Sc. inédit, University of Alberta (Canada), Canada.

Nylund, N. O., & Lawson, A. (2004) Exhaust emissions from natural gas vehicles. Consulté le 24 janvier 2006, tire de <http://www.iangv.org/jaytech/default.php?PageID=79>.

Oh, S. H., & Bissett, E. J. (1994). Mathematical modeling of electrically heated monolith converters: Analysis of design aspects and heating strategy. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33(12), 3086-3093.

Oh, S. H., & Carpenter, J. E. (1986). Role of NO in inhibiting CO oxidation over alumina-supported Rhodium. *Kingston, Ont, Can* (pp. 222-224) Chemical Institute of Canada.

Oh, S. H., Mitchell, P. J., & Siewert, R. M. (1991). Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives. *Journal of Catalysis*, 132(2), 287-301.

Ordonez, S., Hurtado, P., Sastre, H., & Diez, F. V. (2004). Methane catalytic combustion over Pd/Al₂O₃ in presence of sulphur dioxide: Development of a deactivation model. *Applied Catalysis A: General*, 259(1), 41-48.

Oser, P. (1988). Novel autocatalyst concepts and strategies for the future with emphasis on metal supports. *SAE Paper 880319*, 21.

Ozawa, Y., Tochihara, Y., Nagai, M., & Omi, S. (2003a). Effect of addition of Nd₂O₃ and La₂O₃ to PdO/Al₂O₃ in catalytic combustion of methane. *Catalysis Communications*, 4(3), 87-90.

- Ozawa, Y., Tochihara, Y., Nagai, M., & Omi, S. (2003b). PdO/Al₂O₃ in catalytic combustion of methane: Stabilization and deactivation. *Chemical Engineering Science*, 58(3-6), 671-677.
- Panpranot, J., Kontapakdee, K., & Praserthdam, P. (2006). Effect of TiO₂ crystalline phase composition on the physicochemical and catalytic properties of Pd/TiO₂ in selective acetylene hydrogenation. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(15), 8019-8024.
- Papadakis, V. G., Pliangos, C. A., Yentekakis, I. V., Verykios, X. E., & Vayenas, C. G. (1996). Development of high performance, Pd-based, three way catalysts. *Catalysis Today*, 29(1-4 SPEC ISS), 71-75.
- Pecchi, G., Reyes, P., Zamora, R., Lopez, T., & Gomez, R. (2005). Effect of the promoter and support on the catalytic activity of Pd-CeO₂-supported catalysts for CH₄ combustion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(3), 268-272.
- Perego, C., & Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34(3-4), 281-305.
- Perry, R. H., & Green, D. W. (2008). *Perry's chemical engineers' handbook* (8th^e éd.). New York: McGraw-Hill.
- Persson, K., Pfefferle, L. D., Schwartz, W., Ersson, A., & Jaras, S. G. (2007). Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(3-4), 242-250.
- Persson, K., Thevenin, P. O., Jansson, K., Agrell, J., Jaras, S. G., & Pettersson, L. J. (2003). Preparation of alumina-supported palladium catalysts for complete oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, 249(1), 165-174.
- Pesty, F., Steinrück, H.-P., & Madey, T. E. (1995). Thermal stability of Pt films on TiO₂(110):

- evidence for encapsulation. *Surface Science*, 339(1-2), 83-95.
- Peters, P. E., Schiffino, R. S., & Harriott, P. (1988). Heat transfer in packed-tube reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(2), 226-233.
- Petrovic, S., Karanovic, L., Stefanov, P. K., Zdujic, M., & Terlecki-Baricevic, A. (2005). Catalytic combustion of methane over Pd containing perovskite type oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58(1-2), 133-141.
- Pfefferle, W. C. (1977). *Method of Starting a Combustion System Utilizing a Catalyst* Brevet américain 4 019 316.
- Pinjala, V., Chen, Y. C., & Luss, D. (1988). Wrong-way behavior of packed-bed reactors: II. Impact of thermal dispersion. *AIChE Journal*, 34(10), 1663-1672.
- Prigent, M. (1985). Overview of Catalysis Problems in Automotive Catalytic Mufflers. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 40(3), 393-409.
- Rafii Sereshki, B. (2007). *Heat transfer effect on operation and performance of auto cyclic catalytic reactor*. M.Sc.A. inédit, Ecole Polytechnique, Montreal (Canada), Canada.
- Ramanathan, K., West, D. H., & Balakotaiah, V. (2004). Light-off and cumulative emissions in catalytic monoliths with nonuniform catalyst loading. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(16), 4668-4690.
- Rashidzadeh, M., Peyrovi, M. H., & Mondegarian, R. (2000). Alumina-based supports for automotive palladium catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 69(1), 115-122.
- Reddy, B. M., Ganesh, I., & Khan, A. (2004). Stabilization of nanosized titania-anatase for high temperature catalytic applications. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223(1-2), 295-304.

Reidy, D. J., Holmes, J. D., & Morris, M. A. (2006). Preparation of a highly thermally stable titania anatase phase by addition of mixed zirconia and silica dopants. *Ceramics International*, 32(3), 235-239.

Résultats du réexamen de la stratégie communautaire de réduction des émissions de CO₂ des voitures et véhicules commerciaux légers. (COM(2007) 19)(2007). COM(2007) 19). Bruxelles: Communication de la Commission au Conseil et au Parlement Européen, Commission des Communautés Européennes.

Ribeiro, F. H., Chow, M., & Dalla Betta, R. A. (1994). Kinetics of the Complete Oxidation of Methane over Supported Palladium Catalysts. *Journal of Catalysis*, 146(2), 537-544.

Roth, D., Gelin, P., Primet, M., & Tena, E. (2000). Catalytic behaviour of Cl-free and Cl-containing Pd/Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of methane at low temperature. *Applied Catalysis A: General*, 203(1), 37-45.

Roy, S., Bauer, T., Al-Dahhan, M., Lehner, P., & Turek, T. (2004). Monoliths as multiphase reactors: A review. *AIChE Journal*, 50(11), 2918-2938.

Ryu, C. K., Ryoo, M. W., Ryu, I. S., & Kang, S. K. (1999). Catalytic combustion of methane over supported bimetallic Pd catalysts: effects of Ru or Rh addition. *Catalysis Today*, 47(1-4), 141-147.

Salin, L., Potvin, C., Tempere, J.-F., Boudart, M., Djega-Mariadassou, G., & Bart, J.-M. (1998). Percentage of metal exposed on commercial three-way catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(12), 4531-4535.

Salomons, S., Hayes, R. E., Poirier, M., & Sapoundjiev, H. (2003). Flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures. *Catalysis Today*, 83(1-4), 59-69.

San-Miguel, M. A., Oviedo, J., & Sanz, J. F. (2007). Influence of temperature on the

interaction between Pd clusters and the TiO_2 (110) surface. *Physical Review Letters*, 99(6), 066102.

Santos, H., & Costa, M. (2008). The relative importance of external and internal transport phenomena in three way catalysts. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(5-6), 1409-1422.

Sapundzhiev, C., Chaouki, J., Guy, C., & Klvana, D. (1993). Catalytic combustion of natural gas in a fixed bed reactor with flow reversal. *Chemical Engineering Communications*, 125, 171-186.

Satterfield, C. N. (1991). *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice* (2nd ed.^e éd.). New York: McGraw-Hill.

Sazonov, V. A., Ismagilov, Z. R., & Prokudina, N. A. (1999). Catalytic combustion of lean methane-air mixtures. *Catalysis Today*, 47(1-4), 149-153.

Schneider, S. H. (1989). *Global Warming*. New York: Vintage Books.

Schwarz, J. A., Contescu, C., & Contescu, A. (1995). Methods for preparation of catalytic materials. *Chemical Reviews*, 95(3), 477.

Schwiedernoch, R., Tischer, S., Correa, C., & Deutschmann, O. (2003). Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith. *Chemical Engineering Science*, 58(3-6), 633-642.

Seborg, D. E., Edgar, T. F., & Mellichamp, D. A. (2004) (2nd ed.). *Process dynamics and control*. New York: Wiley.

Sekizawa, K., Eguchi, K., Widjaja, H., Machida, M., & Arai, H. (1996). Property of Pd-supported catalysts for catalytic combustion. *Catalysis Today*, 28(3), 245-250.

Sekizawa, K., Widjaja, H., Maeda, S., Ozawa, Y., & Eguchi, K. (2000). Low temperature

oxidation of methane over Pd catalyst supported on metal oxides. *Catalysis Today*, 59(1-2), 69-74.

Shan, M., Guo, Y., Wu, D., Zhong, Q., & Lu, G. (2003). Factors analysis of Pd/TiO₂ catalyst deactivation in methane combustion. *Huaxue Tongbao*, 66(10), w086-081-w086/084.

Sheintuch, M., & Nekhamkina, O. (2004). Comparison of flow-reversal, internal-recirculation and loop reactors. *Chemical Engineering Science*, 59(19), 4065-4072.

Shelef, M. (1975). Nitric Oxide: Surface Reactions and Removal from Auto Exhaust. *Catalysis Reviews*, 11(1), 1 - 40.

Shelef, M., & Gandhi, H. S. (1974). Reduction of nitric oxide in automobile emissions. *Platinum Metals Review*, 18(1), 2-14.

Shelef, M., & McCabe, R. W. (2000). Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? *Catalysis Today*, 62(1), 35-50.

Siemund, S., Leclerc, J. P., Schweich, D., Prigent, M., & Castagna, F. (1996). Three-way monolithic converter: Simulations versus experiments. *Chemical Engineering Science*, 51(15), 3709-3720.

Simone, D. O., Kennelly, T., Brungard, N. L., & Farrauto, R. J. (1991). Reversible poisoning of palladium catalysts for methane oxidation. *Applied catalysis*, 70(1), 87-100.

Soomro, M., & Hughes, R. (1979). Thermal conductivity of porous catalyst pellets. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 57(1), 24-28.

Strots, V. O., Bunimovich, G. A., Matros, Y. S., Zheng, M., & Mirosh, E. A. (1998). Novel catalytic converter for natural gas powered diesel engines. *Proceedings of the 1998 SAE International Congress Exposition, Feb 23-26 1998* (Vol. 1313, pp. 81-89)SAE, Warrendale, PA, USA.

- Song, S.K., Klvana, D., & Kirchnerova, J. (2001). Kinetics of propane combustion over $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ perovskite. *Applied Catalysis A: General* 213(1), 113-121.
- Tauster, S. J. (1985). Strong metal-support interactions: facts and uncertainties. *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints, Miami Beach, FL, USA* (Vol. 30, pp. 132).
- Tauster, S. J., & Fung, S. C. (1978). Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA-VB. *Journal of Catalysis*, 55(1), 29-35.
- Tauster, S. J., Fung, S. C., & Garten, R. L. (1978). Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 100(1), 170-175.
- Taylor, K. C. (1993). Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems. *Catalysis Reviews*, 35(4), 457 - 481.
- Thevenin, P. O., Pocoroba, E., Pettersson, L. J., Karhu, H., Väyrynen, I. J., & Järås, S. G. (2002). Characterization and Activity of Supported Palladium Combustion Catalysts. *Journal of Catalysis*, 207(1), 139-149.
- Tomasic, V., Gomzi, Z., & Zrnecvic, S. (2002). Reaction and mass transfer effects in a catalytic monolith reactor. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 77(2), 245-253.
- Uberoi, M., & Pereira, C. J. (1996). External mass transfer coefficients for monolith catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(1), 113-116.
- van Giezen, J. C., van den Berg, F. R., Kleinen, J. L., van Dillen, A. J., & Geus, J. W. (1999). Effect of water on the activity of supported palladium catalysts in the catalytic combustion of methane. *Catalysis Today*, 47(1-4), 287-293.
- Veser, G., & Frauhammer, J. (2000). Modelling steady state and ignition during catalytic

- methane oxidation in a monolith reactor. *Chemical Engineering Science*, 55(12), 2271-2286.
- Vlachos, D. G. (1997). Two-dimensional detailed chemistry simulations in catalytic monoliths for methane combustion. *Proceedings of the 1997 Fall Technical Meeting on Chemical and Physical Processes in Combustion, Oct 27-29 1997* (pp. 305).
- Wakao, N., & Kaguei, S. (1982). *Heat and Mass Transfer in Packed Beds*. New York: Gordon and Breach.
- Wang, C. B., Ho, C. M., Lin, H. K., & Chiu, H. C. (2002). Low temperature complete combustion of methane over titania-modified alumina-supported palladium. *Fuel*, 81(14), 1883-1887.
- Wang, C. B., Lee, H. G., Yeh, T. F., Hsu, S. N., & Chu, K. S. (2003). Thermal characterization of titania-modified alumina-supported palladium and catalytic properties for methane combustion. *Thermochimica Acta*, 401(2), 209-216.
- Wang, Y.-N., Larachi, F., & Roy, S. Simulating the Dynamics of Gas-Solid Flows in a Multichannel Microcirculating Fluidized Bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, doi:10.1021/ie8012083
- Wicke, E., & Vortmeyer, D. (1959). Zundzonen heterogener Reaktionen in gasdurchstromten Korerschichten. *Bericht Bunsengesellschaft*, 63, 145-152.
- Widjaja, H., Sekizawa, K., Eguchi, K., & Arai, H. (1997). Oxidation of methane over Pd-supported catalysts. *Catalysis Today*, 35(1-2), 197-202.
- Widjaja, H., Sekizawa, K., Eguchi, K., & Arai, H. (1999). Oxidation of methane over Pd/mixed oxides for catalytic combustion. *Catalysis Today*, 47(1-4), 95-101.
- Wong, W. Y., Midkiff, K. C., & Bell, S. R. (1991). Performance and emissions of a natural gas

- dual-fueled, indirect injected diesel engine. *Milwaukee, WI, USA* (pp. 1-11) SAE.
- Worth, D. J., Kolaczowski, S. T., & Spence, A. (1993). Modelling channel interaction in a catalytic monolith reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 71(A3), 331-333.
- Yagi, S., & Wakao, N. (1959). Heat and Mass Transfer from Wall to Fluid in Packed Bed. *AIChE Journal*, 5, 79.
- Yamamoto, H., & Uchida, H. (1998). Oxidation of methane over Pt and Pd supported on alumina in lean-burn natural-gas engine exhaust. *Catalysis Today*, 45(1-4), 147-151.
- Yoonm, P., & Thodos, G. (1970). Viscosity of nonpolar gaseous mixtures at normal pressures. *AIChE Journal*, 16(2), 300.
- Young, L. C., & Finlayson, B. A. (1974). Mathematical modeling of the monolith converter. *Advances in Chemistry Series*, 13, 629-643.
- Yu Yao, Y. F., & Kummer, J. T. (1976). Study of the base metal oxide emission control oxidation catalysts. *Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society* 21(4), 807-816.
- Zanoletti, M., Klvana, D., Kirchnerova, J., Perrier, M., & Guy, C. (2009). Auto-cyclic reactor: Design and evaluation for the removal of unburned methane from emissions of natural gas engines. *Chemical Engineering Science*, 64(5), 945-954.
- Zelenka, P., Cartellieri, W., & Herzog, P. (1996). Worldwide diesel emission standards, current experiences and future needs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 10(1-3), 3-28.
- Zwinkels, M. M., Jaras, S. G., & Griffin, T. A. (1993). Catalytic Materials for High-temperature Combustion. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35(3), 319-358.
- Zygourakis, K. (1989). Transient operation of monolith catalytic converters: a two-

dimensional reactor model and the effects of radially nonuniform flow distributions.

Chemical Engineering Science, 44(9), 2075-2086.

Annexe 1

Composition du NGV

Composition	Fraction molaire			
	Réf. 1	Réf. 2	Réf. 3	Réf. 4
CH ₄	0,9553	0,8800	0,9182	0,9439
C ₂ H ₆	0,0206	0,0500	0,0291	0,0329
C ₃ H ₈	0,0012	0,0500	0,0000	0,0057
n-C ₄ H ₁₀ , i-C ₄ H ₁₀	0,0001	0,0200	0,0000	0,0026
n-C ₅ H ₁₂ , i-C ₅ H ₁₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012
C ₆ H ₁₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013
N ₂	0,0194	0,0000	0,0446	0,0096
CO ₂	0,0034	0,0000	0,0081	0,0028
Comp. normalisée				
CH ₄	0,9776	0,8800	0,9693	0,9558
C ₂ H ₆	0,0211	0,0500	0,0307	0,0333
C ₃ H ₈	0,0012	0,0500	0,0000	0,0058
n-C ₄ H ₁₀ , i-C ₄ H ₁₀	0,0001	0,0200	0,0000	0,0026
n-C ₅ H ₁₂ , i-C ₅ H ₁₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012
C ₆ H ₁₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013
Hydrocarbure équivalent,				
C_nH_m				
n	1,024	1,210	1,031	1,064
m	4,048	4,420	4,061	4,128
PM _{eq}	16,334	18,940	16,430	16,899
Rapport H/C	3,953	3,653	3,940	3,879

Référence 1 : Gaz Métropolitaine (11 juillet 2006); Référence 2 : Ando et al. 2003;

Référence 3 : Nowak et al. 1994; Référence 4 : Wong et al. 1991.

A1.1 Composition normalisée

La composition normalisée des hydrocarbures ne tient pas compte des concentrations initiales de CO₂ et de N₂ et elle est définie par la relation suivante :

$$\bar{x}_i = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^{NC} x_i}$$

A1.2 Hydrocarbure équivalent

Le NGV est constitué principalement de méthane accompagné par d'autres hydrocarbures (C₂-C₆) en concentrations variables x_i , selon son origine géographique. Afin de simplifier les calculs, il est possible de caractériser le mélange d'hydrocarbures avec un seul hydrocarbure équivalent (C_nH_m), comme étant représentatif du mélange original. Par exemple, si un mélange est composé par 95% de méthane et 5% d'éthane, on peut représenter le même mélange par un seul hydrocarbure équivalent qui possède 95% des propriétés du méthane et 5% des propriétés de l'éthane.

Les nombres d'atomes de carbone (n) et d'hydrogène (m) caractérisant l'hydrocarbure équivalent sont calculés à partir de la somme entre le nombre d'atomes respectivement de carbone et d'hydrogène de chaque composant multiplié par leur concentration normalisée. Mathématiquement on écrit :

$$n = \sum_{i=1}^{NC} \bar{x}_i \cdot c_i \quad m = \sum_{i=1}^{NC} \bar{x}_i \cdot h_i$$

On définit le poids moléculaire de l'hydrocarbure équivalent comme étant la somme du poids moléculaire de chaque composant multiplié par sa concentration normalisée :

$$PM_{eq} = \sum_{i=1}^{NC} PM_i \cdot \bar{x}_i$$

Le rapport H/C est défini comme étant le rapport entre les coefficients m et n de l'hydrocarbure équivalent :

$$H/C = \frac{m}{n}$$

Annexe 2

Exemple de calcul du débit des gaz d'échappement

Cet exemple de calcul du débit des gaz d'échappement est fait à partir des paramètres du moteur 6C107NG à aspiration naturelle fabriqué par la compagnie polonaise Andria-Mot, en service sur des autobus métropolitains depuis 1967. La table A2.1 présente les données mécaniques les plus importantes pour ce type de moteur.

Table A2.1 Paramètres mécaniques du moteur 6C107GN

Paramètres	6C107GN
Aspiration	Naturelle
λ	1
Intervalle de vitesse (rpm), n	900÷2500
Volume du moteur (litre), V	6,54
Couple (Nm) / vitesse (rpm), C	373/1650
Consommation spécifique (g/kWh), C_s	233
Efficacité totale, ϵ	31,6

A2.1 Pression moyenne effective (pme)

La pme représente la pression moyenne du mélange gazeux dans le moteur. Elle est fonction du couple généré et du volume du moteur.

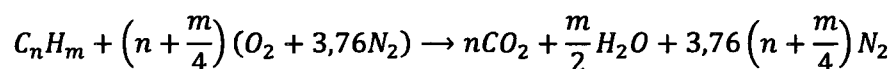
$\tau = 4$ pour un moteur à 4 temps

$$pme = \frac{2\pi}{V} C \frac{\tau}{2}$$

V (m ³)	0,00654
Couple (Nm)	373
pme (Pa)	716706

A2.2 (A/F)_s

Pour calculer le rapport air/combustible stœchiométrique, on écrit la réaction de combustion complète pour l'hydrocarbure équivalent C_nH_m :



Par définition, on a :

$$(A/F)_s = \left(\frac{m_{air}}{m_{comb}}\right)_s = \frac{PM_{air}}{PM_{comb}} \frac{4,76 \left(n + \frac{m}{4}\right)}{1}$$

En considérant la composition du NGV fournie par Gaz métropolitaine (voir Annexe 1), on peut calculer le rapport air/combustible pour le mélange stœchiométrique.

n	1,024
m	4,048
PM _{air} (g/mol)	29
PM _{comb} (g/mol)	16,3
(A/F) _s	17,2

A2.3 Efficacité volumétrique (ϵ_v)

L'efficacité volumétrique représente le rapport entre la masse réelle du mélange entrant dans le cylindre pendant un cycle et la masse du mélange, en supposant le remplissage complet. Dans le cas de moteurs à aspiration naturelle, ϵ_v est de l'ordre de 0,6÷0,8, tandis que pour les moteurs turbo cette valeur est plus élevée ($\epsilon_v > 1$; $\epsilon_{v,max} = 1,2$) (Dudek & Rudkowski, 2004; Heywood, 1988).

$$\epsilon_v = \frac{p_{me} \cdot \lambda \cdot (A/F)_s \cdot C_s}{\rho_a} \cdot f$$

p_{me} (Pa)	716706
λ	1
$(A/F)_s$	17,2
C_s (g/kWh)	233
ρ_a (kg/m ³) ^a	1,2
f , facteur de conversion	2,7778E-10
ϵ_v	0,66

^a valeur calculée à 10°C et 1 bar

A2.4 Débit des gaz d'échappement ($\dot{Q}$)

Le débit des gaz d'échappement est fonction du volume du moteur, de la vitesse et de l'efficacité volumétrique. Pour n'importe quel type de moteur (essence, diesel ou au gaz naturel), l'équation suivante s'applique :

$$\dot{m} = 0,5 \cdot V \cdot n \cdot \epsilon_v \cdot \rho_a$$

où $\dot{m}$ représente le débit massique du mélange, V le volume du moteur, n la vitesse moyenne, ϵ_v l'efficacité volumétrique et ρ_a la densité de l'air en aspiration.

Le coefficient 0.5 indique que le moteur est à 4 temps (les cylindres se remplissent chaque 2 tours).

La densité de l'air en aspiration peut être calculée à partir de la relation :

$$\rho_a = \frac{P_a}{RT_a}$$

Pour $P_a = 1$ bar, $T_a = 288$ K et $R = 287$ J/Kg K, la densité de l'air en aspiration vaut $1,2$ kg/m³.

V (m ³)	0,00654
n (rpm)	1200
ϵ_v	0,66
ρ_a (kg/m ³)	1,21
$\dot{m}$ (g/s)	52,2
$\dot{Q}^b$ (litre/min)	2060

^b Débit volumétrique calculé à 25°C et 1 bar

Annexe 3

Calcul des paramètres pour le contrôleur PID

Afin d'optimiser le système de préchauffage, un contrôleur de type PID a été introduit dans le logiciel Labview. Pour calculer les paramètres de réglage, la méthode IMC (Internal Model Control) a été utilisée (Seborg, Edgar, & Mellichamp, 2004).

On a utilisé un modèle de premier ordre avec retard, auquel on a ajouté un filtre pour atténuer le bruit de mesure du thermocouple de contrôle (set point). L'ensemble des paramètres est résumé au Tableau A3.1.

Tableau A3.1 Paramètres du réglage du contrôleur PID (équations)

Equation du modèle	$Z_n = Z_{n-1} + K_c \cdot \left(e_n - e_{n-1} + \frac{\Delta t}{\tau_I} e_n + \frac{\tau_D}{\Delta t} \cdot (e_n - 2e_{n-1} + e_{n-2}) \right)$
Filtre	$P_n = \alpha \cdot Z_n + (\alpha - 1) \cdot P_{n-1} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$
Temps de réponse	$\tau = 1.5 \cdot (t_{63,2\%} - t_{28,3\%})$
Temps mort	$\theta = t_{63,2\%} - \tau$
Constante de syntonisation de boucle fermée	$\lambda \approx \tau$
Gain	$K = \Delta T / \Delta p$
Gain	$K_c = \frac{1}{K} \frac{2 \left(\frac{\tau}{\theta} \right) + 1}{2 \left(\frac{\lambda}{\theta} \right) + 1}$
Intégral	$\tau_I = \frac{\theta}{2} + \tau$
Différentiel	$\tau_D = \frac{\tau}{2 \left(\frac{\tau}{\theta} \right) + 1}$

Pour déterminer des valeurs convenant pour les paramètres, la réponse du système à un *step input* typique a été étudiée. Pour un débit constant d'air de 140 l/min, la température atteinte par le gaz en imposant une puissance de 40% (on 4 seconds sur 10) aux éléments chauffants 1 & 2 est de 230 °C. La réponse obtenue en imposant une puissance de 40% aux éléments 3 & 4 est montrée à la Figure A3.1. La température atteinte dans ce cas est de 410 °C.

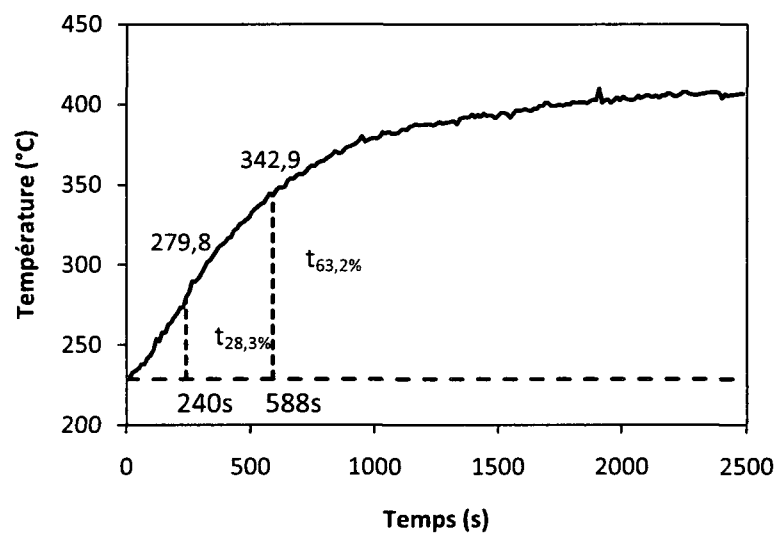


Figure A3.1 Réponse du préchauffage à un *step input* de 40% (éléments 1 et 2, 40%; éléments 3 et 4, 40%)

Les valeurs des paramètres calculés sont résumées au Tableau A3.2. Avec un intervalle de temps de 20s les variations de température sont inférieures à $\pm 2^{\circ}\text{C}$ et la réponse du système se fait toujours rapidement et sans dépassement.

Tableau A3.2 Paramètres du réglage du contrôleur PID

τ	522 s	K	4,5 °C/%	τ_I	555 s
λ	500 s	K_c	0,234 °C/%	τ_D	31 s
ϑ	66°C	α	0,5		

Annexe 4

Photos du montage expérimentale et du réacteur auto-cyclique

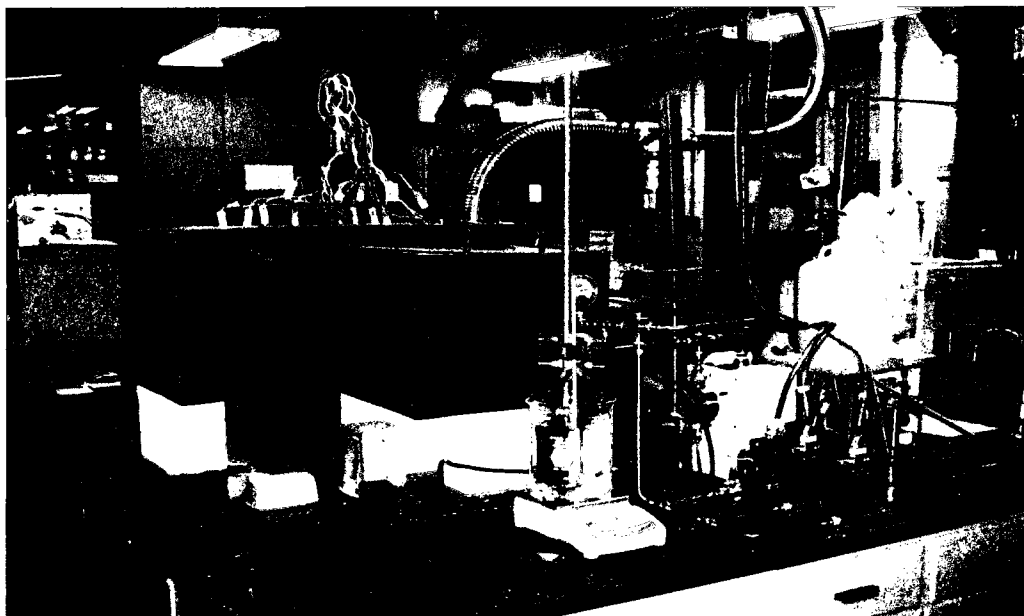


Photo A4.1



Photo A4.2



Photo A4.3

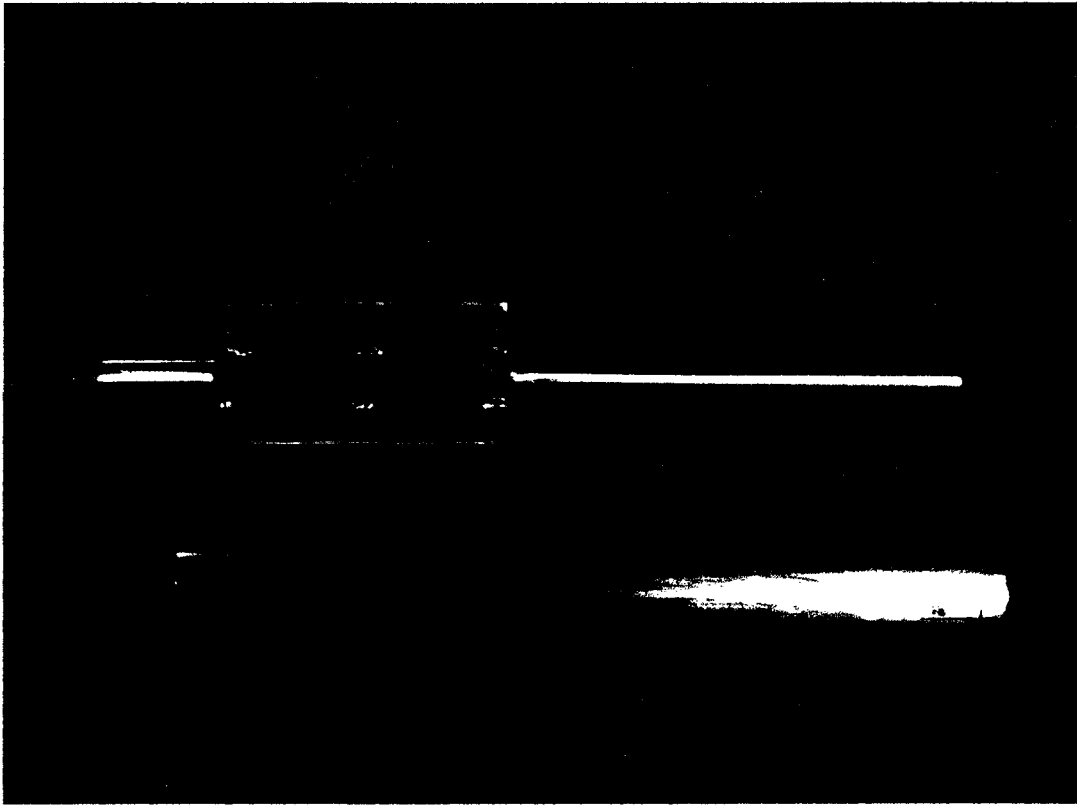


Photo A4.4

Liste des photographies:

Photo A4.1 : Montage expérimental;

Photo A4.2 : Phase de remplissage du réacteur ACR (laine minérale);

Photo A4.3 : Vue interne du réacteur;

Photo A4.4 : Tube interne et tube externe;

Annexe 5

Calcul des incertitudes expérimentales

La conversion, selon sa définition, peut s'exprimer en fonction des concentrations de méthane à l'entrée et à la sortie du réacteur :

$$X = \frac{c_{CH_4}^{in} - c_{CH_4}^{out}}{c_{CH_4}^{in}}$$

D'après l'étalonnage chromatographique, la concentration de méthane est proportionnelle à la surface du pic correspondant. On peut donc exprimer la conversion en fonction de la surface du pic (S_{CH_4}), selon la relation :

$$X = \frac{S_{CH_4}^{in} - S_{CH_4}^{out}}{S_{CH_4}^{in}}$$

Pour n'importe quelle fonction $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, l'incertitude globale est donnée par la relation de Kline et McClintock :

$$\Delta f = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \Delta x_n \right)^2 \right]^{1/2}$$

Afin d'établir l'incertitude sur la conversion, on applique cette relation à la définition précédente :

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{S_{CH_4}^{out}}{S_{CH_4}^{in} - S_{CH_4}^{out}} \cdot \left[\left(\frac{\Delta S_{CH_4}^{in}}{S_{CH_4}^{in}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta S_{CH_4}^{out}}{S_{CH_4}^{out}} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Puisque :

$$\frac{S_{CH_4}^{out}}{S_{CH_4}^{in} - S_{CH_4}^{out}} < 1$$

$$\left[\left(\frac{\Delta S_{CH_4}^{in}}{S_{CH_4}^{in}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta S_{CH_4}^{out}}{S_{CH_4}^{out}} \right)^2 \right]^{1/2} < \left[2 \cdot \left(\frac{\Delta S}{S} \right)_{max}^2 \right]^{1/2}$$

Donc :

$$\frac{\Delta X}{X} < \sqrt{2} \cdot \left(\frac{\Delta S}{S} \right)_{max}$$

Annexe 6

Propriétés physiques

A6.1 Propriétés de la phase gazeuse

a) Chaleur spécifique $C_{pf}(T)$

Pour chaque composant on peut exprimer le C_p selon la fonction (Perry & Green, 2008):

$$C_{pi} \cdot PM_i = c_{1i} + c_{2i} \cdot \left[\frac{c_{3i}}{T} / \sinh\left(\frac{c_{3i}}{T}\right) \right]^2 + c_{4i} \cdot \left[\frac{c_{5i}}{T} / \cosh\left(\frac{c_{5i}}{T}\right) \right]^2$$

La chaleur spécifique du mélange est donc calculée par moyenne pondérée sur les fractions molaires de chaque composant :

$$C_{p,mix} = \sum_{i=1}^{NC} Y_i \cdot C_{pi}$$

Dans ce cas la chaleur spécifique est exprimée en J/kg·K et la température en K.

b) Viscosité $\mu_f(T)$

Méthane

Pour prédire la valeur de viscosité du méthane gazeuse, la méthode de Yoon et Todos (Yoonm & Thodos, 1970) a été utilisée :

$$\mu = 4,60 \cdot 10^{-4} \frac{N \cdot PM^{1/2} P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}}$$

avec :

$$N = 0,00034 \cdot T_r^{0,94} \quad \text{pour } T_r \leq 1,5$$

$$N = 0,0001778 \cdot (4,58 \cdot T_r - 1,67)^{0,625} \quad \text{pour } T_r > 1,5$$

La viscosité est en centpoise (mPa·s) si T_c et P_c sont en K et Pa respectivement.

Dioxyde de carbone

La valeur de viscosité du CO_2 a été calculée par la méthode de Stiel et Thodos pour les substances non polaires:

$$\mu \cdot \xi \cdot 10^5 = 46,10 \cdot T_r^{0,618} - 20,4 \cdot e^{-0,449 \cdot T_r} + 19,4 \cdot e^{-4,058 \cdot T_r} + 1$$

avec :

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{PM^{1/2} P_c^{2/3}}$$

La viscosité est en centpoise (mPs·s) si T_c et P_c sont en K et atm respectivement.

Vapeur d'eau

La viscosité de la vapeur d'eau est estimé par la méthode de Reichemberg pour les gaz polaire non hydrocarbure à faible pression :

$$\mu = \frac{A \cdot T_r}{[1 + 0,36 \cdot T_r \cdot (T_r - 1)]^{1/6}}$$

avec :

$$A = 1,6104 \cdot 10^{-10} \left[\frac{PM^{1/2} P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} \right]$$

La viscosité est en Pa·s (10^3 cp) si T_c et P_c sont en K et Pa respectivement.

Air

Pour calculer la viscosité de l'air, on utilise la forme polynomiale suivante (Incropera, 1990) :

$$\mu(T) = c1 + c2 \cdot T + c3 \cdot T^2$$

La viscosité est en Pa·s et la température en K.

Viscosité du mélange gazeux

Pour prédire la viscosité d'un mélange gazeux à faible pression et $T_r < 0,6$, la méthode de Bromley et Wilke est recommandée :

$$\mu_{mix} = \sum_{i=1}^{NC} \frac{\mu_i}{1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \left(Q_{ij} \frac{Y_j}{Y_i} \right)}$$

où le paramètre d'interaction est défini comme suit :

$$Q_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{PM_j}{PM_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\sqrt{8} \cdot \left[1 + \frac{PM_i}{PM_j} \right]^{1/2}}$$

c) Diffusion moléculaire, D_{ij}

Le coefficient de diffusion moléculaire d'un composant i par rapport au composant j, peut être calculé à partir de la relation de Fuller (1966) (Fuller, Schettler, & Giddings, 1966):

$$D_{ij} = \frac{1,00 \cdot 10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{1}{PM_i} + \frac{1}{PM_{ij}} \right)^2}{P \cdot \left[(\sum_i v_i)^{1/3} + (\sum_j v_j)^{1/3} \right]^2}$$

Si la pression P est en atm, la température T en K et le poids moléculaire PM en kg/kmol, le coefficient de diffusion sera en cm^2/s .

Pour prédire le coefficient de diffusion moléculaire d'un composant i par rapport à un mélange multicomposant, la relation de Wilke peut être utilisée :

$$D_{i,mix} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{Y_j}{D_{ij}}}$$

d) Conductivité thermique, k_f

Méthane

La conductivité thermique du méthane peut être estimée par l'équation de Misisic et Thodos, valable pour $T_r < 1$:

$$k = 10^{-7} \cdot (14,52 \cdot T_r - 5,14)^{2/3} \frac{C_p}{\xi}$$

Si la température T est en K, la pression P en Pa et le poids moléculaire en kg/kmol, alors k est exprimée en $\text{W/m}\cdot\text{K}$.

Dioxyde de carbone

Pour l'estimation de la conductivité thermique du CO₂, l'équation de Bromley, applicable aux molécules de type linéaire, peut être utilisée :

$$k = \frac{\mu}{PM} \left(1,30 \cdot C_v + 14644,0 - \frac{2928,8}{T_r} \right)$$

Pour k en W/m·K, μ doit être en Pa·s, C_p en J/kg·K et T en K.

Vapeur d'eau

Pour l'eau, la conductivité thermique peut être calculée à partir de la relation de Stiel et Todos, pour les molécules non linéaires :

$$k = \frac{\mu}{PM} (1,15 \cdot C_v + 16903,36)$$

Air

Hayes & Kolaczowski (1997) proposent une corrélation polynomiale pour la conductivité de l'air :

$$k = 1,679 \cdot 10^{-2} + 5,073 \cdot 10^{-5} \cdot T$$

où la température est en K et la conductivité en W/m·K.

Conductivité thermique du mélange gazeux

La conductivité thermique d'un mélange gazeux peut être estimée par la relation de Wassiljewa:

$$k_{mix} = \sum_{i=1}^{NC} \frac{k_i}{1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \left(A_{ij} \frac{Y_j}{Y_i} \right)}$$

Le paramètre d'interaction binaire A_{ij} est obtenu par la méthode de Lindsay et Bromley :

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_i}{\mu_j} \left(\frac{PM_j}{PM_i} \right)^{3/4} \left(\frac{T + S_i}{T + S_j} \right) \right]^{1/2} \right\}^2 \cdot \left(\frac{T + S_{ij}}{T + S_i} \right)$$

avec :

$$S_{i,j} = 1.5T_{bi,j}$$

$$S_{ij} = C \cdot \sqrt{S_i \cdot S_j}$$

où $C = 1.0$. Si au moins un des composants i ou j est très polaire, alors $C = 0,73$. Toutes les températures sont exprimées en K.

Conductivité thermique axiale et radiale dans le lit compact

Les valeurs de conductivité thermique k_{af} et k_{rf} peuvent être calculées à partir du nombre de Peclet, Pe_H .

Dixon et Cresswell (1979) (Dixon & Cresswell, 1979) proposent les corrélations suivantes :

$$\frac{1}{(Pe_H)_{rf}} = 0,1 + \frac{0,66\phi}{RePr}$$

et

$$\frac{1}{(Pe_H)_{af}} = \frac{0,73\phi}{RePr} + \frac{0,5}{\left(1 + \frac{9,7\phi}{RePr}\right)}$$

A6.2 Propriétés de la phase solide

a) Chaleur spécifique du monolithe $C_{pw}(T_s)$

Les propriétés du monolithe dépendent du substrat. En accord avec Hayes et al. (1992) (Hayes, Kolaczowski, & Thomas, 1992), on peut écrire la chaleur spécifique du monolithe, en fonction de la température du solide T_s , en utilisant la corrélation suivante :

$$C_{pw} = 938 + 0,2268 \cdot T_s$$

où la température est en K et la capacité en J/kg·K.

b) Conductivité thermique du monolithe $k_w(T_s)$

De façon similaire, on peut calculer la conductivité thermique avec la relation suivante :

$$k_w = 0,9558 - 2,09 \cdot 10^{-4} T_s$$

en étant la température en K et la conductivité en W/m.K.

c) Conductivité thermique du lit compact $k_p(T_s)$

La conductivité axiale dans un lit compact, composé par des particules sphériques de porosité ε , peut être calculée à partir de la relation suivante (Dixon & Cresswell, 1979) :

$$k_{bed} = \frac{2k_f(1-\varepsilon)^{0,5}}{\left(1 - \frac{k_f B}{k_p}\right)} \left[\frac{\left(1 - \frac{k_f}{k_p}\right)^B}{\left(1 - \frac{k_f B}{k_p}\right)^2} \ln\left(\frac{k_p}{Bk_f}\right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{\left(1 - \frac{k_f B}{k_p}\right)} \right]$$

où k_f = conductivité du fluide

k_p = conductivité des billes

$$B = 1,25 \cdot \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)^{10/9}$$

Si on considère la distribution du catalyseur homogène (billes), pour le lit compact on peut écrire

$$k_{rs} = k_{as} = k_{bed}$$

A6.3 Valeurs numériques des propriétés physiques

Chaleur spécifique $C_p(T)$

Tableau A6.1 Paramètres de l'équation polynomial pour la phase gazeuse

	c1	c2	c3	c4	c5	PM [kg/kmol]	$C_p(673\text{ K})$ [J/kg·K]
CH ₄	0,3330E+5	0,7993E+5	2,0869E+3	0,4160E+5	991,96	16,043	3532,5
CO ₂	0,2937E+5	0,3454E+5	1,4280E+3	0,2640E+5	588	44,010	1107,6
H ₂ O	0,3336E+5	0,2679E+5	2,6105E+3	0,0890E+5	1169	18,015	2063,9
air	0,2896E+5	0,0939E+5	3,0120E+3	0,0758E+5	1484	28,951	1064,1

Tableau A6.2 Chaleur spécifique en fonction de la température pour la phase gazeuse

T [K]	$C_{p,mix}$ [J/kg·K]	
	CH ₄ : 2000 ppm; CO ₂ : 0 %; H ₂ O : 0%	CH ₄ : 2000 ppm; CO ₂ : 7,0%; H ₂ O : 14,0%.
300	1004,1	1114,1
350	1006,9	1122,3
400	1012,0	1132,5
450	1019,3	1144,6
500	1028,6	1158,2
550	1039,3	1173,1
600	1051,1	1188,7
650	1063,3	1204,7
700	1075,7	1220,7

Viscosité $\mu(T)$

Tableau A6.3 Paramètres de l'équation polynomial pour l'air

	c1	c2	c3
CH ₄	7.701E-6	4.166E-8	-7.531E-12

Tableau A6.4 Viscosité dynamique des différents composants

	T _c [K]	P _c [kPa]	$\mu \cdot 10^4$ (673 K) [Pa·s]
CH ₄	190,56	4593	0.2007
CO ₂	304,21	7390	0.3070
H ₂ O	647,13	2194	0.1890
Air	132.45	3790	0.3233

Tableau A6.5 Viscosité dynamique en fonction de la température

T [K]	$\mu_{\text{mix}} \cdot 10^4$ [Pa·s]	
	CH ₄ : 2000 ppm; CO ₂ : 0 %; H ₂ O : 0%	CH ₄ : 2000 ppm; CO ₂ : 7,0%; H ₂ O : 14,0%.
300	0,1951	0,1736
350	0,2134	0,1925
400	0,2314	0,2110
450	0,2491	0,2290
500	0,2663	0,2465
550	0,2832	0,2635
600	0,2997	0,2802
650	0,3158	0,2964
700	0,3315	0,3122