THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

École doctorale Sciences Exactes et leurs Applications

Présentée et soutenue le 12 Février 2019

par **Axel Fache**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
en Mécanique des Fluides, Energétique, Thermique, Combustion, Acoustique
Spécialité : Energétique

Power-to-gas : développement d'un réacteur catalytique pour la production de méthane de synthèse

MEMBRES DU JURY

PRESIDENT DU JURY
- Bruno CHAUDRET — Professeur, institut national des sciences appliquées de Toulouse

RAPPORTEURS
- Christian JALLUT — Professeur, université Claude-Bernard - Lyon 1
- Xuan-Mi MEYER — Professeur, école nationale supérieure des ingénieurs en arts chimiques et technologiques

EXAMINATEURS
- Anne-Cécile ROGER — Professeur, université de Strasbourg
- Marco CASTALDI — Professeur, city college of New-York
- Sabine SOCHARD — Maître de conférences, école nationale supérieure en génie des technologies industrielles
- Elsa WEISS-HORTALA — Maître-assistant, école des mines d'Albi-Carmaux

MEMBRE INVITE
- Stéphane PALMADE — Directeur technique, ENOSIS

DIRECTEUR
- Frédéric MARIAS — Professeur, école nationale supérieure en génie des technologies industrielles

UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Remerciements

Je souhaite avant tout remercier le professeur Frédéric Marias et monsieur Vincent Guerré, de m'avoir donné la possibilité de rejoindre ce projet stimulant, dont ils sont les porteurs.

J'ai apprécié de bénéficier d'une liberté suffisantes pour explorer mes propres idées (afin que cette thèse constitue véritablement une expérience personnelle de la recherche, et non un emploi déguisé d'executant), tout en ayant des lignes directrices pertinentes lorsqu'il fallait sortir des impasses.

De manière plus abstraite, je remercie le conseil régional de Nouvelle-Aquitaine, dont le financement a permis la réalisation de ce projet.

Je remercie également le professeur Marco Castaldi de m'avoir accueilli dans son laboratoire, afin que je puisse me familiariser avec la recherche expérimentale. Son équipe s'est largement investie à mes côtés, pour que la mise en place du dispositif et l'obtention de résultats soient possibles, dans un délai court. En particulier, je tiens à remercier messieurs Michael Lugo-Pimentel et Yegor Nikitin, et madame Tasnuva Moutushi, ainsi que monsieur Andrew Eng, sauveur de mon PC portable.

Mes remerciements sont par ailleurs destinés aux différentes personnes qui ont accepté de consacrer leur temps et leur énergie pour évaluer le travail effectué au cours de la présente thèse :

madame Xuan-Mi Meyer, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques et monsieur Christian Jallut, professeur à l'université de Lyon-1, rapporteurs de cette thèse;

madame Anne-Cécile Roger, professeur à l'université de Strasbourg, madame Elsa Weiss-Hortala, maitre-assistant de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux, et madame Sabine Sochard, maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles, membres du jury ;

monsieur Bruno Chaudret, professeur de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, président du jury, et monsieur Stéphane Palmade, directeur technique de l'entreprise ENOSIS, membre invité du jury, collaborateurs avec lesquels des échanges scientifiques de grande qualité ont eu lieu au cours de ces trois années.

Je remercie finalement les membres du laboratoire, qui ont apporté des regards extérieurs très intéressants, au fil des collaborations ou pour la répétition de la présentation orale de ce travail, en particulier Jean-Michel Reneaume, Sylvain Serra, et François Contamine.

Contrairement à l'usage, le présent paragraphe ne comporte aucun remerciement « personnel ». Plusieurs personnes ont influé significativement sur ce point ; pour certains, via la petite blague occasionnelle ; pour d'autres, de manière beaucoup plus sérieuse et porteuse de conséquences. Les personnes concernées le savent fort bien, et je tiens à ce que ce document reste concis.

Résumé

Un frein majeur au développement des énergies renouvelables à finalité électrogène réside dans l'inadéquation entre les moments de forte disponibilité des ressources, et les moments de forte demande de la part des consommateurs. Un élément de solution éventuel consisterait à utiliser l'énergie électrique excédentaire, en périodes de surproduction, pour produire du méthane de synthèse (power-to-gas). Cette approche présente l'avantage d'autoriser un lissage à l'échelle des saisons, car le méthane peut être stocké, transporté et utilisé facilement avec les systèmes existants. La réaction de méthanation $CO_2 + 4.H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2.H_2O$, étape clé de la chaine de power-to-gas, peut être réalisée dans un réacteur catalytique à lit fixe refroidi par la paroi. La conception d'un tel réacteur présente des difficultés d'ordre théorique et technologique. Du fait de la forte exothermicité de la réaction, le fonctionnement du réacteur tend à être instable (emballement vs. extinction). De plus, la puissance électrique excédentaire varie au cours du temps : le régime de fonctionnement du réacteur (débit de mélange réactif à convertir) doit pouvoir varier en conséquence. L'exigence de fonctionnement dynamique, pour une réaction exothermique, fait apparaitre des difficultés spécifiques auxquelles ne sont pas confrontés les réacteurs fonctionnant en régime permanent (risque d'emballement transitoire). Dans ce contexte, un projet impliquant le Laboratorie de Thermique, Energétique et Procédés et la start-up industrielle ENOSIS a été mis en place pour contribuer au développement d'un réacteur performant et sûr. Ce projet bénéficie du financement de la région Nouvelle-Aquitaine.

Dans la présente thèse, un critère théorique est introduit pour quantifier la marge de sécurité dont bénéficie un réacteur vis-à-vis des instabilités transitoires. Un logiciel est développé pour simuler, au premier ordre, le fonctionnement dynamique d'un réacteur. Cela permet d'illustrer l'optimisation d'un réacteur, en prenant en compte la contrainte de stabilité transitoire. Il est montré que l'utilisation d'un catalyseur dont la dilution est étagée, stratégie connue pour améliorer la sécurité et la performance des réacteurs en fonctionnement permanent, peut se réveler contre-productive en regard de critères transitoires de performance et/ou de sécurité. Une caractéristique clé du fonctionnement intermittent réside dans le temps de démarrage (ou de redémarrage à chaud) de la réaction, lors de l'injection soudaine de réactifs. Aussi, un examen de la durée de (re)démarrage d'un réacteur en fonction de sa température juste avant injection est mené. La relation entre température et vitesse de (re)démarrage se révèle approximativement affine.

Dans un second temps, un modèle plus précis est développé et le logiciel correspondant est écrit, afin de distinguer le comportement thermique des grains catalytiques proprement-dits du comportement de grains inertes. Ces derniers, outre leur rôle de diluant, peuvent également présenter des propriétés thermiques dont l'exploitation autoriserait possiblement une stabilisation des transitoires critiques. Aussi, quelques simulations sont lancées sur des configurations de réacteur non-conventionnelles (grains inertes pouvant être chauffés par induction, grains à changement de phase). Les résultats obtenus permettent de mieux appréhender certaines difficultés qui seront à résoudre pour permettre l'utilisation éventuelle de ces technologies disruptives.

En complément du travail théorique et numérique, une micro-campagne expérimentale a été menée au sein du *Combustion and Catalysis Laboratory* de New-York (mise en place d'un dispositif, collecte de premières données en vue d'une validation).

En parallèle de ces différents axes de recherche, une solution technologique brevetable (non détaillée dans le présent manuscrit) a également été trouvée.

Mots clés : méthanation, modélisation, simulation dynamique, optimisation, fonctionnement intermittent, lit fixe, stabilité, emballement transitoire, catalyseur étagé.

Abstract

The development of renewable energy for electricity generation is significantly hindered by the discrepancy between the moments when high amounts of energy are available and the moments when consumers demand most power supply. A prospective solution consists in using electric power surplus to produce synthetic methane, during extra production periods (power-to-gas). This solution would enable to smoothen the electric balance from a season to another, since methane can be easily stored, transported and used in existing devices.

The methanation reaction $CO_2 + 4.H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2.H_2O$ is a key step in power-to-gas. It can be completed in a fixed-bed wall-cooled reactor. Designing such a reactor leads to theoretical and technological difficulties. Because the reaction is highly exothermic, the reactor operation tends to be unstable (runaway vs. blow-out). Moreover, power surplus varies over time: the reactor must therefore enable dynamic operation (reactants flow rate variations). Dynamic completion of a highly exothermic reaction leads to specific issues which do not exist for steady-state operating reactors (risk of a transient runaway).

In this context, a project involving the Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés and the start-up company ENOSIS has been set up (with the financial support of French region Nouvelle-Aquitaine), to obtain a contribution to the development of a safe and efficient reactor.

In the present work, a theoretical criterion is introduced to quantify the safety margin of a reactor towards transient instabilities. A software is developed to perform a simplified simulation of a reactor's dynamic operation. This simulation tool is used to illustrate the process of optimizing a reactor, taking into account the transient stability constraint. It is shown that using a staggered catalyst dilution – a well known strategy to improve safety and efficiency for steady state operating reactors – can be counter-productive when it comes to transient safety/efficiency criteria.

A key characteristic of intermittent operation lies in the start-up time (or warm restart-up time) of the reaction, when reactants are injected sharply. Therefore, we examined the (re)start-up time of a reactor as a function of its temperature just before injection begins. The temperature-(re)start time relation turns out to be nearly linear.

Secondly, a more accurate model is developed and the corresponding software is encoded, with the aim of distinguishing the catalytic pellets from the inert pellets, in terms of thermal behavior. Not only do inert pellets play a diluting role, but they can also have specific thermal properties to stabilize critical transient sequences. A few simulations are thus performed on non-conventional reactor configurations (inert grains can be heated by induction, or undergo a phase change). The results provide a better understanding of some difficulties that should be solved before such disruptive technologies could eventually be operational.

As a complement to the theoretical and numerical work, a micro experimental campaign is performed in the *Combustion and Catalysis Laboratory* of New-York (setting-up an experimental device, collecting data for future validation of the simulator).

Alongside these lines of research, a patentable technological solution has also been found (not detailed in this manuscript).

Keywords: methanation, modeling, dynamic simulation, optimization, intermittent operation, fixed-bed reactor, stability, transient runaway, staggered catalyst.

Table des matières

Remerciements 1
Résumé 2
Abstract 4
Table des matières 5
0. Introduction, contexte et objectifs généraux de la thèse 7
0.1. Sources d'énergie intermittentes – le problème du stockage 7
0.2. Power-to-Hydrogen et Power-to-Gas 8
0.3. Considérations économiques 10
0.4. Objectifs global de la thèse – cahier des charges 12
1. Etude bibliographique et choix technologique 14
1.1. Généralités sur la méthanation, méthanation biologique vs. méthanation catalytique 14
1.2. Etat de l'art de la méthanation catalytique 15
1.3. Stratégies de conception et de fonctionnement des réacteurs à lit fixe refroidis à la paroi 27
1.4. Modélisation des réacteurs à lit fixe refroidis à la paroi 39
1.5. Conclusion de la bibliographie et identification des axes de travail de la thèse 57
2. Etude du comportement dynamique sur la base d'un premier modèle 59
2.1. Modèle utilisé 59
2.2. Méthode d'optimisation 79
2.3. Phénomènes gouvernant le comportement dynamique d'un réacteur à catalyseur étagé – première optimisation 89
2.4. Exploration élargie – seconde optimisation 96
2.5. Etudes complémentaires 108
2.6. Conclusion de l'étude dynamique menée avec le premier modèle 118
3. Simulateur dynamique de meilleure précision 120
3.1. Equations de conservation 121
3.2. Modèles complémentaires 136
3.3. Simulateur 140
3.4. Conclusion 157
Conclusion générale 158
Références 160
Annexe A. Analyse de sensibilité 171
A.1. Modèle utilisé et caractéristiques du réacteur étudié 171
A.2. Méthode employée 172
Annexe B. Travail expérimental 183
B.1. Dispositif expérimental 183
B.2. Protocole expérimental 190
B.3. Résultats 193
B.4. Modélisation 200

B.5. Conclusion et perspectives 207
Annexe C. 208
C.1. Premier modèle 208
C.2. Second modèle 209
Notations 215

0. Introduction, contexte et objectifs généraux de la thèse

La capacité d'une société à acquérir et maintenir une haute qualité de vie est largement conditionnée par son accès à l'énergie. Au fil de l'histoire, cet accès a été permis par l'exploitation de multiples sources d'énergie primaire.

En particulier, les ressources fossiles représentent un poids extrêmement important dans le monde moderne. Elles offrent de multiples avantages : une densité énergétique élevée, un transport et une mise en œuvre relativement aisés… Toutefois, ces différentes ressources sont associées à des inconvénients significatifs : impacts environnementaux de différentes natures, épuisabilité…

Dans ce contexte, les énergies renouvelables, un temps considérées comme obsolètes, suscitent un regain d'intérêt. Soulignons qu'il existe une différence importante entre l'exploitation « ancestrale » et l'exploitation moderne (ou future-prévisible) des énergies renouvelables : de nos jours, les ressources renouvelables sont souvent exploitées dans le but de générer de l'électricité.

0.1. Sources d'énergie intermittentes – le problème du stockage

Une difficulté inhérente à l'utilisation d'électricité réside dans la nécessité d'ajuster en permanence la puissance mise à disposition pour correspondre à la puissance appelée sur le réseau.

Or la puissance fournie par les ressources renouvelables n'est pas constante ni contrôlable (hormis hydraulique), et n'est pas corrélée aux appels de puissance.

Pour pouvoir être utilisées de manière significative, tout en restant économiquement viables[a], les énergies renouvelables doivent donc être associées à un moyen de stockage d'énergie : lorsque la production électrique est excédentaire, l'excédent est converti en une forme stockable d'énergie ; ce stock pourra être utilisé pour re-générer de l'électricité en période de sous-production.

La table 0.1 présente différentes solutions de stockage de l'énergie, avec leurs principales caractéristiques. Les différentes lignes de ce tableau sont classées par ordre croissant de quantités stockables.

[a] La viabilité économique de la méthanation sera discutée plus précisément dans la partie 0.3.

Méthode de stockage	Caractéristiques
Electrochimique (∪ Electrostatique)	Capacité de stockage pouvant aller jusqu'à plusieurs MWh, voire plusieurs dizaines de MWh
Air comprimé	Capacité de stockage pouvant aller jusqu'à plusieurs GWh.
Thermique (chaleur sensible ou latente)	Capacité de stockage pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de GWh
Gravitaire (stations de pompage-turbinage)	Capacité de stockage pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de GWh. Le nombre de zones permettant l'implantation de telles installations est limité.

Table 0.1 : Techniques de stockage de l'énergie (1) (2)

0.2. Power-to-Hydrogen et Power-to-Gas

Afin de s'affranchir des limitations dont souffrent les différents moyens de stockage présentés dans la table 0.1, une solution consiste à stocker l'énergie sous forme chimique, via les liaisons covalentes de molécules : il s'agit de **produire du combustible à partir d'électricité**[b] (processus inverse de la combustion à but électrogène). Les quantités d'énergie stockables sont alors très élevées.

Dans le concept « Power-to-Hydrogen » (**PtH**), l'électricité est utilisée pour électrolyser de l'eau : l'énergie est ainsi stockée sous forme d'H_2.

Dans le concept « Power-to-Gas » (**PtG**), l'hydrogène issu de l'électrolyse de l'eau est à son tour utilisé pour générer du méthane[c], par réaction avec une espèce carbonée (CO ou CO_2). **Cette étape supplémentaire est la méthanation**. Le méthane issu de cette étape est parfois appelé **SNG** (*substitute natural gas* ou *synthetic natural gas*).

Avant de dresser un comparatif PtH/PtG, soulignons que le ces deux voies se distinguent des techniques présentées dans la table 0.1 par deux points :

- Contrairement aux moyens de stockage présentés table 0.1, le PtG n'a pas obligatoirement pour objectif de re-générer de l'électricité en période de sous-production : la chaleur de combustion du SNG peut certes être utilisée à des fins électrogènes, mais elle peut aussi constituer l'énergie utile à proprement parler.
- Le méthane obtenu par PtG peut éventuellement être utilisé à des fins non-énergétiques. Actuellement, des composés carbonés lourds (issus du pétrole) sont fréquemment transformés pour obtenir du CH_4, ainsi qu'une multitude de produits courants (pétrochimie). L'inverse est envisageable : on peut utiliser du CH_4 pour obtenir les produits habituels de la pétrochimie. Un tel processus serait actuellement dépourvu d'intérêt : il est beaucoup plus facile d'extraire des composés lourds pour fabriquer du CH_4 que l'inverse. Mais il pourrait se révéler très utile dans un monde à l'approvisionnement pétrolier fortement contraint. D'autre part, contrairement aux composés carbonés fossiles, le CH_4 issu de la méthanation est carbone-neutre (au rendement près).

[b] En regard du 2ème principe de la thermodynamique, il peut sembler regrettable d'utiliser de l'électricité (énergie à «haute valeur») pour produire un combustible («énergie dégradée»). Le 2ème principe impose effectivement des pertes lors de la re-génération d'électricité, quelle que soit la technique employée. Cependant, dans un monde énergétiquement contraint, PtH et PtG restent potentiellement préférables à un court-circuitage (= abandon pur et simple) de l'électricité excédentaire.

[c] D'autres combustibles peuvent être envisagés. La voie la plus largement considérée a pour but de produire du méthane.

La méthanation constitue le cœur de la présente thèse, il nous faut donc comprendre l'intérêt et la pertinence du PtG, dans le contexte qui vient d'être évoqué. En particulier, il va nous falloir peser le rapport avantages/inconvénients lié à la conversion de l'hydrogène en méthane. La table 0.2 regroupe différents éléments permettant un **comparatif PtH/PtG** pour les applications énergétiques.

Power to Hydrogen	**Power to Gas**
	Nécessite une étape supplémentaire dans la chaine de conversion → coût supplémentaire, et baisse du rendement énergétique de la chaine de conversion (rendement énergétique de la méthanation ≈ 80% (1))
Densité énergétique : 8 GJ/m³ à 700 bar (3)	Densité énergétique : 10 GJ/m³ à 200 bar (3) → nécessite une compression moindre
Stockage et transport du gaz peu aisés : étanchéité et sécurité plus difficiles à garantir Un stockage sous forme d'hydrures est possible, mais ne résout pas le problème du transport. Pas d'infrastructures de stockage/transport existantes à grande échelle	Stockage et transport matures : les infrastructures existantes sont utilisables
Capacité de stockage : quelques TWh (1)	Capacité de stockage : quelques dizaines de TWh (1)
Bilan carbone : le carbone n'intervient pas	Le carbone rejeté pendant la combustion du CH_4 est celui prélevé pour générer le CH_4 ➔ Bilan neutre

Table 0.2 : Comparatif du PtH et du PtG

Ainsi, même si le PtG implique une complexification par rapport au PtH (collecte de composé carboné + méthanation), il présente un **avantage technique & économique crucial** : sa compatibilité avec l'existant (infrastructures, mais aussi dispositifs d'utilisation : chaudières industrielles ou domestiques, gazinières…)

Concernant les applications moins matures, il est difficile de savoir si l'étape de méthanation apporte un avantage décisif. Illustrons ce point à travers un exemple : on peut envisager un développement significatif des véhicules motorisés à l'hydrogène, ou au méthane (« gaz naturel pour véhicules »). Le véhicule alimenté à l'hydrogène ne rejette pas de CO_2 au cœur des agglomérations, contrairement au véhicule alimenté au CH_4. Le développement d'un réseau de stations-service au CH_4 pour véhicule (en complément du réseau de gaz naturel existant, dimensionné pour les applications existantes) ainsi que le stockage à bord des véhicules, seraient plus aisé que leur équivalent à l'hydrogène, comme indiqué table 0.2.

Prédire l'avenir est un exercice trop aléatoire pour que nous nous y risquions. Pour les applications naissantes (comme dans l'exemple développé ci-dessus), l'on peut seulement confirmer que le PtG présente des avantages et limites, pouvant le positionner comme une solution concurrente ou complémentaire par rapport au PtH ou à d'autres technologies.

0.3. Considérations économiques

L'exploration préliminaire menée dans le sous-chapitre 0.2 nous a permis d'identifier des raisons théoriques qui justifient l'intérêt potentiel de la méthanation, pour le stockage d'énergie en grande quantité[d]. Le présent sous-chapitre aborde l'aspect économique sous un angle plus quantitatif. Soulignons que la question de la rentabilité du PtG peut s'entendre sous deux angles différents : le premier angle consiste à examiner dans quelle mesure le PtG permettrait de produire un gaz qui puisse être compétitif face à d'autres sources ; le second angle consiste à évaluer si l'étape de méthanation est économiquement intéressante, en comparaison du PtH.

De Saint Jean (4) a évalué le coût du SNG, le coût de l'électricité restituée à l'issue de la chaine {énergie primaire renouvelable → PtG → re-génération d'électricité}, ainsi que leur sensibilité aux différentes hypothèses économiques (coûts d'investissement et d'exploitation de l'installation complète, coût de l'électricité, durée d'exploitation, taux d'actualisation…). L'étude prend en compte de nombreux facteurs (possibilité de valoriser également l'oxygène produit lors de l'électrolyse, coût positif ou négatif du CO_2…)

Cette étude indique qu'actuellement, le SNG est nettement plus coûteux que le gaz naturel ou le biogaz (figure 5.6 de la référence (4)):

SNG	gaz naturel	biogaz
247 à 1400 €/MWhPCS selon les hypothèses	27 €/MWhPCS	72 €/MWhPCS

Table 0.3 : Estimation du coût du gaz selon son origine d'après (4)

Ce coût est majoritairement associé à l'électrolyse, et non à l'étape de méthanation : les coûts d'opération sont majoritairement liés au remplacement des empilements de cellules.

Le CAPEX se répartit comme suit :

électrolyse	méthanation	méthanation + purification du gaz	stockage H_2
56 - 66%	16 %	28 – 33%	non pris en compte

Table 0.4 : répartition du CAPEX d'une installation de power to gas, selon (4).

L'évaluation du CAPEX peut varier significativement selon les hypothèses, et selon les éléments pris en compte. Toutefois, quelles que soient les sources, le CAPEX est toujours dominé par l'électrolyse. Ainsi, Ulleberg et al. (5) indiquent que le CAPEX pour une installation comportant un électrolyseur de 36 MW, un stockage d'H_2 à 30-200 bar et une méthanation à 20 bars se répartit comme suit :

électrolyse	stockage H2	compression	méthanation
75 - 80%	13 - 23%	3%	2 - 3,4%

Table 0.5 : Répartition du CAPEX selon la référence (5)

[d] Indiquons, à titre anecdotique, que si la méthanation nous intéresse ici dans un contexte de transition énergétique, son utilisation est assez ancienne (élimination des traces de CO dans le process de synthèse du NH_3) ; elle est aussi envisagée comme moyen futur de production de carburant pour l'exploration spatiale.

Il semble donc que le SNG ne puisse pas rivaliser avec d'autres sources de gaz dans l'avenir prévisible ; en revanche, la pertinence de l'étape de méthanation pour faciliter le stockage/transport du gaz produit (H_2 vs. CH_4) n'est pas remise en question par ces éléments bibliographiques.

Il est important de remarquer que, puisque l'excédent d'électricité renouvelable est variable par nature, le débit de production d'hydrogène varie en suivant cet excédent. Deux modes d'opération du réacteur de méthanation sont envisageables :

- soit faire fonctionner le réacteur de méthanation en régime permanent : un réservoir-tampon d'hydrogène est alors nécessaire
- soit méthaner l'hydrogène au fil de sa production : le réacteur de méthanation doit alors opérer en régime dynamique.

Or, la table 0.5 montre que la première solution implique un coût très significatif associé au stockage-tampon d'hydrogène. **Aussi, nous souhaitons concevoir le réacteur de manière à autoriser son fonctionnement dynamique**.

Des éléments complémentaires sont apportés par Parra et al. (6), qui ont mené une étude technico-économique et une ACV concernant des systèmes de PtH et de PtG. Cette étude confirme que la production d'H_2 ou de CH_4, seule, ne peut pas être compétitive ; la rentabilité est conditionnée par la valorisation, en parallèle, de nombreux autres services, et par une fiscalité moins favorable aux énergies émettrices de CO_2. Cette étude souligne que si le composé carboné est du CO_2 d'origine atmosphérique, le SNG ne peut pas être compétitif, quelles que soient les hypothèses qui ont été envisagées. Il est donc nécessaire que le composé carboné soit issu d'un autre procédé. Nous voyons que le PtG doit s'inscrire dans un système plus global, à l'interface entre le stockage de l'électricité renouvelable et la valorisation de CO/CO_2 de différentes origines (pyrolyse, gazéification, digestion anaérobie…)
Nous souhaitons attirer l'attention sur le fait que l'étude susmentionnée dresse un bilan plutôt défavorable du PtG. Cependant, nous estimons que certains éléments conduisant à ce bilan sont discutables :

i) L'étude mentionne la nécessité, pour le système de PtH/PtG, de participer au contrôle de fréquence. Or, il ne nous semble pas pertinent de considérer le contrôle de fréquence comme un service supplémentaire, vis-à-vis de la production de gaz à des fins de stockage d'électricité excédentaire. En effet, le contrôle de fréquence et l'équilibrage production/consommation correspondent à la même chose, observée sous deux angles différents (7). Si le but du PtG est de stocker des excédents électriques, alors il participe, *de facto*, au contrôle de fréquence.

ii) L'étude n'envisage le levier fiscal qu'à hauteur de 60$ par tonne de CO_2. Cette valeur semble réaliste, voire élevée, par rapport aux valeurs actuellement pratiquées. Néanmoins, certains experts recommandent une taxation du CO_2 bien plus haute, de 100 à 500€/tonne (8). Nous ne savons certes pas si de tels niveaux de taxation seront mis en application, mais il eut été intéressant de considérer qu'une fiscalité favorable au développement durable puisse aller sensiblement au-delà de la valeur qui a été retenue.

Malgré les réserves que nous exprimons vis-à-vis de certaines hypothèses défavorables au SNG, il reste difficile de s'engager sur une rentabilité du SNG dans l'avenir prévisible.

Rappelons cependant que l'objectif initial du recours au SNG n'est pas de produire un méthane moins coûteux que le gaz naturel, mais de permettre un stockage massif d'énergie intermittente. Ainsi, nous devons garder à l'esprit deux éléments particulièrement importants, et corrélés.

- le PtG a pour but de s'inscrire dans une stratégie de transition énergétique. Au-delà de la comparaison de prix SNG/gaz naturel, nous devons considérer l'impact économique du PtG à l'échelle plus large du système énergétique (9) : le PtG permet d'améliorer la rentabilité des sources renouvelables. Specht (10) estime qu'à l'échelle globale, le PtG n'est pas obligatoirement condamné à rester non-rentable.

- si le SNG est plus coûteux que le gaz naturel, il a toutefois un atout majeur pour un pays comme la France, qui ne dispose pas de ressources significatives d'hydrocarbures : contrairement au gaz naturel, le SNG n'a pas besoin d'être importé. Il peut donc être vu comme un investissement, qui évite une contribution négative à la balance commerciale[e].

0.4. Objectifs global de la thèse – cahier des charges

0.4.1. Caractéristiques attendues du gaz produit

Le système de power-to-gas doit produire un gaz dont la composition finale est compatible avec l'injection dans le réseau existant. Cette composition est établie par GRTGaz, qui distingue deux types de gaz : le gaz de type H (haut pouvoir calorifique), et le gaz de type B (bas pouvoir calorifique) (11).

Les qualités requises sont indiquées dans la table 0.6 :

	Gaz type B	**Gaz type H**
PCS (kWh/(n)m³)	9,50 à 10,50	10,70 à 12,80
Point de rosée de l'eau à la pression maximale de service en aval du raccordement	< -5°C	
teneur molaire en CO_2	< 2,5%	
teneur molaire en H_2	< 6%	
teneur molaire en CO	< 2%	

Table 0.6 : caractéristiques du gaz requises par GRTgaz

Si l'on se base, au premier ordre, sur la seule réaction $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$, et sur une composition initiale stœchiométrique du mélange, la conversion du CO_2 et de H_2 doit être supérieure à 98%, pour que les proportions de CO_2 et de H_2 restantes dans le mélange sec de sortie soient inférieures à 2,5% et 6% respectivement.

[e] En 2015, la France a importé 510 TWh_{PCS} de gaz naturel (145) ; chaque année, la France dépense de l'ordre de 10^+ Md€ au profit des pays producteurs de gaz (146).

Le résultat de ce calcul, très restrictif, doit être abordé avec recul :

- des réactions convertissent CO_2 et/ou H_2 en des espèces carbonées non-CH_4 (CO, C_2H_6…). Cependant ces réactions parallèles doivent rester limitées, car leurs produits respectifs doivent, eux-aussi, avoir une faible teneur dans le gaz produit.
- l'étape de méthanation peut être suivie d'une étape de **mise aux spécifications** permettant d'éliminer les excès d'H_2 (typiquement : par filtration membranaire) et/ou de CO_2 (typiquement : par lavage aux amines).

Par conséquent, l'on peut envisager d'avoir une conversion et une sélectivité inférieures à 98%, mais la mise aux spécifications sera d'autant plus difficile que l'écart sera important ; l'idéal est de pouvoir éviter le recours à cette étape de mise aux spécifications.

Retenons donc que notre réacteur devra **permettre une conversion des réactifs et une sélectivité élevées**, ce qui constituera un **critère majeur de choix** parmi les technologies et solutions que nous aurons à envisager.

Insistons également sur le fait que chacun des deux réactifs doit avoir une conversion élevée. L'introduction d'un réactif en excès est envisageable pour favoriser la conversion de l'autre réactif (Le Chatelier), mais accroitra, le cas échéant, la difficulté de mise aux spécifications vis-à-vis du réactif excédentaire.

0.4.2. Vers une méthanation décentralisée et modulable du CO_2

Comme nous le développerons dans le chapitre I, de multiples réacteurs pour la méthanation du CO ou du CO_2 ont été étudiés, réalisés au stade expérimental, et même exploités à l'échelle industrielle.
Cependant ces réacteurs sont presque systématiquement destinés à une production centralisée (réacteurs de grande puissance), et fonctionnent en régime permanent.

De notre côté, nous souhaitons développer un réacteur de méthanation ayant des caractéristiques cohérentes avec l'objectif de stockage des énergies intermittentes :

- le surplus de puissance électrique (= énergie à convertir) est très variable dans le temps → le réacteur doit pouvoir opérer en régime dynamique, tout en conservant en permanence des performances satisfaisantes (qualité du gaz produit), sans que ces variations ne nuisent à l'intégrité du réacteur ou ne représentent un danger quelconque.
- de nombreuses sources de composés carbonés sont susceptibles d'être implantées de manière décentralisée → le réacteur développé doit pouvoir être construit en quantité relativement importante, mais n'a pas forcément besoin de convertir de fortes puissances.

Enfin nous nous focalisons prioritairement, lors de la présente thèse, sur la méthanation du CO_2. Les méthodes indiquées ici pourraient bien-entendu être appliquées également à la méthanation du CO, ou d'un mélange CO_2/CO.

Le projet dans lequel s'inscrit la présente thèse est porté par la start-up industrielle ENOSIS (qui guide notre cahier des charges), avec le financement de la région Nouvelle-Aquitaine.

1. Etude bibliographique et choix technologique

1.1. Généralités sur la méthanation, méthanation biologique vs. méthanation catalytique

La méthanation du CO_2, aussi appelée « réaction de Sabatier », a pour bilan :
$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$ $(\Delta_r H^0 = -165\ kJ.mol^{-1})$
et la méthanation du CO s'écrit $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ $(\Delta_r H^0 = -206\ kJ.mol^{-1})$
ces deux réactions sont reliées par la réaction du gaz à l'eau (Water-Gas-Shift, WGS):
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ $(\Delta_r H^0 = -41\ kJ.mol^{-1})$
De multiples étapes entrent en jeu dans chacune de ces réactions, mais il est commode de résumer le trio susmentionné grâce au schéma présenté en figure 1.1 (12) :

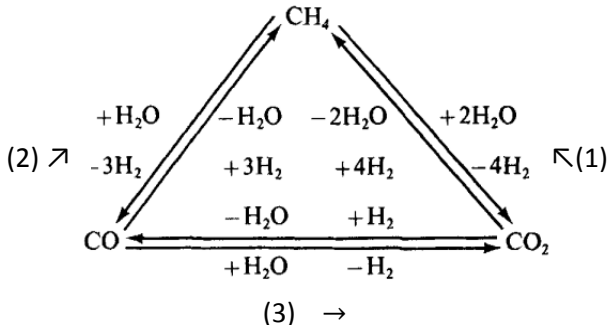


Figure 1.1 : Réactions impliquées dans la méthanation du CO/CO_2 d'après Xu et Froment (12)

Dans la pratique, la méthanation ne se produit pas spontanément : elle nécessite soit l'intervention de microorganismes (méthanation biologique), soit l'utilisation d'un **catalyseur**. La voie la plus performante dépend du critère retenu, comme résumé table 1.1

Critère de choix	Voie de conversion la plus performante
GHSV $\left(\frac{Débit\ de\ CH4\ généré}{volume\ de\ réacteur}\right)$	Catalytique (1 à 2 ordres de grandeur d'écart)
Tolérance aux impuretés dans les réactifs	Biologique (la voie catalytique requiert une plus grande purification des gaz injectés, notamment face aux composés soufrés)
Conversion et rendement $CO_2 \rightarrow CH_4$	Catalytique au moins aussi performant que biologique (fort mélange du réacteur biologique = nuisible aux fortes conversions)
Capacité à supporter des changements de régime ; régime minimal ; arrêt	Pas de voie privilégiée : -la voie biologique bénéficie d'une stabilité due à son inertie (masse du mélange) ; -les réacteurs catalytiques réagissent, selon leur type, plus ou moins bien aux variations (cf. 1.2.3). Arrêt bien supporté si inertage sous H_2 à 200°C.
Efficacité énergétique (autoconsommation, valorisation chaleur dégagée)	Catalytique
OPEX	Incertain : catalytique plus ou moins coûteux que biologique, selon les sources

Table 1.1 – comparaison de la méthanation biologique et de la méthanation catalytique (9)

Le choix d'une filière est guidé par notre cahier des charges :

- pour que le gaz produit remplisse les exigences (composition compatible avec l'injection sur le réseau), le rendement chimique doit atteindre une haute valeur.
- l'application envisagée a pour but, *In Fine,* d'améliorer la performance énergétique d'un système {source renouvelable, stockage, distribution} : il est indispensable que le réacteur ait lui-même le meilleur rendement énergétique possible.
- l'encombrement ne doit pas être trop important (→ le GHSV doit être élevé).

Notre choix se porte donc sur un réacteur catalytique.

1.2. Etat de l'art de la méthanation catalytique

1.2.1. Remarques générales

1.2.1-i Le catalyseur

L'objet de la présente thèse n'est pas de synthétiser un catalyseur de méthanation. Néanmoins, nous devons connaitre les éléments généraux qui guident le choix d'un catalyseur. Ainsi notre étude sera menée en supposant l'utilisation d'un catalyseur pertinent (en regard du cahier des charges du futur réacteur), dont les caractéristiques seront par ailleurs trouvées dans la littérature.

La méthanation peut être catalysée par différents métaux : nickel, ruthénium, iridium, rhodium, cobalt, osmium, platine, fer, molybdène, palladium ou encore argent.

Le choix du catalyseur utilisé est basé sur plusieurs critères : activité catalytique, sélectivité vis-à-vis de la réaction désirée, coût et facilité de synthèse des particules catalytiques, durée de vie du catalyseur. Compte tenu de ces nombreux critères, le nickel est le métal le plus souvent considéré pour la méthanation d'un composé carboné.

Les performances d'un catalyseur dépendent en outre de la méthode de synthèse des grains catalytiques. Cette dernière modifie la façon dont différents facteurs vont influencer les performances (support, structure microscopique des grains…)

Un autre point à prendre en compte, dans le choix d'une technologie de réacteur et d'une stratégie de fonctionnement, est la tendance de ces dernières à impacter le vieillissement du catalyseur. Différents phénomènes sont en effet susceptibles de dégrader le catalyseur, comme indiqué table 1.2.

Mode de désactivation	Description	Solution envisageable
Empoisonnement	Réaction catalyseur-impuretés du mélange réactionnel	Epuration poussée des impuretés du mélange réactionnel
Oxydation	Réaction entre les molécules d'eau ou de CO_2 (13) et le catalyseur	Travail sous excès de H_2 (effet réducteur), qu'il faut alors extraire en sortie
Cokéfaction	Formation de dépôts de suie sur le catalyseur. Très redoutée pour la méthanation du CO, peu redoutée pour la méthanation du CO_2 (14)	Introduction d'eau (vapeur, ou liquide se vaporisant dans le réacteur) → risque d'oxydation du catalyseur
Frittage	Soudage (sans fusion) des grains de catalyseur	Limitation de la température, limitation de la présence d'eau (15)
Dégradation mécanique	Erosion, chocs (→ attrition)	

Table 1.2 : modes de dégradation des catalyseurs

Ce tableau met en évidence la possibilité de préserver le catalyseur de certains modes de dégradation, en modifiant la composition du mélange réactionnel. Bien-entendu, toute modification de cette composition a aussi un impact sur la gestion plus générale du réacteur et du système dans lequel il s'inscrit, en vue de produire un méthane de qualité compatible avec l'injection en réseau (cf. partie 0.3.)

Notons enfin que contrairement à ce qui est habituellement redouté dans tout process catalytique, il n'est pas certain que les transitoires dégradent significativement le catalyseur de méthanation (10). Nous n'allons donc pas considérer que le fonctionnement dynamique (que nous souhaitons opérer) ait un impact le choix d'un catalyseur.

1.2.1-ii Rôle de la pression de fonctionnement

La méthanation du CO_2 met en jeu une baisse de la quantité de matière (molaire) : 5 moles de réactifs donnent 3 moles de produit. Une hausse de pression est donc thermodynamiquement favorable à la réaction de méthanation, comme l'illustre le graphique de la figue 1.2. Cette influence tend toutefois à devenir très faible à partir de ~30 bars.

D'autre part, cet aspect doit être mis en balance avec les difficultés inhérentes au fonctionnement sous pression élevée (contraintes de résistance mécanique du réacteur, sécurité…)

De surcroit, une hausse de pression peut théoriquement conduire à une baisse de l'activité catalytique (par exemple : par décomposition du CH_4, conduisant à cokéfier le catalyseur).

Aussi, la littérature atteste (1) de la mise en œuvre de réacteurs dont les pressions de fonctionnement s'étendent sur une large plage : de 1 à plus de 80 bars.

1.2.2. Rôle de la température

En raison de la forte exothermicité de la réaction de méthanation, la gestion de la température constitue un problème particulièrement délicat. Cette partie décrit les effets physico-chimiques de la température et les modes théoriques de gestion de la température, tandis que la partie 1.2.3. dresse un état de l'art des solutions technologiques pouvant être retenues pour atteindre la meilleure gestion possible de la température.

1.2.2-i Considérations thermodynamiques

La méthanation du CO_2 est thermodynamiquement **favorisée par une baisse de température**. Le graphique 1.A indique le taux de conversion du CO_2 à l'équilibre thermodynamique, à différentes pressions, pour un mélange initial stœchiométrique (CO_2/H_2 = ¼).

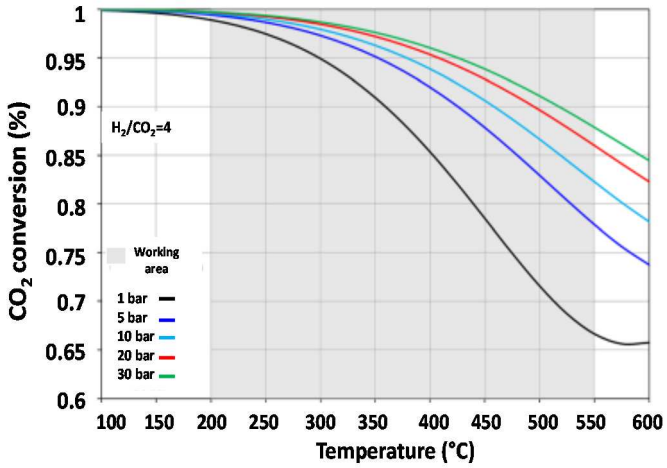


Figure 1.2 – taux de conversion du CO_2 à l'équilibre thermodynamique, pour un mélange initial stœchiométrique. Figure issue de la source (1).

Cependant, nous devons prendre en compte l'existence de réactions parallèles à celle de la méthanation, sur lesquelles la température a également une influence. La figure 1.3 indique l'enthalpie libre de différentes réactions susceptibles de se produire, en parallèle de la réaction souhaitée, en fonction de la température. Rappelons qu'un ΔG négatif (respectivement positif) indique quel la réaction directe (resp. inverse) est favorisée. Ainsi, pour favoriser la réaction $CO_2 \rightarrow CH_4$ sans trop favoriser de réactions parallèles, il est souhaitable d'opérer à moins de ~550°C. Dans le même temps, une température trop basse favorise la production de carbone solide et d'hydrocarbures multiples tels que C_2H_6. Ces réactions sont à éviter :

- d'une part, le carbone solide tend à former des dépôts de coke sur le catalyseur, participant à sa désactivation. Le C_2H_6 participe lui aussi à désactiver le catalyseur
- d'autre part, les hydrocarbures (autres que CH_4) doivent rester en quantité limitée pour que la composition du gaz produit réponde aux exigences (forte sélectivité nécessaire)

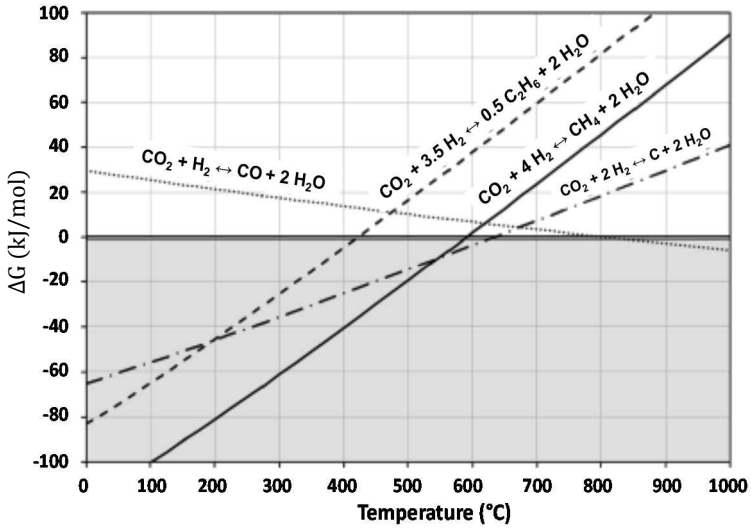


Figure 1.3 - Enthalpie libre de différentes réactions mettant en jeu un composé carboné et de l'hydrogène, en fonction de la température. D'après (1).

1.2.2-ii Considérations cinétiques

Toute réaction chimique est accélérée par la température (loi d'Arrhenius). Le réacteur doit donc fonctionner à une température suffisamment élevée pour atteindre une haute conversion du CO_2, dans un volume compatible avec les contraintes industrielles.

Une conséquence majeure de la loi d'Arrhenius est que la réaction de méthanation fait l'objet d'une **contre-réaction positive :** tant que les limitations thermodynamiques ne se manifestent pas, une augmentation de température entraine une augmentation de la vitesse de réaction, qui implique une augmentation de la puissance libérée par la réaction, qui tend à son tour à produire une hausse de température. Non maitrisée, cette boucle peut conduire à l'**emballement** du réacteur (températures très élevées, au point de dégrader le catalyseur, voire le réacteur).

Inversement, une baisse de température peut s'auto-entretenir, au point de geler la réaction.

Il est donc important de retenir que la réaction de méthanation est de nature à générer un fonctionnement **instable** du réacteur.

En parallèle de cette instabilité liée à la réaction, plusieurs mécanismes stabilisateurs peuvent se produire dans un réacteur. Sous l'effet d'une augmentation locale de température du milieu réactionnel :

- la puissance thermique advectée par le fluide d'un point à un autre augmente. Il en est de même pour la puissance transmise au sein du catalyseur par conduction (dans le cas où le catalyseur forme un milieu macroporeux connexe). Ces effets tendent à atténuer les gradients de température.
- la puissance thermique échangée du milieu réactionnel vers le caloporteur augmente (dans le cas d'un réacteur refroidi, cf. 1.2.3.), ce qui tend à ramener la température à la baisse.
- la hausse de température est tamponnée par le stockage d'énergie par le milieu poreux.

1.2.2-iii Considérations complémentaires

Si le catalyseur utilisé est à base de Nickel, la formation de carbonyles ($Ni(CO)_4$) est possible en présence d'un composé carboné. $Ni(CO)_4$ est hautement toxique (dose létale : 30 ppm pendant 30 minutes (16)). Dans la pratique, on considère qu'une température de catalyseur supérieure à 200°C ou 260°C (selon les sources) évite la production de carbonyles.

D'autre part, plus la température du mélange réactionnel est élevée, plus la chaleur récupérée possède une haute qualité d'un point de vue thermodynamique, améliorant la performance énergétique de l'installation.

1.2.2-iv Récapitulatif des effets de la température

Les exigences concernant la composition du gaz à produire sont telles que notre réacteur devra :

- convertir fortement les réactifs : cela n'est possible qu'à condition que le gaz de sortie soit suffisamment proche de l'équilibre thermodynamique correspondant à une température de sortie suffisamment faible.
- offrir une cinétique (donc une température de fonctionnement) suffisamment élevée pour atteindre cet équilibre rapidement. Une température minimale de 280°C semble requise pour que la réaction s'initie (17).
- garantir une température minimale de 200°C en tout point et en chaque instant, tant qu'un composé carboné est présent.

Les exigences concernant la préservation du catalyseur impliquent par ailleurs que la température n'excède une certaine limite en aucun point (500°C, 600°C ou 700°C selon le catalyseur (18)). De surcroît, une marge de sécurité vis-à-vis de l'emballement devra être conservée, de manière à éviter que des températures excessives ne soient atteintes par accident (cf. partie 1.3.1.)

1.2.2-v Modes théoriques de gestion de la température pour un réacteur catalytique

Il existe différentes façons théoriques de remplir les exigences récapitulées dans le paragraphe précédent.

- **Réacteur isotherme** : la température y est, idéalement, maintenue constante et uniforme. Pour cela, la chaleur de réaction doit être totalement et immédiatement évacuée du réacteur, moyennant un dispositif plus ou moins complexe. Le choix de la température est issu d'un compromis, dicté par la double-contrainte contradictoire thermodynamique/cinétique. La température de fonctionnement choisie pour différents concepts listés dans la littérature se situe habituellement entre 300 et 400°C (18).
- **Réacteur adiabatique** : la chaleur de réaction n'est pas évacuée. Notons que, pour un réacteur de dimension industrielle, cela n'est pas une conséquence d'un calorifugeage : en l'absence de dispositif de refroidissement efficace, le réacteur est, de fait, quasi-adiabatique. La température peut s'étendre, entre le point le plus froid et le point le plus chaud du réacteur, entre 250 et 700°C typiquement (18). Ce type de réacteur présente différents avantages et limites (table 1.3)

Avantages	Limites
Simplicité du réacteur : pas de système de refroidissement → coût modéré du réacteur	Nécessite plusieurs réacteurs en série avec refroidissements intermédiaires
Existence d'un point chaud, favorisant la cinétique intrinsèque[f]	Limitations diffusives au point chaud → Cinétique réelle < cinétique intrinsèque
Gaz de sortie particulièrement chaud → chaleur à plus haute valeur	Sortie chaude : équilibre thermodynamique défavorisé

Table 1.3. Avantages et limites du réacteur adiabatique pour une réaction exothermique

- **Réacteur polytropique** : Une partie soigneusement calculée et régulée de la chaleur est évacuée en chaque point. Ce type de réacteur évite d'avoir à faire un compromis entre cinétique et thermodynamique : le profil de température au long du réacteur permet d'optimiser ces deux aspects.
  → il existe un point chaud (plus modéré que dans le cas adiabatique) où la cinétique est élevée. En ce point, l'on approche rapidement l'équilibre thermodynamique. Toutefois cet équilibre thermodynamique correspond à une conversion insuffisante.
  → entre le point chaud et la sortie du réacteur, la température décroit : l'équilibre thermodynamique est de plus en plus favorable à une haute conversion ; la composition du mélange est en permanence proche de cet équilibre (variable). En sortie, le mélange gazeux est donc à l'équilibre, à une température suffisamment faible pour que la conversion soit élevée. Cependant, si le réacteur polytropique est particulièrement **performant**, il est aussi particulièrement **difficile à concevoir**, et l'on peut s'attendre à ce qu'il soit difficile à **piloter**. D'autre part ce mode de fonctionnement conduit à des réacteurs plus coûteux que les deux modes précédents.

[f] Rappelons que la cinétique intrinsèque désigne la cinétique qu'aurait la réaction, en considérant une mise en contact réactifs/catalyseurs totale et instantanée. La cinétique réelle peut être sensiblement plus faible, si la mise en contact réactifs/catalyseurs est limitée, par exemple par une diffusion lente des espèces.

1.2.3. Technologies existantes

Les modes de gestion de la température présentés au paragraphe précédent sont purement théoriques. Technologiquement, aucun réacteur ne conduit à un profil de température qui correspond exactement à l'un de ces modes de gestion. Cependant, les différents types de réacteurs envisageables autorisent, dans une certaine mesure, à s'approcher de l'un ou l'autre des modes théoriques. L'on peut décliner les réacteurs de méthanation catalytique en quatre grandes catégories, selon la disposition du catalyseur et son mode de mise en contact avec le mélange gazeux.

1.2.3-i Réacteur à lit fixe

L'enchevêtrement de grains de catalyseur équivaut à un milieu poreux immobile. Au premier ordre, l'écoulement dans ce type de réacteur est proche d'un écoulement de type piston : pour une espèce chimique donnée, les molécules sortant du réacteur ont toutes sensiblement la même histoire. Ce comportement permet au mélange gazeux de bien s'approcher de l'équilibre thermodynamique. En revanche, l'extraction de chaleur est relativement difficile : ces réacteurs sont donc plutôt utilisés en mode adiabatique.

Les réacteurs à lit fixe adiabatique constituent une technologie habituelle et mature pour un fonctionnement en régime permanent. Par contre le catalyseur d'un lit fixe adiabatique subit un stress thermique qui peut le dégrader significativement.

L'écart de température entre point chaud et point froid peut être modéré de plusieurs façons (table 1.4). Un fonctionnement isotherme ou polytropique est possible, moyennant un refroidissement du milieu réactionnel (table 1.5). Ces différents moyens de modération/refroidissement ne s'excluent pas mutuellement. Dans le cas de la méthanation, le profil idéal de température pour un réacteur à lit fixe a été établi par Kiewidt et Thoming (19).

Moyen de modération	Avantages	Limites ou Inconvénients
Injection de vapeur avec les réactifs : solution retenue par Clariant and Foster Wheeler (technologie Vesta).	Inertie thermique, puissance thermique plus faible (eau = produit → cinétique plus lente). Eau = facile à extraire en sortie.	Le ralentissement de la cinétique peut être gênant. Introduction d'un produit de réaction → composition à l'équilibre correspondant à une conversion moindre.
Recyclage (20) (refroidissement + extraction d'eau du gaz recirculant) : solution retenue par Lurgi, Haldor Topsoe (technologie TREMP)	Fort débit de masse du gaz traversant le réacteur → inertie thermique + amélioration des échanges thermiques gaz/catalyseur ➔Evite l'emballement (≠ adiabatique pur)	Recyclage ⇔ fort rétromélange ➔nuit à la conversion

Table 1.4. Méthodes de modération des écarts de température pour un lit fixe adiabatique

Moyen de refroidissement	Avantages	Limites ou inconvénients
Refroidissement direct à travers la paroi du réacteur	Simple à mettre en œuvre	Efficacité limitée du refroidissement. Forts gradients thermiques radiaux.
Mise en parallèle de multiples réacteurs tubulaires de faible diamètre, refroidis à travers la paroi	Refroidissement plus efficace (surface d'échange volumique plus élevée). Gradients radiaux plus faibles.	Problème de distribution : chaque interface paroi/lit donne localement un taux de vide élevé → des réactifs rejoignent la sortie sans rencontrer de catalyseur ➔ baisse de conversion
Insertion d'un extracteur de chaleur à l'intérieur du réacteur		

Table 1.5. Moyens de refroidissement d'un réacteur à lit fixe

Ainsi, le réacteur refroidi proprement-dit est plus complexe que le réacteur adiabatique. Cependant, les éléments afférents à mettre en œuvre pour permettre le bon fonctionnement d'un réacteur adiabatique font que, à l'échelle du système global, le choix du réacteur adiabatique se révèle souvent plus complexe.

Compte tenu de la nécessité, pour le power-to-gas, d'autoriser le fonctionnement dynamique, il convient de s'interroger sur la stabilité des réacteurs à lit fixe vis-à-vis des sollicitations dynamiques. Les réacteurs à lit fixe ont en effet la réputation d'être sensibles aux perturbations (9). Bien que le réacteur refroidi bénéficie d'un mécanisme physique stabilisateur supplémentaire par rapport au réacteur adiabatique (1.2.2-ii), le réacteur adiabatique peut se révéler, dans sa globalité, plus stable face à des perturbations de débit ou de température du gaz injecté. En effet :

- dans un réacteur refroidi, une hausse de débit implique, pour une même conversion, une hausse de la puissance thermique à évacuer. Or, cette hausse de puissance à évacuer ne peut pas se faire « toutes choses égales par ailleurs » : les profils de température du milieu réactionnel et du caloporteur ne peuvent pas, tout à la fois, être inchangés et permettre une hausse de la puissance évacuée.
- dans un réacteur adiabatique, la température atteinte par un mélange réactionnel (à l'équilibre thermodynamique) correspond à la température adiabatique T_{ad}: cette température est telle que l'enthalpie totale (incluant l'enthalpie de formation) des produits à T_{ad} est égale à l'enthalpie totale des réactifs à leur température initiale T_0. On remarque immédiatement que, si le débit de gaz augmente, la température finalement atteinte reste égale à T_{ad} quel que soit le débit.

Ce raisonnement au premier ordre ne prend pas en compte toute la complexité des phénomènes en jeu lors du fonctionnement transitoire. Cette complexité est abordée en 1.3.2-i. Nous voyons néanmoins que le réacteur adiabatique bénéficie, dans sa globalité, d'un invariant dont ne bénéficie pas le réacteur refroidi. Matthischke et al. (17) ont comparé les plages de débit que peuvent supporter un réacteur adiabatique et un réacteur refroidi. Le réacteur refroidi de leur étude se révèle plus instable que le réacteur adiabatique : ce dernier autorise une gamme de débits plus large. Il convient toutefois d'éviter toute généralisation abusive : le réacteur refroidi considéré par Matthischke et al. n'a pas été spécifiquement optimisé pour être intrinsèquement stable. Le comparatif mené dans cette étude concerne également la vitesse de démarrage des réacteurs considérés : le réacteur refroidi démarre significativement plus rapidement, ce qui est un avantage potentiel pour le fonctionnement intermittent.

1.2.3-ii Réacteur à lit fluidisé

Le catalyseur fluidisé comporte des caractéristiques comparables, par certains aspects, à celles d'un liquide (hydrodynamique, transferts thermiques). Les grains de catalyseur sont maintenus en suspension, en équilibre entre leur poids et le frottement exercé par le mélange gazeux ascendant. S'ensuit une forte **agitation** des espèces en présence :

- d'un point de vue thermique, les échanges sont très favorisés (→ gradients très faibles, stabilité). Ces réacteurs sont donc adaptés au fonctionnement isotherme, sous réserve de disposer d'un système d'extraction de la chaleur efficace. De même que pour que le lit fixe, il existe plusieurs moyens d'évacuer la chaleur (table 1.6) :

Moyen de refroidissement	**Avantages**	**Limites ou inconvénients**
Refroidissement direct à travers la paroi du réacteur	Simple à mettre en œuvre, plus efficace que pour le lit fixe (coefficient d'échange élevé)	La surface d'échange reste limitée.
Insertion d'un extracteur de chaleur à l'intérieur du réacteur	Très efficace	Accroissement du volume du réacteur
Injection d'eau liquide ou vapeur	Eau liquide : absorbe la chaleur correspondant à son enthalpie de vaporisation. Liquide ou vapeur : - pour la conversion du CO : limite la cokéfaction - pour la conversion du CO_2 : pas d'avantage particulier.	Difficulté à atteindre la composition de gaz requise.

Table 1.6. Les différents moyens de refroidissement d'un réacteur à lit fluidisé

- concernant la conversion, l'agitation présente un effet positif à l'échelle microscopique (mise en contact intime du gaz et du catalyseur). En revanche le rétromélange est très marqué (comportement proche d'un réacteur parfaitement agité), limitant ainsi le rendement chimique. Il n'est pas rare que des bulles de gaz traversent le lit fluidisé (phénomène de bullage) : le réactif contenu dans ces bulles rejoint la sortie sans rencontrer le catalyseur, ce qui nuit à la conversion.

Le réacteur à lit fluidisé présente plusieurs spécificités, liées à son hydrodynamique :

- le catalyseur peut être renouvelé en continu pendant le fonctionnement : les grains les plus petits sont emmenés par le gaz, et peuvent être extraits en sortie (filtration, cyclone…) ; l'on peut injecter des grains neufs à la base du réacteur.
- la **variation de régime n'est possible que sur une gamme étroite** : un débit plus élevé que le débit nominal tend à emporter le catalyseur (élutriation) ; un débit plus faible se révèle vite insuffisant pour fluidiser le catalyseur.
- les grains de catalyseur subissent une forte dégradation mécanique (attrition), ce qui réduit leur durée de vie.
- le volume occupé par le lit fluidisé est important : ces réacteurs sont encombrants.

Remarquons, finalement, que le lit fluidisé est une technologie peu coûteuse et très courante pour des réacteurs fonctionnant en régime permanent. Il s'agit notamment de la technologie retenue par Bituminous Coal Research Inc (procédé Bi-gas) et par Thyssengas (procédé COMFLUX).
En regard du fonctionnement en régime dynamique que nous souhaitons utiliser, ce type de réacteurs semble disqualifié.

1.2.3-iii Réacteur triphasique

Les grains de catalyseur et les gaz sont mêlés à une huile. Ce système permet une inertie et des échanges thermiques très performants. Il garantit un **bon fonctionnement isotherme**, y compris en régime **dynamique**.
En revanche, ce système présente plusieurs inconvénients significatifs :

- la mise en contact des réactifs et du catalyseur est plus lente : les réactifs doivent se dissoudre dans l'huile, pour que la réaction ait lieu ensuite entre le catalyseur et la solution organique de réactifs. De plus, la solubilité de l'hydrogène dans l'huile est inférieure à celle du CO_2, ce qui oblige à travailler sous excès de H_2. Lefebvre et al. (21) explorent l'impact du rapport H_2/CO_2 sur les performances d'un réacteur triphasique. A 275°C / 10 bars, le lien entre conversion et H_2/CO_2 est approximativement linéaire (par exemple un mélange H_2/CO_2 = 6/1 donne une conversion environ 1,5 fois plus élevée qu'un mélange stœchiométrique (4/1)). Bien-entendu ce résultat ne peut pas être extrapolé aux conditions de fonctionnement d'un réacteur industriel : à 300-350°C, dans un réacteur conçu pour approcher l'équilibre thermodynamique, la conversion serait très probablement moins H_2-dépendante qu'elle ne l'est dans l'étude citée. Il demeure que l'excès de H_2 semble incontournable. De grandes quantités d'hydrogène devraient donc être extraites lors de la mise aux spécifications du gaz.
- l'huile s'évapore et se dégrade progressivement, elle doit donc être changée régulièrement. De plus elle participe, comme toute espèce carbonée, à dégrader le catalyseur.

En conséquence, **l'efficacité chimique** de ces réacteurs est **relativement limitée**, ce qui se traduit par un encombrement assez important.
D'un point de vue économique, ces réacteurs ont la réputation d'avoir un coût moyen à bas. Cette technologie a été mise en œuvre par Chem Systems Inc. (procédé Liquid-phase methanation).

1.2.3-iv Réacteur structuré

Il existe différents types de réacteurs structurés : réacteur-échangeur à plaques, nid d'abeilles, ou encore bloc poreux. Tous ont en commun d'avoir une structure qui équivaut à la mise en parallèle d'un grand nombre de mini-réacteurs (voire de micro-réacteurs). Cette technologie est étudiée, en particulier, au sein du CEA (22).

Du fait des faibles dimensions de chacun de ces mini-réacteurs, les échanges de matière et les échanges thermiques sont très efficaces (surface volumique très élevée). A titre d'exemple, le transport de chaleur y est typiquement 2 à 3 ordres de grandeur supérieur au transport de chaleur radial d'un lit fixe (18). Ils offrent en outre une perte de charge assez modeste.

Corrélativement, ces réacteurs peuvent, plus facilement que d'autres, bénéficier d'un profil polytropique de la température, dont nous avons détaillé l'avantage en *I.2.2-v.*
En termes d'efficacité (chimique et énergétique), ces réacteurs sont donc **très performants**.

En revanche, cette grande efficacité est associée à deux inconvénients majeurs :

- un **coût** de fabrication très **élevé**
- un **remplacement** du **catalyseur** particulièrement **complexe**. En effet, le catalyseur est ici déposé à la surface des parois du réacteur (washcoat) : le remplacement d'un tel catalyseur est plus délicat que le remplacement des grains de catalyseur utilisés dans les technologies précédemment présentées. Des efforts ont été faits pour que cette complexité n'affecte pas l'utilisateur du réacteur. Nous pouvons ainsi remarquer que le brevet (23), posé par Ducamp et al., permet un remplacement des canaux réactionnels (porteurs du catalyseur), sous forme de cartouches. Néanmoins ces cartouches doivent, par ailleurs, être traitées pour permettre le renouvellement du catalyseur.

Du fait de ces inconvénients, cette technologie est moins mature que les lits fixes ou fluidisés.

1.2.4. Conclusion et choix d'une filière technologique

Avant de déterminer le réacteur le plus adapté à notre cahier des charges, rappelons trois points indépendants, qui sont valables quelle que soit la technologie envisagée :

- Une mise en série de plusieurs unités permet d'effectuer des refroidissements intermédiaires du mélange gazeux. Il est généralement recommandé d'éliminer, par liquéfaction, l'eau produite par la réaction. Cette possibilité est très intéressante en termes de rendement chimique : elle permet d'accélérer la cinétique (ralentissement de la réaction inverse) et, conformément à la loi de Le Chatelier, de déplacer la composition d'équilibre vers les produits.

  Ainsi, s'il existe des réalisations basées sur un unique réacteur, il est plus fréquent de rencontrer 2 à 4 réacteurs en série. Rönsch (18) fait état de l'existence d'installations mettant en jeu jusqu'à 7 réacteurs en série.
- Les possibilités de fonctionnement dynamique sont le fait, non-seulement du réacteur proprement-dit, mais aussi des équipements afférents (compresseurs par exemple)
- La performance énergétique du réacteur est en grande partie liée à la possibilité de récupérer et d'utiliser la chaleur dégagée au cours de la réaction.

Ces éléments étant entendus, nous orientons notre étude vers un réacteur multitubulaire à lit fixe, refroidi à travers la paroi (figure 1.4).
En effet, les contraintes industrielles d'encombrement et de fonctionnement dynamique nécessitent le recours à un réacteur à lit fixe. La partie 1.2.3-i a permis de mettre en évidence le fait que le réacteur refroidi à la paroi présente plusieurs avantages sur le réacteur adiabatique (avec toutefois le risque d'une instabilité accrue).
Aussi, nous souhaitons examiner comment le réacteur refroidi, technologie bien connue pour le fonctionnement en régime permanent, peut s'adapter au fonctionnement dynamique.

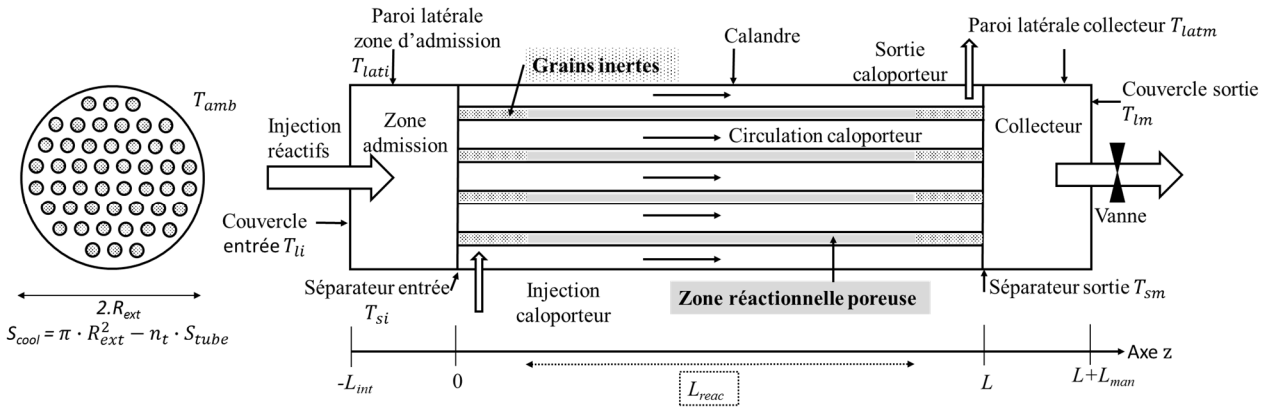


Figure 1.4. Schéma d'un réacteur multitubulaire à lit fixe refroidi à la paroi. Les températures des éléments structurels sont indiquées en italique

1.3. Stratégies de conception et de fonctionnement des réacteurs à lit fixe refroidis à la paroi

La suite de l'état de l'art se focalise sur la technologie que nous souhaitons étudier. Pour plus d'informations concernant les réalisations industrielles reposant sur des technologies différentes, nous invitons le lecteur à consulter la référence (22).

Nous avons indiqué en 1.2.2 que la température qui règne en un point du réacteur est à la fois une cause et une conséquence de la vitesse locale de réaction, ce qui confère à la température un rôle crucial dans le fonctionnement du réacteur.

L'objet de la présente partie est de préciser comment les effets thermiques peuvent conduire à des difficultés de conception, tant d'un point de vue théorique que technologique. Après une identification plus précise des problématiques en jeu, nous présenterons des stratégies connues pour résoudre certains des problèmes soulevés.

1.3.1. Régime permanent

1.3.1-i Position du problème

Le profil axial de température et de composition typique au sein d'un réacteur (en supposant une représentation 1-D) est représenté figure 1.5[g]. Quatre zones peuvent être remarquées :

- la zone A correspond à la montée en température du gaz réactionnel : le flux thermique est dirigé de la paroi vers le milieu réactionnel. La température y est insuffisante pour conduire à une vitesse de réaction élevée : les fractions molaires de CO_2 et de CH_4 ne varient pas significativement. Il est préférable de faire en sorte que cette portion corresponde à la zone de distribution (milieu poreux inerte), pour éviter l'utilisation inutile de catalyseur.
- Dans la zone B, la puissance thermique libérée par la réaction devient significative, et la température du milieu réactionnel excède celle de la paroi (refroidissement du milieu réactionnel par la paroi). Le CO_2 disparait significativement au profit du CH_4. Malgré l'épuisement progressif des réactifs à mesure que le gaz avance dans le tube, la vitesse de réaction reste élevée : la puissance libérée par la réaction est suffisamment élevée pour que la hausse axiale de température maintienne la cinétique. Cette zone est donc la plus susceptible de présenter une instabilité, en cas de perturbation locale de la température (1.2.2-ii).
- Dans la zone C, la vitesse de réaction ne permet plus d'avoir une croissance axiale de température. Corrélativement la conversion de CO_2 en CH_4 tend à ralentir (rupture de pente des courbes de composition, à l'abscisse du point chaud).
- La zone D débute par une nouvelle rupture de vitesse de réaction, sous l'effet conjoint de la baisse de température et de la baisse de concentration des réactifs.

[g] Le profil présenté correspond au cas qui nous intéresse ici : la réaction est suffisamment exothermique pour que la puissance thermique de la réaction dépasse localement la capacité de refroidissement. Dans le cas contraire le profil de T est doucement croissant axialement, sans véritable point chaud (20).

Ce graphique met en évidence une première difficulté associée à l'obtention d'une haute conversion en régime permanent : seul le voisinage du point chaud (zones B et C) est véritablement efficient. La zone D, qui représente la majorité du réacteur, ne réalise qu'une minorité de la conversion. L'atteinte de l'équilibre thermodynamique impliquerait une très grande longueur réactionnelle et, par conséquent, un fort encombrement et l'utilisation de grandes quantités de catalyseur.

Une deuxième difficulté réside dans la nécessité de maintenir les températures au sein du réacteur, pour qu'elles restent dans une gamme acceptable. Or, cela ne peut pas être garanti en se basant uniquement sur le profil de température qui règne dans le réacteur en situation normale : il est possible qu'une petite perturbation conduise à une hausse locale très importante de température (1.2.2-ii). Il est donc nécessaire de quantifier la marge qui existe vis-à-vis du déclenchement d'un emballement, dans une situation donnée, de manière à concevoir un réacteur offrant une marge suffisante. **Ce second point contraint le choix des paramètres de conception et de fonctionnement, et limite, de fait, la possibilité d'atteindre un haut rendement chimique.**

A titre indicatif, la figure 1.6 présente les profils axiaux de températures et de composition typiques d'un réacteur emballé. Cette fois le point chaud, très marqué, est atteint très rapidement (zone A). Cette zone du réacteur se comporte quasiment comme si le réacteur était adiabatique, car la surface d'échange offerte sur une si courte portion de tube est insuffisante pour permettre un refroidissement significatif. En particulier, la température atteinte par le gaz correspond quasiment à la température adiabatique, qui peut endommager le catalyseur ; le fort gradient thermique peut endommager le tube lui-même (24). La composition atteint rapidement l'équilibre thermodynamique. Cependant la composition d'équilibre, à cette température, correspond à un faible rendement chimique. Une grande longueur de réacteur supplémentaire est nécessaire pour permettre au gaz de refroidir progressivement, ce qui améliore lentement le rendement chimique par déplacement de l'équilibre thermodynamique (zone B). Le réacteur emballé, outre le risque qu'il représente, n'est donc pas efficient : une grande partie de sa longueur est utilisée pour un faible gain de conversion.

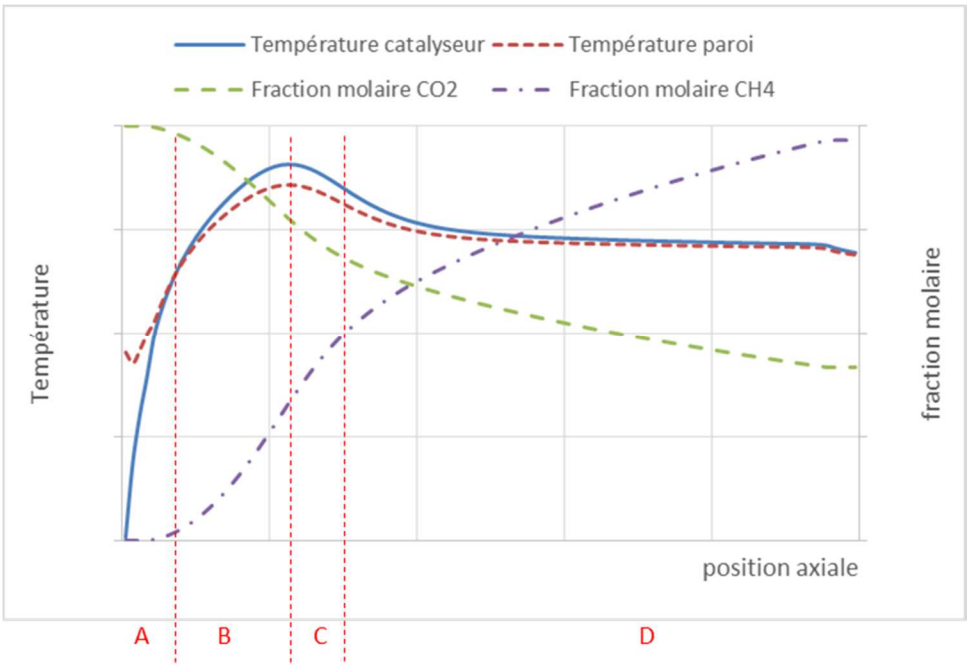


Figure 1.5. Profils axiaux de température et de composition typiques en régime permanent, en situation normale (graphique qualitatif)

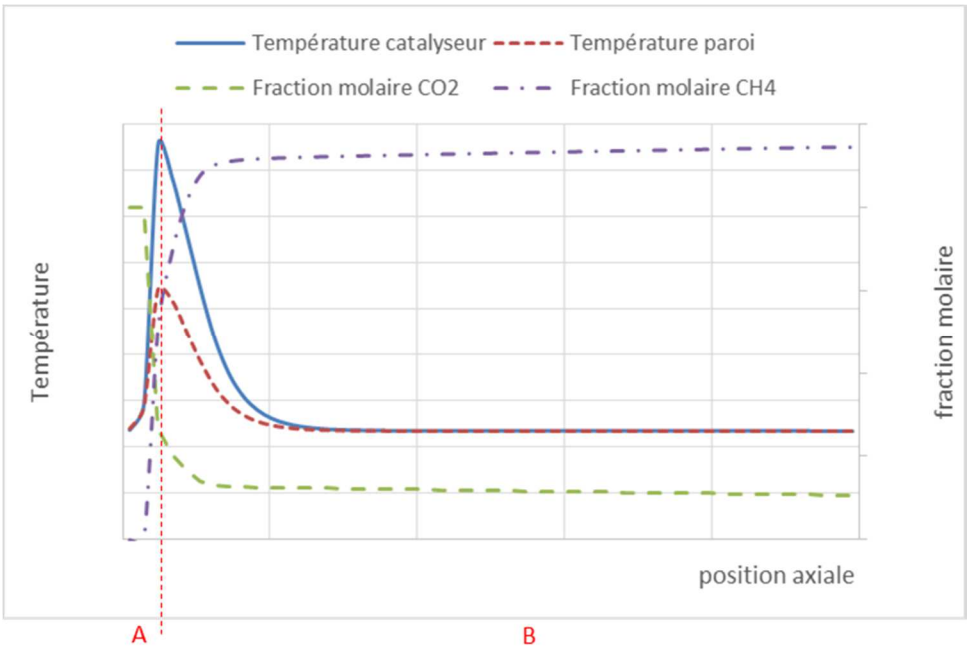


Figure 1.6. Profils axiaux de température et de composition typiques en régime permanent, pour un réacteur emballé (graphique qualitatif).

1.3.1-ii Eléments de résolution

Le but recherché est de maximiser le rendement chimique du réacteur tout en conservant des températures acceptables, et tout en conservant une marge de sécurité suffisante vis-à-vis de l'emballement. La résolution de ce problème repose sur des éléments d'ordre théorique et sur des solutions technologiques.

La prévention de l'emballement nécessite un examen plus précis du lien température/emballement. Une première approche consiste à remarquer que, si le temps caractéristique de l'évacuation de la chaleur à travers les parois est très inférieur au temps caractéristique de libération de chaleur par la réaction, le réacteur reste stable. Pour une réaction simple $A \rightarrow produits$ ayant lieu au sein d'un réacteur fermé agité, cette observation qualitative se traduit de la façon suivante (20) :

$\frac{C_0/(r_0^v)}{\rho CpV/UA} \gg \Delta T_{ad} \cdot \frac{E_a}{R \cdot T_p^2}$ (Eq. 1.1)

où C_0 , UA et r_0^v représentent respectivement la concentration initiale, le coefficient d'échange thermique global, et la vitesse de réaction initiale de l'espèce A, ρCpV correspond à la capacité thermique totale du gaz contenu dans le réacteur, T_p est la température de paroi, E_a l'énergie d'activation de la réaction et ΔT_{ad} l'augmentation adiabatique de température.

En considérant que le réacteur à lit fixe se comporte, au premier ordre, comme un réacteur piston, il est possible d'assimiler l'évolution axiale du milieu réactionnel (en régime permanent) à l'évolution temporelle du milieu réactionnel d'un réacteur fermé agité. La condition indiquée ci-dessus doit alors être appliquée de manière « glissante », le long du tube (25). Pour un ensemble de réactions successives et parallèles comme le nôtre, la simulation numérique est requise pour établir un critère de stabilité, mais il est possible de se baser sur le même raisonnement fondamental.

Une autre possibilité réside dans le fait d'examiner le point chaud du réacteur ($(\partial T/\partial t)_{hotspot} = 0$ pour un réacteur batch $\Leftrightarrow (\partial T/\partial z)_{hotspot} = 0$ pour un réacteur piston en régime permanent).
Si l'on suppose que la capacité thermique du gaz varie peu de part et d'autre du point chaud (i.e. en négligeant l'effet de la variation de composition chimique sur la capacité thermique du mélange), le bilan net de chaleur advectée par le gaz au niveau du point chaud est nul. En considérant que la conduction axiale dans le solide ne joue pas de rôle significatif dans la stabilisation, le comportement thermique local du milieu réactionnel se résume à la compétition entre la cinétique de réaction (déstabilisatrice) et le refroidissement du réacteur (stabilisateur). Cette approche bien connue est détaillée par Villermaux (25), nous y reviendrons partie 2.2.3-ii.

Différents auteurs ont proposé d'autres critères de stabilité.
Par exemple, l'existence d'un point d'inflexion ($(\partial^2T/\partial t^2) > 0$ pour un réacteur batch $\Leftrightarrow$ $(\partial^2T/\partial z^2) > 0$ pour un réacteur piston en régime permanent) en amont du point chaud peut être considérée comme la source d'une instabilité. En effet, à mesure que la réaction se déroule, il y a compétition entre deux phénomènes :

- la vitesse de réaction tend à s'auto-accélerer du fait de l'exothermicité (1.2.2-ii)
- la vitesse de réaction tend à diminuer sous l'effet de la consommation des réactifs (auto-modération), et du refroidissement à travers la paroi.

Le point d'inflexion indique que le premier effet (déstabilisateur) devient supérieur au second (stabilisateur).
Il est possible d'aborder l'emballement sous l'angle du couplage température / conversion, en représentant la température en fonction de la conversion $conv_i$ d'un réactif i (espace de phase) (26). Le critère précédent porte alors sur la présence d'un point d'inflexion de T par rapport à la conversion (27). Ce critère est plus pertinent, pour représenter la compétition entre la hausse de vitesse de réaction liée à la température, et la baisse de vitesse due à l'épuisement des réactifs (28).

Zaldivar et al. (29) proposent un critère plus élaboré, en se basant sur la théorie du chaos. Leur définition de l'emballement est élargie : ils considèrent que l'emballement correspond non-seulement à une variation forte de température, mais aussi de conversion.
Ils définissent la divergence du système de la manière suivante, pour un réacteur représenté en 0D :

$$div = \frac{\partial dT_{adim}/dt_{adim}}{\partial T_{adim}} + \sum_i \frac{\partial dconv_i/dt_{adim}}{\partial conv_i} \text{ (Eq. 1.2)}$$

où T_{adim} , t_{adim} sont la température du milieu réactionnel et le temps, adimensionnés.

Leur critère de stabilité consiste à imposer que la divergence soit négative tout au long du chemin réactionnel (à chaque instant pour un réacteur batch ⇔ en chaque point pour un réacteur piston en régime permanent). Avec la définition de l'emballement retenue par Zaldivar et al., il n'y a pas d'emballement si la tendance de certaines grandeurs (température par exemple) à auto-entretenir leurs variations est accompagnée par la tendance des autres grandeurs (conversion par exemple) à auto-modérer leurs variations.
Zaldivar et al. (30) montrent que le contrôle d'une opération peut, de manière pertinente, se fixer comme fonction objectif l'annulation de la divergence à chaque instant (pour un réacteur 0D) afin de maximiser l'efficacité tout en évitant l'emballement.

Nous avons donc à ce stade des outils théoriques qui permettent de maximiser le rendement chimique d'un réacteur tout en garantissant sa sécurité. Néanmoins l'architecture simple présentée jusqu'ici (figure 1.4) atteint rapidement ses limites. Aussi, l'architecture-même du réacteur peut être modifiée pour offrir de nouvelles marges de manœuvre.

Une première possibilité consiste à étager l'injection du gaz : en injectant le mélange gazeux de manière répartie le long du tube, l'unique point chaud est remplacé par plusieurs points chauds, plus modérés. Il s'agit de la solution retenue par Audi dans le cadre du projet e-gas : le réacteur (fabriqué par MAN) présente l'architecture suivante (figure 1.7).

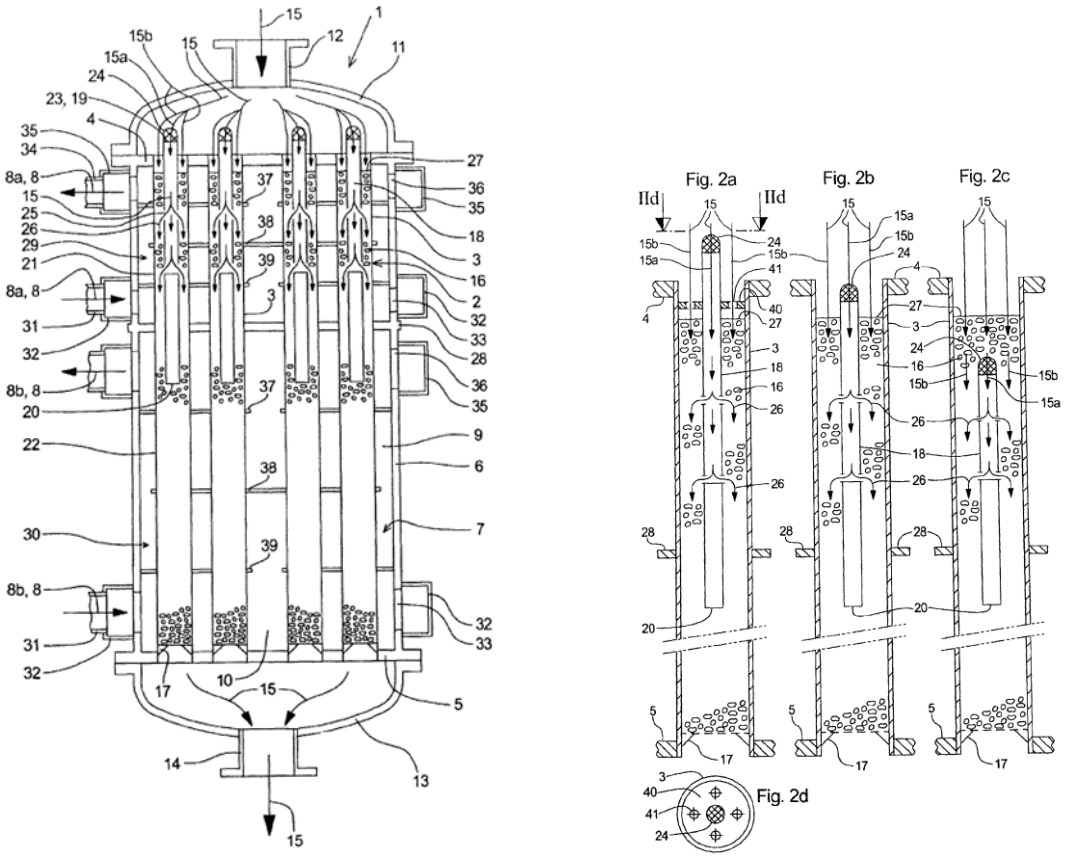


Figure 1.7. Schéma du réacteur à injection étagée retenu dans le cadre du projet e-gas, faisant l'objet du brevet (31).

Outre l'injection étagée du mélange gazeux, ce réacteur présente plusieurs avantages significatifs liés à son architecture.

- Avant tout, on peut noter l'existence de deux zones de refroidissement distinctes intégrées au sein du réacteur : la partie amont du réacteur voit circuler un fluide caloporteur plus chaud que la partie aval. Il est ainsi possible de bénéficier d'une forte cinétique dans la portion amont du réacteur, puis de bénéficier d'un équilibre thermodynamique plus favorable dans la portion aval.
- De manière plus remarquable, l'étagement de l'injection se fait via des tubes secondaires qui occupent la partie centrale des tubes réactionnels, sur une certaine longueur. De ce fait l'écoulement dans la partie amont du réacteur est annulaire : la vitesse du gaz y est plus élevée, et la masse linéique du catalyseur y est moindre. Ces deux aspects tendent à faire diminuer le risque d'emballement dans la zone amont, qui est habituellement la plus instable. Dans la partie aval des tubes réactionnels, la section entière du tube est dédiée au passage du gaz, ce qui permet un plus grand temps de séjour.

En revanche, avec cette architecture, le gaz injecté aux différents points est de même composition, alors que d'autres architectures (telles celle présentée figure 1.8) autorisent que la composition diffère d'un point d'injection à l'autre (offrant ainsi un levier supplémentaire d'optimisation) (32).

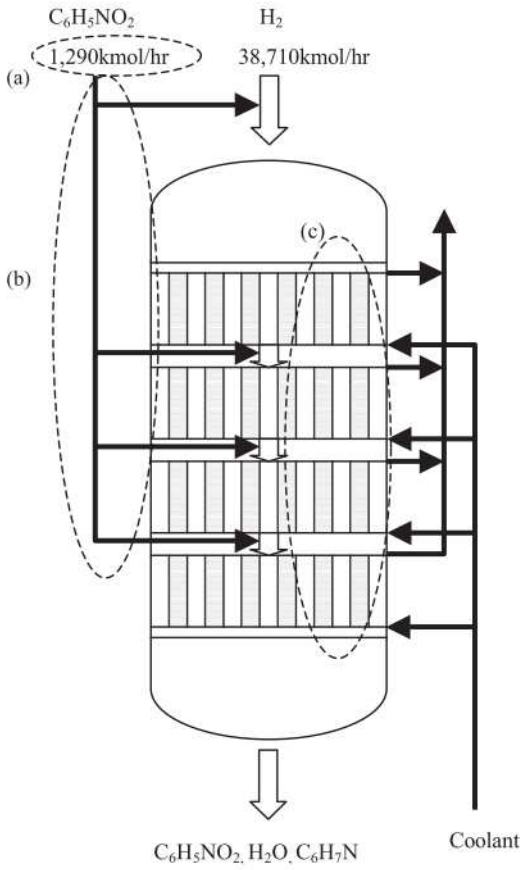


Figure 1.8. Réacteur à injection étagée étudié par Hwang et Smith, dans le cas de l'hydrogénation du nitrobenzène (schéma issu de (32))

Une deuxième possibilité consiste à recycler une partie du gaz ; le gaz recyclé peut être refroidi (condensation de l'eau), ou être réinjecté tel quel. Cette solution peut être associée à la précédente : en injectant, aux différents points, des mélanges différents de {réactifs, produit refroidi, produit chaud}, il est possible d'avoir un réacteur particulièrement performant. La figure 1.9, issue de la référence (33), illustre ce principe.

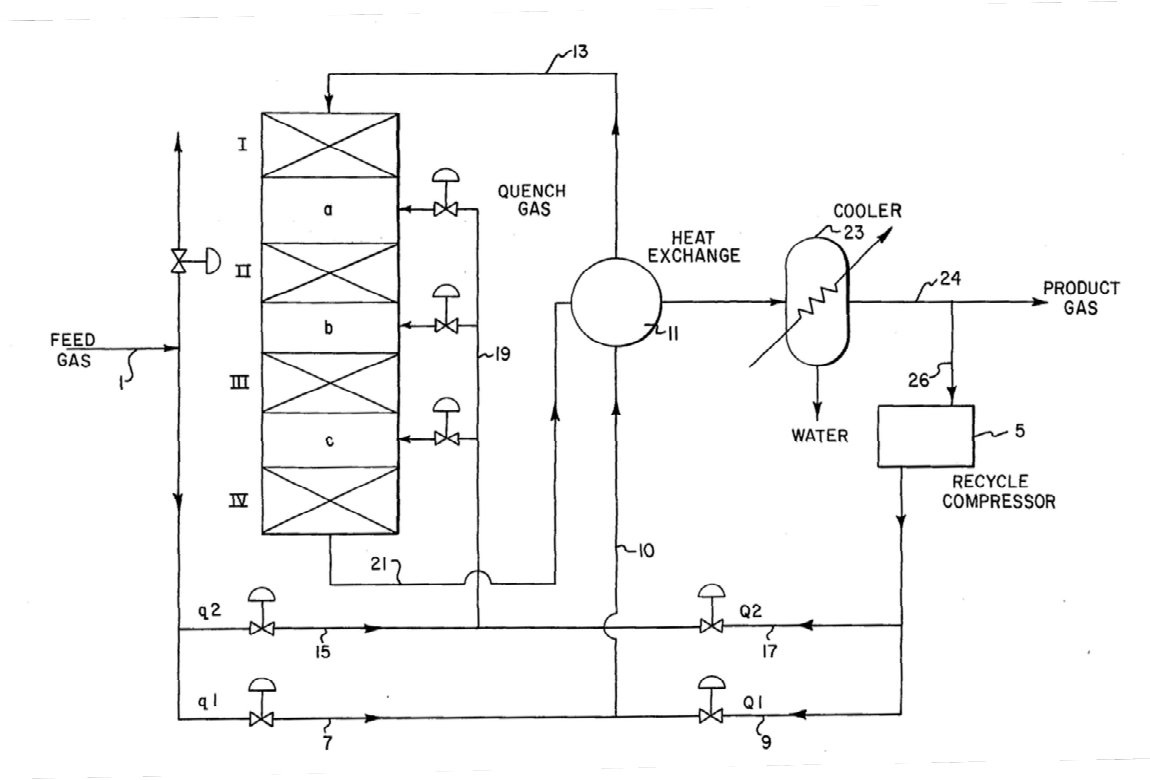


Figure 1.9. Réacteur de méthanation, à injection étagée et à recyclage fractionné (schéma issu de (33))

Une troisième amélioration par rapport au réacteur de base consiste à mélanger les grains catalytiques à des grains inertes. Cela permet de diminuer la libération volumique de chaleur et ainsi d'augmenter la surface d'échange thermique (tube-milieu réactionnel) par unité de masse catalytique. Cette stratégie facilite la préservation d'une marge de sécurité vis-à-vis de l'emballement (modération de la réaction dans la zone B de la figure 1.5). Elle implique toutefois une hausse très significative de l'encombrement, car la zone D de la figure 1.5 offre alors une cinétique très faible par unité de volume.

Aussi, une approche plus intéressante consiste à étager la dilution du catalyseur le long du tube (figure 1.10). Le but est de modérer la réaction dans les zones où elle est trop vive et instable (catalyseur très dilué), pour la raviver là où elle s'épuise (catalyseur peu-ou-pas dilué). Par rapport à l'injection étagée et au recyclage, cette alternative présente l'avantage de ne pas nécessiter une complexification du réacteur ou des installations afférentes : seule la méthode de chargement du catalyseur doit être adaptée en conséquence. Cette option a été examinée par Hwang et al. (34) dans le cas de l'hydrogénation du nitrobenzène ($\Delta H_r^0 = -443\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$) et dans le cas de l'oxydation de l'éthylène (deux réactions parallèles avec $\Delta H_r^0 = -120\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$et $\Delta H_r^0 = -1324\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$). Cette étude visait à maximiser le rendement de réaction via un profil de dilution du catalyseur adapté. Plus récemment Türks et al. (35) ont expérimenté cette même stratégie pour deux réacteurs de méthanation, d'échelles différentes. Au-delà de l'amélioration du rendement et de la sureté, leurs résultats suggèrent qu'un profil de dilution judicieux permet également de ralentir le vieillissement du catalyseur.

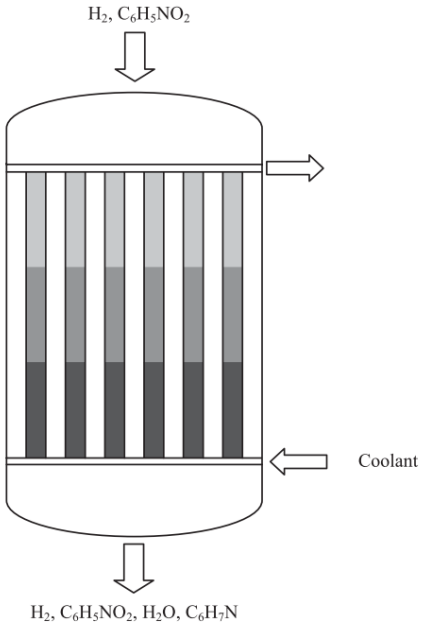


Figure 1.10. Réacteur à dilution de catalyseur étagée, étudié par Hwang et Smith (34), dans le cas de l'hydrogénation du nitrobenzène.

1.3.2. Régime transitoire

Nous avons indiqué qu'un réacteur de power-to-gas devrait autoriser le fonctionnement dynamique. De surcroît, même pour un réacteur dédié au fonctionnement permanent, un transitoire de démarrage est bien-entendu en jeu. Le but de ce paragraphe est de mettre en évidence l'impossibilité de considérer le fonctionnement dynamique comme une succession d'états quasi-permanents.

1.3.2-i Position du problème

Via la modélisation d'un réacteur adiabatique dédié à la réaction entre $Na_2S_2O_3$ et H_2O_2 en phase liquide ($\Delta H_r^0 = -552\ kJ.mol^{-1}$), Crider et Foss (36) ont prédit une famille de comportements contre-intuitifs désormais connue sous le nom de « wrong-way behavior ». Une illustration en est donnée figure 1.11 : partant d'un régime permanent donné (courbe bleue), une baisse brutale de la température d'injection du gaz provoque une hausse transitoire de la température de point chaud (courbes rouges), suivie par une baisse plus importante encore conduisant au nouveau profil de régime permanent (courbe verte).

Ce phénomène peut se comprendre qualitativement de la manière suivante : le temps caractéristique associé à une modification du profil de température dans le milieu réactionnel (inertie thermique – plusieurs minutes au minimum) est habituellement bien supérieur au temps caractéristique du déplacement du fluide réactionnel à travers le réacteur (quelques secondes au maximum). Lors d'une variation d'un paramètre de fonctionnement (température, débit ou composition du gaz injecté…), le profil de composition chimique du fluide réactionnel n'est donc plus en phase avec le profil de température qui lui correspondrait en régime permanent.

Ce décalage est à l'origine du wrong-way behavior : lorsque du gaz plus froid entre dans le réacteur, il fait diminuer la température dans la partie amont de la zone réactionnelle. Les vitesses de réaction y sont alors diminuées. Par conséquent un mélange plus riche en réactif atteint la zone aval du réacteur, rencontrant des grains catalytiques qui n'ont pas encore été refroidis. La réaction est alors localement très rapide (hausse de température). En parallèle, le front froid se rapproche progressivement de l'aval : la zone très active est « soufflée » hors du réacteur, provoquant la baisse asymptotique de température (37).La situation étudiée par Crider et Foss est différente de la nôtre, mais ce mécanisme existe également pour un réacteur de méthanation refroidi par la paroi. Il est même possible de rencontrer une amplification des perturbations, lorsque ces dernières sont périodiques (résonnance) (38).

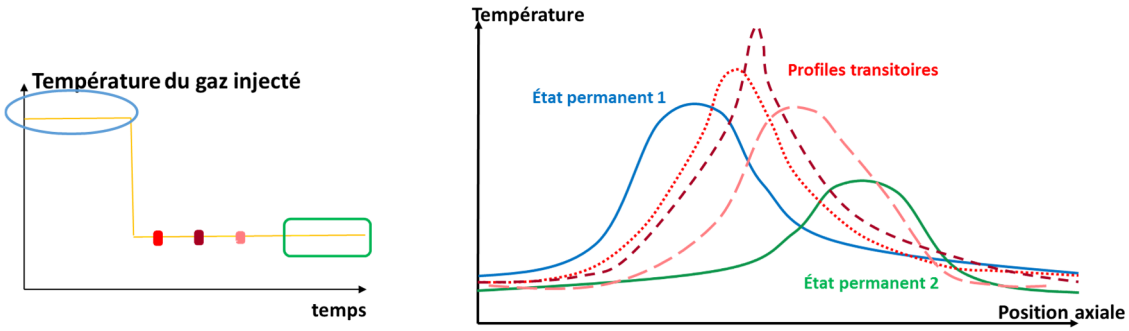


Figure 1.11. Illustration du « wrong-way behavior » : évolution du profil axial de température, suite à une baisse brutale de la température du gaz injecté

Try et al. (39) ont étudié numériquement la réaction d'un réacteur suite à diverses perturbations. Leurs travaux indiquent que le wrong-way behavior peut se produire suite à la variation brutale de nombreux paramètres (débit notamment).
Une deuxième difficulté est également soulignée : même en l'absence de wrong-way behavior, le déplacement du point chaud le long du réacteur soumet une grande partie du catalyseur à une haute température, conduisant à une dégradation prématurée.

Une troisième difficulté associée au fonctionnement dynamique réside dans le fait que parfois, pour un réacteur donné opérant dans des conditions données, plusieurs régimes permanents sont possibles. L'état permanent effectivement atteint dépend alors généralement de la façon dont le transitoire a été conduit (40) (41) (42) (43) (44).

Ces trois éléments combinés rendent la gestion du fonctionnement dynamique particulièrement délicate. En particulier, rien n'interdit *a priori* d'envisager que les stratégies d'amélioration connues pour le régime permanent soient inadaptées au fonctionnement transitoire.

1.3.2-ii Eléments de résolution

De nombreux auteurs ont étudié en détail les mécanismes à l'œuvre dans le comportement dynamique d'un réacteur, ce qui a permis d'établir plusieurs règles concernant les conditions qui conduisent à des transitoires complexes. La conduction axiale de chaleur au sein du milieu poreux et du tube tend à avoir un effet indésirable sur l'existence de multiples états stationnaires (45). Cet effet est toutefois moins marqué pour les réacteurs refroidis à la paroi que pour les réacteurs adiabatiques. La conduction axiale a, par contre, un effet stabilisateur vis-à-vis de la propension du réacteur à amplifier les perturbations dynamiques (38). La dilution du catalyseur, dont nous avons indiqué la potentielle utilité en régime permanent, tend à aggraver les wrong-way behaviors en augmentant les longueurs réactionnelles (effet contraire à la hausse de conduction). Quina et al. (46) ont observé qu'un lit catalytique dont seule la partie amont est diluée est moins sensible aux perturbations qu'un réacteur rempli de catalyseur pur (en régime dynamique comme en régime permanent). Matthischke et al. ont étudié la stratégie consistant à recycler une partie du gaz, afin de bénéficier d'un moyen de contrôle qui soit pilotable (17) (47). Leur étude indique qu'il est possible de stabiliser le fonctionnement sur une large gamme de débits, grâce à ce recyclage. Toutefois, leurs travaux n'envisagent que des rampes de débit relativement lentes (plusieurs minutes au minimum), ou des successions d'états permanents (à différents débits). Or Try et al. (39) soulignent que les phénomènes dynamiques tels que le wrong-way behavior sont moins marqués lorsque les perturbations sont plus progressives, ce qui est totalement cohérent avec l'explication du wrong-way behavior que nous avons détaillée. Aussi, il est possible que les méthodes et conclusions fournies par Matthischke et al. soient inapplicables aux variations plus brutales de régime.

Concluons ce paragraphe en mentionnant l'existence de travaux ouvrant la voie vers une éventuelle technologie disruptive pour la méthanation dynamique : Bordet et al. (48) ont étudié la possibilité d'effectuer la méthanation via un catalyseur qui peut être chauffé par induction magnétique. Contrairement à ce qui est observé sur un réacteur d'échelle laboratoire (dont les pertes thermiques sont supérieures à la chaleur libérée par la réaction), un réacteur industriel requiert un effort de refroidissement, et non un apport complémentaire de chaleur. Cependant, l'apport de chaleur par induction offre un levier de pilotage potentiel, grâce à son temps de réaction très court (quelques ms). Il est envisageable d'utiliser cet apport de chaleur complémentaire pour ajuster en temps réel le profil de température, et éviter ainsi des comportements de type wrong-way behavior.

1.3.2-iii Le cas du démarrage / redémarrage

Un réacteur peut être amené à subir toutes sortes de variations de régime. Parmi toutes les séquences dynamiques possibles, plusieurs auteurs se sont penchés sur le démarrage (à froid) ou sur le redémarrage (à chaud) d'un réacteur (17) (49) (50) . En effet, les éléments afférents au réacteur ne peuvent pas opérer sur une plage continue de débits, s'étendant de zéro au débit maximal. En-dessous d'un certain débit minimal, le réacteur doit être mis en standby, pour redémarrer ultérieurement. La capacité d'un réacteur à démarrer ou à redémarrer rapidement est donc un élément d'intérêt.

Bremer et al. (49) ont étudié numériquement le démarrage à froid d'un réacteur. Pour un débit constant de gaz alimentaire, une stratégie théorique de contrôle de la température périphérique du tube a été établie. Dans un premier temps la périphérie du tube est soumise à une température élevée et uniforme, de manière à déclencher rapidement la réaction. Puis, un profil affine de température, dont la température d'entrée est plus faible, est appliqué progressivement. Cette stratégie minimise l'utilisation de réactifs à perte (maximisation de la conversion, intégrée sur la durée de la séquence envisagée). De plus, une illustration des états stationnaires multiples est ainsi donnée : la stratégie optimale obtenue par les auteurs conduit à un régime permanent différent de celui obtenu en appliquant directement le profil affine final au tube. Cette étude présente bien-entendu un intérêt méthodologique, et permet une meilleure appréhension des mécanismes à l'œuvre dans le démarrage d'un réacteur. Toutefois, elle n'indique pas comment le profil affine de température pourrait être imposé à la paroi du tube : habituellement la hausse axiale de température du caloporteur est une conséquence de l'échange thermique, depuis le milieu réactionnel (chaleur de réaction) vers le caloporteur. Il est également supposé que le profil uniforme à haute température peut être appliqué instantanément, ce qui semble difficilement réalisable en pratique.

Rönsch et al. (50) se sont penchés sur le fonctionnement intermittent (successions de mises à l'arrêt et de redémarrages à chaud). Leur but était d'évaluer combien de temps un réacteur peut rester en standby (après un fonctionnement en régime permanent préalable), tout en conservant une température suffisante pour que la réaction se déclenche lors d'une réinjection de gaz. Le réacteur qu'ils ont étudié n'est pas refroidi par un caloporteur ; il consiste en un tube unique, de fort diamètre (45 cm), calorifugé. Le cas étudié est donc différent de celui d'un réacteur multitubulaire refroidi à la paroi. Toutefois cette étude donne un ordre de grandeur : le redémarrage à chaud est possible jusqu'à environ 4 heures d'arrêt, dans le cas étudié.

1.4. Modélisation des réacteurs à lit fixe refroidis à la paroi

Note importante : *dans toute la suite du manuscrit, nous distinguerons les échelles selon les définitions suivantes :*

- *échelle* ***macroscopique*** *: échelle du tube contenant le milieu solide macroporeux (en noir figure 1.12), au sein duquel circule le gaz macroscopique (en jaune figure 1.12).*
- *échelle* ***microscopique*** *: le solide macroporeux est constitué d'un enchevêtrement de grains (dimension typique :* $10^{-3}m$*) ; ces derniers contiennent un réseau de micropores dont les diamètres peuvent s'étendre de* 10^{-9} *à* 10^{-5} *m (en vert figure 1.12). Le milieu microscopique correspond à cette échelle, plus petite que le grain.*

A la lumière des éléments présentés en 1.3., il apparait que le fonctionnement dynamique d'un réacteur nécessite une étude spécifique. Aussi, nous allons développer un modèle numérique, et un outil de simulation basé sur ce modèle, pour anticiper le comportement d'un réacteur.
La réaction d'un mélange gazeux en présence d'un solide catalytique est habituellement décrite comme pouvant être décomposée en 7 étapes (51) :

1) transport des molécules réactives depuis la phase gazeuse macroscopique jusqu'à la surface externe du grain catalytique
2) diffusion des molécules réactives à l'intérieur des micropores du grain
3) adsorption des réactifs sur le solide catalytique
4) réaction chimique, à l'état adsorbé
5) désorption des molécules produites
6) diffusion des molécules produites jusqu'à la surface du grain
7) transport des molécules produites depuis la surface du grain jusqu'à la phase gazeuse

Dans le cas de la méthanation du CO_2, ces étapes sont représentées figure 1.12.

Notons que l'étape 4 peut, à elle seule, recouvrir un grand nombre de mécanismes plus élémentaires, successifs et parallèles. Toutefois cet aspect intéresse le chimiste, plus que le concepteur de procédé. Par ailleurs certains auteurs affinent cette description, par exemple, en prenant en compte la diffusion des molécules à l'état adsorbé (diffusion de surface (52)).

Lorsque l'on souhaite concevoir un réacteur industriel, une représentation fine de chacune de ces étapes n'est souvent pas possible ou souhaitable. L'objet de la présente partie est de donner une vision de différents niveaux de précision qui peuvent être envisagés pour modéliser un réacteur de section circulaire.

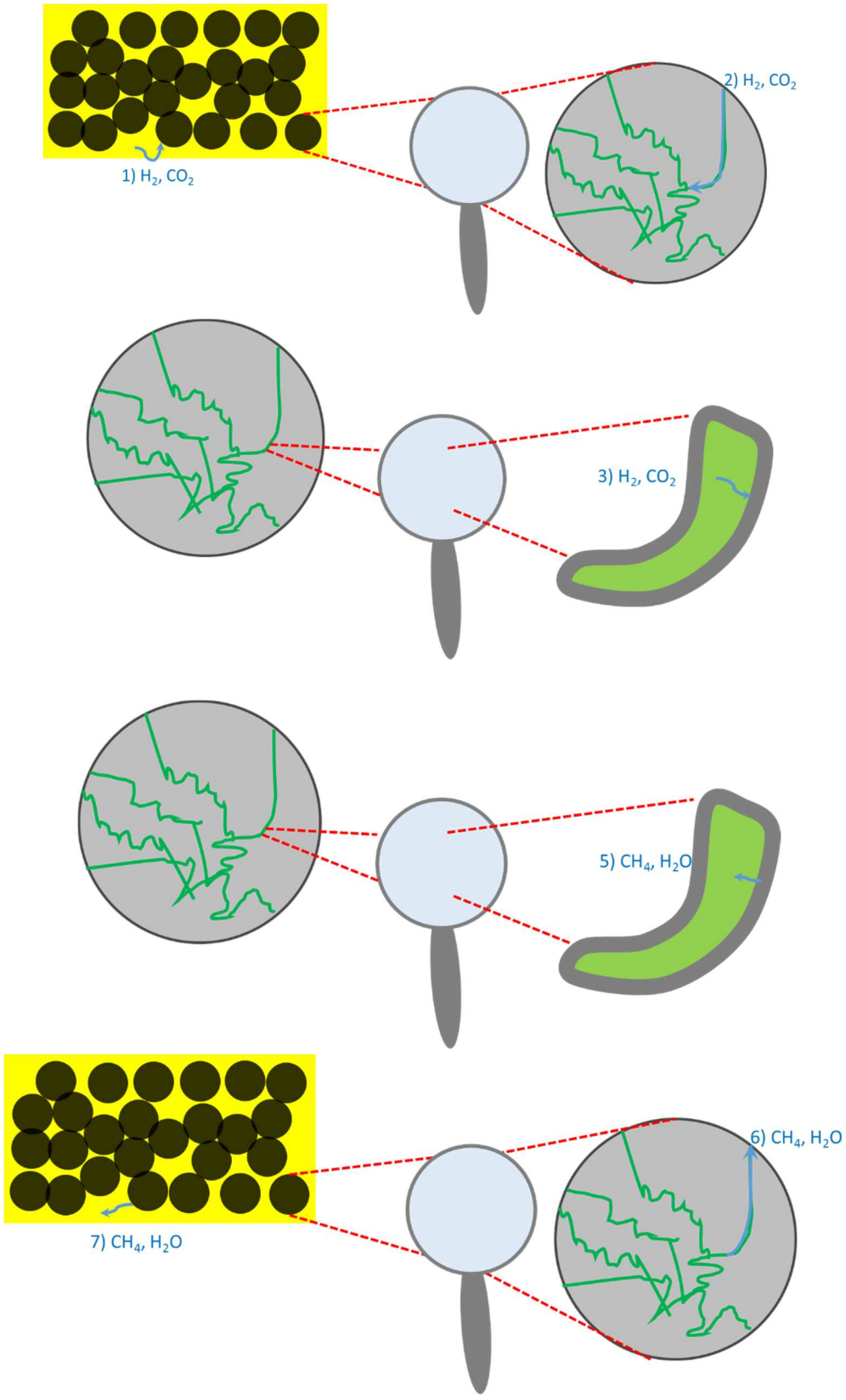


Figure 1.12. Phénomènes de transport impliqués dans la méthanation du CO_2. L'étape 4 regroupe tous les mécanismes élémentaires de réaction proprement-dite, à l'état adsorbé (il s'agit, dans le cadre de notre travail, d'une « boite noire »).

1.4.1. Modèles pseudo-homogènes

Dans un modèle pseudo-homogène, la présence du catalyseur n'est pas explicitement prise en compte (53) : le gaz et le solide sont considérés comme formant une seule (pseudo-)phase, réactionnelle. Dans sa version la plus simple, le transport axial est dû uniquement à l'écoulement, considéré comme un écoulement piston. Chaque élément de volume réactionnel, dans le plan transversal, peut alors être considéré comme homogène en termes de température et de composition. La conservation de la matière peut alors s'écrire :

$$\epsilon_{tot} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = M_i \sum_j \nu_{i,j} r_j^v - \frac{\partial \rho_i \cdot v_z}{\partial z} \quad \text{(Eq. 1.3)}$$

où $\epsilon_{tot} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial t}$ est la variation temporelle de masse de l'espèce i par unité de volume apparent, et v_z est la vitesse superficielle de l'écoulement selon la direction axiale. Le terme $\nu_{i,j} \cdot r_j^v$ correspond au taux volumique apparent de production de l'espèce i du fait de la réaction j (terme source). La modélisation de la vitesse de réaction r_j^v fait l'objet de la partie 1.4.4.

Une première amélioration de ce modèle consiste à inclure un terme axial de mélange de gaz, qui peut se mettre sous la forme : $\frac{\partial}{\partial z}\left(D_{ea,i} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial z}\right)$
où D_{ea} est le coefficient effectif de dispersion axiale. Ce coefficient inclut la diffusion proprement dite, ainsi que l'effet de mélange dû à l'écoulement, cet effet étant représenté sous la forme d'une contribution dynamique à la dispersion.
Il est également possible de prendre en compte l'existence de gradients radiaux, via la prise en compte d'un terme s'écrivant $\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot D_{er,i} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial r}\right)$

La conservation de l'énergie dans le milieu réactionnel peut s'écrire, dans le cas 1D :

$$\left(\rho_{por} \cdot C_{por} + \epsilon_{tot} \cdot \sum_i \rho_i \cdot C_{p_i}\right) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{ea} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right) - \left(\sum_i \rho_i \cdot v_z \cdot C_{p_i}\right) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_j \Delta_r H_j \cdot r_j^v + 2 \cdot \frac{\phi_{t-gs}}{R_{reac}} \quad \text{(Eq. 1.4)}$$

$\rho_{por} \cdot C_{por}$ étant la capacité thermique du solide poreux par unité de volume apparent, $\epsilon_{tot} \cdot \sum_i \rho_i \cdot C_{p_i}$ est la capacité thermique du mélange gazeux par unité de volume apparent,
$-\left(\sum_i \rho_i \cdot v_z \cdot C_{p_i}\right) \cdot \frac{\partial T}{\partial z}$ représente le bilan de chaleur (entrante-sortante) advectée du fait de l'écoulement,
$\sum_j \Delta_r H_j \cdot r_j^v$ est la puissance thermique volumique due aux réactions, et ϕ_{t-gs} le flux thermique du tube vers le mélange {gaz + solide}.

Notons que dans l'équation 1.4, le terme de gauche contient normalement la variation d'énergie interne du gaz, par unité de volume. L'équation 1.4 est une forme approximative, dans laquelle la variation temporelle d'énergie interne est remplacée par la variation temporelle d'enthalpie. Cette représentation est utilisée quasi-unanimement dans la littérature. Soulignons toutefois que cette approximation n'est licite que si l'on peut négliger les variations temporelles de pression ($\frac{\partial \rho.h}{\partial t} = \frac{\partial \rho.u}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t} \approx \frac{\partial \rho.u}{\partial t}$ si $\frac{\partial P}{\partial t} \ll \frac{\partial \rho.u}{\partial t}$). Ce point est plus largement discuté par Bird et al. ((54) pages 333-338).

De même que pour l'équation de conservation de la matière, il est possible de prendre en compte un terme conductif axial : $\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{ea} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right)$
où λ_{ea} , conductivité thermique effective axiale, inclut la conduction à travers le solide poreux, et une contribution dynamique (effets de mélange local du gaz).

En 2D, l'équation de conservation de l'énergie devient :

$$\left(\rho_{por} \cdot C_{por} + \epsilon_{tot} \cdot \sum_i \rho_i \cdot C_{p_i}\right) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{ea} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \lambda_{er} \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\right) - \sum_j \Delta_r H_j \cdot r_j^v - \left(\sum_i \rho_i \cdot v_z \cdot C_{p_i}\right) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{(Eq. 1.5)}$$

L'on peut remarquer que le passage de l'équation 1.4 à l'équation 1.5 ne se fait pas par simple ajout d'un terme de conduction radial : l'échange thermique avec le tube, représenté explicitement dans l'équation 1.4 car il s'applique à toute la section réactionnelle, disparait de l'équation 1.5 pour devenir une condition aux limites en $r = R_{reac}$.

1.4.2. Modèles hétérogènes

Dans un modèle hétérogène, le gaz et le solide sont représentés de manière explicite et distincte. Cette distinction peut se faire à deux niveau : entre le gaz et la surface du catalyseur d'une part, et à l'intérieur des micropores du catalyseur d'autre part (53).

L'équation de conservation de la matière dans le gaz à l'échelle du réseau macroporeux est très similaire à celle rencontrée dans le cadre du modèle pseudo-homogène. La différence réside dans la détermination du terme source R_i^v (1.4.3-iii).
En 1D, en supposant un écoulement piston :

$$\epsilon \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = M_i \cdot R_i^v - \frac{\partial \rho_i \cdot v_z}{\partial z} \quad \text{(Eq. 1.6)}$$

Et, en 2D, en prenant en compte les effets de diffusion radiale via $D_{er,i}$ ((53) page 666) :

$$\epsilon \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot D_{er,i} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial r}\right) + M_i . R_i^v - \frac{\partial \rho_i \cdot v_z}{\partial z} - \frac{1}{r}\frac{\partial r \cdot \rho_i \cdot v_r}{\partial r} \quad \text{(Eq. 1.7)}$$

Une amélioration du modèle consiste à prendre en compte la diffusion de la matière au sein du réseau microporeux. Pour des grains sphériques, le bilan microscopique de matière peut s'écrire :

$\epsilon_{mic} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} = \rho_{cata}^{micro} \dot{r}_i^m - \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial \xi^2 \cdot J_i}{\partial \xi}$ (Eq. 1.8)

où $\epsilon_{mic} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t}$ est la variation temporelle de quantité molaire de i par unité de volume apparent microscopique. J_i est le débit molaire de l'espèce i (direction radiale) par unité de surface apparente à la position radiale microscopique ξ.

$\rho_{cata}^{micro} \dot{r}_i^m$ représente le taux de production de l'espèce i, sous l'effet de la réaction, par unité de volume apparent microscopique.

L'équation de conservation de l'énergie dans le gaz s'exprime, en 1D :

$(\epsilon \cdot \sum_i \rho_i \cdot C_{p_i}) \frac{\partial T_{gas}}{\partial t} = a_v . \phi_{s-g} - \sum_i \rho_i \cdot v_z \cdot C_{p_i} \cdot \frac{\partial T_{gas}}{\partial z} + 2 \cdot \frac{\phi_{t-g}}{R_{reac}}$ (Eq. 1.9)

où ϕ_{t-g} est le flux thermique du tube vers le mélange gazeux.

Remarquons qu'aucune chaleur de réaction n'est à prendre en compte ici, car la réaction n'a pas lieu au sein de la phase gazeuse macroscopique. Cette chaleur, libérée au sein du grain catalytique, rejoindra le gaz *in fine* via le terme $a_v . \phi_{s-g}$ (puissance thermique échangée entre le solide et le gaz, par unité de volume apparent).

En 2D, la conservation de l'énergie dans le gaz devient :

$$\left(\epsilon \cdot \sum_i \rho_i \cdot C_{p_i}\right) \frac{\partial T_{gas}}{\partial t} = a_v . \phi_{s-g} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \lambda_{er}^{gaz} \cdot \frac{\partial T_{gas}}{\partial r} \right) - \sum_i \rho_i \cdot C_{p_i} \cdot \left(v_z . \frac{\partial T_{gas}}{\partial z} - v_r . \frac{1}{r} \frac{\partial r \cdot T_{gas}}{\partial r} \right) \quad \text{(Eq. 1.10)}$$

Le solide doit également faire l'objet d'un bilan d'énergie. En négligeant la capacité thermique du gaz contenu dans un grain par rapport à la capacité du solide, le bilan d'énergie s'exprime en 1D (variables fonctions de z):

$\rho_{por} \cdot C_{por} \cdot \frac{\partial T_{sol}}{\partial t} = -a_v . \phi_{s-g} + 2 \cdot \frac{\phi_{t-s}}{R_{reac}} - \sum_j \Delta_r H_j \cdot r_j^v$ (Eq. 1.11)

et, en 2D (variables fonctions de z, r) :

$\rho_{por} \cdot C_{por} \cdot \frac{\partial T_{sol}}{\partial t} = -a_v . \phi_{s-g} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \lambda_{rad}^{por} \cdot \frac{\partial T_{sol}}{\partial r} \right) - \sum_j \Delta_r H_j \cdot r_j^v$ (Eq. 1.12)

Soulignons que ce bilan d'énergie dans le solide n'est pas réalisé à l'échelle microscopique, mais à l'échelle du solide poreux macroscopique. La température d'un grain donné est donc considérée comme uniforme.

1.4.3. Modélisation des flux

1.4.3-i Flux de matière

Wijngaarden et al. (52) distinguent trois mécanismes de transport de matière. Lorsque les pores sont de dimension très supérieure au libre parcours moyen des molécules gazeuses, la loi de Darcy s'applique : le flux d'une espèce est alors proportionnel au gradient de pression (totale), selon l'équation 1.13 :

$J_i = -\frac{B_0}{\mu} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} \cdot C_i$ (Eq. 1.13)

avec B_0 la perméabilité du milieu poreux, et μ la viscosité du mélange. Ici la coordonnée z joue un rôle générique : il s'agit de la direction considérée, quelle qu'elle soit.

La diffusion moléculaire (« diffusion ordinaire ») d'une espèce i dans une espèce j peut être représentée par le coefficient de diffusion binaire $D_{i,j}$ dont la valeur peut être calculée d'après Fuller et al. (55) :

$D_{m,\ ij} = \frac{3.2 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1.75} \cdot \left(M_i^{-1} + M_j^{-1}\right)^{1/2}}{P \cdot (v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^2}$ (Eq. 1.14)

où v_i correspond au volume de diffusion de l'espèce i.

Le coefficient de diffusion de i dans le mélange gazeux se déduit d'après Kee et al. (56) :

$D_{m,\ i} = \frac{C_{tot} - C_i}{\sum_{j \neq i} C_j / D_{ij}}$ (Eq. 1.15)

Le troisième mode de transport (diffusion de Knudsen) concerne les pores dont le diamètre est plus petit que le libre parcours moyen des molécules. Chaque espèce diffuse indépendamment des autres. Le coefficient de diffusion se calcule alors comme ((54) page 794)

$D_{Kn,i} = \frac{2.\epsilon_{mic}.r_{pore}}{3.\tau} \left(\frac{8.R.T}{\pi.M_i}\right)^{1/2}$ (Eq. 1.16)

Avec r_{pore} le rayon du micropore, ϵ_{mic} le taux de vide à l'échelle microscopique, et τ la tortuosité du réseau microporeux.

A partir de ces paramètres, il est possible de déduire les coefficients de diffusion effectifs.

La diffusivité moléculaire effective d'une espèce prend en compte les effets de la géométrie des pores. Elle est fréquemment exprimée sous la forme :

$D_{e,i} = \frac{\epsilon_{mic}}{\tau} \cdot D_{m,i}$ (Eq. 1.17)

Notons que le coefficient de diffusion de Knudsen, tel que défini dans l'équation 1.16, est déjà un coefficient effectif.

Pour l'évaluation des flux macroscopiques, seule la diffusion moléculaire est prise en compte, ajoutée à une contribution dynamique de dispersion. Les coefficients effectifs de diffusion axiale et radiale valent respectivement (57) :

$D_{ea,i} = \left(1 - \sqrt{1 - \epsilon}\right).D_{m,i} + v_z \cdot d_p/2$ (Eq. 1.18)

$D_{er,i} = \left(1 - \sqrt{1 - \epsilon}\right).D_{m,i} + v_z \cdot d_p/8$ (Eq. 1.19)

où d_p est le diamètre du grain.

L'on peut reconnaitre la présence des termes de dispersion associés au mélange ($v_z \cdot d_p/2$ et $v_z \cdot d_p/8$). D'autres corrélations pour estimer $D_{ea,i}$ et $D_{er,i}$ sont proposées, par exemple par Todd et Young (58).

Concernant le transfert à l'échelle **microporeuse**, il est rare de se trouver dans un cas limite qui permettrait de considérer que le transfert est associé à un seul des mécanismes susmentionnés. Plusieurs approches sont possibles pour combiner ces différents transferts entre eux.

Une méthode assez simple consiste à calculer une diffusivité effective obtenue à partir des diffusivités moléculaire et Knudsen selon la formule de Bosanquet :

$D_{eff,i} = \left(D_{e,i}^{-1} + D_{Kn,i}^{-1}\right)^{-1}$ (Eq. 1.20)

Et, par suite : $J_i = -D_{eff,i} . \frac{\partial C_i}{\partial z}$

Cette formule a l'avantage d'être simple à calculer et à mettre en œuvre. Il s'agit, notamment, de l'approche choisie par Xu & Froment (59) pour prendre en compte les limitations diffusionnelles dans la simulation d'un réacteur de vaporeformage.

Cependant, elle n'est théoriquement valable que dans le cas limite où une espèce *j* est en très large excès, de sorte que les autres espèces i diffusent au sein de cette espèce j.

Un modèle plus général peut être obtenu en réalisant un bilan de quantité de mouvement (sous une hypothèse de quasi-stationnarité).

Mason et Malinaukas ont eu l'idée d'appliquer l'équation de Stefan-Maxwell en considérant le solide poreux comme un constituant du gaz, qui serait infiniment lourd (et immobile). Cette représentation aboutit au Dusty Gas Model (DGM) (60) :

$$J_i = \frac{\sum_{j \neq i} \frac{\chi_i J_j}{D_{e,ij}} + \frac{B_0 P_i}{\mu_{gas} R T D_{Kn,i}} \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{1}{RT} \frac{\partial P_i}{\partial z}}{\frac{1}{D_{Kn,i}} + \sum_{j \neq i} \frac{\chi_j}{D_{e,ij}}}$$ (Eq. 1.21)

Bien que certaines des hypothèses conduisant à cette formule soient théoriquement discutables (52), le DGM est largement utilisé, et est reconnu comme donnant généralement des résultats satisfaisants. Il s'agit, par exemple, du modèle retenu par Schlereth et al. (61) pour servir de point de référence, afin d'évaluer la précision de modèles plus simples. Depuis les travaux originaux de Mason et Malinaukas, de nombreuses propriétés, limitations et simplifications possibles du DGM ont été étudiées (62) (63) (64).

Une approche similaire à celle du DGM, mais considérant que le flux visqueux et le flux de Knudsen correspondent au même phénomène dans deux cas limites différents, a conduit Kerkhof (65) à proposer le Binary Friction Model (BFM). Le flux s'exprime alors :

$$J_i = \frac{\sum_{j \neq i} \frac{\chi_i J_j}{D_{e,ij}} - \frac{1}{RT} \frac{\partial P_i}{\partial z}}{\sum_{j \neq i} \frac{\chi_j}{D_{e,ij}} + D_{Kn,i} + \frac{B_0 P}{\mu_{i,mix}}}$$ (Eq. 1.22)

Ici encore, des simplifications possibles ont été étudiées afin d'éviter les temps de calcul excessifs (66).

1.4.3-ii Flux énergétiques

Une approche triviale consiste à encadrer la conductivité globale du mélange {gaz-solide} entre deux valeurs, correspondant aux cas où les résistances thermiques du gaz et du solide seraient considérées respectivement comme en série ou en parallèle (67) :

$\left(\epsilon \cdot \lambda_{gas}^{-1} + (1-\epsilon) \cdot \lambda_{sol}^{-1}\right)^{-1} < \lambda_{global} < \epsilon \cdot \lambda_{gas} + (1-\epsilon) \cdot \lambda_{sol}$

Cependant, cet encadrement conduit à un intervalle trop large pour être satisfaisant.

Nield (68) propose de calculer la conductivité comme :

$\lambda_{global} = \lambda_{gas}^{\epsilon} + \lambda_{sol}^{1-\epsilon}$ (Eq. 1.23)

lorsque les conductivités du gaz et du solide sont d'un ordre de grandeur comparable. Cette hypothèse ne peut être garantie dans un réacteur chimique.

De multiples auteurs ont étudié le transfert thermique en milieu poreux (69) (70) (71) (72) (73), ainsi que le transfert entre un milieu poreux et la paroi d'un tube (74) (75), pour différentes géométries de grains. Toutefois, certaines des corrélations proposées sont fonction de paramètres dont les valeurs ne sont disponibles que pour quelques matériaux, non-compris les matériaux typiquement rencontrés dans un réacteur de méthanation.

Kunii et Smith (76) estiment la conductivité effective stagnante du milieu poreux (pseudo-homogène) comme suit :

$\lambda_e^0 = \epsilon \cdot \left(\lambda_{gas} + h_{rv} \cdot d_p\right) + \lambda_{gas} \cdot \frac{1-\epsilon}{\left(\phi^{-1} + \frac{\lambda_{ray}}{\lambda_{gas}}\right)^{-1} + \frac{2}{3}\cdot\frac{\lambda_{gas}}{\lambda_{sol}}}$ (Eq. 1.24)

avec ϵ_{ray} l'émissivité

$\lambda_{ray} = 2.27 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\epsilon_{ray}}{2-\epsilon_{ray}} \cdot T^3 \cdot d_p$

$h_{rv} = 2.27 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{T^3}{1+\left(\frac{\epsilon}{2}(1-\epsilon)\right)\left(\frac{1-\epsilon_{ray}}{\epsilon_{ray}}\right)}$

et ϕ, facteur mesurant l'épaisseur effective de fluide interstitiel aux points de contact solide-solide, peut être calculé selon les recommandations de Bedarkar et al. (77).

Puisqu'il s'agit d'une composante stagnante, il n'y a pas lieu ici de distinguer la direction axiale de la direction radiale.

Tsotsas (78) et Dixon & Cresswell (79) préconisent l'utilisation des relations établies par Zehner et Schlünder (80) pour le calcul de la conductivité thermique au sein du solide :

$\lambda_{rad}^{por} = \lambda_{ax}^{por} = (1-\epsilon)^{\frac{1}{2}} \cdot \lambda^0$ (Eq. 1.25)

avec:

$\lambda^0 = \frac{2\cdot\lambda_{gas}}{1-\frac{\lambda_{gas}\cdot B}{\lambda_{sol}}} \cdot \left[\frac{1-\frac{\lambda_{gas}}{\lambda_{sol}}}{\left(1-\frac{\lambda_{gas}\cdot B}{\lambda_{sol}}\right)^2} \cdot B \cdot \ln\left(\frac{\lambda_{sol}}{\lambda_{gas}\cdot B}\right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{1-\frac{\lambda_{gas}\cdot B}{\lambda_{sol}}}\right]$

où $B = 1.25 \cdot \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right)^{10/9}$ pour des particules sphériques.

Notons que la conduction au sein de la phase solide est indépendante de l'écoulement du gaz, ce qui est cohérent avec les conclusions des auteurs précédents (81) (82) (83). La conductivité solide fait tout de même intervenir la conductivité du gaz, dont la présence interstitielle joue un rôle significatif.

Pour prendre en compte le transfert thermique au sein du gaz, Dixon (79), sur la base des travaux de Gunn et al. (84) et Fahien et al. (85), propose d'écrire:

$\lambda_{er}^{gas} = \frac{2}{3}\epsilon.\lambda_{gas} + \frac{\rho_{gas}\cdot C_{p_{gas}}\cdot v_z\cdot d_p}{10}$ (Eq. 1.26)

Tandis que Tsotsas (78) recommande plutôt :

$\lambda_{er}^{gas} = \left(1-\sqrt{1-\epsilon}\right).\lambda_{gas} + \frac{\rho_{gas}\cdot C_{p_{gas}}\cdot v_z\cdot d_p}{8}$ (Eq. 1.27)

Ces deux modèles présentent une similitude évidente, avec une composante statique liée au taux de vide et à λ_{gas}, et une composante dynamique proportionnelle à $\rho_{gas}\cdot C_{p_{gas}}\cdot v_z\cdot d_p$. L'on peut remarquer que d'après Tsotsas, le taux de vide réellement offert au mélange gazeux n'est pas ϵ mais $\left(1-\sqrt{1-\epsilon}\right)$ (cf. équations 1.18, 1.19, 1.25, 1.27 et 1.28). En effet, une partie du vide est considérée comme «liée» au solide (film).

Notons que lorsque le modèle pseudo-homogène est utilisé, la conductivité au sein du milieu réactionnel est tout simplement la somme des conductivités au sein du gaz et au sein du solide. Le modèle de Zehner et Schlünder ne prend pas en compte la composante radiative du transfert thermique. Bauer et Schlünder (86) incluent ce terme, ce qui permet d'aboutir au modèle de Zehner, Bauer et Schlunder de conductivité effective globale (pseudo-homogène) (77) :

$\lambda_{er} = \lambda_{rad}^{por} + \lambda_{er}^{gas} + \left(1-\sqrt{1-\epsilon}\right)\cdot\lambda_{ray} + \sqrt{1-\epsilon}\cdot\left(\lambda_{ray}^{-1}+\lambda_{sol}^{-1}\right)^{-1}$ (Eq. 1.28).

Un point parfois discuté réside dans l'écriture correcte des conditions aux limites au niveau de la paroi du tube, lorsque les conductivités effectives sont utilisées dans le cadre d'un modèle 2D. En effet, il est fréquent de rencontrer une condition aux limites écrite sous la forme :

$-\lambda_{er}\cdot\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=R_{reac}} = \alpha_w\cdot(T(r=R_{reac})-T_{tube})$ (Eq. 1.29)

De nombreux éléments de la littérature sont disponibles pour évaluer le coefficient de transfert α_w (87) (74) (88). Toutefois, Winterberg et Tsotsas (89) soulignent que ce paramètre est inutile si le profil radial de taux de vide du lit catalytique est pris en compte dans le modèle (conduisant au modèle $\lambda_{er}(r)$).Dans ce dernier cas, plus précis, il semble donc préférable d'écrire la condition aux limites au niveau de l'interface tube-milieu réactionnel sous la forme $T(r = R_{reac}) = T_{tube}$.
Lors de l'utilisation d'un modèle 1D, la prise en compte de ce paramètre est en revanche pertinente. En modèle pseudo-homogène, le flux du tube vers le milieu réactionnel peut être calculé comme:
$\phi_{t-gs} = U_{t-gs} \cdot (T_{tube} - T)$ (Eq. 1.30)

La relation est similaire en modèle hétérogène, en considérant le transfert tube-gaz et le transfert tube-solide séparément. U_{t-gs} (ou ses équivalents hétérogènes U_{t-g} et U_{t-s}) a été estimé par différents auteurs (90) (74) (87). De Wasch et Froment (71) proposent, dans le cas pseudo-homogène :
$U_{t-gs} = \left(\alpha_w^{-1} + \frac{R_{reac}}{4\lambda_{er}}\right)^{-1}$ (Eq. 1.31)

1.4.3-iii Interface solide-gaz

Le terme source des équations 1.6 et 1.7 correspond au transfert de matière depuis la surface du solide jusqu'à la phase gazeuse macroscopique. En considérant que le film de gaz au contact du grain solide ne stocke que des quantités négligeables de matière, ce terme source peut être relié au flux de matière microscopique :
$R_i^v = a_v \cdot \oiint_{\xi=d_p/2} J_i . d^2S$ (Eq. 1.32)

Afin de fermer le système d'équations relatif au transfert de matière, une équation supplémentaire est nécessaire, pour relier la concentration du gaz en surface du grain et la concentration du gaz macroscopique. Une équation souvent retenue prend la forme d'un terme diffusionnel :
$R_i^v = k_g \cdot a_v \cdot \left(C_{mic,i}(\xi = d_p/2) - C_{MAC,i}\right)$ (Eq. 1.33)

où le coefficient k_g peut être déterminé d'après Wakao et al. (91), en utilisant l'analogie entre transfert thermique et transfert de matière. $C_{mic,i}$ et $C_{MAC,i}$ correspondent à la concentration de l'espèce i, dans les réseaux microporeux et macroporeux respectivement. a_v, surface externe des grains par unité de volume apparent, permet que R_i^v soit bien exprimée elle-aussi par unité de volume apparent.
Un autre choix, plus adapté à l'utilisation du BFM ou du DGM, consiste à considérer que la conservation de la quantité de mouvement au niveau de l'interface est obtenue par continuité des pressions partielles :
$P_{mic,i}(\xi = d_p/2) = P_{MAC,i}$ (Eq. 1.34)

L'échange thermique entre le grain et le gaz macroscopique se représente sous la forme :
$\phi_{s-g} = h_{s-g} \cdot \left(T_{sol} - T_{gas}\right)$ (Eq. 1.35)

De nombreuses corrélations peuvent être envisagées pour évaluer le coefficient d'échange entre solide et gaz h_{s-g} (92) (93) (94) (95) (96) (97). Nous détaillons ici seulement la relation proposée par Gnielinski (98) (99), qui présente l'avantage de rester valable dans le cas limite où le Reynolds est très faible (autorisant donc la modélisation du comportement sans circulation significative de fluide) tout en autorisant une gamme de Prandtl suffisamment large pour rester utilisable en pratique. Le Nusselt d'un grain sphérique unique est calculé comme :

$Nu_{sph} = 2 + (Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2)^{1/2}$ (Eq. 1.36)

avec la composante laminaire $Nu_{lam} = 0.664 \cdot \left(\frac{Re}{\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{1/3}$

et la composante turbulente $Nu_{turb} = \frac{0.037 \cdot \left(\frac{Re}{\epsilon}\right)^{0.8} \cdot Pr}{1+2.44 \cdot (Pr^{2/3}) \cdot \left(\frac{Re}{\epsilon}\right)^{-0.1}}$

où Re est le nombre de Reynolds, basé sur le diamètre de grain et sur la vitesse superficielle ; Pr est le nombre de Prandtl du fluide.

Puis, un facteur correctif est appliqué pour tenir compte du fait que dans un lit granulaire, l'échange entre un grain et le gaz est influencé par la présence des grains voisins :
$Nu = \frac{h_{s-g} \cdot d_p}{\lambda_{gas}} = \left(1 + 1.5 \cdot (1 - \epsilon)\right) \cdot Nu_{sph}$ (Eq. 1.37)

1.4.4. Modélisation de la cinétique

Comme indiqué en introduction de la partie 1.4, les mécanismes réellement à l'œuvre dans une réaction catalytique hétérogène sont nombreux et complexes. La représentation des termes cinétiques, dans un contexte de génie des procédés, fait appel à un modèle plus global. La partie 1.4.4-i présente le modèle le plus couramment utilisé pour représenter les étapes 3 à 5 listées en introduction, et la partie 1.4.4-ii présente un moyen de prendre en compte les étapes 2 et 6. La partie 1.4.4-iii présente des lois cinétiques proposées par la littérature, pour la méthanation.

1.4.4-i Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Ce modèle repose sur un bilan des espèces adsorbées et désorbées sur les sites actifs du catalyseur. L'écriture de ce bilan fait appel à plusieurs hypothèses, notamment :

- la réaction chimique proprement dite, à l'état adsorbé, suit la loi d'Arrhenius, d'énergie d'activation E_a. La réaction chimique comporte souvent des étapes nombreuses et couplées. Il s'agit donc d'écrire une loi cinétique globale qui représente pertinemment un ensemble complexe d'étapes élémentaires. Pour ce faire, une des étapes élémentaires doit être considérée comme l'étape cinétiquement limitante (RDS), les autres étapes étant alors considérées comme à l'équilibre.
- les vitesses d'adsorption et de désorption suivent également la loi d'Arrhenius, avec des énergies d'activation E_{ads} et E_{des}.
- l'écart entre la vitesse d'adsorption et la vitesse de désorption d'une espèce est dû uniquement au terme de production (donc à la vitesse de réaction) : cela suppose un état quasi-permanent.

Ces hypothèses impliquent deux remarques. D'une part, les paramètres impliqués dans la loi cinétique concernent non-seulement la vitesse de réaction elle-même (E_a, K_0), mais aussi les termes d'adsorption/désorption (E_{ads}, K_{ads}). D'autre part, la forme même de la loi cinétique finalement obtenue dépend de l'étape cinétiquement déterminante considérée.

Pour un mélange réactionnel de gaz parfaits, la vitesse de réaction locale (par unité de masse catalytique) finalement obtenue prend habituellement la forme :

$$r_j^m = \frac{K_{0,j}.e^{-E_{a_j}/RT}}{DEN^n} \cdot \left(\prod_{réactifs} P_i^{-a_{ij}} - K_{eq,j} \prod_{produits} P_i^{-a_{ij}}\right) \text{ (Eq. 1.38)}$$

où l'on peut reconnaitre plusieurs termes :

- le dénominateur DEN^n prend en compte l'adsorption/désorption. Il prend généralement la forme $DEN = 1 + \sum_i K_{ads,i}.e^{-\frac{E_{ads_i}}{RT}}.P_i^{a_i}.P_j^{bij}$
- $K_{0,j}.e^{-E_a/RT}$, de la forme d'une loi d'Arrhénius, est qualifié de « terme cinétique »
- $\prod_{réactifs} P_i^{-a_{ij}} - K_{eq,j} \prod_{produits} P_i^{-a_{ij}}$ prend en compte la propension des réactifs à réagir, du fait de leur pression partielle ; la réaction inverse (produits → réactifs) vient en concurrence de la réaction directe. Les pressions partielles sont les « forces motrices » de la réaction.

C'est pourquoi, l'équation 1.38 est parfois présentée de manière qualitative sous la forme

$$r_j^m = \frac{terme\ cinétique \times force\ motrice}{terme\ d'adsorption} \text{ (Eq. 1.39)}$$

Notons pour conclure ce paragraphe qu'il est parfois possible de ne pas prendre en compte le terme d'adsorption/désorption : la loi cinétique obtenue est alors qualifiée de « loi en puissance », elle est de la forme $r_j^m = terme\ cinétique \times force\ motrice$. La démarche d'établissement d'une telle loi est, bien-entendu, moins « coûteuse » que la démarche conduisant à une formule de type Langmuir-Hinshelwood, mais la formule obtenue est, par construction, moins précise, et/ou valable dans un domaine plus restreint.

1.4.4-ii Le facteur d'efficacité

Le modèle présenté en 1.4.4-i concerne la vitesse de réaction, en supposant que les espèces gazeuses rejoignent et quittent la proximité immédiate de l'interface catalytique sans aucune résistance : la vitesse de réaction r_j^m correspond à la « cinétique intrinsèque ». La vitesse de réaction réelle peut être significativement altérée par les limitations diffusionnelles de la matière au sein des micropores. Aussi, on introduit le facteur d'efficacité η_j tel que :

$r_j^v = \eta_j \cdot \rho_{cat}^{mix} \cdot r_j^m(P_i^s)$ (Eq. 1.40)

avec $r_j^m(P_i^s)$ la vitesse de réaction calculée selon l'équation 1.39, sur la base des pressions partielles en surface (périphérie) du grain catalytique.
Le facteur d'efficacité η_j représente donc les conséquences de l'écart de composition surface/micropores sur la cinétique apparente. Dans les cas simples, ce facteur peut être évalué analytiquement.

Par exemple, pour une réaction impliquant un réactif unique A, d'ordre 1, on peut estimer le facteur comme (100) :

$\eta_j = \frac{3}{\phi}\left(\frac{1}{\tanh\phi} - \frac{1}{\phi}\right)$ (Eq. 1.41)

avec ϕ le module de Thiele, qui vaut, si les grains sont sphériques :

$\phi = \frac{d_p}{2} \cdot \left(\frac{M_A \cdot r_A^v}{D_{e,A} \cdot \rho_A}\right)^{1/2}$ (Eq. 1.42)

Lorsque la réaction est plus complexe, il reste parfois possible d'utiliser cette relation. Ainsi dans le cas de la méthanation du CO_2, le CO_2 est l'espèce la moins mobile du mélange réactionnel (masse molaire élevée), or la réaction de Sabatier est d'ordre 1 par rapport au CO_2. En considérant que la principale limitation diffusionnelle est celle du CO_2, il est ainsi possible en première approximation d'appliquer les formules 1.41 et 1.42 (101). Il existe par ailleurs des généralisations de ces formules, pour des réactions d'ordre plus élevé, ou pour des géométries non-sphériques ((53) page 239, (52) page 120).

Malgré ces multiples possibilités d'adaptation, le calcul de η_j ne peut, souvent, pas être réalisé de manière analytique. Deux raisons peuvent être invoquées :

- Le calcul analytique repose sur une diffusivité effective. Nous avons souligné en 1.4.3-i que le concept de diffusivité effective ne constitue pas toujours une représentation pertinente des phénomènes de transport rencontrés.
- Le calcul analytique implique, structurellement, que $\eta_j \leq 1$. Or, dans le cas de réactions successives et parallèles, ce facteur peut être supérieur à l'unité. En effet, le produit B d'une première réaction R1 peut être le réactif d'une seconde réaction R2 ($A \underset{R1}{\rightarrow} B \underset{R2}{\rightarrow} C$). La vitesse de R2 basée sur les conditions de surface $r_2^m(P_B^S)$ est nulle en entrée de réacteur, si l'espèce B n'appartient pas au mélange injecté. Pourtant, la vitesse r_2^m à l'intérieur des micropores peut être significative, grâce à la présence de B produit in-situ par la réaction R1. Cela conduit à un facteur d'efficacité très élevé dans la partie amont de la zone réactionnelle. Une illustration, dans le cas de la méthanation, en est donnée figure 1.13.

Aussi, pour accéder à η_j, il est le plus souvent nécessaire de modéliser finement le transport dans le milieu microporeux. Le facteur η_j vaudra alors :

$$\eta_j = \frac{\iiint_{V_p} r_j^m \cdot d^3V}{r_j^m(P_i^S) \cdot V_p} \text{ (Eq. 1.43)}$$

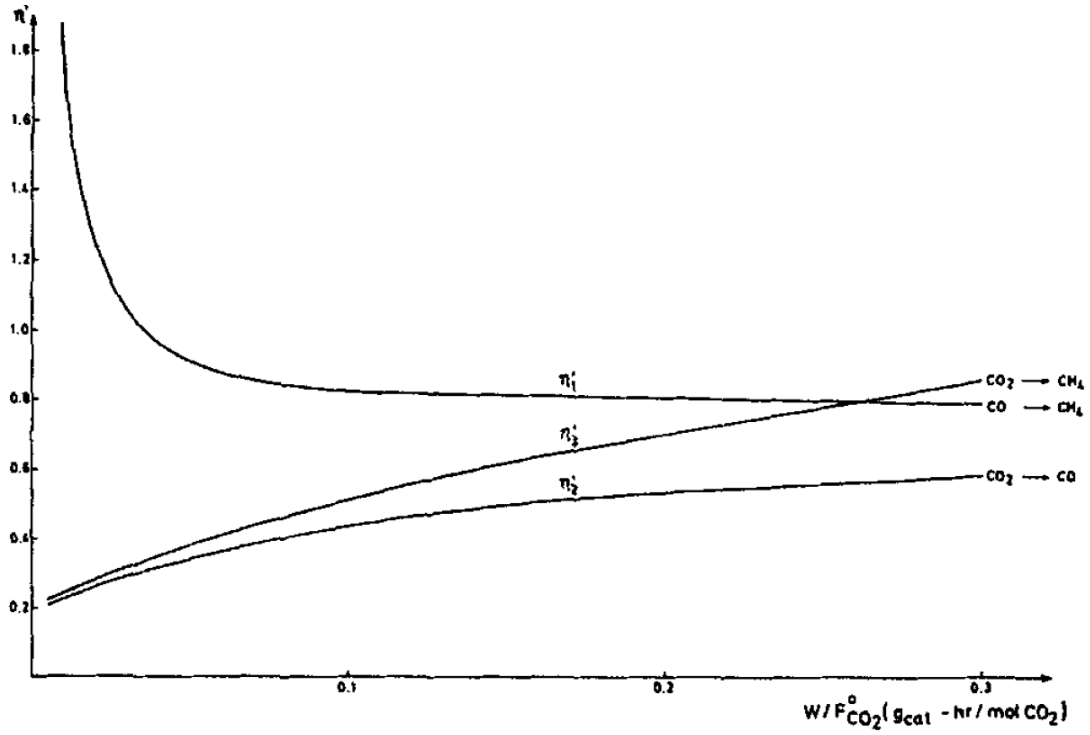


Figure 1.13 : Facteur d'efficacité des trois réactions envisagées par Xu & Froment, lors d'une injection de H_2 et de CO_2. Le facteur d'efficacité est supérieur à l'unité en entrée du réacteur, pour la réaction $CO \rightarrow CH_4$. Source (59)

1.4.4-iii Le cas de la méthanation

De nombreux travaux ont été conduits pour établir des lois cinétiques de méthanation, sur différents catalyseurs (102) (103) (104) (105) (106) (107). La réaction inverse (vaporeformage du méthane) a également été largement étudiée (12) (108). Les travaux de Xu & Froment présentent l'intérêt particulier de prendre en compte les 3 réactions de la figure 1.1, avec leurs inverses (sur catalyseur $Ni/MgAl_2O_4$). Dans un contexte de méthanation, ces lois cinétiques présentent cependant deux limites principales :

- les expériences ayant permis leur établissement étaient en cohérence avec un objectif de vaporeformage, elles sont sensiblement différentes de celles souhaitées pour un réacteur industriel de méthanation. Cette remarque concerne la composition chimique du mélange réactif, mais aussi les conditions de température explorées.
- le CO ne doit être présent qu'en faible concentration. En effet, le CO est pris en compte comme une espèce intermédiaire, dont le taux de formation par une réaction (vaporeformage du méthane ou rWGS) est proche du taux de disparition sous l'effet d'une réaction parallèle (WGS ou méthanation du CO, respectivement). Cette loi cinétique n'est donc pas utilisable si le mélange injecté contient du CO en concentration significative.

La méthanation du CO peut être représentée par les lois cinétiques établies par Kopyscinski et al. (104). Ces derniers ont proposé trois lois cinétiques, correspondant à trois RDS possibles. Le schéma global pris en compte est $CO_2 \leftrightarrow CO \rightarrow CH_4$: la méthanation du CO est considérée comme irréversible.

Plusieurs auteurs ont utilisé la forme des lois cinétiques proposées par Xu & Froment, pour adapter la valeur de certains paramètres à leurs résultats expérimentaux. Minette et al. (108) ont ainsi adapté les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation des réactions 1 et 3, ainsi que les constantes d'adsorption de l'eau et du CH_4. Ils ont également proposé avec succès un modèle dérivé, en considérant que l'étape cinétiquement déterminante de la réaction $CH_4 \leftrightarrow CO_2$ est différente de celle envisagée par Xu & Froment. L'ordre apparent de la réaction correspondante, par rapport à H_2 et à H_2O, est donc modifié. Zhang et al. (107) ont également recalculé les valeurs des paramètres cinétiques, en se basant sur les formules de Xu & Froment d'une part, et sur les formules de Klose & Baerns (109) d'autre part, à partir d'expériences plus représentatives de la méthanation d'un mélange CO/CO_2/vapeur. Leur modèle basé sur Xu & Froment inclut les réactions $CO \leftrightarrow CH_4$ et $CO \leftrightarrow CO_2$, mais pas la relation $CO_2 \leftrightarrow CH_4$. De son côté, le modèle de Klose & Baerns prend en compte uniquement la réaction $CO \rightarrow CH_4$. Zhang et al. ont donc considéré un modèle réunissant la formule de Klose & Baerns (pour $CO \rightarrow CH_4$) et la formule de réaction de Xu & Froment (pour $CO \leftrightarrow CO_2$ uniquement). Rönsch et al. (102) ont, à leur tour, adapté la valeur de paramètres à partir du modèle de Zhang et al. basé sur Klose.

Plus récemment, Materazzi et al. (103) ont établi une loi cinétique en puissance, prenant en compte les réactions obéissant au schéma $CO_2 \leftrightarrow CO \leftrightarrow CH_4$.

1.4.5. Equations complémentaires

L'objet du présent paragraphe est de présenter des équations dont la prise en compte n'est pas systématique, mais peut être souhaitable, lors de la modélisation d'un réacteur. Ces équations concernent la conservation macroscopique de la quantité de mouvement, et l'échange thermique entre le fluide caloporteur et le tube. Elles concernent également le calcul des propriétés thermophysiques des gaz.

1.4.5-i Conservation macroscopique de la quantité de mouvement

Bremer et al. (49), Quina et al. (46) ou encore Hwang et Smith (32) remplacent l'équation de conservation de la quantité de mouvement par l'hypothèse d'une vitesse uniforme axialement. Dans le cas de la méthanation, cette représentation repose sur l'idée que deux effets contraires doivent approximativement se compenser :

- la hausse de température liée à l'exothermie de la réaction tend à faire diminuer la densité du gaz
- la diminution des quantités molaires associée à la méthanation tend à faire augmenter la densité du gaz.

La prise en compte de la conservation de la quantité de mouvement, au niveau macroscopique, peut être plus ou moins fine selon les auteurs.

Notons tout d'abord que, même pour un fonctionnement dynamique, il semble préférable de se placer dans le cadre d'une représentation quasi-stationnaire de la conservation de la quantité de mouvement (67). La relation la plus largement utilisée pour les réacteurs à lit fixe est due à Ergun (110), qui prend en compte le frottement entre le fluide et le solide poreux. Cette relation comporte un terme de frottement laminaire et une composante turbulente de perte de charge :

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{frottement\ poreux} = f_1 \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \cdot \frac{\mu_{gas}}{d_p^2} \cdot v_z + f_2 \cdot \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \cdot \frac{\rho_{gas}}{d_p} \cdot {v_z}^2 \quad \text{(Eq. 1.44)}$$

avec f_1 = 150 et f_2 = 1.75 si le lit catalytique est composé de grains sphériques. μ_{gas} est la viscosité, et ρ_{gas} la masse volumique, du mélange gazeux.

En 2-D, la même équation peut être écrite, en prenant soin d'associer le gradient radial de pression totale à la vitesse radiale du gaz.
Il est également possible, en 2D, de tenir compte du cisaillement entre couches de gaz voisines (111) :

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{cisaillement} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\mu_{eff} \cdot r \cdot \frac{\partial v_z}{\partial r}\right) \quad \text{(Eq. 1.45)}$$

avec la viscosité effective $\mu_{eff} = 2.\mu_{gas}.\exp(2.10^{-3}Re_0)$.

Re_0 est le nombre de Reynolds superficiel, soit $Re_0 = \rho_{gas} \cdot \left(\frac{Q_v}{S_{reac}}\right) \cdot \frac{d_p}{\mu_{gas}}$ (112)

avec Q_v le débit volumique du mélange gazeux.

1.4.5-ii Echange thermique entre le tube et le fluide caloporteur

Plusieurs études précédentes considèrent l'échange thermique caloporteur/tube comme non-limitant, en ne représentant pas le caloporteur, ou bien en imposant une haute valeur au coefficient d'échange U_{cool} (2000 $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ par exemple (61)). D'autres études supposent que le profil de température de la périphérie du tube est une fonction affine de la position axiale, sans toutefois donner d'indication concernant le moyen technologique qui aboutirait au profil ainsi imposé (49). Pourtant, le profil de température au sein du caloporteur et le coefficient d'échange thermique sont intimement liés, via le débit de caloporteur.

Nous préconisons de nous inspirer de la littérature concernant le dimensionnement des réacteurs nucléaires à eau pressurisée (113). Il s'agit, d'un point de vue thermique, d'une situation similaire à celle d'un réacteur chimique multitubulaire (nombreux tubes cylindriques au sein desquels de la chaleur est libérée, et le long desquels circule le caloporteur).

Dans ce domaine, il est fréquent de recourir à la relation de Gnielinski (114) basée sur le diamètre hydraulique (Eq. 1.46) :

$$Nu_{cool_{D_H}} = \frac{(f/8)\left(Re_{cool_{D_H}} - 1000\right).Pr_{cool}}{1 + 12.7 \cdot \sqrt{\frac{f}{8}}\left(\mathrm{Pr}_{\mathrm{cool}}^{\frac{2}{3}} - 1\right)} \quad \text{(Eq. 1.46)}$$

avec f, le facteur de frottement de Darcy, qui s'écrit pour les tubes à parois lisses (115)

$$f = \left(\frac{1}{0.79 \cdot \ln\left(Re_{cool_{D_H}} - 1.64\right)}\right)^2 \quad \text{(Eq. 1.47)}$$

Le nombre de Prandtl Pr_{cool} s'obtient directement à partir des propriétés du caloporteur.
Cette corrélation présente l'avantage de ne requérir que très peu d'hypothèses, alors que beaucoup d'autres relations courantes nécessitent un profil de température ou un flux thermique uniformes le long du tube. La relation de Gnielinski n'est pas valable pour un Reynolds trop faible (< 3000), mais dans la pratique cette hypothèse ne semble pas limitante : un Reynolds assez élevé est de toute façon souhaité, pour que l'échange thermique soit suffisant. Il faut noter que cette façon de calculer le coefficient d'échange n'est pertinente que pour un réacteur multitubulaire. En effet, elle implique de considérer que l'écoulement du caloporteur se fait dans un ensemble de canaux, dont la brique élémentaire est définie par les parois extérieures des plusieurs tubes contigus (figure 1.14). Le diamètre hydraulique utilisé ci-dessus est celui d'un canal élémentaire. Ainsi, nous soulignons que même si tous les tubes d'un réacteur sont supposés se comporter de manière identique entre eux (pas d'effet de bord pris en compte), considérer un réacteur multitubulaire n'est pas équivalent à considérer un tube unique, pour le calcul de U_{cool} .

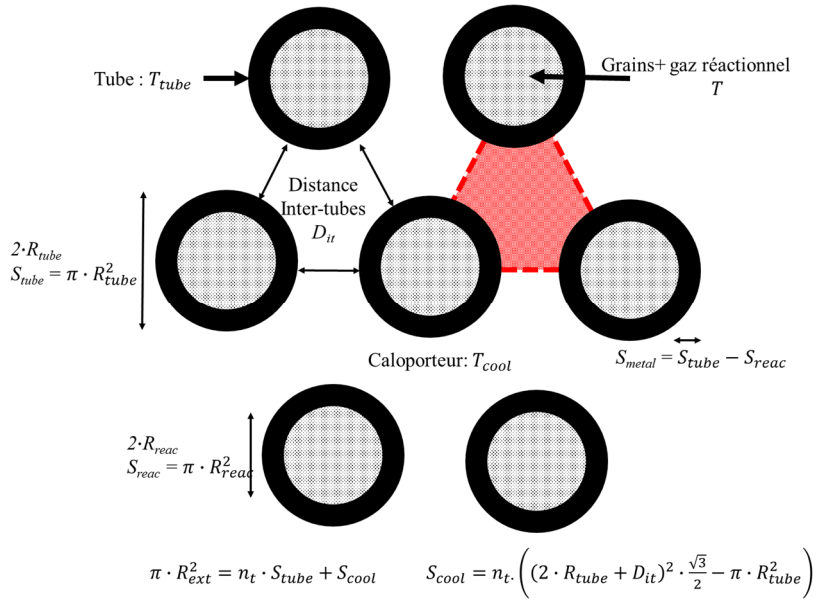


Figure 1.14 : définition d'un canal élémentaire (en rouge) dans un réacteur multitubulaire.

1.4.5-iii Calcul des propriétés thermophysiques des gaz

La conductivité thermique, la capacité thermique et la viscosité du mélange gazeux interviennent dans plusieurs équations.

Les capacités thermiques des gaz sont disponibles dans les tables JANAF du NIST. La viscosité d'un gaz peut être calculée par la relation de Sutherland (116) :

$$\mu_i = \frac{C_{1_i} \cdot T^{\frac{3}{2}}}{T + C_{2_i}} \quad \text{(Eq. 1.48)}$$

où les valeurs de C_{1_i} et C_{2_i} sont des caractéristiques du gaz considéré.

La viscosité d'un gaz dans le mélange peut être obtenue via la relation préconisée par Wilke (117) :

$$\mu_{i,mix} = \frac{\mu_i}{\sum_j \chi_j \Phi_{ij}} \quad \text{(Eq. 1.49)}$$

et la viscosité du mélange est

$$\mu_{gas} = \sum_i \chi_i \mu_{i,mix} \quad \text{(Eq. 1.50)}$$

avec χ_i la fraction molaire du gaz i

$$\text{et } \Phi_{ij} = \left(8 \times \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{\frac{1}{4}}\right]^2 \quad \text{(Eq.1.51)}$$

L'équation 1.49 est toutefois moins fiable lorsque le mélange gazeux comporte des molécules polaires (54).

La viscosité d'un gaz peut être utilisée pour accéder à sa conductivité thermique, par la relation d'Eucken (118).

$\lambda_i = \frac{9-\frac{5}{\gamma}}{4} \times \mu_i \cdot C_{p_i}$ (Eq. 1.52)

où $\gamma = C_{p_i}/C_{v_i}$

La conductivité thermique d'un mélange gazeux binaire se déduit selon les recommandations de Perry et al. ((119) Section 3-226):

$\lambda_{gas} = \frac{\sum_i \chi_i \lambda_i M_i^{1/3}}{\sum_i \chi_i M_i^{1/3}}$ (Eq. 1.53)

Une relation alternative est proposée par Poling et al. (120) :

$\lambda_{gas} = \sum_i \frac{C_i \lambda_i}{\sum_j C_j \Phi_{ij}}$ (Eq. 1.54)

1.5. Conclusion de la bibliographie et identification des axes de travail de la thèse

Compte-tenu des éléments présentés dans la bibliographie, la présente thèse s'articule autour de trois axes de travail principaux.

Le **premier axe** de travail concerne la stabilité du réacteur vis-à-vis des perturbations dynamiques. Nous avons indiqué en 1.2.4. que l'orientation vers un réacteur refroidi est motivée par la perspective éventuelle d'obtenir un réacteur plus avantageux que ne le serait un réacteur adiabatique, mais que le réacteur refroidi peut se révéler particulièrement sensible aux perturbations dynamiques. L'objectif de notre premier axe de travail est d'établir les conditions qui stabilisent un réacteur refroidi pour le fonctionnement dynamique.

Plus précisément, le premier axe consiste à identifier un **critère** permettant de **quantifier le risque d'instabilité transitoire** pour un réacteur à lit fixe refroidi à la paroi. Il est ensuite possible de **développer une méthode d'optimisation** numérique (partie 2.2) incluant la prise en compte de ce critère, et qui permette de concevoir un réacteur qui soit performant et stable, y compris lors des sollicitations dynamiques. Cette méthode doit s'appuyer sur un simulateur développé par nos soins. La création ex-nihilo d'un simulateur précis peut nécessiter beaucoup de temps ; aussi nous développerons un simulateur simple, dont nous n'attendons que l'obtention d'un premier ordre de grandeur (partie 2.1). Notre méthode d'optimisation sera mise en œuvre avec ce premier modèle, à des fins d'illustration uniquement.

Le **deuxième axe** de travail consiste à appliquer cette méthode à l'optimisation d'un réacteur dont le **catalyseur a une concentration étagée** (parties 2.3 et 2.4). Nous avons souligné en 1.3. l'intérêt de cette stratégie en régime permanent, notre étude permettra ainsi d'examiner les conséquences de ce choix sur le fonctionnement dynamique. Il s'agit de prolonger les travaux de Hwang et Smith (34) et de Quina et al. (46). Le réacteur étudié comporte 4 zones de dilution du catalyseur (figure 1.15).

Le **troisième axe** de travail consiste à développer un modèle et un **simulateur significativement plus élaborés** que ceux utilisés pour l'illustration de la méthode (partie 3).

Outre ces axes de travail principaux, d'autres aspects ont été également abordés. La partie 2.5 aborde l'influence de la présence d'un échangeur de chaleur en amont du réacteur, et l'étude du redémarrage spontané d'un réacteur lors d'une réinjection de gaz après un standby d'une durée variable. Une analyse de sensibilité est présentée en annexe A, afin de conserver la cohérence du corps de thèse. Un travail expérimental (échelle laboratoire) a aussi été mené au sein du *Combustion and Catalysis Laboratory* de New-York (annexe B).

Afin de faciliter la lecture du présent manuscrit, l'annexe C regroupe les principales hypothèses et équations des modèles utilisés.

Une réflexion a par ailleurs été menée pour proposer une solution technologique cohérente avec le cahier des charges. Une déclaration d'invention a été effectuée, et a reçu un avis de brevetabilité positif. Cette invention n'est pas détaillée dans la présente thèse, afin de préserver son éventuel brevetage futur.

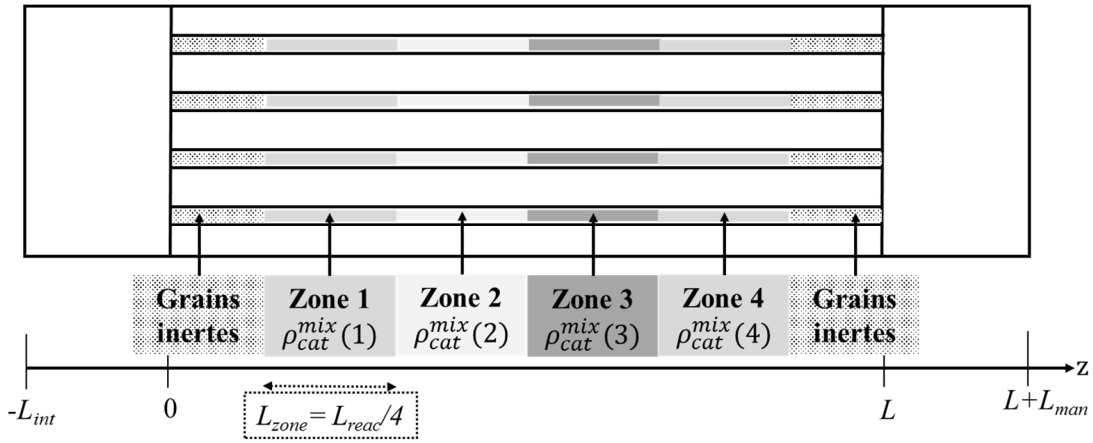


Figure 1.15 : Réacteur comportant 4 zones distinctes de dilution du catalyseur.

2. Etude du comportement dynamique sur la base d'un premier modèle

Les réacteurs étudiés ont l'architecture représentée en figures 1.4 et 1.15. Le mélange réactionnel est injecté dans la zone d'admission, puis il passe dans les tubes où a lieu la réaction. Chaque tube est rempli de grains catalytiques à base de nickel sur support alumine, mélangés à des grains inertes de carbure de silicium (matériau à haute conductivité thermique). Chaque extrémité des tubes contient uniquement des grains inertes de verre sur une certaine longueur $\frac{L-L_{reac}}{2}$, pour préserver l'écoulement en zone réactionnelle des singularités. Le gaz produit est recueilli dans le collecteur, qu'il quitte via une vanne de sortie. Le fluide caloporteur circule parallèlement aux tubes, à co-courant ou à contre-courant. Les tubes sont supposés arrangés selon un motif triangulaire équilatéral (figure 1.14). La section globale du réacteur est supposée circulaire. La surface extérieure du réacteur (parois cylindriques latérales et couvercles) est supposée recouverte d'une couche d'isolant thermique d'épaisseur e_{ins}.

La partie 2.1 présente le modèle numérique, et le logiciel développé, pour simuler le comportement du réacteur.

L'objet de la partie 2.2 est de définir la procédure et les critères qui doivent nous permettre d'évaluer la performance et la sécurité d'un réacteur. La méthode d'optimisation ainsi introduite sera ensuite appliquée à des réacteurs ayant une concentration catalytique uniforme (situation de référence) et à des réacteurs ayant un profil axial de dilution du catalyseur, afin d'évaluer les avantages et inconvénients de cette stratégie de conception pour le fonctionnement dynamique. Cette optimisation/comparaison sera dans un premier temps mise en œuvre en n'autorisant qu'un nombre restreint de variables d'optimisation (partie 2.3), puis en libérant davantage de degrés de liberté (partie 2.4).

2.1. Modèle utilisé

NB : les points principaux du modèle développé ci-dessous sont résumés en annexe C.1.

Tous les tubes sont supposés se comporter de manière identique (pas d'effet de bord pris en compte). Les écoulements de caloporteur et de gaz sont représentés comme des écoulements piston. Les profils de température (gaz, caloporteur et tube) sont représentés en 1D dans la direction axiale (figure 2.1).

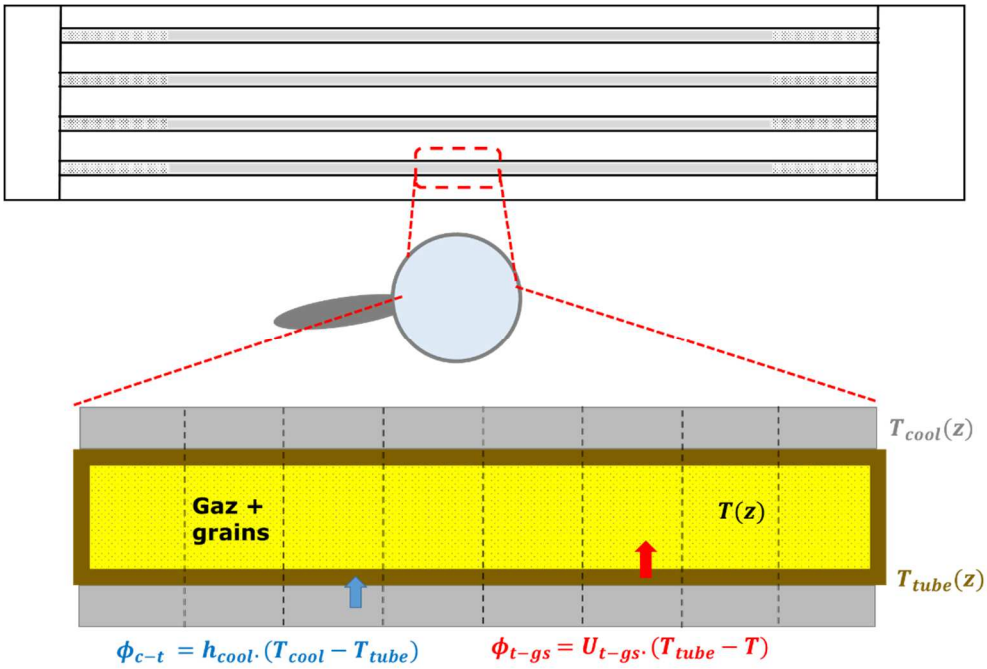


Figure 2.1. Représentation monodimensionnelle d'un tube du réacteur.

Les trois réactions réversibles envisagées par Xu & Froment (figure 1.1) sont prises en compte. $Nb_{esp} = 5$ espèces gazeuses sont considérées : CO_2, H_2, CH_4, H_2O, CO. Le modèle utilisé est pseudo-homogène.
En conséquence :

- les limitations de transfert thermique entre la gaz et le solide ne sont pas prises en compte, ce qui implique que le gaz et le solide ont la même température T à toute position axiale.
- les limitations diffusionnelles de matière ne sont pas modélisées. Néanmoins nous prenons en compte un facteur d'efficacité η constant pour les 3 réactions.

Ce modèle simple est connu pour être approximatif, en particulier pour la représentation du fonctionnement dynamique (61) (121). Aussi nous insistons à nouveau sur le fait que ce choix est lié au fait que nous souhaitons en priorité illustrer une méthode de travail, et non obtenir des résultats quantitativement utilisables pour une réalisation industrielle. Outre sa simplicité d'implémentation, ce modèle offre l'avantage de ne pas requérir de temps de calculs importants, ce qui explique qu'il soit encore parfois utilisé, dans des études récentes (17). Les vitesses de réaction sont déterminées à partir de Xu & Froment (12). Le mélange gazeux est considéré comme un gaz parfait, ce qui permet de relier la pression totale aux pressions partielles par :
$P = \sum_i P_i = \sum_i \rho_i \cdot R \cdot T/M_i$ (Eq. 2.1)

Pour chaque gaz, l'enthalpie massique h_i est donnée par des polynômes basés sur les tables JANAF (avec, pour référence, l'enthalpie de formation en conditions standard). Toujours sous l'hypothèse de gaz parfait, l'énergie interne massique est liée à l'enthalpie massique selon :
$u_i = h_i - RT/M_i$ (Eq. 2.2)

Les propriétés thermophysiques du mélange sont calculées selon les relations 1.48 à 1.53 présentées en 1.4.5. Notons que deux de ces formules sont utilisées ici en dehors de leurs domaines d'utilisation habituels (utilisation de la formule de Wilke pour un mélange contenant de l'eau ; calcul de la conductivité du mélange selon une formule établie pour des mélanges binaires).

2.1.1. Equations de conservation

2.1.1-i Conservation de la masse dans le milieu réactionnel

L'équation de conservation de la masse est similaire à l'équation 1.3, en exprimant la vélocité du gaz en fonction du débit massique $\rho_i \cdot Q_v$. Soit, dans la zone réactionnelle :

$\epsilon_{tot} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = M_i \sum_j \nu_{i,j} r_j^v - \frac{1}{S_{reac}} \frac{\partial \rho_i \cdot Q_v}{\partial z}$ (Eq. 2.3)

Bien entendu dans les zones extrêmes du tube (grains inertes uniquement), la vitesse de réaction est nulle.

La condition à la limite s'écrit, en considérant la continuité entre la zone d'admission et l'entrée du tube :

$\rho_i(z = 0) = \rho_i^{int}$ (Eq. 2.4)

2.1.1-ii Conservation de la quantité de mouvement dans le milieu réactionnel

Afin de simplifier l'écriture de l'équation de conservation de la quantité de mouvement, la relation d'Ergun est utilisée (Eq. 1.44). En considérant qu'il n'y a pas de perte de charge dans la zone d'entrée :

$P(z = 0) = P^{int}$ (Eq. 2.5)

De manière symétrique, côté collecteur, nous avons :

$P(z = L) = P^{man}$ (Eq. 2.6)

2.1.1-iii Conservation de l'énergie – milieu poreux et fluide caloporteur

La conservation de l'énergie dans le milieu poreux pseudo-homogène est calculée comme :

$$\frac{\partial(\rho_{por} \cdot C_{por} \cdot T + \epsilon_{tot} \cdot \sum_i \rho_i \cdot u_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{ea} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right) - \frac{1}{S_{reac}} \cdot \frac{\partial \sum_i Q_m(i) \cdot h_i}{\partial z} + 2 \cdot \frac{\phi_{t-gs}}{R_{reac}}$$ (Eq. 2.7)

λ_{ea} est obtenue d'après l'équation 1.25. Cette écriture est légèrement différente de celle de l'équation 1.4. Nous nous basons ici sur les entrées et sorties d'enthalpie, la chaleur de réaction n'apparait donc pas explicitement. Cette dernière est incluse implicitement dans la variation d'enthalpie de formation des espèces entrantes et sortantes.

Les conditions aux limites s'écrivent, en considérant la continuité de la température du gaz en entrée du tube (côté admission) :
$T(z = 0) = T^{int}$ (Eq. 2.8)
et en sortie de tube (côté collecteur)
$T(z = L) = T^{man}$ (Eq. 2.9)

Le produit $\rho_{por} \cdot C_{por}$ (capacité thermique du solide poreux par unité de volume apparent) dépend de la localisation : aux extrémités, la valeur retenue est celle des grains de verre. En zone réactionnelle, nous avons :

$\rho_{por} = \rho_{cat}^{mix} \cdot (1 - \rho_{dil}/\rho_{cat}) + \rho_{dil}$ (Eq. 2.10)

$C_{por} = \frac{\rho_{cat}^{mix} \cdot C_{cat} + \rho_{dil} \cdot (1 - \rho_{cat}^{mix}/\rho_{cat}) \cdot C_{dil}}{\rho_{por}}$ (Eq. 2.11)

en supposant que les grains inertes et les grains catalytiques sont de même diamètre.

Les propriétés thermophysiques du fluide caloporteur et sont considérées comme constantes.

L'architecture considérée n'inclut pas de circuit de distribution spécifique pour le caloporteur. Pour prendre en compte l'échange thermique entre le caloporteur et les séparateurs (admission et collecteur), nous modélisons la puissance caloporteur-séparateur comme si elle était concentrée dans une zone de fluide d'épaisseur e_{dis} (figure 2.2) :
$\left(\frac{\partial T_{cool}}{\partial t}\right)_{0<z<e_{dis}} = -\frac{Q_{cool}}{S_{cool}}\frac{\partial T_{cool}}{\partial z} - \frac{2\pi R_{tube} n_t \phi_{c-t}}{(\rho C)_{cool} S_{cool}} - \frac{2\phi_{loss-cool}}{(\rho C)_{cool} R_{ext}} + \frac{\phi_{sic}}{(\rho C)_{cool} e_{dis}}$ (Eq. 2.12)
et $\left(\frac{\partial T_{cool}}{\partial t}\right)_{L-e_{dis}<z<L} = -\frac{Q_{cool}}{S_{cool}}\frac{\partial T_{cool}}{\partial z} - \frac{2\pi R_{tube} n_t \phi_{c-t}}{(\rho C)_{cool} S_{cool}} - \frac{2\phi_{loss-cool}}{(\rho C)_{cool} R_{ext}} + \frac{\phi_{smc}}{(\rho C)_{cool} e_{dis}}$ (Eq. 2.13)

Des calculs préliminaires indiquent que le comportement global du réacteur n'est pas significativement affecté par e_{dis}. Nous prenons $e_{dis} = 10$ cm, par commodité vis-à-vis du maillage utilisé (2.1.4). Les termes ϕ_{sic}et ϕ_{smc} sont détaillés en 2.1.2-iii.

Avec $(\rho C)_{cool} \frac{\partial T_{cool}}{\partial t}$ la variation temporelle d'énergie par unité de volume du caloporteur.
Le débit de caloporteur est tel que $Q_{cool} > 0$ si l'écoulement du caloporteur se fait dans le sens des z croissants (gaz et caloporteur en co-courant), $Q_{cool} < 0$ dans le cas contraire.
ϕ_{c-t} et $\phi_{loss-cool}$ sont respectivement les flux thermiques du caloporteur vers le tube, et du caloporteur vers l'extérieur (à travers l'isolant) ; S_{cool} est la section de passage du caloporteur, et $(\rho C)_{cool}$ sa capacité thermique volumique.
La température d'injection du caloporteur (en $z = 0$ ou en $z = L$ selon le sens de circulation) dépend de la phase de fonctionnement simulée (cf. table 2.8 partie 2.2.1), et de la présence éventuelle d'un échangeur de chaleur en amont du réacteur (2.5.1).
En conséquence, la condition aux limites s'écrit :
$T_{cool}(z = 0) = T_{cool}^{inj}$ (Eq. 2.14)

ou

$T_{cool}(z = L) = T_{cool}^{inj}$ (Eq. 2.15)

selon que le caloporteur circule à co-courant ou à contre-courant du gaz, respectivement.

Dans la majorité de la longueur du réacteur ($e_{dis} < z < L - e_{dis}$), la conservation de l'énergie dans le caloporteur s'écrit :

$$(\rho C)_{cool}\frac{\partial T_{cool}}{\partial t} = \lambda_{cool}\frac{\partial^2 T_{cool}}{\partial z^2} - (\rho C)_{cool}\frac{Q_{cool}}{S_{cool}}\frac{\partial T_{cool}}{\partial z} - \frac{2\pi(R_{tube}n_t\phi_{c-t}+R_{ext}\phi_{loss-cool})}{S_{cool}} \quad \text{(Eq. 2.16)}$$

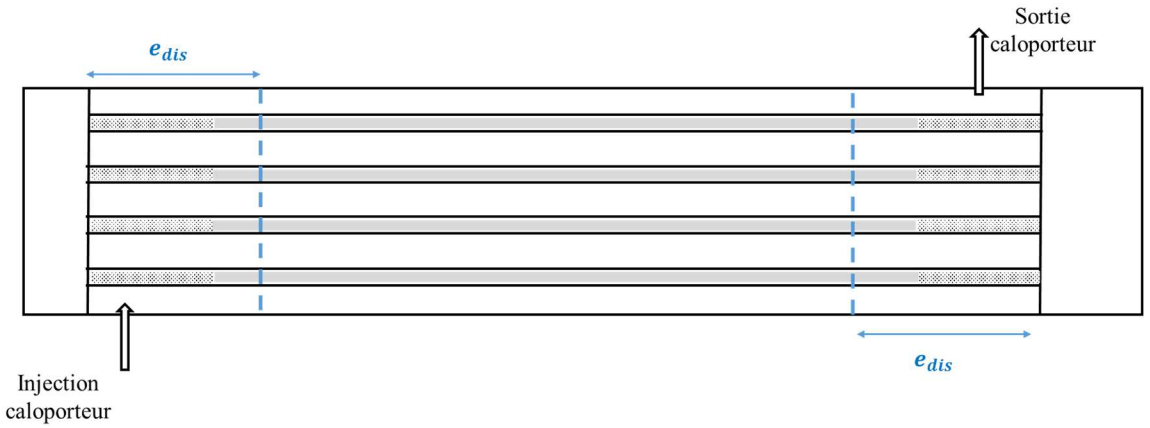


Figure 2.2. Zones d'épaisseur e_{dis} faisant l'objet de l'échange thermique avec les parois séparatrices (côté admission et côté collecteur)

2.1.2. Equations complémentaires

2.1.2-i Conservation de l'énergie dans les éléments structurels du réacteur

Compte-tenu de l'importance du rôle de l'inertie thermique dans le comportement d'un réacteur, nous souhaitons prendre en compte le bilan d'énergie dans le métal qui constitue la structure du réacteur et dans les parois des tubes.

La conservation de l'énergie dans la paroi du tube s'écrit, en supposant constantes les propriétés du métal constituant la structure du réacteur :

$$(\rho C)_{metal}\frac{\partial T_{tube}}{\partial t} = \frac{2\pi(R_{tube}\phi_{c-t}-R_{reac}\phi_{t-gs})}{S_{metal}} + \lambda_{metal}\frac{\partial^2 T_{tube}}{\partial z^2} \quad \text{(Eq. 2.17)}$$

avec $(\rho C)_{metal}$ la capacité thermique volumique du métal constituant le tube. Les extrémités du tube sont considérées comme adiabatiques.

Les couvercles, séparateurs et parois latérales (figure 1.4) ont tous la même épaisseur e_{metal}. Ils sont représentés en 0D : les différents flux (détaillés partie 2.1.2-iii) sont simplement intégrés sur les surfaces d'échange correspondantes, et la puissance ainsi obtenue se répartit uniformément dans le volume de l'élément considéré. La figure 2.3 indique les différents flux pris en compte, côté admission (le collecteur étant modélisé similairement).

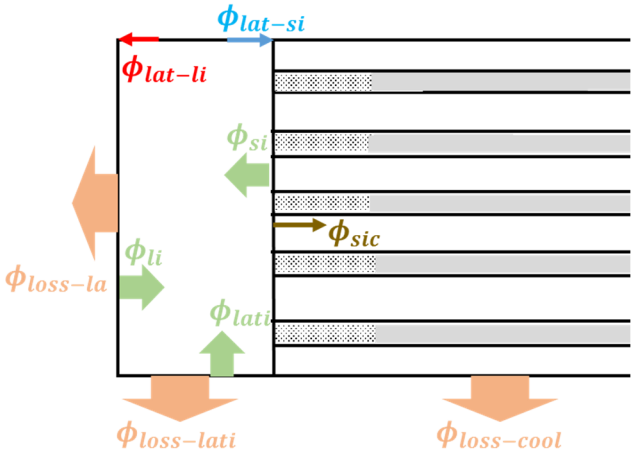


Figure 2.3. Flux thermiques pris en compte dans les éléments structurels du réacteur (côté admission).

Les bilans d'énergie s'écrivent ainsi, respectivement :

$$\frac{dT_{li}}{dt} = \frac{\pi\left((R_{ext}+e_{metal})^2-R_{ext}^2\right)\phi_{lat-li}-S_{cool}(\phi_{loss-la}+\phi_{li})}{S_{cool}(\rho C)_{metal}e_{metal}} \quad \text{(Eq. 2.18)}$$

$$\frac{dT_{si}}{dt} = \frac{\pi\left((R_{ext}+e_{metal})^2-R_{ext}^2\right)\phi_{lat-si}-S_{cool}(\phi_{si}+\phi_{sic})}{S_{cool}(\rho C)_{metal}e_{metal}} \quad \text{(Eq. 2.19)}$$

$$\frac{dT_{lati}}{dt} = -\frac{2(R_{ext}\phi_{lati}+(R_{ext}+e_{metal})\phi_{loss-lati})}{\left((R_{ext}+e_{metal})^2-R_{ext}^2\right)(\rho C)_{metal}} - \frac{\phi_{lat-si}+\phi_{lat-li}}{L_{int}(\rho C)_{metal}} \quad \text{(Eq. 2.20)}$$

pour le couvercle, le séparateur et la paroi latérale, de la zone admission.
De même côté collecteur :

$$\frac{dT_{lm}}{dt} = \frac{\pi\left((R_{ext}+e_{metal})^2-R_{ext}^2\right)\phi_{lat-lm}-S_{cool}(\phi_{loss-lm}+\phi_{lm})}{S_{cool}(\rho C)_{metal}e_{metal}} \quad \text{(Eq. 2.21)}$$

$$\frac{dT_{sm}}{dt} = \frac{\pi\left((R_{ext}+e_{metal})^2-R_{ext}^2\right)\phi_{lat-sm}-S_{cool}(\phi_{sm}+\phi_{smc})}{S_{cool}(\rho C)_{metal}e_{metal}} \quad \text{(Eq. 2.22)}$$

$$\frac{dT_{latm}}{dt} = -\frac{2(R_{ext}\phi_{latm}+(R_{ext}+e_{metal})\phi_{loss-latm})}{\left((R_{ext}+e_{metal})^2-R_{ext}^2\right)(\rho C)_{metal}} - \frac{\phi_{lat-sm}+\phi_{lat-lm}}{L_{man}(\rho C)_{metal}} \quad \text{(Eq. 2.23)}$$

2.1.2-ii Bilans dans le gaz contenu dans la zone d'admission et dans le collecteur

La zone d'admission est représentée en 0D. Les bilans de matière se résument à des différences de débits entrants et sortants :

$\left(\frac{d\rho_i^{int}}{dt}\right) = \frac{Q_{m,i}^{inj} + \mathrm{Q_{m,i}^{recirc}} - n_t . Q_{m,i}(z=0)}{V_{int}}$ (Eq. 2.24)

$Q_{m,i}^{inj}$ étant imposé par consigne, et $n_t . Q_{m,i}(z=0)$ étant le débit massique de l'espèce i, quittant la zone d'admission pour rentrer dans les n_t tubes.

Côté collecteur :

$\left(\frac{d\rho_i^{man}}{dt}\right) = \frac{n_t Q_{m,i}(z=L) - Q_{m,i}^{out} - Q_{m,i}^{recirc}}{V_{man}}$ (Eq. 2.25)

avec pour condition aux limites :

$\rho_i(z=L) = \rho_i^{man}$ (Eq. 2.26)

Le débit quittant le réacteur via la vanne de sortie est lié à l'écart de pression collecteur/tuyau post-vanne, via un paramètre K_{valve} :

$Q_{m,i}^{out} = \rho_i^{man} \cdot K_{valve} \cdot (P_{man} - P_{out})$ (Eq. 2.27)

Le modèle autorise à prendre en compte le recyclage d'une partie du gaz, via le terme $Q_{m,i}^{recirc}$, qui peut être régulé comme on le souhaite. En revanche la possibilité de refroidir ce gaz et d'en condenser l'eau n'est pas prévue. Ce terme de recyclage ne sera utilisé, dans notre étude, qu'afin d'imposer une circulation infime de fluide dans le milieu poreux lorsqu'aucun gaz n'est injecté. Cela évite d'être confronté à des singularités d'ordre numérique. Nous imposons donc, lorsque le débit molaire total quittant le collecteur $\left(\frac{K_{valve} \cdot (P_{man} - P_{out}) \cdot P_{man}}{R \cdot T_{man}}\right)$ est inférieur à une certaine valeur Q_n^{min}, qu'une fraction $K_{recirc} \leq 1$ du complément à ce minimum recircule :

$Q_{m,i}^{recirc} = M_i \cdot \chi_i^{man} \cdot Q_n^{recirc}$ (Eq. 2.28)

avec

$Q_n^{recirc} = K_{recirc} \cdot \left(Q_n^{min} - \frac{K_{valve} \cdot (P_{man} - P_{out}) \cdot P_{man}}{R \cdot T_{man}}\right)$ si $\frac{K_{valve} \cdot (P_{man} - P_{out}) \cdot P_{man}}{R \cdot T_{man}} < Q_n^{min}$

$Q_n^{recirc} = 0$ sinon (pas de recirculation si le débit quittant le collecteur dépasse le seuil).

Les équations de conservation de l'énergie en zone d'admission et en collecteur s'écrivent respectivement, en comptabilisant les entrées/sorties d'enthalpie accompagnant le gaz et les flux échangés avec la structure du réacteur :

$\left(\frac{d\sum_i \rho_i . u_i}{dt}\right)_{int} = \frac{\sum_i Q_{m,i}^{inj} \cdot h_{inj,i} + \mathrm{Q_{m,i}^{recirc}} \cdot h_i^{\mathrm{man}} - n_t \cdot Q_{m,i}(z=0) h_i^{int}}{V_{int}} + (\phi_{li} + \phi_{si}) \frac{S_{cool}}{V_{int}} + 2\frac{\phi_{lati}}{R_{ext}}$ (Eq. 2.29)

$\left(\frac{d\sum_i \rho_i u_i}{dt}\right)_{man} = \frac{\sum_i n_t \cdot Q_{m,i}(z=L) \cdot h_i(z=L) - (Q_{m,i}^{out} + \mathrm{Q_{m,i}^{recirc}}) \cdot h_i^{\mathrm{man}}}{V_{man}} + (\phi_{lm} + \phi_{sm}) \frac{S_{cool}}{V_{man}} + 2\frac{\phi_{latm}}{R_{ext}}$ (Eq. 2.30)

$h_{inj,i}$, enthalpie massique du composant gazeux i à l'injection, est calculée via la température du gaz injecté. $h_i(z=L)$ est l'enthalpie spécifique du gaz en sortie du tube.

2.1.2-iii Calcul des flux thermiques

Le coefficient d'échange thermique entre le tube et le milieu réactionnel est obtenu d'après Tsotsas (Eq. 1.25 et 1.27), et le coefficient d'échange entre le tube et le caloporteur est calculé selon l'approche détaillée en 1.4.5-ii.

Un point important, si l'on souhaite étudier des redémarrages à chaud après standby, réside dans la prise en compte des pertes thermiques entre le réacteur et l'extérieur. Il est systématiquement supposé que la résistance thermique, entre un élément du réacteur et l'extérieur, est due uniquement à l'isolant d'épaisseur e_{ins}. Cela se traduit, pour la perte le long du corps cylindrique du réacteur, par :

$\phi_{loss-cool} = \frac{\lambda_{ins} \cdot (T_{cool} - T_{amb})}{R_{ext} \cdot ln(1 + e_{ins}/R_{ext})}$ (Eq. 2.31)

La perte entre les parois cylindriques d'admission/collecteur et l'extérieur s'écrit similairement:

$\phi_{loss-lati} = \frac{\lambda_{ins} \cdot (T_{lati} - T_{amb})}{(R_{ext} + e_{metal}) \cdot ln(1 + e_{ins}/(R_{ext} + e_{metal}))}$ (Eq. 2.32)

$\phi_{loss-latm} = \frac{\lambda_{ins} \cdot (T_{latm} - T_{amb})}{(R_{ext} + e_{metal}) \cdot ln(1 + e_{ins}/(R_{ext} + e_{metal}))}$ (Eq. 2.33)

Les couvercles perdent également de la chaleur :

$\phi_{loss-li} = \lambda_{ins} \cdot \frac{T_{li} - T_{amb}}{e_{ins}}$ (Eq. 2.34)

$\phi_{loss-lm} = \lambda_{ins} \cdot \frac{T_{lm} - T_{amb}}{e_{ins}}$ (Eq. 2.35)

L'échange thermique entre le gaz contenu en zone d'admission et les parois définissant ladite zone s'écrit :

$\phi_{li} = \frac{\lambda_{gas} \cdot (T_{li} - T_{int})}{L_{int}/2}$ (Eq. 2.36) pour le couvercle,

$\phi_{si} = \frac{\lambda_{gas} \cdot (T_{si} - T_{int})}{L_{int}/2}$ (Eq. 2.37) pour le séparateur.

Ces deux équations supposent un transfert purement conductif dans le gaz, ce qui est bien-entendu peu réaliste. Le but est de construire le modèle de manière à ce qu'il autorise, structurellement, la prise en compte de ces échanges. Toutefois la détermination exacte de ces deux flux est de second ordre. Il n'apparait donc pas utile, compte-tenu de notre objectif à ce stade, d'utiliser des modèles de flux plus élaborés.

L'échange thermique entre le gaz et la paroi cylindrique de la zone d'admission s'écrit :

$\phi_{lati} = \left(\frac{1}{2} \cdot \left(3.66 + \left[\frac{0.13 R_{ext} \cdot (Re_D Pr)_{int}/L_{int}}{1 + 0.04 \cdot (2 Re_D Pr R_{ext}/L_{int})^{2/3}}\right]\right)\right) \cdot \frac{\lambda_{gas}^{int}}{R_{ext}} \cdot (T_{lati} - T_{int})$ (Eq. 2.38)

avec Re_D le nombre de Reynlods base sur le diamètre de la zone d'admission. Il s'agit d'une relation classique d'échange pour un écoulement dans une conduite cylindrique.

De même, coté collecteur, nous avons :

$\phi_{lm} = \frac{\lambda_{gas}(T_{lm}-T_{man})}{L_{man}/2}$ (Eq. 2.39)

$\phi_{sm} = \frac{\lambda_{gas}(T_{sm}-T_{man})}{L_{man}/2}$ (Eq. 2.40)

$\phi_{latm} = \left(\frac{1}{2}\cdot\left(3.66 + \left[\frac{0.13R_{ext}\cdot(Re_D Pr)_{man}/L_{man}}{1+0.04\cdot(2Re_D PrR_{ext}/L_{man})^{2/3}}\right]\right)\right)\cdot\frac{\lambda_{gas}^{man}}{R_{ext}}\cdot(T_{latm}-T_{man})$ (Eq. 2.41)

La résistance thermique entre les séparateurs et le caloporteur est supposée due uniquement au métal proprement-dit. Cela revient dans la pratique à considérer que le séparateur a la même température que le caloporteur qui lui est adjacent.

$\phi_{sic} = \lambda_{metal}\cdot\frac{(T_{si}-T_{cool}(z=0))}{e_{metal}/2}$ (Eq. 2.42) pour l'échange côté admission

$\phi_{smc} = \lambda_{metal}\cdot\frac{(T_{sm}-T_{cool}(z=0))}{e_{metal}/2}$ (Eq. 2.43) côté collecteur

Les flux thermiques entre les éléments structurels du réacteur se font par conduction, soit :

$\phi_{lat-si} = 2\cdot\frac{\lambda_{metal}(T_{lati}-T_{si})}{L_{int}+e_{metal}}$ (Eq. 2.44) entre le séparateur et la paroi latérale, côté admission

$\phi_{lat-sm} = 2\cdot\frac{\lambda_{metal}(T_{latm}-T_{sm})}{L_{man}+e_{metal}}$ (Eq. 2.45) côté collecteur

$\phi_{lat-li} = 2\cdot\frac{\lambda_{metal}(T_{lati}-T_{li})}{L_{int}+e_{metal}}$ (Eq. 2.46) entre la paroi latérale et le couvercle côté admission

$\phi_{lat-lm} = 2\cdot\frac{\lambda_{metal}(T_{latm}-T_{lm})}{L_{man}+e_{metal}}$ (Eq. 2.47) côté collecteur.

2.1.3. Ecriture du logiciel

Sur la base du modèle décrit en 2.1.2, un logiciel de simulation a été développé en Fortran 90. Cette partie détaille la méthode de discrétisation et de résolution retenues, ainsi que les travaux de validation qui ont été effectués.

2.1.3-i Discrétisation du système et résolution

Les équations différentielles sont discrétisées en espace selon la méthode des volumes finis.
Le tube et son contenu sont représentés sous la forme de Nb_{vol} éléments de volume, numérotés de $n = 1$ à $n = Nb_{vol}$. La zone d'admission est considérée comme l'élément de position 0, et la zone de collecte est l'élément $Nb_{vol} + 1$.
Les grandeurs fondamentales, qui rentrent dans le vecteur Y constituant notre inconnue, sont les suivantes : $T, U_i, T_{tube}, T_{cool}, \rho_i, Q_v, T_{lati}, T_{li}, T_{si}, T_{latm}, T_{lm}, T_{sm}$. Toutes les autres grandeurs, telles que $Q_{m,i}, P_i$ etc, sont des grandeurs dérivées : elles se déduisent explicitement de ces grandeurs fondamentales. La table 2.1 regroupe les numéros d'équations qui constituent notre système, ainsi que les grandeurs physiques fondamentales.

Variables	Equations #	Nombre de variables/équations
ρ_i	2.3, 2.24, 2.25	$Nb_{esp}(Nb_{vol}+2)$
Q_v	1.44	$Nb_{vol}+1$
T	2.7, 2.29, 2.30	$Nb_{vol}+2$
u_i	2.2	$Nb_{esp}(Nb_{vol}+2)$
T_{tube}	2.17	Nb_{vol}
T_{cool}	2.16	Nb_{vol}
T_{lati}	2.20	1
T_{li}	2.18	1
T_{si}	2.19	1
T_{latm}	2.23	1
T_{lm}	2.21	1
T_{sm}	2.22	1

Table 2.1. Système d'équations, et les variables correspondantes.

Compte-tenu de la forme de l'équation de conservation de quantité de mouvement, nous définissons le débit de gaz aux interfaces entre deux volumes, tandis que les autres grandeurs fondamentales sont définies au centre des éléments de volume. Ainsi le débit volumique à une interface (et le frottement visqueux qui lui est associé) est bien lié aux pressions qui lui sont adjacentes, et qui en sont physiquement la force motrice. Cette représentation en maillages décalés présente également l'avantage d'éviter certains inconvénients numériques, tels que l'acceptation de certaines solutions oscillantes qui ne correspondent pas à une réalité physique. Nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de Patankar et al. (122) pour davantage de détails à ce sujet. La figure 2.4 indique les localisations où sont définies les grandeurs fondamentales, ainsi que les grandeurs dérivées qui entrent en jeu dans l'équation de conservation de la matière. Le schéma pour la conservation de l'énergie aurait la même forme : dans tous les cas, **le débit d'advection d'une grandeur est calculé à partir de la valeur de cette grandeur dans le volume élémentaire amont, et du débit volumique interfacial**. Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que les conditions aux limites, telles que nous les avons posées au paragraphe précédent, sont en cohérence avec cette représentation.

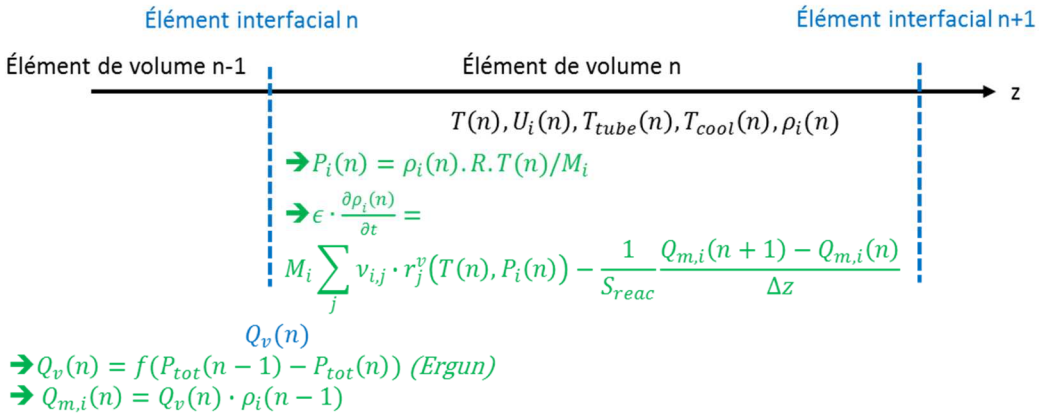


Figure 2.4. Grandeurs définissant le système discrétisé dans les éléments de volume (en noir) et aux interfaces (en bleu). En vert figurent à titre indicatif quelques équations discrétisées, donnant accès à d'autres grandeurs d'intérêt.

Le système algébro-différentiel discrétisé est résolu grâce au solveur à pas de temps adaptatif DASSL, développé par Petzold et al. en Fortran 77 (123). La matrice jacobienne est calculée par perturbations numériques.

2.1.3-ii Calcul des grandeurs interfaciales

Certaines grandeurs G doivent être calculées aux interfaces, alors qu'elles sont fonction des grandeurs fondamentales définies au centre des éléments de volume. Ainsi par exemple, pour utiliser la relation d'Ergun avec Q_v, il nous est nécessaire de connaitre la masse volumique ρ^{node} et la viscosité à l'interface μ^{node}. La viscosité est elle-même fonction de la température et de la composition (donc de ρ_i^{node}). De même, la conductivité thermique du milieu poreux dans le sens axial doit normalement prendre la valeur interfaciale, pour permettre le calcul du flux axial comme $\phi_{axial}^{node}(n) = \lambda_{ea}^{node}(n) \cdot \frac{T(n-1)-T(n)}{\Delta z}$

Il existe plusieurs façons de calculer une grandeur interfaciale G^{node}.

Une première possibilité est de calculer G dans chaque élément de volume, puis d'interpoler linéairement, soit :

$G^{node}(n) = \frac{G(T(n-1),\rho_i(n-1),\dots)+G(T(n),\rho_i(n),\dots)}{2}$ (Eq. 2.48)

Toutefois cette solution serait peu satisfaisante pour le calcul de $\lambda_{ea}^{node}(n)$. Pour cette dernière, si l'on suppose que la conductivité axiale est constante par morceaux (1 élément de volume = 1 valeur de λ_{ea}), il est préférable d'écrire :

$\lambda_{ea}^{node}(n) = \frac{2}{\lambda_{ea}^{-1}(T(n-1),\rho_i(n-1),\dots)+\lambda_{ea}^{-1}(T(n),\rho_i(n),\dots)}$ (Eq. 2.49)

en remarquant que l'on est en présence de deux résistances thermiques en série.

Bien-entendu, il serait possible d'effectuer un examen au cas-par-cas de la meilleure manière d'interpoler chaque grandeur dérivée. Toutefois il nous semble préférable de procéder différemment : nous choisissons d'interpoler linéairement toutes les variables fondamentales, puis de calculer G^{node} sur cette base, ce qui donne :

$G^{node}(n) = G\left(\frac{T(n-1)+T(n)}{2}, \frac{\rho_i(n-1)+\rho_i(n)}{2}, \dots\right)$ (Eq. 2.50)

Cette façon d'interpoler nous semble plus cohérente. En effet, les calculs tels qu'obtenus par les relations 2.48 ou 2.49 reviennent, implicitement, à supposer que le profil des grandeurs fondamentales est différent, selon la grandeur dérivée calculée. De manière plus formelle, considérons deux grandeurs dérivées G_1 et G_2, fonctions différentes de la grandeur fondamentale Y, soit $G_1 = f_1(Y)$ et $G_2 = f_2(Y)$. Attribuer une forme donnée à G_1 (linéaire ou non) implique de supposer que le profil de Y est $Y = f_1^{-1}(G_1)$. Dans le même temps, attribuer une forme à G_2 implique que Y suit le profil $Y = f_2^{-1}(G_1)$, qui n'a aucune raison d'être égal à $f_1^{-1}(G_1)$.

Le cas du flux axial de chaleur susmentionné est une illustration de cette remarque. En effet le but est de calculer le flux $\phi_{axial}^{node}(z^{node}) = -\lambda_{ea}(z^{node}) \cdot \frac{\partial T(z^{node})}{\partial z}$. Lors de la discrétisation, $\frac{\partial T(z^{node})}{\partial z}$ est approximé par $\frac{T(n)-T(n-1)}{\Delta z}$: le profil de température est supposé linéaire autour de l'interface n (d'abscisse z^{node}). Pour être cohérent avec cette linéarisation, $\lambda_{ea}^{node}(n)$ doit être calculé via la relation de Tsotsas (que nous utilisons), basée sur la température d'interface $\frac{T(n-1)+T(n)}{2}$.

Le résultat obtenu n'a aucune raison d'égaler celui obtenu selon la formule 2.49.

Insistons sur le fait qu'aucune des deux hypothèses (température linéaire vs. conductivité constante par morceaux) n'est *a priori* moins arbitraire que l'autre. En revanche l'interpolation calculée selon 2.50 évite une auto-contradiction implicite.

2.1.3-iii Simulations préliminaires, choix du pas d'espace

Le pas d'espace Δz adapté à nos calculs se base sur des essais préliminaires, effectués dans différentes conditions. Nous présentons ici deux résultats représentatifs : l'un sans emballement, l'autre avec emballement. Le dimensionnement des réacteurs est indiqué table 2.2. La seule différence réside dans la masse volumique apparente de catalyseur (dilution différente entre les deux réacteurs). Dans les deux cas, la séquence simulée est la même : le fluide caloporteur est injecté à une température de consigne $T_{cons} = 623\ K$ (co-courant), pendant une durée suffisante pour que la température du système s'homogénéise (1210 s). Un mélange stœchiométrique CO_2/H_2 à 400 K est injecté selon une rampe de 300 s, pour atteindre un débit de 1 (n)m^3/h/tube qui est ensuite maintenu constant pendant 1500 s.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
$\boldsymbol{\rho_{cat}^{mix}}$	**60 kg.m^{-3} (réacteur 1) 80 kg.m^{-3} (réacteur 2)**	η_j	1
ρ_{dil}	1430 kg.m^{-3}	d_p	2×10^{-3} m
ρ_{cat}	890 kg.m^{-3}	λ^{solid}	40 W. m^{-1}. K^{-1}
L_{reac}	0.8 m	C_{cat}	1 000 kg. m^{-3}
L_{int}, L_{man}	5×10^{-2} m	C_{dil}	800 J. kg^{-1}. K^{-1}
L	1 m	ϵ	0.4
n_t	400 tubes	ϵ_{tot}[h]	0.4
T_{cons}	633 K	λ_{ins}	0.04 W.m^{-1}.K^{-1}
D_{it}	5×10^{-3} m	C_g	720 J. kg^{-1}. K^{-1}
Q_{cool}	1.25 × 10^{-3}m^3/s	ρ_g	1 500 kg. m^{-3}
ρ_{cool}	704 kg. m^{-3}	λ_g	1.2 W. m^{-1}. K^{-1}
K_{valve}	2×10^{-7} m^3/s/Pa	λ_{cool}	0.077 W. m^{-1}. K^{-1}
R_{reac}	1×10^{-2} m	C_{cool}	2 600 J. K^{-1}. kg^{-1}
R_{tube}	1.1×10^{-2} m	μ_{cool}	15.10^{-5} $Pa.s$
e_{metal}	5×10^{-3} m	λ_{metal}	30 W. m^{-1}. K^{-1}
P_{out}	4.5 bars	$(\rho C)_{metal}$	3.5 × 10^6 J. m^{-3}. K^{-1}

Table 2.2. Paramètres de conception de réacteurs utilisés pour le choix du maillage.

[h] Dans nos calculs, nous avons considéré que le taux de vide total est approximativement égal au taux de vide macroscopique. Cela revient à négliger le vide microscopique. Des simulations menées avec un vide total de 70% montrent que la différence est très faible, et n'impacte pas les valeurs des critères de performance / sécurité que nous utilisons (partie 2.2)

Pour le premier réacteur, nous voyons que le résultat, que ce soit en termes de température du point chaud (figure 2.5) ou de rendement (figure 2.6) est relativement insensible au maillage. Malgré tout, le maillage de 10 cm semble trop lâche : le maximum temporel de la température de point chaud, bien marqué avec un Δz de 2.5 cm (autour de t = 1800 s), est quasiment absent lorsque $\Delta z = 10$ cm. Il existe donc un fort risque que le maillage de $\Delta z = 10$ cm échoue à représenter des phénomènes dynamiques que nous souhaitons déceler. La table 2.3. indique les temps de calculs correspondant aux trois Δz testés.

Pour le second réacteur, le maillage de $\Delta z = 10$ cm confirme son insuffisance. En régime permanent, les maillages de $\Delta z = 5$ cm et moins donnent des résultats assez similaires (figure 2.7). Par contre le résultat avec maillage de $\Delta z = 5$ cm reste, transitoirement, significativement différent des résultats obtenus avec des maillages plus serrés (figures 2.8 et 2.9). La table 2.4. indique les temps de calculs correspondant aux quatre Δz testés pour ce second réacteur.

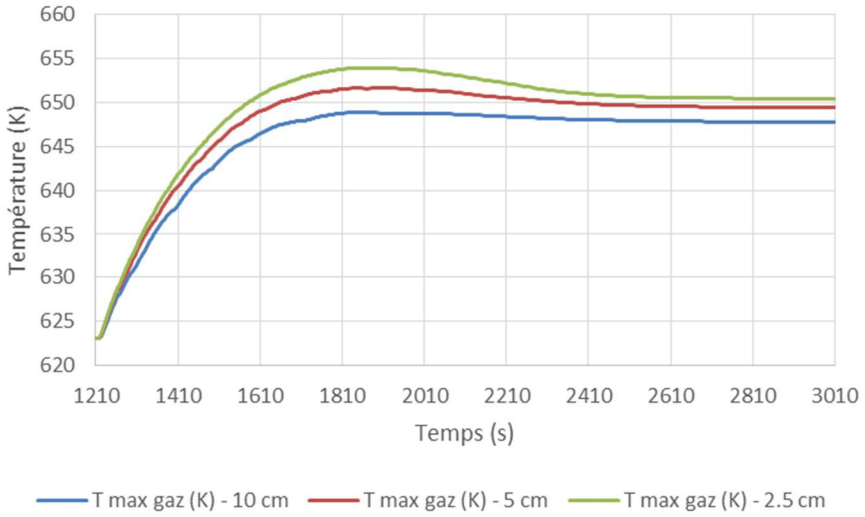


Figure 2.5. Evolution temporelle de la température de point chaud, à partir du début d'injection, pour le premier réacteur. Trois pas d'espace Δz différents sont considérés (10 cm, 5 cm ou 2.5 cm).

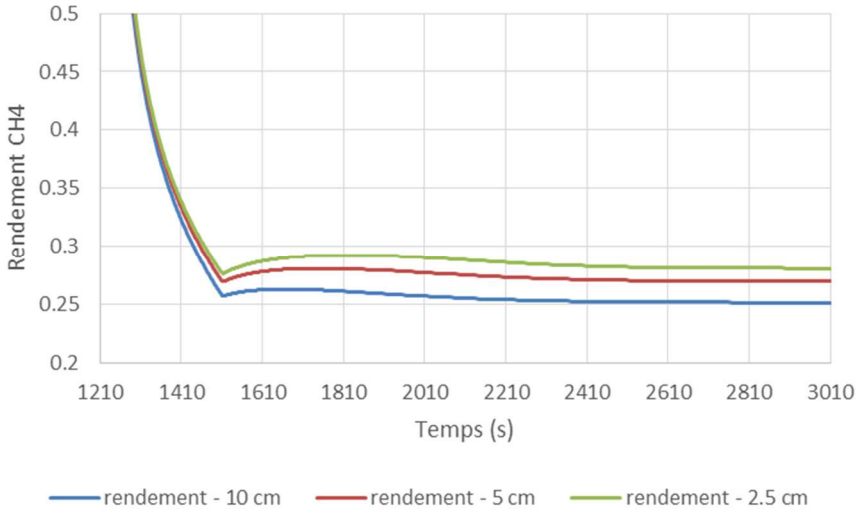


Figure 2.6. Evolution temporelle du rendement $CO_2 \rightarrow CH_4$ à partir du début d'injection, pour le premier réacteur. Trois pas d'espace Δz différents sont considérés (10 cm, 5 cm ou 2.5 cm).

Δz	Temps de calcul
10 cm	19 s
5 cm	69 s
2.5 cm	238 s

Table 2.3. Temps CPU (Intel Core M-5Y71 1.2 GHz) requis pour simuler la séquence décrite en 2.1.3-iii, pour trois valeurs différentes de Δz, dans le cas du premier réacteur.

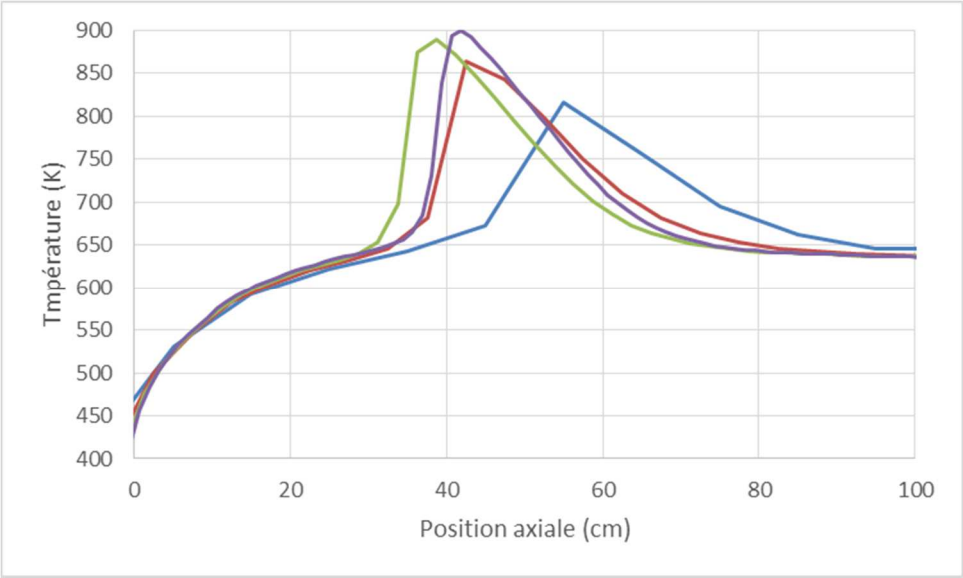


Figure 2.7. Profil axial de température du milieu réactionnel en régime permanent pour le second réacteur. Quatre pas d'espace Δz différents sont considérés (10 cm, 5 cm, 2.5 cm ou 1.25 cm).

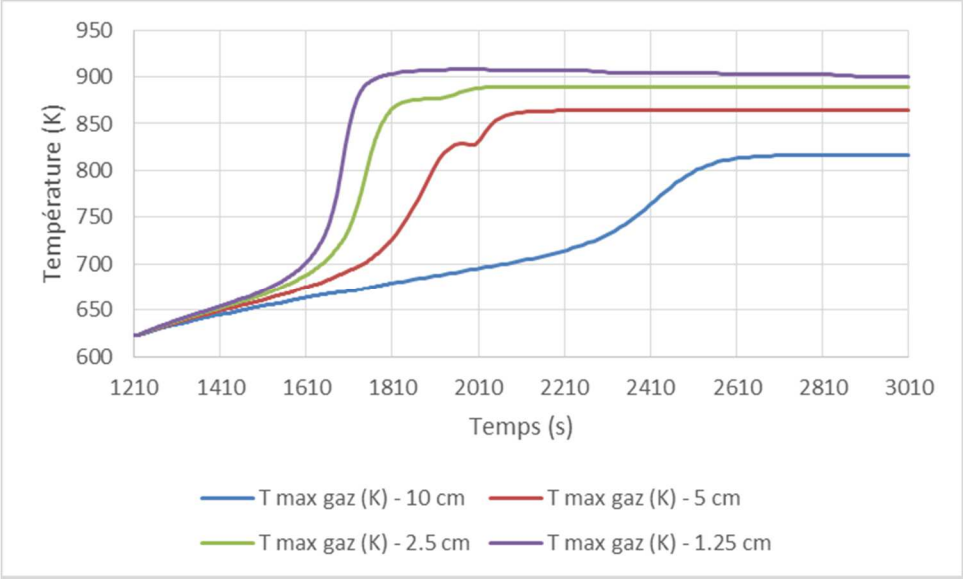


Figure 2.8. Evolution temporelle de la température de point chaud, à partir du début d'injection, pour le second réacteur. Quatre pas d'espace Δz différents sont considérés (10 cm, 5 cm, 2.5 cm ou 1.25 cm).

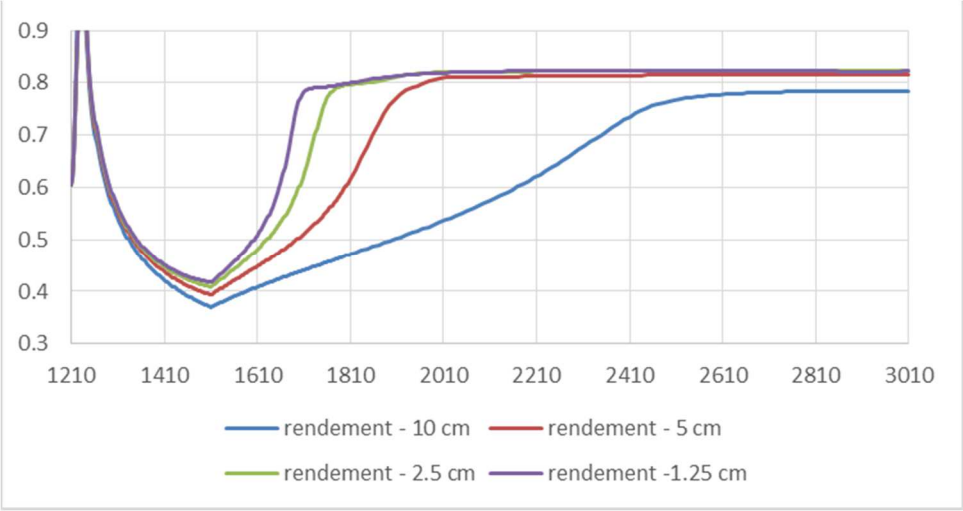


Figure 2.9. Evolution temporelle du rendement $CO_2 \rightarrow CH_4$ à partir du début d'injection, pour le second réacteur. Quatre pas d'espace Δz différents sont considérés (10 cm, 5 cm, 2.5 cm ou 1.25 cm).

Δz	Temps de calcul
10 cm	22 s
5 cm	72 s
2.5 cm	332 s
1.25	1449 s

Table 2.4. Temps CPU (Intel Core M-5Y71 1.2 GHz) requis pour simuler la séquence décrite en 2.1.3-iii, pour trois valeurs différentes de Δz, dans le cas du second réacteur.

Le choix d'un pas d'espace adapté doit bien-entendu permettre une précision satisfaisante, tout en évitant des temps de calculs prohibitifs. Ce dernier point est d'autant plus important lorsque le but est de réaliser une optimisation, qui nécessite de nombreuses simulations successives. Notons que le réacteur emballé est plus sensible au maillage que ne l'est le réacteur non-emballé. Cela tient au fait que l'emballement est, par nature, un phénomène local. Or, il convient de rappeler que l'emballement est une situation que nous souhaitons éviter : le réacteur optimisé devra conserver une marge de sécurité. De surcroît, le modèle pseudo-homogène que nous utilisons ne peut pas représenter précisément le réacteur emballé, quel que soit le maillage choisi : les limitations diffusionnelles, non - prises en compte ici, jouent un rôle important dans ce cas (cf. 2.1.3-iv). Nous ne cherchons donc pas à adopter un maillage qui permette de représenter fidèlement un réacteur en situation d'emballement.

Compte-tenu de ces éléments, nous choisirons un pas d'espace $\Delta z = 2.5$ cm pour les optimisations mettant en jeu un nombre limité de variables (parties 2.3 et 2.5), et un pas d'espace $\Delta z = 5$ cm pour les optimisations mettant en jeu de plus nombreux paramètres (partie 2.4).

2.1.3-iv Vérification des hypothèses du modèles choisi

Sur la base des résultats de calcul préliminaires menés en 2.1.3-iii, il est possible d'accéder aux ordres de grandeur typiques de nombreuses grandeurs d'intérêt en régime permanent, afin de vérifier les hypothèses du modèle utilisé.

L'hypothèse d'écoulement piston peut être vérifiée selon le critère proposé par Carberry (124), selon lequel le Reynolds basé sur le diamètre de grain doit être supérieur à 10-20. Dans nos réacteurs, Re_p vaut typiquement 33. De plus la diffusion radiale peut ne pas être prise en compte si $R_{reac} > 4$ à $5\ d_p$ (125).

Ces deux premières hypothèses sont donc bien vérifiées.

En remarquant que le CO_2 est l'espèce la moins diffusible, on peut évaluer le critère de Weisz-Prater (126) pour vérifier que le transport intraparticulaire ne constitue pas le mécanisme limitant :

$$\frac{r^v d_p^2}{4.C_{CO2} D_{e,CO2}} < 1 \quad \text{(Eq. 2.51)}$$

En prenant la valeur typique $D_{e,CO2} \sim 10^{-6}\ m^2/s$ (ordre de grandeur à 600 K, pour un taux de vide microscopique de 60%, et $r_{pore} = 12.8\ nm$ d'après l'équation 3.42) :

Paramètre	Premier réacteur	Second réacteur
C_{CO2} minimal	15 mol/m^3	5 mol/m^3
r_1^v maximal	1.1	7.9
Critère	**0.07**	**1.6**

Table 2.5. Vérification du critère de Weisz-Prater pour les réacteurs considérés.

Ce qui tend à confirmer que les limitations peuvent en première approximation être négligées pour le réacteur non-emballé, mais pas pour le réacteur emballé. Notons que nous avons ici réduit le trio de réactions réversibles à la seule réaction de Sabatier ($CO_2 \leftrightarrow CH_4$) ; ce calcul n'a pour but que de fournir un ordre de grandeur.

Enfin, l'hypothèse d'homogénéité de la température entre le catalyseur et le gaz peut être évaluée selon Mears (127) :

$$\frac{r^v.d_p.|\Delta_r H|.E_a}{0.3 \times h_{s-g}.R.T^2} < 1 \quad \text{(Eq. 2.52)}$$

Avec $E_a = 243.9$ kJ/mol pour la réaction $CO_2 \leftrightarrow CH_4$ d'après Xu & Froment, et $h_{s-g} \sim 1200$W/m²/K en appliquant la relation de Gnielinski (formule 1.37) :

Paramètre	Premier réacteur	Second réacteur
Critère au point chaud	**0.07**	**0.26**

Cette fois, pour les deux réacteurs, l'hypothèse est vérifiée.

En conclusion de ce paragraphe, le modèle pseudo-homogène que nous souhaitons utiliser vérifie les hypothèses qui lui permettent de donner un ordre de grandeur correct pour un réacteur non-emballé, du moins en régime permanent.

2.1.3-v Éléments de validation

A notre connaissance, aucune donnée expérimentale en fonctionnant dynamique correspondant exactement à la situation que nous souhaitons explorer n'est disponible dans la littérature. Cependant, afin de vérifier la validité du simulateur, des dizaines de simulations dynamiques ont été effectuées, et la cohérence totale des résultats a été vérifiée soigneusement. Nous détaillons ici quatre calculs de vérification typiques. Une première façon d'évaluer la validité du modèle est de réaliser des simulations dynamiques dont les conditions de fonctionnement se stabilisent ensuite pendant un temps suffisamment long, pour vérifier les bilans de matière et d'énergie globaux en régime permanent. Si le débit de gaz injecté est suffisamment bas, les fractions molaires obtenues par simulation doivent être proches de celles correspondant à l'équilibre thermodynamique (temps de séjour infini). Un exemple d'une telle vérification est donné table 2.6, afin d'illustrer la validité des grandeurs quantitatives.

Paramètre	**Température collecteur**	**Pression collecteur**	**Masse de catalyseur**
Valeur	653 K	14.1×10^{5} Pa	2×10^{-2} kg
Débits injectés de $CO_2/H_2/CH_4/H_2O/CO$, (n)m^3/h		0.02/0.08/0/0/0	
Débits sortants de $CO_2/H_2/CH_4/H_2O/CO$		$8.59\times10^{-4}/3.452\times10^{-3}/1.9136\times10^{-2}/3.8277\times10^{-2}/5\times10^{-6}$	
Vérification du bilan matière			
Ecarts relatifs entre les debits entrants et sortants d'atomes de carbone, hydrogène et oxygène		$< 10^{-6}$, $< 10^{-6}$, 10^{-5}	
Vérification d'atteinte de l'équilibre thermodynamique			
Fraction molaire de $CO_2/H_2/CH_4/H_2O/CO$ dans le gaz sortant (simulation)		0.0138/0.0559/0.310/0.620/0.000081	
Fraction molaire théorique de $CO_2/H_2/CH_4/H_2O/CO$ à l'équilibre (653 K, 14.1×10^{5} Pa)		0.0139/0.0560/0.310/0.620/0.000086	
Vérification du bilan d'énergie			
Terme d'échange de chaleur		**Valeur (W)**	
Pertes du réacteur vers l'extérieur		8.22070	
Débit d'enthalpie sortant – entrant (= puissance thermique globalement relâchée par la réaction + débit de chaleur impliqué dans la hausse de T du gaz)		28.72825	
Débit d'enthalpie sortant-entrant du caloporteur		20.50756	
Puissance totale entrante - sortante		$< 10^{-5}$	

Table 2.6. Vérification des bilans globaux de matière et d'énergie en régime permanent. Les paramètres de conception et de fonctionnement sont choisis de manière à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint en sortie de réacteur.

Une deuxième manière de quantifier la validité des résultats de régime permanent est d'attribuer des conductivités thermiques artificiellement très élevées aux grains du milieu poreux et au caloporteur. Cela permet d'imposer des conditions isothermes. Les débits d'entrée et la masse de catalyseur peuvent ensuite être ajustés à des valeurs qui correspondent aux conditions de Xu & Froment (12), afin de vérifier si la conversion du CO_2 et le rendement en méthane calculés correspondent aux mesures expérimentales. Un exemple de résultat de comparaison est donné figure 2.10. La différence entre simulation et expérience est inférieure à l'incertitude associée à la lecture graphique des résultats figurant dans la publication de référence.

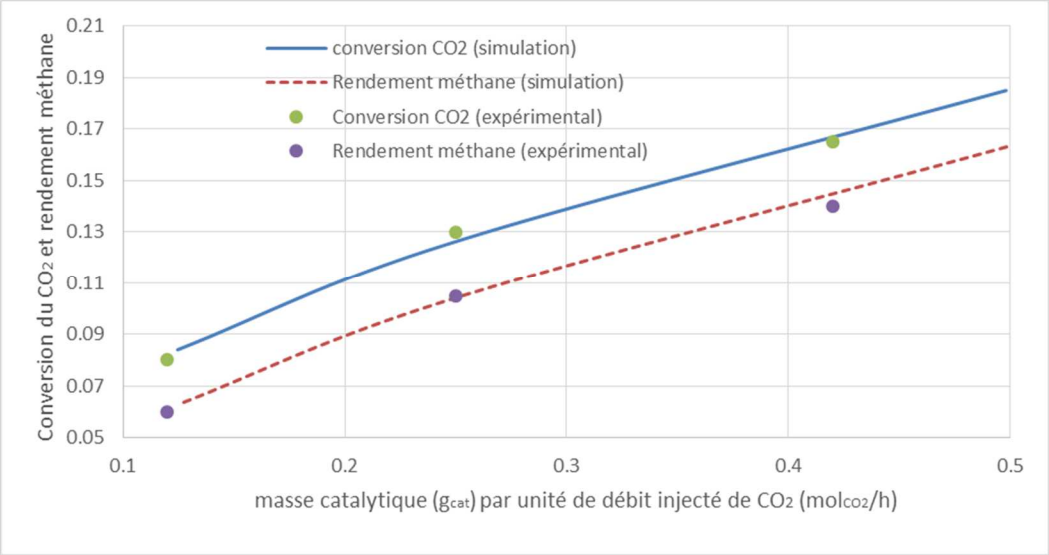


Figure 2.10. Exemple de résultat de simulation, comparé aux résultats expérimentaux de Xu & Froment (1989), pour une température de 673 K, et un mélange injecté de CO_2/H_2 = 1/1

Troisièmement, un moyen de vérifier la cohérence des simulations en dynamique consiste à simuler un réacteur de mêmes dimensions, faisant l'objet des mêmes séquences de fonctionnement que celles choisies par Bremer et al. (49). Cela nécessite une modification temporaire du calcul du profil de température du caloporteur : notre modèle résout le bilan d'énergie dans le caloporteur, alors qu'un profil affine est imposé par consigne dans la publication de référence. Etant donné que cette dernière ne prend pas en compte l'inertie thermique de la paroi du tube, nous attribuons temporairement une valeur quasi-nulle à C_{metal}. Finalement, la vitesse superficielle du gaz utilisée par Bremer et al. (1 m/s) conduirait, selon la relation d'Ergun (que nous utilisons dans notre modèle), à une perte de pression d'environ 1 bar entre l'entrée et la sortie du tube. Etant donné que la pression a un réel impact sur les cinétiques, cette perte de pression aurait également une influence sur les résultats obtenus. Cet aspect n'est pas pris en compte par Bremer et al. Pour cette raison, nous divisons temporairement les coefficients de perte de pression par un facteur 100 dans notre modèle pour rendre la baisse de pression négligeable, à des fins de comparaison. Les autres aspects de notre modèle restent inchangés. La figure 2.11 montre les profils stationnaires de température, pour les deux cas limites considérés par Bremer et al. : $T_{cool,in}$= 517 K ou $T_{cool,in}$ = 650 K.

Dans les deux cas, $T_{cool,out}$ = 650 K. Notre modèle tend à localiser le point chaud un peu plus en aval que les résultats de référence. Néanmoins, les profils de température que nous obtenons sont qualitativement similaires aux résultats originaux. La figure 2.12 montre l'évolution temporelle de la conversion du CO_2, pour les mêmes cas limites. Ici encore, les résultats que nous obtenons sont très proches de ceux de la publication de référence. Nous considérons que, compte-tenu de notre objectif, nos calculs sont cohérents avec ceux obtenus par Bremer et al. En particulier, les dimensions typiques et les conditions de fonctionnement que nous souhaitons explorer ne conduisent pas à une différence déraisonnable entre notre modèle piston / 1D en température, et le modèle à diffusion / 2D en température utilisé par Bremer et al.

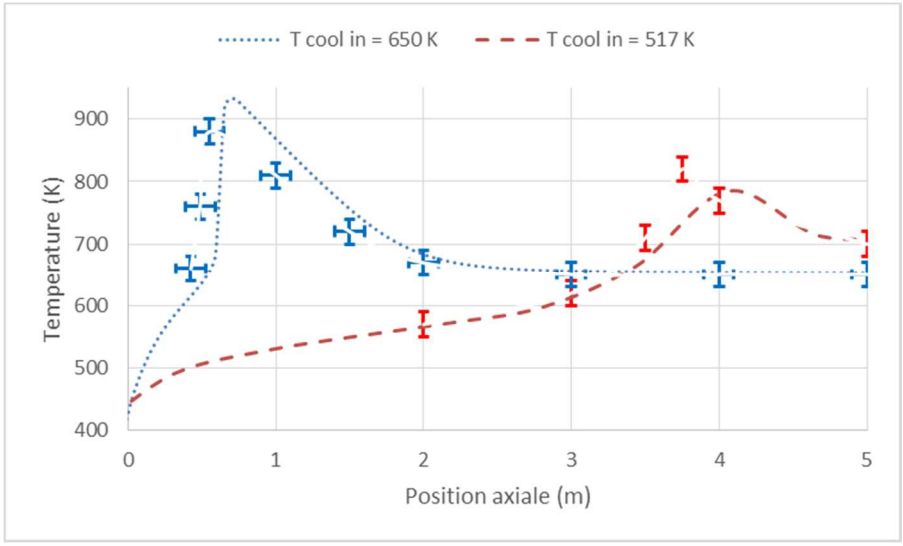


Figure 2.11. Profils permanents de température pour le réacteur considéré par Bremer et al. dans les deux cas limites $T_{cool,in} = 517\ K$ ou $T_{cool,in} = 650\ K$, avec $T_{cool,out} = 650\ K$. Rectangles : résultats originaux (sujets à incertitude de lecture graphique) ; lignes : résultats obtenus avec notre outil de simulation

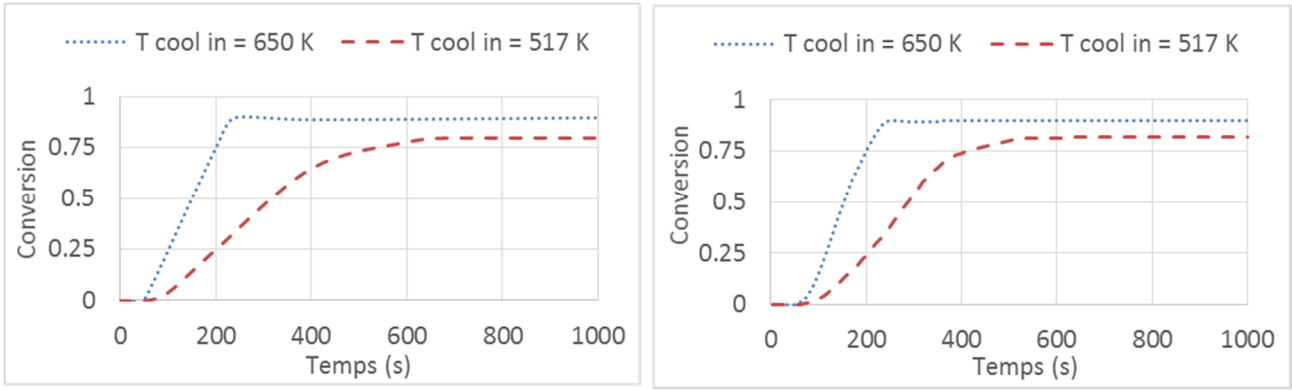


Figure 2.12. Evolution temporelle de la conversion du CO_2, pour le réacteur considéré par Bremer et al., dans les deux cas limites $T_{cool,in} = 517\ K$ ou $T_{cool,in} = 650\ K$, avec $T_{cool,out} = 650\ K$. Gauche : résultats originaux de Bremer et al. Droite : résultats obtenus avec notre outil de calcul.

Pour conclure cette partie, une façon d'évaluer la cohérence des calculs dynamiques est de simuler une séquence dynamique où l'état permanent est suivi par une période de standby (arrêt de l'injection de gaz, pas de chauffage ni de refroidissement pas un système externe). Après une période transitoire où les températures des différents éléments du réacteur s'homogénéisent, ces températures tendent à décroitre à cause des pertes thermiques au travers de la couche isolante. La vitesse de décroissance de la température peut être estimée théoriquement, puisque la capacité thermique du réacteur et la surface d'échange externe peuvent être déduites des paramètres géométriques choisis. Un exemple de comparaison (vitesse de décroissance théorique vs. vitesse simulée) est donné table 2.7. Le calcul théorique ne prend en compte que la résistance thermique de la couche isolante (pas de résistance au transfert gaz-métal ou métal-caloporteur), ce qui conduit à légèrement surestimer les pertes thermiques. En conséquence, nous considérons que le résultat simulé est cohérent avec le calcul théorique, étant-donné que les résultats sont d'un ordre de grandeur très proche.

<table>
<tr><td colspan="4">Paramètres de conception du réacteur simulé:
$(\rho.C)_{por} = 7.12 \times 10^5\ \mathrm{J.kg^{-1}.K^{-1}}$, $(\rho C)_{cool} = 1.89 \times 10^6\ \mathrm{J.kg^{-1}.K^{-1}}$
$L_{reac} = 0.4\ m$, $L_{int}, = L_{man} = 5 \times 10^{-2}$ m, e_{metal} = 5×10^{-3} m, n_t = 50, R_{reac} = 17×10^{-3} m, R_{tube} = 18.5×10^{-3} m
$D_{it} = 9 \times 10^{-3}$ m</td></tr>
<tr><td colspan="2">Baisse de température (estimation théorique)</td><td colspan="2">Baisse de température (simulation)</td></tr>
<tr><td>Capacité thermique</td><td>74×10^3 J.K^{-1}</td><td>Temperature au premier instant : T_1 = 655 K</td><td></td></tr>
<tr><td>Résistance thermique globale R_{loss}</td><td>3.6 K.m².W^{-1}</td><td>Température après Δt =5,000 s: T_2 = 650 K</td><td></td></tr>
<tr><td>Vitesse de diminution globale approximative
$\frac{R_{loss}.((T_1+T_2)/2-T_{amb})}{\text{Capacité globale}}$</td><td>1.3×10^{-3} K.s^{-1}</td><td>Vitesse de diminution simulée
$(T_2 - T_1)/\Delta t$</td><td>1×10^{-3} K.s^{-1}</td></tr>
</table>

Table 2.7. Baisse de température pendant un standby, quand la température du réacteur est quasi-homogène et la baisse de température est quasi-linéaire.

2.2. Méthode d'optimisation

Le logiciel développé est utilisé pour simuler une séquence dynamique de référence (partie 2.2.1). Lors de chaque simulation, des grandeurs quantifiant l'efficacité et la sécurité du réacteur sont calculées. L'optimisation consiste donc à maximiser l'une des grandeurs mesurant l'efficacité (fonction objectif) tout en appliquant des contraintes (interdiction pour les grandeurs de sécurité de sortir d'un certain intervalle). Notons que du point de vue de l'optimiseur, le logiciel simulant la séquence de référence est une boite noire : l'optimiseur ne modifie aucun paramètre de la simulation en cours (jusqu'à son terme), mais les grandeurs obtenues à l'issue de chaque simulation sont utilisées par l'optimiseur.

2.2.1. Choix d'une séquence dynamique de référence

Nous souhaitons optimiser et étudier le comportement dynamique de réacteurs en fonctionnement intermittent (tout-ou-rien). Ce mode de fonctionnement présente un double intérêt : outre le fait qu'il correspond potentiellement à un réel besoin pratique (1.3.2-iii), le (re)démarrage d'un réacteur impose des variations relativement brutales des grandeurs thermiques et chimiques. En conséquence, le fonctionnement intermittent est exigeant, en termes de gestion de la stabilité transitoire.

Notre approche peut être considérée comme complémentaire à celle employée par Bremer et al., à deux égards :

- notre but est d'aboutir à un réacteur qui soit stable en transitoire, sans recourir à une stratégie de pilotage élaborée. L'idée sous-jacente est que le pilotage d'un réacteur sera facilité si ce dernier bénéficie d'une stabilité intrinsèque, due à son dimensionnement. Cela offre, de surcroît, une garantie supplémentaire de sécurité en cas de défaillance d'un élément afférent au réacteur (compresseur, contrôle de température du caloporteur etc)
- hormis lors du démarrage initial (à froid) du réacteur, on peut envisager que le redémarrage après un standby se fasse spontanément sous l'effet de la réinjection de réactifs, sans apport externe de chaleur, grâce à l'exothermie de la réaction et à l'inertie thermique du réacteur. Nous souhaitons examiner la stabilité de cette stratégie de redémarrage.

Les parties 2.2.1-i à 2.2.1-iii détaillent la séquence dynamique de démarrage à froid, de passage en standby et de redémarrage à chaud qui seront utilisées dans tout le reste de l'étude. La table 2.8. résume ces variations temporelles des grandeurs opératoires.

Phase	Durée	Caractéristiques du gaz injecté	Température d'injection du caloporteur
0 Chauffage	610 s	Pas d'injection	Atteint progressivement la température de consigne T_{cons}
1 Homogenéisation	600 s	Pas d'injection	Constant à T_{cons}
2 injection de gaz	30 s	Atteint progressivement le débit nominal Q_{inj}^0 – mélange stœchiométrique	
3 Atteinte du régime permanent	3700 s	Débit nominal (Q_{inj}^0) – mélange stœchiométrique	
4 Coupure CO_2	15 s	Le débit CO_2 atteint 0, le débit H_2 descend à $0.4 \times Q_{inj}^0$	
5 Coupure H_2	15 s	Le débit H_2 descend à 0	Seul un refroidissement externe est autorisé (pas de réchauffage externe) : -si $T_{cool\ out} \geq T_{cons}$ alors le caloporteur est injecté à T_{cons} (refroidissement externe) - si $T_{cool\ out} < T_{cons}$ alors le caloporteur est ré-injecté à $T_{cool\ out}$ (recirculation)
6 Standby	τ_{stdby}	Pas d'injection	
7 Re-injection	30 s	Atteint progressivement le débit nominal Q_{inj}^0 – mélange stœchiométrique	
8 Atteinte du régime permanent	3600 s	Débit nominal (Q_{inj}^0) – mélange stœchiométrique	

Table 2.8. Séquence simulée pour évaluer le comportement dynamique du réacteur.

2.2.1-i Démarrage initial

Partant de la température ambiante, le réacteur est amené à une température de consigne T_{cons}, via une augmentation de la température du caloporteur. Cela suppose l'existence d'un système externe capable d'échauffer le caloporteur. Un temps de stabilisation de la température suffisant est laissé au système pour que la température s'y homogénéise. Pendant tout ce temps, aucun gaz n'est injecté. Puis un mélange stœchiométrique CO_2/H_2 (1/4 mol/mol) est injecté selon une rampe de durée 30 s. Le débit nominal est ensuite maintenu constant pendant toute la durée de fonctionnement. Le choix de la durée de la rampe est guidé par les spécifications de gestion du réseau électrique européennes (128). Ces dernières imposent que la réserve de puissance effectuant le réglage primaire de fréquence puisse être mobilisée à 50% en 15 s, et à 100% en 30 s. Or, la production d'hydrogène est directement liée à l'excédent électrique, qui n'est autre que le complément à la puissance appelée. Nous considérons donc 30 s comme la plus courte durée réaliste pour passer du débit nul d'hydrogène au débit nominal, ou inversement. Depuis le début de l'injection jusqu'au régime permanent inclus, la température d'injection du caloporteur reste constante et égale à T_{cons}. Sous l'effet de la puissance thermique libérée par la réaction, le caloporteur quitte le réacteur à une température $T_{cool}^{out} > T_{cons}$. Il est donc supposé qu'un système externe permet de refroidir le caloporteur avant sa réinjection dans le réacteur. Ce dispositif de refroidissement est supposé parfait, il n'est pas modélisé.

2.2.1-ii Mise en standby

Le passage en standby se fait via la coupure de l'injection de gaz. Toutefois le mélange ne garde pas une composition constante durant la rampe de diminution de débit. D'après la remarque précédente, concernant le temps caractéristique de variation du débit d'H_2, ce dernier est annulé linéairement en 30 s. En revanche le débit de CO_2 est annulé linéairement en seulement 15 s. Cela permet, pendant les 15 s suivant la coupure de CO_2, de mettre le réacteur sous large excès d'hydrogène et ainsi d'éviter une oxydation (donc une dégradation accélérée) du catalyseur durant le standby. A partir de l'instant où le débit de CO_2 est nul, le caloporteur n'est plus refroidi par un système externe, car nous souhaitons conserver un maximum de chaleur à l'intérieur du réacteur. Toutefois le débit de caloporteur n'est pas annulé (circulation « en canard », à débit constant). Le système de pompage et de circulation du fluide n'est pas modélisé : il est supposé que le caloporteur circule instantanément et sans perte thermique, de la sortie vers l'entrée. Le fluide est donc réinjecté à la température T_{cool}^{out}.

2.2.1-iii Redémarrage à chaud

Durant le standby, la température moyenne du réacteur diminue progressivement, du fait des pertes thermiques vers l'air ambiant. Ces pertes ne sont compensées par aucun système externe. Après une certaine durée de standby, un mélange stœchiométrique est à nouveau injecté, avec les mêmes caractéristiques que lors du démarrage initial. En revanche, la gestion de la chaleur est différente. Nous ne souhaitons pas apporter de la chaleur par un dispositif extérieur. Le caloporteur continue donc à être injecté à la température T_{cool}^{out}. Si la réaction parvient à se déclencher, son exothermie conduit à une hausse progressive de T_{cool}^{out}. Dès que T_{cool}^{out} atteint $T_{consigne}$, le système de refroidissement externe est mis à nouveau en fonctionnement, et l'on a $T_{cool}^{inj} = T_{consigne}$ jusqu'à l'atteinte d'un nouveau régime permanent. Bien-entendu, si le standby dure trop longtemps, la température au moment de la réinjection sera trop basse pour permettre le re-déclenchement spontané de la réaction.

2.2.2. Critères de performance, choix de fonction objectif

Plusieurs critères traduisent la performance d'un réacteur. Un premier élément à prendre en compte est la conversion du CO_2 ou de H_2, en régime permanent, définie comme

$$conv_i^{\infty} = 1 - \frac{Q_{n_{out}}^{\infty}(i)}{Q_{n_{inj}}^{\infty}(i)} \text{(Eq. 2.53)}$$

où $Q_{n_{out}}^{\infty}(i)$ est le débit molaire sortant de l'espèce i en régime permanent.

Il est aussi possible de préférer maximiser le rendement permanent, qui prend en compte spécifiquement la réaction d'intérêt $CO_2 \leftrightarrow CH_4$

$$Y_{CH4}^{\infty} = Q_{n_{out}}^{\infty}(CH_4) / \left(Q_{n_{out}}^{\infty}(CH_4) + Q_{n_{out}}^{\infty}(CO_2) + Q_{n_{out}}^{\infty}(CO)\right) \text{ (Eq. 2.54)}$$

Dans les conditions habituelles rencontrées en méthanation, $conv_{CO2}^{\infty} \sim Y_{CH4}^{\infty}$, car la réaction offre une haute sélectivité tant que les températures restent suffisamment éloignées de la température adiabatique.

Un deuxième élément d'intérêt est le débit de gaz réactionnel traité par le réacteur (GHSV), par unité de volume réactionnel $\left((n)m_{gaz}^3.h^{-1}.m_{réact}^{-3} = h^{-1}\right)$, ou par unité de masse de catalyseur $\left((n)m_{gaz}^3.h^{-1}.kg_{cat}^{-1}\right)$. Remarquons que le GHSV n'a de signification qu'en regard du rendement souhaité, car il est bien-entendu toujours possible d'imposer un débit élevé à un réacteur, sans garantie toutefois d'atteindre un rendement intéressant.
D'un point de vue industriel, la maximisation du rendement (pour un GHSV donné) ou la maximisation du GHSV (pour un rendement donné) ne correspondent pas exactement à la même problématique. Le choix de l'un ou de l'autre dépend de la façon dont on aborde la conception du système de power-to-gas. En effet, si l'on souhaite que le système de méthanation produise un gaz compatible avec l'injection en réseau sans recourir à une étape de mise aux spécifications, le rendement constitue, de fait, une valeur à atteindre (contrainte), et non une valeur à maximiser. L'objectif sera alors de maximiser le GHSV, pour économiser du catalyseur et/ou du volume réactionnel. De même, si l'on souhaite optimiser séparément des réacteurs destinés à être mis en série (avec refroidissement éventuel), chacun doit produire un gaz dont la composition est celle prévue en entrée de son successeur. Chercher à maximiser le rendement d'un réacteur, pour un GHSV donné, ne serait pas pertinent puisque la composition du gaz produit ne correspondrait plus à celle pour laquelle le système aval a été dimensionné. A l'inverse, s'il est prévu d'effectuer une mise aux spécifications, on peut souhaiter maximiser le rendement pour un GHSV donné, afin de minimiser l'effort de mise aux spécifications.

Dans un contexte de power-to-gas, les critères stationnaires qui précèdent ne sont pas suffisants pour quantifier la performance d'un réacteur. En fonctionnement intermittent il est souhaitable d'avoir un temps de (re)démarrage court. En effet, tant que la composition en sortie de réacteur n'a pas atteint sa valeur nominale, le gaz produit devra :

- soit être recyclé pour compléter sa conversion ; soit être brûlé pour réchauffer le réacteur via le réchauffage du caloporteur. Ces deux solutions impliquent une « consommation » de temps de fonctionnement.
- soit subir une mise aux spécifications plus importante. L'installation de mise aux spécifications devra alors être surdimensionnée pour permettre cette pointe transitoire d'activité.
- soit être brûlé en torchère (perte).

Bremer et al. proposent, pour un GHSV donné, de maximiser la conversion intégrée au cours du temps. L'intérêt de cette fonction objectif est évident, néanmoins cette méthode n'est pas adaptée à notre étude. En effet Bremer et al. optimisent une stratégie de pilotage de la température : leur optimum permet donc, tout à la fois, de maximiser la conversion permanente (via le profil de T permanent) et de minimiser le temps nécessaire pour atteindre cette conversion (via la gestion transitoire du profil de T). De notre côté, nous cherchons à optimiser des paramètres de conception du réacteur. Si nous appliquions la fonction objectif de Bremer et al., la conversion stationnaire du réacteur ainsi optimisé dépendrait *a priori* de la durée de fonctionnement permanent envisagée.

Or notre but n'est pas d'examiner comment la durée de fonctionnement stationnaire souhaitée impacte l'optimum. En regard de notre second axe de travail, nous souhaitons examiner si des variantes technologiques (catalyseur uniforme vs. catalyseur étagé), dont l'une est connue pour être préférable à l'autre en régime permanent, présentent des avantages ou inconvénients spécifiques en régime dynamique.

Aussi, nous abordons le problème en considérant que pour les applications pratiques, les durées de fonctionnement permanent sont typiquement beaucoup plus élevées que les durées de (re)démarrage. Un réacteur doit donc en priorité offrir les meilleures performances permanentes. **Nous optimiserons nos réacteurs avec pour objectif la maximisation du rendement permanent ou du GHSV. Les temps de (re)démarrage ne rentrent pas en compte dans notre fonction objectif. En revanche les temps de (re)démarrage des réacteurs optimisés seront mesurés et comparés, en tant qu'indicateurs de la performance transitoire.**

Il existe plusieurs possibilités pour quantifier le temps de (re)démarrage d'un réacteur. Matthischke et al. (17) proposent de considérer que le temps de (re)démarrage correspond au temps nécessaire pour que la température de sortie du gaz varie de moins de 10^{-3} K/s. Bien qu'il existe un lien entre température et vitesse de réaction, l'atteinte du régime permanent d'un point de vue chimique ne coïncide pas obligatoirement avec l'atteinte du régime permanent thermique. Or, c'est bien la composition chimique du gaz qui nous importe en pratique. Nous estimons donc que le critère d'atteinte du régime permanent utilisé par Matthishke et al. ne correspond pas exactement à notre objectif.

Nous préférons définir le temps de (re)démarrage comme le temps nécessaire, à partir du début de l'injection, pour que le débit de méthane sortant atteigne 90% de sa valeur asymptotique (Figure 2.13). La valeur 90% a, bien-entendu, un caractère arbitraire. Une valeur de 99% pourrait sembler plus en phase avec les objectifs pratiques, en termes de précision. Toutefois, lorsque le débit est proche de sa valeur asymptotique, sa variation temporelle devient très faible. Le temps mesuré devient alors sensible au maillage : les petites variations numériques impliquent des variations significatives du τ calculé. Aussi, nous basons le temps τ sur la valeur 90%, moins sensible au maillage. τ est considéré comme un temps caractéristique, qui permet de comparer des réacteurs entre eux.

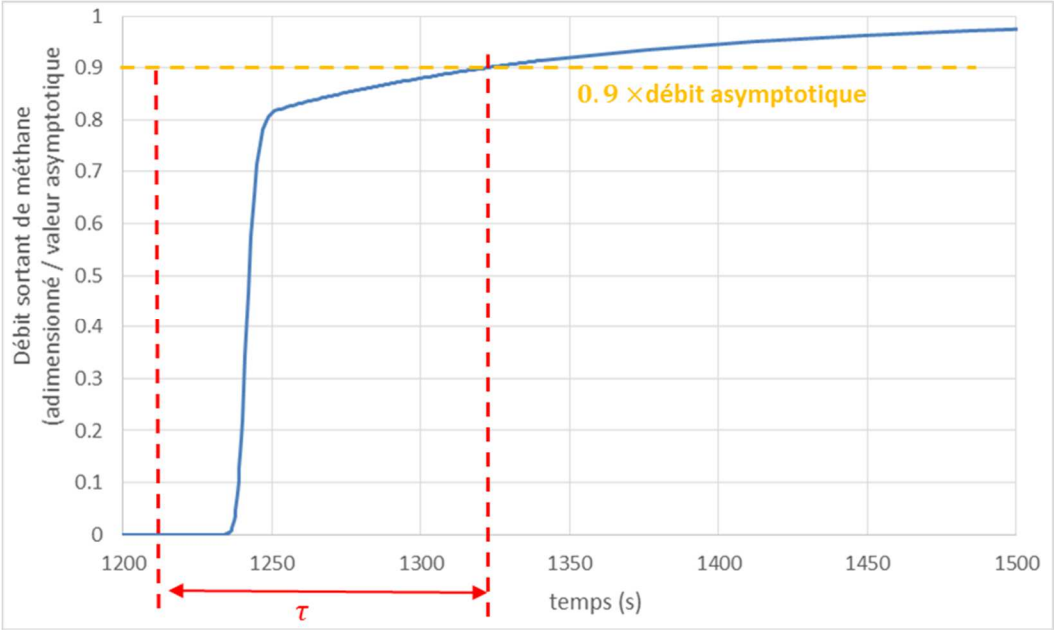


Figure 2.13. Définition du temps de (re)démarrage τ. L'injection de gaz débute à l'instant $t = 1210$ s.

2.2.3. Critères de sécurité

Lors du processus d'optimisation, des contraintes de sécurité sont appliquées. Ces contraintes concernent les températures maximales et la marge de sécurité vis-à-vis de l'emballement.

2.2.3-i Sécurité vis-à-vis des températures extrêmes

La préservation du catalyseur implique que la température de point chaud du milieu réactionnel n'excède jamais 773 K. D'autre part, pour garantir la préservation du caloporteur, nous ajoutons une contrainte sur la température de point chaud de la paroi du tube : il s'agit de la température maximale rencontrée par le caloporteur. La dégradation d'un caloporteur n'a pas une cinétique infinie, considérer que le point chaud auquel le fluide est soumis temporairement ne doit pas excéder la température admissible par le fluide est donc une hypothèse conservative. En supposant que le fluide est une huile thermique à haute température, la plus haute température acceptable est de 673 K selon la littérature (129). A notre connaissance, la seule huile commerciale qui supporte cette température est la Therminol® VP1 (130), dont nous utiliserons donc les propriétés thermophysiques.

2.2.3-ii Sécurité vis-à-vis de l'emballement

Nous avons exposé, en 1.3.1-ii, des méthodes pour préserver une marge de sécurité vis-à-vis de l'emballement pour un réacteur piston en régime permanent (⇔ réacteur batch en transitoire). Cependant, pour un réacteur dédié au fonctionnement dynamique, nous redoutons l'existence d'une instabilité transitoire qui disparaitrait en régime permanent (et serait donc non-détectée par les critères habituels). Le cas échéant, une perturbation à la hausse de la température pourrait provoquer un emballement transitoire. Il convient à ce stade de définir plus précisément ce que nous considérons comme un emballement transitoire. En effet le phénomène d'emballement habituel est toujours transitoire, puisqu'il mène de l'état normal à l'état permanent emballé. Toutefois nous qualifierons cette dernière situation d'« emballement permanent », par opposition à « l'emballement transitoire », pour lequel le réacteur se « dé-emballe » après avoir été temporairement dans une situation d'emballement. La figure 2.14 illustre qualitativement cette idée d'emballement transitoire.

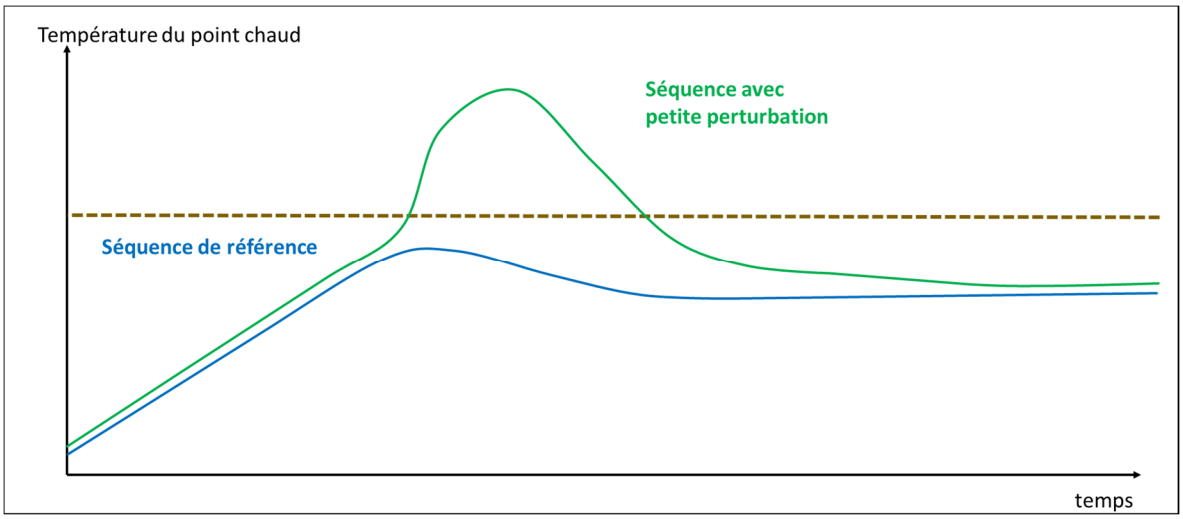


Figure 2.14. Illustration de l'emballement transitoire. Le transitoire normal est représenté par la courbe bleue (référence). Sous l'effet d'une perturbation, le réacteur s'emballe transitoirement (courbe verte), dépassant la température acceptable (ligne en pointillés). Le régime permanent est stable : la courbe verte est proche de la courbe bleue en régime permanent.

L'objet de la présente partie n'est pas d'expliciter les raisons qui pourraient conduire à un tel emballement/dé-emballement. Une illustration d'une telle situation est donnée partie 2.4.4, et l'explication du mécanisme à l'œuvre est donnée partie 2.3.4. A ce stade nous présentons seulement le concept d'emballement transitoire pour indiquer comment nous comptons nous en prémunir.

Comme détaillé en 1.2.2-ii, l'emballement est lié fondamentalement à la présence d'une contre-réaction positive entre la température et la puissance libérée par la réaction ; en parallèle il existe des mécanismes stabilisateurs. Le réacteur est stable si les contre-réactions négatives sont plus fortes que la contre-réaction positive.

Contrairement au réacteur adiabatique (étudié par Menzinger et al. (38)), le réacteur refroidi est peu stabilisé par la conduction axiale : nous considérons que l'échange thermique entre le milieu réactionnel et le caloporteur doit être suffisant pour assurer, à lui seul, la stabilisation.
Afin de généraliser la démarche préconisée par Villermaux (partie 1.3.1-ii) pour la rendre applicable en régime transitoire, nous introduisons le concept de point critique en espace-temps (CPST – Critical Point in Space and Time) :
un CPST[i] est défini comme un couple {position axiale z_{CPST}, instant t_{CPST}} pour lequel $\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{CPST} = 0, \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{CPST} = 0$.

En présence d'un point critique, le milieu poreux local ne stocke pas de chaleur. Du point de vue de la compétition entre l'effet déstabilisateur de la cinétique et l'effet stabilisateur du refroidissement, le CPST se comporte donc comme un point chaud permanent.

En conséquence, un CPST indique un risque d'emballement si l'instabilité, définie selon l'équation 2.55, dépasse 1.

$$\iota = \left(\frac{\delta \dot{q}_{reac}/\delta T}{\delta \dot{q}_{exch}/\delta T}\right)_{CPST} \quad \text{(Eq. 2.55)}$$

Dans l'équation 2.55, $\delta \dot{q}_{reac}$ est l'augmentation de puissance volumique libérée par la réaction sous l'effet d'une hausse locale de température δT ; $\delta \dot{q}_{exch}$ est la hausse volumique de puissance échangée entre le milieu réactionnel et le caloporteur.

Bien-entendu il est nécessaire de s'assurer que les transitoires sensibles présentent effectivement des CPST, pour que ce concept ait un intérêt. Les figures 2.15 et 2.16 illustrent qualitativement les transitoires qui conduisent à l'existence de CPST.

- Si le point chaud a toujours la même position axiale, il constituera un CPST transitoire s'il subit un extremum temporel (figure 2.15) : à l'instant critique t_{CPST}, la sensibilité à l'emballement est maximale puisqu'après cet instant, la tendance est à la baisse de température. Si la température de point chaud varie de manière monotone au cours du temps, le seul CPST sera le point chaud permanent lui-même : dans ces conditions le régime transitoire n'est pas plus sensible que le régime permanent.
- Sur la figure 2.16, la température de point chaud varie de manière monotone au cours du temps $\left(\frac{dT_{hotspot}}{dt} \neq 0 \text{ jusqu'au régime permanent}\right)$. L'existence de CPST transitoires reste possible, du moment qu'à l'abscisse z_{cpst}, nous avons bien $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{CPST} = 0$: cela peut s'obtenir par déplacement du point chaud.
  Sur la figure du haut, le point chaud « se déplace plus vite qu'il n'augmente » : dans ces conditions, le point chaud constitue un CPST à chaque instant de son déplacement.
  Sur la figure du bas, le point chaud « augmente plus vite qu'il se déplace » : il n'y a pas de CPST entre t_1 et t_3. Mais il est impossible de passer de t_3 au régime permanent sans rencontrer un CPST (qui sera éventuellement le point chaud permanent lui-même).

[i] Le point chaud permanent n'est ainsi qu'un cas particulier de CPST : $\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{hotspot} = 0, \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\forall z} = 0$

Au final, tout déplacement du point chaud implique l'existence de CPST transitoires (si le transitoire est plus sensible que le régime permanent). Cette remarque prend son importance en se souvenant du rôle des migrations de point chaud dans les difficultés de gestion des transitoires (Partie 1.3.2).

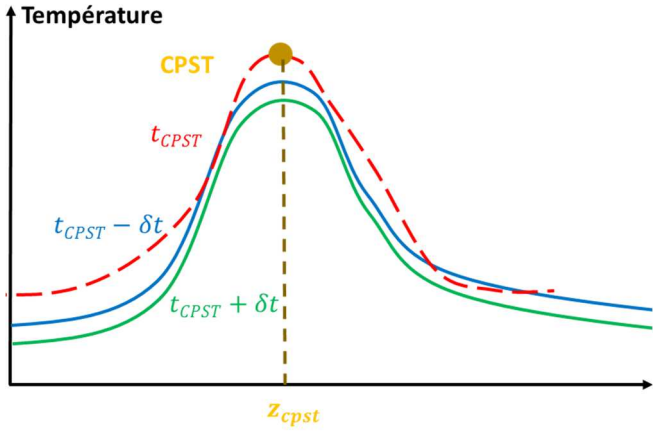


Figure 2.15. CPST dans le cas où le point chaud a toujours la même position axiale.

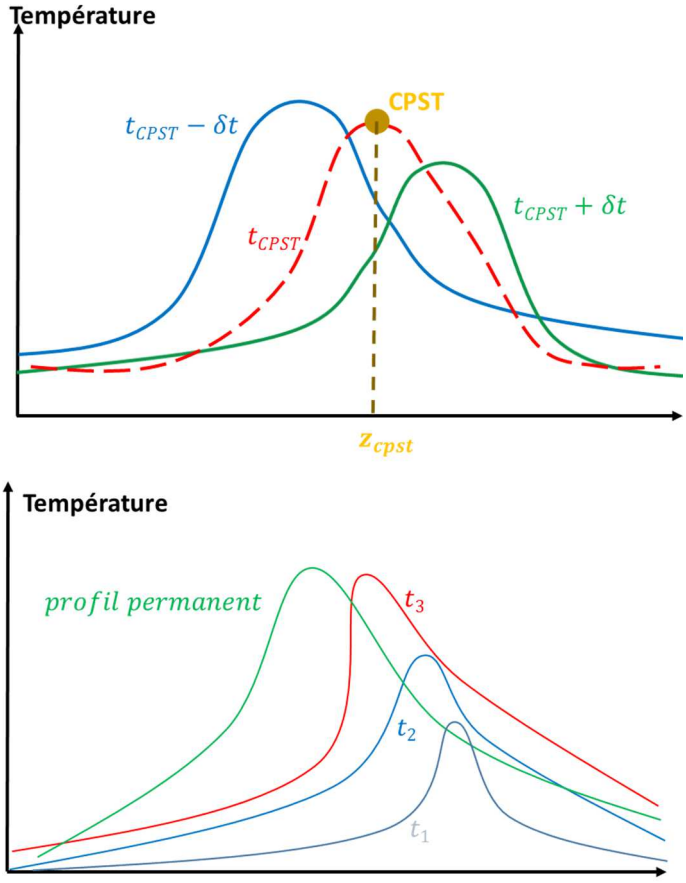


Figure 2.16. Illustration de la présence d'un point critique en espace-temps (CPST), dans le cas où le point chaud se déplace axialement. Haut : le point chaud est un CPST tout au long de son déplacement ; bas : aucun CPST n'existe entre t_1 et t_3, mais il est impossible d'aller de t_3 au régime permanent sans passer par un CPST.

Lors des simulations effectuées pour l'optimisation, nous détectons la présence des CPST. Pour chacun d'eux, nous effectuons une perturbation numérique de T pour pouvoir calculer

$\frac{\delta \dot{q}_{reac}}{\delta T} = -\frac{\sum_j \delta r_j^v . \Delta_r H_j^0}{\delta T}$ (Eq. 2.56)

Le coefficient d'échange global entre milieu réactionnel et caloporteur est calculé comme

$U_{CPST} = \frac{\phi_{t-g}^{CPST}}{T_{cool}^{CPST} - T_{CPST}}$ (Eq. 2.57)

où T_{cool}^{CPST} est la température du caloporteur à la même position axiale que le CPST considéré.

La valeur de ι est ensuite obtenue via

$\iota = 2. \frac{\delta \dot{q}_{reac}/\delta T}{R_{reac} . U_{CPST}}$ (Eq. 2.58)

Lors des optimisations, nous imposerons comme contrainte $\iota \leq \iota_{max}$ à chaque CPST.
Plus la valeur de ι_{max} est inférieure à 1, plus la marge de sécurité est importante, au prix d'une baisse d'efficacité.
Finalement, il faut noter que $\iota < 0$ si une perturbation positive δT implique une baisse de vitesse des réactions exothermiques, ce qui traduit l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

- En situation normale, l'atteinte de l'équilibre thermodynamique se fait progressivement, et la courbe de température est convexe dans la zone où l'équilibre et atteint (figure 1.5 zone D) ; cela ne correspond pas à un CPST, aucune instabilité n'est donc calculée dans ces conditions.
- En revanche, une instabilité négative à un CPST chaud $\left(\left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right)_{CPST} < 0\right)$ indique que le mélange réactionnel atteint l'équilibre brutalement au voisinage immédiat dudit CPST, ce qui signifie que l'emballement a eu lieu. ι doit donc rester positive. Nous avons souligné que le modèle utilisé ne permet pas de représenter correctement le réacteur emballé. Toutefois, plus la valeur ι calculée est négative, plus le réacteur se trouve loin d'une situation stable. Cette propriété est utile lors de l'optimisation, pour savoir si une modification plus ou moins importante des paramètres est nécessaire pour revenir en situation stable.

2.2.4. Résumé - formulation mathématique du problème d'optimisation

Le problème que nous souhaitons résoudre est un problème d'optimisation non-linéaire contrainte, dont les caractéristiques sont résumées table 2.9.

Variables d'optimisation	Paramètres de conception ou de fonctionnement	
Fonction objectif	Maximiser Q_{inj}^{0}	Maximiser $Y_{CH_4}^{\infty}$
Contrainte - efficacité	$Y_{CH_4}^{\infty} = Y_{CH_4}^{\infty}$ requis	-
Contraintes – sécurité	$\iota < \iota_{max}$ si $\{\partial T/\partial z = 0, \partial T/\partial t = 0\}$ $T \leq 773\ K\ \forall$ z, t $T_{tube} \leq 673\ K\ \forall$ z, t	

Table 2.9. Formulation mathématique du problème d'optimisation.

2.3. Phénomènes gouvernant le comportement dynamique d'un réacteur à catalyseur étagé – première optimisation

Le but de cette partie est avant tout de mieux comprendre comment les mécanismes physiques en œuvre peuvent affecter le comportement transitoire d'un réacteur à catalyseur étagé, en comparaison d'un réacteur à catalyseur uniforme. Aussi, deux réacteurs distincts sont considérés :

- un réacteur de référence dont la concentration de catalyseur est uniforme le long de la zone réactionnelle (UCR, figure 1.4)
- un réacteur à quatre zones de dilution de catalyseur (CDPR, figure 1.15), dont les dimensions sont identiques à celle d'UCR.

Dans cette partie, nous n'explorons que le démarrage initial (jusqu'à la phase 3 incluse de la table 2.8) : le standby-redémarrage n'est pas nécessaire à ce stade.

2.3.1 Description des réacteurs, fonction objectif et contraintes

Compte-tenu du fait que les temps de calcul augmentent considérablement avec le nombre d'éléments de volumes, nous considérerons que la zone réactionnelle mesure $L_{reac} = 1.2$ m (soient 4 x 30 cm pour CDPR), ce qui est plus court que les réacteurs industriels habituels (typiquement 5 à 10 m). Souvenons-nous que l'on souhaite étudier un réacteur qui n'a pas pour but de convertir des débits très élevés (production décentralisée), aussi il n'est pas déraisonnable de penser que la compacité du réacteur soit obtenue par un raccourcissement, et non uniquement par une diminution du nombre de tubes. Le pas d'espace est $\Delta z = 2.5$ cm. Plusieurs paramètres sont choisis identiques ou proches de ceux utilisés par Bremer et al. (49) :

- le diamètre des grains, le diamètre interne du tube, la température d'injection des gaz, la masse volumique apparente du catalyseur pur et le facteur d'efficacité sont ceux utilisés par Bremer et al.
- le débit de caloporteur et le diamètre inter-tubes ont été choisis de manière à ce que le coefficient d'échange fluide-paroi U_{cool} soit d'environ 120 W/m²/K
- les paramètre K_{valve} et P_{out} permettent d'obtenir une pression d'environ 5 bars dans le réacteur en régime permanent

En revanche nous déterminons l'épaisseur du tube sur la base d'un calcul au premier ordre de résistance mécanique. Le nombre de tubes n_t est arbitraire ; il est, tout de même, suffisamment grand pour qu'il soit possible de considérer que l'arrangement triangulaire des tubes forme globalement un disque. La densité apparente des grains diluants de SiC peut être ajustée via leur taux de vide interne. Nous la choisissons telle que la capacité thermique volumique apparente des grains de SiC purs soit la même que celle des grains catalytiques purs ($\rho_{cat}.C_{cat} = \rho_{dil}.C_{dil}$).
La table 2.10 indique les valeurs des paramètres de conception et les conditions opératoires qui sont fixées lors de cette optimisation. Ainsi la capacité volumique apparente du mélange de grains (donc l'inertie thermique du réacteur) est indépendante du taux de dilution du catalyseur.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
L_{reac}	1.2 m	K_{valve}	$2{\cdot}10^{-7}$ $m^3{\cdot}s^{-1}{\cdot}Pa^{-1}$
L_{int}, L_{man}	$5{\cdot}10^{-2}$ m	P_{out}	$4.5 \cdot 10^5$ Pa
L	1.3 m	R_{reac}	$1{\cdot}10^{-2}$ m
n_t	100 tubes	R_{tube}	$11{\cdot}10^{-3}$ m
Q_{cool}	$1.25 \cdot 10^{-3}$ $m^3{\cdot}s^{-1}$	e_{metal}	$5{\cdot}10^{-3}$ m
D_{it}	$5{\cdot}10^{-3}$ m	d_p	$2{\cdot}10^{-3}$ m
C_g	$720\ J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	λ^{solid}	$40\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
ρ_g	$1500\ kg \cdot m^{-3}$	ρ_{cat}	$1413.12\ kg \cdot m^{-3}$
ϵ	0.4	ρ_{dil}	$1564.32\ kg \cdot m^{-3}$
ϵ_{tot}	0.4	C_{cat}	$1107\ J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
d_g	$2{\cdot}10^{-3}$ m	C_{dil}	$1000\ J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
λ_g	$1.2\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$(\rho C)_{metal}$	$3.5 \cdot 10^6\ J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
λ_{metal}	$30\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	e_{ins}	10^{-1} m
η_j	$0.1\ \forall\ j$		

Table 2.10. Paramètres de conception et de fonctionnement fixés lors de la première optimisation.

Pour que la comparaison des deux réacteurs soit pertinente, ils ne doivent bien-entendu pas avoir des concentrations de catalyseur arbitraires. Au contraire, nous souhaitons comparer l'UCR optimum au CDPR optimum.
Les deux réacteurs (UCR et CDPR) sont donc optimisés avec pour but la maximisation du débit de gaz réactionnel conduisant à un rendement permanent $Y_{CH4}^{\infty} = 70\%$ ($\pm$ 1%). Les différentes contraintes de sécurité mentionnées en 2.2.3 sont appliquées, en régime transitoire et en régime permanent. Toutefois les deux réacteurs n'ont pas exactement les mêmes variables d'optimisation. Les variables d'optimisation pour UCR sont la masse volumique apparente de catalyseur et la température de consigne du caloporteur. Pour CDPR les masses volumiques apparentes des 4 zones sont des variables, mais la température de consigne utilisée est celle trouvée pour UCR. Le but est de voir comment la possibilité d'utiliser un catalyseur étagé modifie le comportement du réacteur optimal, toutes choses égales par ailleurs. La table 2.11 regroupe la fonction objectif, les contraintes et variables d'optimisation des deux réacteurs. La méthode d'optimisation utilisée ici repose simplement sur des explorations paramétriques successives, dont les valeurs des paramètres testés sont déterminées par dichotomie dans un premier temps (dégrossissage), puis par exploration exhaustive de la zone optimale ainsi délimitée (par pas de 5 kg/m^3 pour ρ_{cata}^{mix}, par pas de 5 K pour T_{cons}).

	UCR	CDPR
Variables d'optimisation	$\rho_{cat}^{mix}, T_{cons}$	$\rho_{cat}^{mix}(n)$ dans chacune des 4 zones n
Fonction objectif	Maximisation du débit de réactifs injecté en régime permanent Q_{inj}^{0}	
Contraintes	Rendement permanent $Y_{CH4}^{\infty} = 70\%$ ($\pm$ 1%) T < 773 K à chaque position axiale, à chaque instant $T_{tube} \leq$ 673 K à chaque position axiale, à chaque instant $\iota < 0.75$ à chaque CPST rencontré (transitoire ou permanent)	

Table 2.11. Variables d'optimisation, fonction objectif et contraintes appliquées lors de l'optimisation de UCR et de CDPR.

2.3.2. Résultats d'optimisation

Les valeurs optimales des variables, les valeurs correspondantes de la fonction objectif et des critères de sécurité sont reportées table 2.12 (UCR) et table 2.13 (CDPR). Les profils de température et de composition en régime permanent pour UCR optimisé sont donnés figure 2.17 ; ceux correspondant à CDPR optimisé sont donnés figure 2.18.

Variables optimales	
ρ_{cat}^{mix} (kg·m^{-3})	535
soit m_{cat} (kg / réacteur entier)	20
T_{cons} (K)	633
Efficacité du réacteur	
Rendement permanent	70% (imposé)
Plus haut Q_{inj}^{0} (mélange stoechiométrique) ⇔ GHSV	0.55 mol·s^{-1} pour le réacteur entier (= 0.44 (n)m^3·h^{-1}·tube^{-1}, soit 2.2 (n)m^3·h^{-1}· kg_{cat}^{-1})
Temps de démarrage τ (s)	178
Sécurité permanente	
Instabilité permanente ι^{∞}	**0.75**
Température de point chaud du milieu réactionnel (K)	676
Température de point chaud du tube (K)	667
Sécurité transitoire	
Plus haute instabilité rencontrée au cours du démarrage ι	**0.75**
Plus haute température de point chaud – milieu réactionnel (K)	676
Plus haute température de point chaud - tube (K)	667

Table 2.12. Paramètres optimums pour UCR. Les contraintes saturées sont indiquées en gras.

Variables optimales	
$\rho_{cat}^{mix}(1)$ (kg/m³)	530
$\rho_{cat}^{mix}(2)$ (kg/m³)	435
$\rho_{cat}^{mix}(3)$ (kg/m³)	685
$\rho_{cat}^{mix}(4)$ (kg/m³)	980
soit m_{cat} (kg / réacteur entier)	24.8
Efficacité du réacteur	
Rendement permanent	70% (imposé)
Plus haut Q_{inj}^{0} (mélange stoechiométrique) ⇔ GHSV	0.93 mol/s pour le réacteur entier (= 0.75 (n)m^3/h/tube soit 3 (n)m^3·h^{-1}· kg_{cat}^{-1})
Temps de démarrage τ (s)	316
Sécurité permanente	
Instabilité permanente ι^{∞}	0.68
Température de point chaud du milieu réactionnel (K)	683
Température de point chaud du tube (K)	672
Sécurité transitoire	
Plus haute instabilité rencontrée au cours du démarrage ι	**0.75**
Plus haute température de point chaud – milieu réactionnel (K)	683
Plus haute température de point chaud – tube (K)	**673**

Table 2.13. Paramètres optimums pour CDPR. Les contraintes saturées sont indiquées en gras.

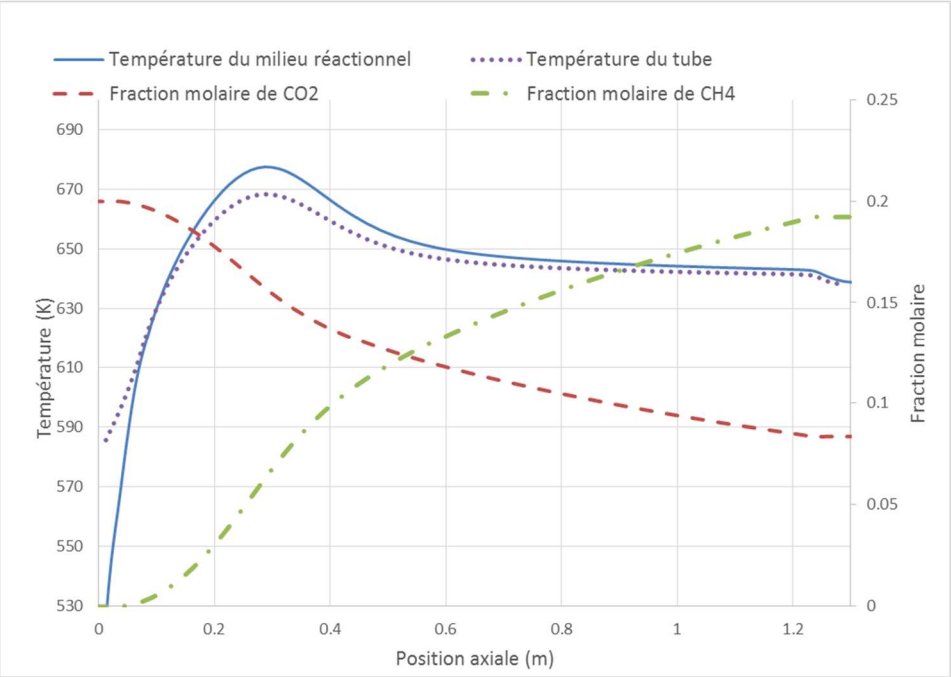


Figure 2.17. Températures du milieu réactionnel et du tube, et fraction molaire des composés carbonés, en régime permanent, le long de UCR optimisé. La zone réactionnelle s'étend de la position axiale 0.05 m à la position 1.25 m.

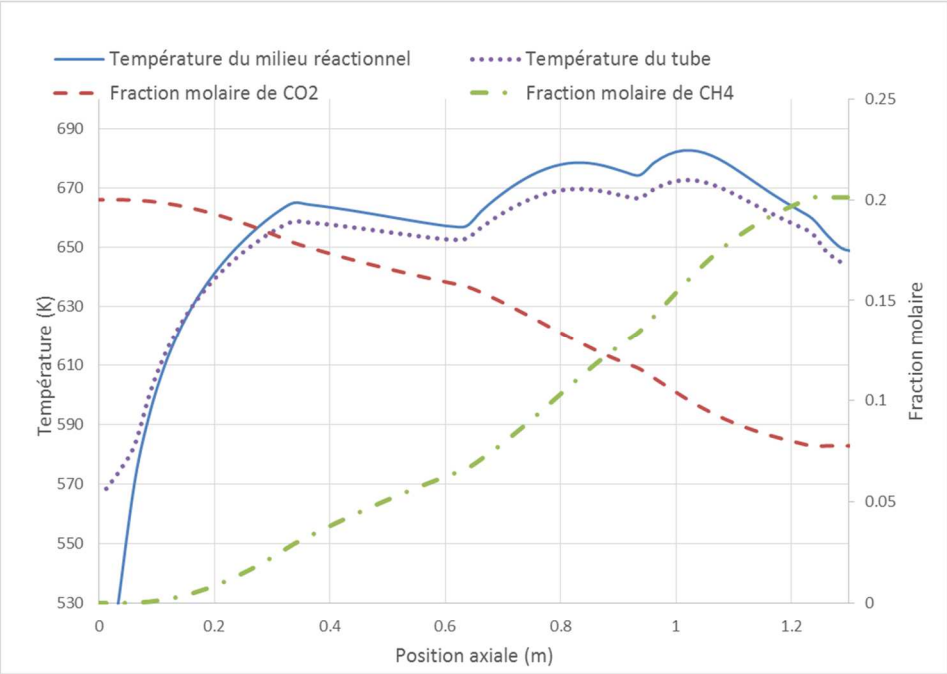


Figure 2.18. Températures du milieu réactionnel et du tube, et fraction molaire des composés carbonés, en régime permanent, le long de CDPR optimisé. Quatre zones réactionnelles sont équiréparties entre la position axiale 0.05 m et la position 1.25 m.

2.3.3. Exploitation – Efficacité permanente et transitoire

Comme on peut le voir figure 2.17, sur le réacteur à catalyseur uniforme en régime permanent, une courte portion du réacteur effectue la majorité de la conversion ; la majorité avale du réacteur est inefficace, car la concentration en réactifs devient trop faible pour maintenir un taux de réaction intéressant. Cela est en cohérence avec le problème que nous avions souligné en partie 1.3.1-i. A titre de comparaison, les profils permanents du réacteur à profil de dilution du catalyseur (figure 2.18) montrent que la longueur réactionnelle y est bien mieux utilisée. Cette meilleure efficacité permanente se traduit par un plus haut débit de réactifs (+70%) en faveur de CDPR, moyennant une hausse modérée de la masse catalytique nécessaire (+23%). L'avantage attendu de la dilution du catalyseur pour le GHSV (efficacité permanente) est donc corroboré.

Concernant l'efficacité transitoire, la comparaison entre UCR et CDPR montre que le redémarrage est défavorisé par la stratégie de dilution étagée du catalyseur (UCR : 178 s, CDPR : 316 s). Ce point est notable, si l'on souhaite concevoir des réacteurs dédiés au fonctionnement intermittent. En effet nos résultats suggèrent que si des stratégies (telle la dilution étagée de catalyseur) sont avantageuses en termes d'efficacité permanente, ces avantages permanents peuvent se faire au prix d'une diminution de l'efficacité transitoire. Il est important de se souvenir que l'inertie thermique (capacité thermique) des deux réacteurs est identique : l'inertie thermique n'est donc pas un facteur qui pourrait expliquer la différence observée.

Bien-entendu, cette différence n'est pas une conséquence du profil de dilution du catalyseur en lui-même, mais une conséquence du plus fort débit qui est injecté dans CDPR. Elle peut se comprendre, au premier ordre, en considérant les aspects énergétiques et taux de réaction globaux. Quand une particule de gaz réactionnel est injectée, sa température initiale (400 K) est insuffisante pour obtenir un taux de réaction significatif. A mesure que le mélange réactionnel traverse le réacteur, sa température doit devenir suffisante pour produire des vitesses de réaction élevées. La chaleur relâchée grâce à la réaction est, en partie, utilisée par les particules de gaz suivantes qui voient ainsi leur température augmenter à leur tour. Or :

- en régime permanent, le taux de réaction global (vitesse de réaction intégrée sur l'ensemble du réacteur) de CDPR est 70% plus élevé que celui d'UCR, car à rendement égal, le débit converti par CDPR est 70% plus élevé. Ainsi, le ratio entre la puissance thermique libérée par la réaction d'une part, et la puissance impliquée dans la hausse de température des réactifs d'autre part, est le même pour UCR que pour CDPR en régime permanent.
- par-contre, pendant la phase de démarrage, la température dans le réacteur est inférieure à sa valeur permanente, et la vitesse de réaction est basse également : le ratio « puissance libérée par la réaction / puissance nécessaire » est moins élevé qu'en régime permanent. Le déséquilibre dans ce ratio est plus marqué pour CDPR. En effet la vitesse de réaction en début de transitoire est, au premier ordre, dictée par la température initiale du réacteur, qui est la même pour UCR que pour CDPR. Le taux global de réaction est certes plus élevée pour CDPR, grâce à ses 23% de masse catalytique supplémentaire, mais cela ne suffit pas à compenser la hausse de 70% du débit de C_p impliqué. L'établissement des profils de température et de composition de CDPR est donc plus lent.

2.3.4 Exploitation – Considérations de sécurité

Tout d'abord, pour les deux réacteurs, il est intéressant de noter que la température maximale du milieu réactionnel reste loin de la limite acceptable. Cette observation pourrait être interprétée erronément comme si une grande marge de sécurité existait pour la préservation du catalyseur. En réalité, l'instabilité ι est souvent à sa valeur maximale, au-dessus de laquelle la température pourrait augmenter fortement suite à de petites perturbations.

D'autre part, il est remarquable que le profil de catalyseur optimal n'est pas une fonction monotone de l'entrée vers la sortie : la deuxième zone catalytique a la plus basse concentration ρ_{cat}^{mix}. Ce résultat est qualitativement cohérent avec celui obtenu par Hwang et Smith (32). En effet, même en état permanent, la première zone tend à avoir une température relativement faible du fait de la faible température du gaz injecté. Cela implique que cette première zone a besoin d'une concentration de catalyseur relativement élevée, pour que la température et la vitesse de réaction puissent y être suffisamment croissantes axialement. La plus faible valeur de ρ_{cat}^{mix} dans la deuxième zone évite que la température et l'instabilité ne continuent à y croître au point de dépasser leurs valeurs limites. De la deuxième à la dernière zone catalytique, ρ_{cat}^{mix} augmente. Le profil croissant de ρ_{cat}^{mix} permet de compenser la perte de vitesse de réaction résultant de l'épuisement des réactifs. Cette zone ne présente qu'un faible risque d'instabilité, car les réactifs y sont moins concentrés.

Concernant UCR, les contraintes permanentes sont dimensionnantes ; ce résultat ne permet toutefois pas d'exclure qu'il puisse exister des réacteurs à catalyseur uniforme dont les contraintes transitoires seraient plus difficiles à respecter.

Les contraintes limitantes pour CDPR se révèlent être la température de tube et l'instabilité transitoires. En d'autres termes, s'il était conçu en ne tenant compte que des critères de sécurité permanents, le réacteur serait plus efficace mais serait transitoirement moins sûr.

Cette déstabilisation transitoire due au profil de catalyseur peut sembler en contradiction avec les résultats de Quina et al. (46), qui obtenaient un effet stabilisateur du catalyseur étagé. En réalité, la situation envisagée par Quina et al. est différente de la nôtre. Quina et al. prennent comme référence un réacteur à catalyseur pur, puis évaluent en comparaison le comportement d'un réacteur dont la partie amont est diluée (d'un facteur arbitraire de 50%). Le réacteur de référence de Quina et al. est donc instable, et la dilution de la zone amont permet de modérer son comportement. A l'inverse, notre réacteur de référence (UCR) a une concentration de catalyseur limitée, pour qu'il soit stable. CDPR a donc une concentration catalytique plus élevée qu'UCR dans ses deux zones aval : cela constitue l'avantage de CDPR en régime permanent, mais aussi la source de son instabilité transitoire.

Plus précisément, cette hausse transitoire peut être expliquée en examinant le lien entre les vitesses de réaction locales dans les zones amont et les zones aval du réacteur.

Lors du démarrage, la vitesse de réaction dans chaque zone du réacteur est inférieure à sa valeur stationnaire (y compris dans la zone amont). De ce fait, le mélange qui atteint la zone aval comporte encore une forte proportion de réactifs. Deux effets entrent alors en compétition :

- La réaction dans la zone aval tend à se faire de manière violente (fort ρ_{cat}^{mix} + mélange gazeux très réactif). La température locale y augmente plus vite que dans la zone amont.
- La température dans la zone amont s'établit progressivement, laissant des réactifs de moins en moins purs à la zone aval.

Ainsi, pendant une première phase du transitoire, le premier effet est supérieur au second : un emballement s'amorce dans la zone aval. Grâce à l'application des contraintes sur l'instabilité transitoire, cet emballement local n'a pas le temps de se développer totalement : il subit un coup d'arrêt lorsque le second effet vient prendre le dessus. La zone aval se « dé-emballe » alors, car le mélange qu'elle reçoit est de moins en moins réactif. Le point critique ayant la plus forte instabilité correspond au moment où l'emballement aval est à son apogée.
Remarquons que cette compétition entre une hausse de température et un changement de composition a déjà été rencontrée partie 1.3.1-ii pour un réacteur en régime stationnaire (point d'inflexion, d'un point de vue spatial). Il existe toutefois une différence notable : **dans le cas du point d'inflexion en stationnaire, cette compétition a lieu entre l'effet de la température locale et l'effet de l'épuisement des réactifs à la même position. Dans le cas présent, la compétition concerne l'effet de la température en aval et l'effet de l'épuisement des réactifs en amont : le mécanisme à l'œuvre ici peut être considéré comme un wrong-way-behavior.**
Il est intéressant de souligner que, d'après ce qui précède, la zone aval est la plus susceptible d'emballement transitoire, alors qu'en régime permanent nous avons noté que cette zone est au contraire la plus stable.

2.4. Exploration élargie – seconde optimisation

Dans la partie 2.3., le nombre de variables d'optimisation et la séquence dynamique étaient restreints pour pouvoir identifier les mécanismes à l'œuvre. Dans la présente partie, nous examinons également des réacteurs à catalyseur étagé, mais nous libérons certains degrés de liberté. Nous souhaitons savoir comment un changement de fonction objectif (maximisation du GHSV vs. maximisation du rendement) influence le comportement des réacteurs ainsi optimisés. Nous examinons également l'influence de la température d'injection du gaz sur les caractéristiques des réacteurs optimisés : chaque réacteur est optimisé en supposant que le gaz est injecté soit à $T_{in\,high} = 200$°C (en supposant que le gaz est chaud au moment de son injection, à cause du travail de compression), soit à $T_{in\,low} = 20$°C (en supposant que le gaz injecté a ré-atteint la température ambiante avant de rejoindre le réacteur).
La totalité de la séquence dynamique de référence (démarrage – standby – redémarrage) est prise en compte, afin de distinguer le comportement en démarrage initial du comportement en redémarrage. Deux durées de standby sont considérées, à chaque fois : 2 heures et 20 heures. Ces durées ont été choisies car elles permettent de changer d'ordre de grandeur, tout en restant dans une gamme compatible avec les variations journalières.

2.4.1. Description des réacteurs, fonctions objectifs et contraintes

Trois réacteurs sont cette fois optimisés :

- un réacteur de référence à catalyseur uniforme (UCR)
- deux réacteurs ayant chacun 4 zones de dilution de catalyseur (CDPR1 et CDPR2)

Les trois réacteurs reçoivent le même débit de gaz total en régime nominal :
un mélange H_2/CO_2 = 40/10 (n)m^3/h. UCR et CDPR1 sont constitués de 50 tubes. UCR et CDPR1 sont optimisés dans le but de maximiser leurs rendements respectifs. CDPR2 est optimisé pour minimiser le nombre de tubes n_t nécessaires pour atteindre le même rendement qu'UCR. Cela revient à maximiser le GHSV (plus fort débit par tube), mais en modifiant également les dimensions globales du réacteur, ce qui a des conséquences sur la baisse de température en standby.

- Dans un premier temps, les trois réacteurs sont optimisés sur la base de critères de sécurité stationnaires uniquement.
- Puis, pour chaque réacteur optimisé, la totalité de la séquence dynamique de référence est simulée. D'après la partie 2.3.4, le comportement transitoire de certains réacteurs doit être instable : nous souhaitons observer l'occurrence de telles instabilités.
- Enfin, CDPR1 est optimisé en présence des contraintes transitoires, dans les 3 cas envisagés (démarrage, redémarrage après 2 h de standby, redémarrage après 20 h de standby). Il est ainsi possible de savoir dans quelle mesure la prise en compte des contraintes transitoires implique une conception moins performante que celle obtenue sur la base de critères permanents uniquement. Cette ré-optimisation aurait pu être réalisée également avec CDPR2, toutefois nous avons déjà optimisé un réacteur pour un GHSV maximal en présence de contraintes transitoires (partie 2.3.). De plus, la maximisation du GHSV pour un rendement donné est beaucoup plus longue que la maximisation du rendement pour un débit donné. Cette ré-optimisation de CDPR2 n'était donc pas prioritaire.

Les paramètres fixes des réacteurs sont répertoriés table 2.14. Nous choisissons une pression de fonctionnement plus élevée que précédemment, pour bénéficier d'un équilibre thermodynamique plus favorable. Nous posons cette fois un facteur d'efficacité égal à 1. En effet nous souhaiterions approcher l'équilibre thermodynamique pour CDPR1. Cependant afin d'économiser du temps de calcul, nous conservons une longueur réactionnelle de 1.2 m, ce qui risque d'être insuffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique même avec du catalyseur pur, si le coefficient d'efficacité est faible. Nous surestimons donc l'efficacité du catalyseur : le but est uniquement d'illustrer une démarche, et non d'obtenir les valeurs optimales qui seront réellement utilisées pour la fabrication d'un réacteur. Le catalyseur envisagé ici a, pur, une masse volumique apparente plus faible que précédemment. Il s'agit d'une valeur obtenue pour un catalyseur qui était développé au Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR 8241, Toulouse).

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
L_{reac}	1.2 m	K_{valve}	$1.7 \cdot 10^{-8}$ $m^3 \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$
L_{int}, L_{man}	$5 \cdot 10^{-2}$ m	P_{out}	$14 \cdot 10^5$ Pa
L	1.4 m	e_{metal}	$5 \cdot 10^{-3}$ m
C_g	$720\ J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	e_{ins}	10^{-1} m
ρ_g	$1500\ kg \cdot m^{-3}$	d_p	$3 \cdot 10^{-3}$ m
ϵ	0.4	λ^{solid}	$40\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
ϵ_{tot}	0.4	ρ_{cat}	$890\ kg \cdot m^{-3}$
d_g	$2 \cdot 10^{-3}$ m	ρ_{dil}	$1430\ kg \cdot m^{-3}$
λ_g	$1.2\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	C_{cat}	$800\ J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
λ_{metal}	$30\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	C_{dil}	$1000\ J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
η_j	$1\ \forall\ j$	$(\rho C)_{metal}$	$3.5 \cdot 10^6\ J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
ρ_{cool}	$725\ kg.\ m^{-3}$	μ_{cool}	1.7×10^{-3} Pa.s
C_{cool}	$2600\ J.\ kg^{-1}.\ K^{-1}$		

Table 2.14. Paramètres de conception et de fonctionnement fixés lors de la seconde optimisation.

2.4.2. Processus d'optimisation

Pour chaque optimisation, nous procédons de la manière itérative suivante (figure 2.19) :

- nous effectuons une exploration paramétrique dans une zone large, dans le but d'avoir une idée approximative des gammes dans lesquelles se trouvent les variables optimales.
- l'optimisation est affinée via le code Solvopt (algorithme d'optimisation quadratique successive) développé par Kuntsevich et Kappel en FORTRAN 77 (131). Etant donné que Solvopt risque d'aboutir à des optima locaux, de nombreux essais sont réalisés, avec différentes valeurs initiales des paramètres à optimiser.
- lorsqu'une solution est retournée par Solvopt, une nouvelle exploration paramétrique est relancée dans une zone entourant cet optimum provisoire. La zone choisie est bien-entendu plus étroite que lors de l'exploration paramétrique précédente, mais elle est suffisamment large pour avoir de bonnes chances de franchir un petit extremum très local.

Cette boucle est répétée un grand nombre de fois. Le but est de limiter les risques de tomber dans un extremum trop local, mais il est bien-entendu impossible de garantir qu'il n'existe pas de meilleur optimum. Compte-tenu du grand nombre de calculs, il est indispensable de conserver des temps de calculs raisonnables. Le maillage utilisé dans cette partie est plus lâche que précédemment, soit $\Delta z = 5$ cm.

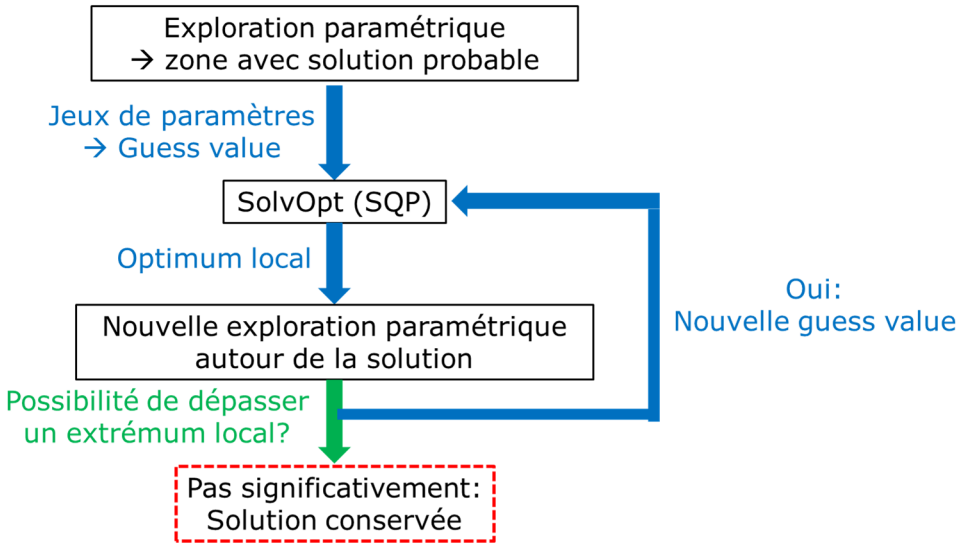


Figure 2.19. Schéma de la procédure d'optimisation.

Selon ce procédé, une première optimisation d'UCR (régime permanent uniquement – gaz injecté à $T_{in,low}$) a été faite, avec un nombre accru de variables d'optimisation : T_{cons} et ρ_{cat}^{mix}, mais aussi Q_{cool}, D_{it} *et* R_{reac}. A l'issue de cette première optimisation, nous retenons les meilleures valeurs des paramètres de conception D_{it} et R_{reac} qui sont, à partir de là, fixés une fois pour toutes (soit $D_{it} = 9.10^{-3}$ m et $R_{reac} = 17.10^{-3}$ m) ; l'épaisseur du tube se déduit là encore d'un calcul simplifié de résistance des matériaux (soit $R_{tube} = 17.5 \cdot 10^{-3}$ m). Dans toutes les optimisations suivantes, les variables d'optimisation sont donc T_{cons}, ρ_{cat}^{mix} et Q_{cool}. En effet, rien n'interdit d'envisager que pour un réacteur de dimensions données, le recours à un étagement du catalyseur ait pour effet de modifier les paramètres à imposer au fluide caloporteur.
La table 2.15 résume les fonctions objectifs et contraintes appliquées lors des différentes phases d'optimisation.

Etape	Réacteur considéré	Caractéristiques de l'étape	Fonctions objectifs et contraintes
0	UCR	Gaz injecté à $T_{in,low}$ Variables d'optimisation : T_{cons}, ρ_{cat}^{mix},Q_{cool},D_{it}, R_{reac}	Maximisation de Y_{CH4}^{∞} $\iota^{\infty} < 0.85$, $T_{tube}^{\infty} < 673\ K$, $T^{\infty} < 773$ K $\forall\ z$
D_{it}, R_{reac} prennent désormais la valeur optimale de l'étape 0 Les variables d'optimisation sont désormais systématiquement T_{cons}, ρ_{cat}^{mix},Q_{cool}			
1	UCR	Gaz injecté à $T_{in,high}$	Maximisation de Y_{CH4}^{∞} $\iota^{\infty} < 0.85$, $T_{tube}^{\infty} < 673\ K$, $T^{\infty} < 773$ K $\forall\ z$
2	CDPR1	Gaz injecté à $T_{in,low}$	Maximisation de Y_{CH4}^{∞} $\iota^{\infty} < 0.85$, $T_{tube}^{\infty} < 673\ K$, $T^{\infty} < 773$ K $\forall\ z$
		Gaz injecté à $T_{in,high}$	
	CDPR2	Gaz injecté à $T_{in,low}$	Minimisation du nombre de tubes permettant d'atteindre le même Y_{CH4}^{∞} qu'UCR (étape 0) $\iota^{\infty} < 0.85$, $T_{tube}^{\infty} < 673\ K$, $T^{\infty} < 773$ K $\forall\ z$
		Gaz injecté à $T_{in,high}$	Minimisation du nombre de tubes permettant d'atteindre le même Y_{CH4}^{∞} qu'UCR (étape 1) $\iota^{\infty} < 0.85$, $T_{tube}^{\infty} < 673\ K$, $T^{\infty} < 773$ K $\forall\ z$
Etude du comportement dynamique des réacteurs issus des étapes 0 à 2, lors de démarrages et de redémarrages (partie 2.4.4)			
3	CDPR1	Gaz injecté à $T_{in,low}$ Uniquement démarrage initial	Maximisation de Y_{CH4}^{∞} $\iota < 0.85$, $T_{tube} < 673\ K$, $T < 773$ K $\forall\ z, t$
		Gaz injecté à $T_{in,high}$ Uniquement démarrage initial	
Etude du comportement dynamique des réacteurs issus de l'étape 3, lors de démarrages et de redémarrages			
4	CDPR1	Gaz injecté à $T_{in,low}$ Démarrage initial + 2 h standby + redémarrage	Maximisation de Y_{CH4}^{∞} $\iota < 0.85$, $T_{tube} < 673\ K$, $T < 773$ K $\forall\ z, t$
		Gaz injecté à $T_{in,high}$ Démarrage initial + 2 h standby + redémarrage	
Etude du comportement dynamique des réacteurs issus de l'étape 4, lors de démarrages et de redémarrages			
5	CDPR1	Gaz injecté à $T_{in,low}$ Démarrage initial + 2 h standby + redémarrage	Maximisation de Y_{CH4}^{∞} $\iota < 0.85$, $T_{tube} < 673\ K$, $T < 773$ K $\forall\ z, t$
		Gaz injecté à $T_{in,high}$ Démarrage initial + 2 h standby + redémarrage	
Etude du comportement dynamique des réacteurs issus de l'étape 5, lors de démarrages et de redémarrages			

Table 2.15. Fonctions objectifs et contraintes appliquées aux différents réacteurs pendant les différentes phases d'optimisation. Dans tous les cas, le débit de gaz injecté total (réacteur multitubulaire entier) est 40/10 (n)m3/h H_2/CO_2.

2.4.3. Résultats et discussion – régime permanent seul

Les paramètres optimums, ainsi que les fonctions objectifs et contraintes correspondantes sont présentées table 2.16 pour UCR (étapes 0 et 1 de la table 2.15), et table 2.17 pour CDPR1 et CDPR2 (étape 2 de la table 2.15). A titre illustratif, les profils de température et de composition pour UCR et CDPR1 sont reportés figures 2.20 et 2.21 respectivement (gaz injecté à 20°C).

	Gaz injecté à $T_{in\ low}$	Gaz injecté à $T_{in\ high}$
D_{it} (mm)	9	Valeurs imposées = valeurs optimales à $T_{in\ low}$
$R_{réac}$ (mm)	17	
ρ_{cat}^{mix} optimal (kg/m³)	16.8	16.9
soit m_{cat} (kg/réacteur entier) soit GHSV ((n)m³/h/kg$_{cat}$)	0.91 55	0.92 54
T_{cons} optimale (K)	654	651
Q_{cool} optimal (m³/s)	0.015	0.015
Y_{CH4}^{∞} obtenu	0.65	0.63
ι^{∞} mesurée	**0.85**	**0.85**
Température de point chaud – milieu réactionnel (K)	691	684
Température de point chaud – tube (K)	**673**	668

Table 2.16. Paramètres optimums pour UCR, le gaz étant injecté à 20°C ou à 200°C. Les contraintes sont prises en compte seulement en régime permanent. Les contraintes saturées sont indiquées en gras.

	Gas injecté à $T_{in\ low}$		Gas injecté à $T_{in\ high}$	
	CDPR1	CDPR2	CDPR1	CDPR2
$\rho_{cat}^{mix}(1)$ optimal (kg/m³)	15.3	18.9	15.5	16.6
$\rho_{cat}^{mix}(2)$ optimal	22.5	16.9	25.6	16.9
$\rho_{cat}^{mix}(3)$ optimal	58	26.1	71	25.1
$\rho_{cat}^{mix}(4)$ optimal	350	39.1	350	36.1
soit m_{cat} (kg/réacteur entier) soit GHSV ((n)m³/h/kg$_{cat}$)	6.1 8.2	0.6 83	6.3 7.9	0.5 100
T_{cons} (K) optimale	656	651	655	651
Q_{cool} (m³/s) optimal	0.015	0.0069	0.015	0.0066
Y_{CH4}^{∞} (pour CDPR1) ou n_t (pour CDPR2)	0.95	21	0.95	20
ι^{∞}	0.82	**0.85**	**0.85**	**0.85**
Température de point chaud – milieu réactionnel (K)	692	691	693	691
Température de point chaud – tube (K)	**673**	670	**673**	669

Table 2.17. Paramètres optimums pour CDPR1 et CDPR2. Les contraintes sont prises en compte seulement en régime permanent. Les contraintes saturées sont indiquées en gras.

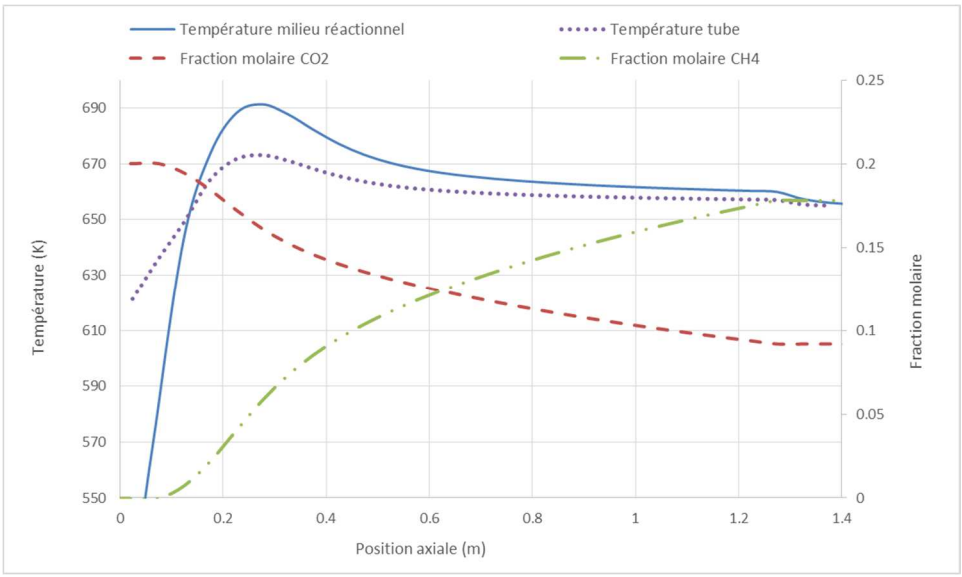


Figure 2.20. Températures et fractions molaires des composés carbonés en régime permanent, pour UCR optimisé sur la base de contraintes permanentes uniquement. Gaz injecté à 20°C. La zone réactionnelle s'étend entre la position axiale 0.1 m et la position 1.3 m.

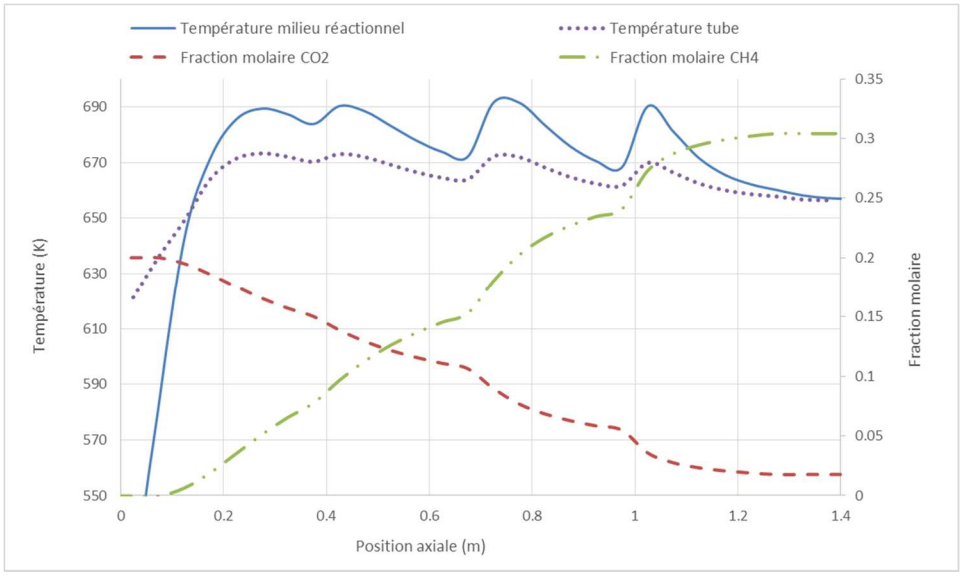


Figure 2.21. Températures et fractions molaires des composés carbonés en régime permanent, pour CDPR1 optimisé sur la base de contraintes permanentes uniquement. Gaz injecté à 20°C. Quatre zones réactionnelles sont équiréparties entre la position axiale 0.1 m et la position 1.3 m.

De même que dans la partie 2.3, la concentration minimale de catalyseur de CDPR2 / gaz injecté à 20°C est obtenue dans la deuxième zone catalytique. En revanche, pour CDPR2 / gaz injecté à 200°C, la concentration de catalyseur est croissante de l'entrée vers la sortie. Contrairement au cas CDPR2 / 20°C, la haute température d'injection dans le cas CDPR2 / 200°C permet de déclencher la réaction avec un $\rho_{cata}^{mix}(1)$ plus faible.

Les deux CDPR1 ont également un profil de concentration catalytique croissant. Pour ces réacteurs, la nécessité de compenser l'épuisement des réactifs est prépondérante sur la nécessiter d'amener le gaz à une température élevée en entrée. Cela tient au fait que les CDPR1 ont un GHSV sensiblement plus faible que les CDPR2 (et que le CDPR de la partie 2.3). Ainsi, en traversant la première zone réactionnelle, le gaz a davantage de temps pour réagir. En arrivant dans la seconde zone le gaz a donc déjà perdu une partie significative de sa réactivité, ce qui nécessite $\rho_{cat}^{mix}(2) > \rho_{cat}^{mix}(1)$, même si le gaz est injecté à basse température. Ce raisonnement théorique est appuyé par les courbes de fractions molaires : figure 2.21, la fraction molaire de CH_4 est déjà de 8% environ en sortie de la première zone réactionnelle, alors qu'elle est inférieure à 4% sur la figure 2.18. En matière d'efficacité, CDPR1 donne un rendement significativement supérieur à celui d'UCR, à volume égal. Le rendement par unité de masse catalytique est, par contre, inférieur pour CDPR1. Cela ne remet pas en question, cependant, le bénéfice apporté par l'étagement du catalyseur. En effet, à mesure que le rendement augmente, chaque pourcent supplémentaire de rendement est plus difficile à obtenir (consommation des réactifs). D'ailleurs, CDPR2 aboutit au même rendement qu'UCR en utilisant bien moins de catalyseur qu'UCR (pour un même débit total), ce qui conforte le résultat de la partie 2.3. Les débits optimums de caloporteur par tube sont sensiblement les mêmes pour tous les réacteurs : le débit doit être élevé pour que l'échange thermique tube-caloporteur ne constitue pas le goulet d'étranglement dans l'échange global gaz-caloporteur. Accroitre encore le débit de caloporteur n'apporte pas d'avantage supplémentaire, puisque la résistance thermique gaz-tube devient prépondérante. Remarquons que le débit optimum obtenu ici est élevé, ce qui peut constituer une source de coût non-négligeable. L'optimum technico-économique conduirait probablement à un débit moindre (au prix d'une baisse de performance). D'autre part, du fait de ce débit élevé, la température du caloporteur est quasiment uniforme entre l'entrée et la sortie (écart < 1 K). Pour autant, la température du tube n'est pas uniforme ni même linéaire, comme on le voit sur les figures 2.20 et 2.21.

Finalement, nos résultats basés sur le régime permanent seul ne mettent en évidence aucun avantage particulier à injecter le gaz à basse ou à haute température.

2.4.4. Comportement dynamique après optimisation en stationnaire

Les temps de démarrage et de redémarrage des réacteurs optimisés pour le régime permanent sont reportés table 2.18. Les valeurs transitoires les plus défavorables de l'instabilité et des températures de points chauds sont également indiquées.

	Gaz injecté à $T_{in\ low}$			Gaz injecté à $T_{in\ high}$		
Réacteur	UCR	CDPR1	CDPR2	UCR	CDPR1	CDPR2
Démarrage initial						
Temps de démarrage τ (s)	93	44	219	102	42	230
Température maximale – milieu réactionnel (K)	691	702	691	684	699	691
Température maximale - tube (K)	673	674	672	668	675	671
Instabilité la plus défavorable ι	0.85	**0.89**	**1.1**	0.85	**0.94**	0.85
Démarrage initial + redémarrage après 2 h de standby						
Temps de redémarrage τ (s)	155	35	277	122	33	239
Température maximale – milieu réactionnel (K)	691	703	691	684	699	691
Température maximale - tube (K)	673	675	672	668	675	671
Instabilité la plus défavorable ι	0.85	**0.9**	**1.1**	0.85	**0.94**	0.85
Démarrage initial + redémarrage après 20 h de standby						
Temps de redémarrage τ (s)	R.I.	144	R.I.	3274	149	R.I.
Température maximale – milieu réactionnel (K)		**799**		684	**778**	
Température maximale - tube (K)		**696**		668	**687**	
Instabilité la plus défavorable ι		**-17**		0.85	**-8.8**	

Table 2.18. Temps de démarrage et de redémarrage, températures maximales et instabilités les plus défavorables obtenues transitoirement, pour les différents réacteurs optimisés selon des contraintes permanents seulement. Les contraintes en gras sont significativement dépassées transitoirement. "R.I." = redémarrage impossible.

2.4.4-i Evaluation des performances

Concernant l'impact de la température d'injection du gaz, injecter le gaz à 200°C ne conduit pas systématiquement à un (re)démarrage plus rapide qu'une injection à 20°C. De plus les écarts observés ne sont pas suffisants pour être considérés comme significatifs, compte-tenu des incertitudes associées au modèle utilisé. L'on pourrait s'attendre à ce qu'une température d'injection du gaz plus élevée conduise à un (re)démarrage plus rapide. En effet, pour un réacteur dont les paramètres de conception sont fixés, une température d'injection élevée conduit à une montée en température rapide du milieu réactionnel, car la chaleur nécessaire à la montée en température du gaz est moindre. Cependant, le processus d'optimisation implique que les autres paramètres $(T_{cons}, \rho_{cat}^{mix})$ sont impactés, de même que le débit de CH_4 qui en résulte. Cela peut conduire à un accroissement des durées de (re)démarrage pour deux raisons :

- d'une part, l'augmentation temporelle du débit de CH_4 peut être ralentie par les modifications de $(T_{cons}, \rho_{cat}^{mix})$
- d'autre part, les temps de (re)démarrage sont définis relativement au débit atteint en régime permanent. Ainsi, même si le débit de méthane croît plus rapidement en valeur absolue, il n'atteint pas obligatoirement le critère de (re)démarrage plus rapidement.

Si le standby dure 2 h, le redémarrage tend à être plus rapide que le démarrage initial pour CDPR1. Il s'agit de la situation détaillée en partie 2.5.2 (redémarrage après un standby court). En effet, le profil de ρ_{cat}^{mix} permet d'avoir une température stationnaire du milieu réactionnel qui, moyennée axialement, est assez proche de la température de point chaud.
Le milieu réactionnel aborde donc le standby avec une température moyenne élevée, de sorte que la température du réacteur au moment de la réinjection est supérieure à T_{cons}. *A contrario*, la température permanente moyenne d'UCR est significativement inférieure à sa température de point chaud : lors du standby sa température passe rapidement en-dessous de T_{cons}. Il faudrait donc un standby très court pour que le redémarrage soit plus rapide que le démarrage. Finalement, bien que CDPR2 aborde le standby avec une haute température moyenne (comme CDPR1), la température de CDPR2 décroit plus rapidement que celle de CDPR1. En effet, CDPR2 comporte moins de tubes que CDPR1, il a donc un ratio $\frac{pertes\ thermiques}{inertie\ thermique}$ ($\Leftrightarrow \frac{surface\ extérieure}{volume}$) plus élevé. Pour CDPR2, il faudrait donc un standby très court pour que le démarrage soit plus rapide que le démarrage. Pour les mêmes raisons qu'indiquées ci-dessus, après 20 h de standby, CDPR2 et UCR/$T_{in\ low}$ ne parviennent pas à redémarrer, du fait d'une température trop faible au moment de la réinjection.
Pour un nombre donné de tubes (CDPR1 vs. UCR), le catalyseur étagé permet au réacteur de (re)démarrer rapidement. La forte concentration catalytique de la zone aval conduit à une vitesse de réaction assez élevé pour élever la température du milieu réactionnel plus vite que pour UCR (dont ρ_{cat}^{mix} est faible). La comparaison UCR/CDPR2 réaffirme les résultats de la partie 2.3.

2.4.4-ii Critères de sécurité

Les résultats obtenus ne montrent pas là non-plus de violation transitoire des critères de sécurité pour UCR. Nos résultats confirment le risque que nous avions identifié en partie 2.3 pour presque tous les réacteurs à catalyseur étagé :

- en démarrage ou en redémarrage après 2 h de standby, les critères de stabilité transitoire sont dépassés
- après 20 h de standby, la marge vis-à-vis de l'instabilité est négative et les températures de point chaud sont excessives : l'emballement transitoire (dont le mécanisme a été identifié en 2.3.4) parvient cette fois à se développer totalement. Cet emballement transitoire est bien visible figure 2.22.

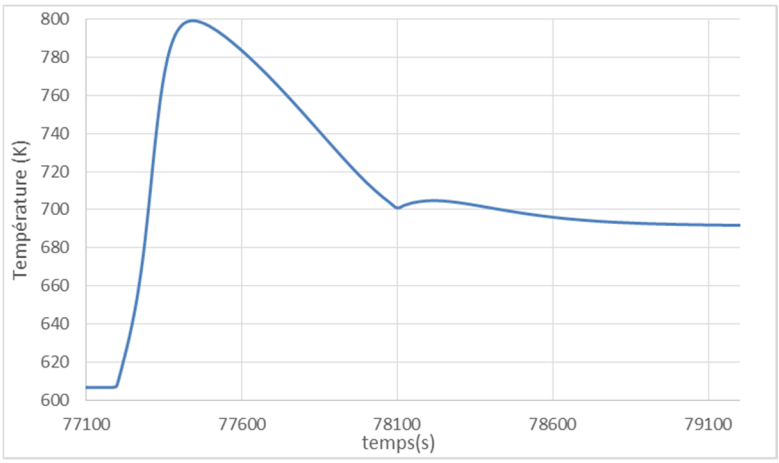


Figure 2.22. Evolution temporelle de la température de point chaud dans CDPR1 (gaz injecté à 20°C), lors d'un redémarrage après 20 h de standby. La réinjection démarre à l'instant t = 77170 s.

2.4.5. Optimisation avec contraintes dynamiques

CDPR1 est à nouveau optimisé, en présence cette fois des contraintes transitoires de sécurité. D'après ce qui précède, les contraintes de sécurité sont plus ou moins difficiles à respecter, selon la séquence dynamique subie par le réacteur. Dans notre cas, le profil optimal de ρ_{cat}^{mix} dépendra donc de la durée de standby souhaitée. La table 2.19 indique les résultats de cette optimisation, pour les différents transitoires (démarrage, redémarrage / standby 2 h, redémarrage / standby 20 h). Les caractéristiques de performance et de sécurité qui en découlent sont portées table 2.20.

Température d'injection du gaz	**293 K**			**473 K**		
Séquence dynamique pour la prise en compte des contraintes transitoires	**démarrage**	**standby 2 h**	**standby 20 h**	**démarrage**	**standby 2 h**	**standby 20 h**
$\rho_{cat}^{mix}(1)$ optimal (kg/m³)	12.5*		15.3	15.4		
$\rho_{cat}^{mix}(2)$ optimal	22		22.5	25.5		
$\rho_{cat}^{mix}(3)$ optimal	48.8*		49*	59.9*		
$\rho_{cat}^{mix}(4)$ optimal	178*		112*	109*		
soit m_{cat} (kg/ réacteur entier) soit GHSV ((n)m³/h/kg_{cat})	3.6 14		2.7 18.5	2.9 17.5		
T_{cons} (K) optimale	653		656	655		
Q_{cool} (m³/s) optimal	0.015		0.015	0.015		

Table 2.19. Paramètres optimisés pour CDPR1. Les contraintes de sécurité sont prises en compte de l'état initial à l'atteinte du régime permanent, pour le démarrage, le redémarrage après un standby de 2 h ou de 20 h. Les variables portant une étoile sont significativement différentes de celles obtenues lors de l'optimisation précédente (sécurité permanente seule).

Température du gaz injecté	**293 K**			**473 K**		
Séquence dynamique prise en compte pour les contraintes transitoires →	**Démarrage**	**Standby 2 h**	**Standby 20 h**	**Démarrage**	**Standby 2 h**	**Standby 20 h**
Y_{CH4}^{∞}	0.92		0.89	0.89		
Comportement lors du démarrage initial						
ι la plus défavorable	0.83		0.78	0.85		
T max – milieu réactionnel (K)	692		690	692		
T max - tube (K)	673		673	673		
Temps de démarrage τ (s)	47		48	46		
Comportement lors du redémarrage après 2 h de standby						
ι la plus défavorable	0.83		0.78	0.85		
T max – milieu réactionnel (K)	692		690	692		
T max - tube (K)	673		673	673		
Temps de redémarrage τ (s)	41		46	30		
Comportement lors du redémarrage après 20 h de standby.						
ι la plus défavorable	**-5.4**		0.78	0.85		
T max – milieu réactionnel (K)	793		690	695		
T max - tube (K)	**696**		673	673		
Temps de redémarrage τ (s)	332		997	772		

Table 2.20. Critères d'efficacité et de sécurité de CDPR1. Les contraintes de sécurité sont prises en compte de l'état initial à l'atteinte du régime permanent, pour le démarrage, ou le redémarrage après un standby de 2 h ou de 20 h. Après chaque optimisation, les critères sont à nouveau évalués pour un démarrage, puis un redémarrage / standby de 2 h ou de 20 h. Les contraintes indiquées en gras sont dépassées.

Un réacteur se révèle parfois dangereux s'il est soumis à une séquence dynamique différente de celle envisagée lors de l'optimisation. Etant donné que le réacteur est plus chaud après un standby de 2 h qu'au moment du démarrage initial, le réacteur sûr pour le démarrage initial est également sûr pour le redémarrage après 2 h de standby. De manière moins attendue, lorsque le gaz est injecté chaud, le respect des contraintes transitoires pour le redémarrage après un long standby ne modifie pas non-plus le profil optimal de catalyseur. A l'inverse, pour le gaz injecté froid, un standby long est plus contraignant. Contrairement à ce qui était obtenu lors de l'optimisation sans contraintes transitoires, il semble ici que l'injection de gaz chaud soit plutôt favorable à un (re)démarrage rapide. Le gaz chaud a un effet stabilisateur : il permet, lors de la réinjection, d'éviter que la vitesse de réaction en zone amont soit trop faible ; en conséquence le risque d'emballement transitoire est diminué, et le réacteur est plus performant. Conformément à ce qui était attendu, la prise en compte des contraintes transitoires implique que le profil de ρ_{cat}^{mix} est moins efficace (en termes de rendement stationnaire et de temps de redémarrage) que celui obtenu lorsque seule la sécurité permanente était prise en compte. Malgré tout l'étagement de la concentration du catalyseur conserve un intérêt significatif sur la concentration uniforme.

2.5. Etudes complémentaires

2.5.1. Influence de la présence d'un échangeur de chaleur pré-injection

La possibilité de préchauffer le gaz (avant son injection) grâce au caloporteur peut être envisagée. Nous supposons ici qu'un échangeur se trouve en amont du réacteur. Le schéma correspondant est représenté figure 2.23. La présence d'un échangeur n'est pas équivalente à simplement injecter du gaz chaud, car l'échangeur apporte une rétroaction.

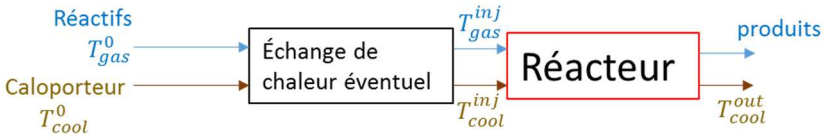


Figure 2.23. Prise en compte d'un éventuel préchauffage du gaz par le caloporteur

2.5.1-i Modélisation de l'échangeur

La température du gaz injecté T^{inj}_{gas} est supposée liée à la température T^0_{gas} selon :

$$T^{inj}_{gas} = \frac{(\rho C)_{cool} \cdot Q_{cool} \cdot (T^0_{cool} - 10) + Q^{inj}_{m,gas} \cdot \frac{M_{CO2}}{M_{gas}} \cdot C_p^{max} \cdot T^0_{gas}}{(\rho C)_{cool} \cdot Q_{cool} + Q_{m,gas} \cdot \frac{M_{CO2}}{M_{gas}} \cdot C_p^{max}} \quad \text{(Eq. 2.59)}$$

Il s'agit d'une température de mélange, corrigée pour tenir compte de la non-perfection de l'échangeur :

- une différence de 10 K est conservée, quels que soient les débits, entre le gaz et le caloporteur
- afin de « pénaliser » la hausse de température du gaz, le C_p du gaz est fixé à une valeur haute C_p^{max}, telle que $M_{CO2} \cdot C_p^{max} = 45\, J.mol^{-1}.K^{-1}$. Cette valeur repose sur le fait que le CO_2 est l'espèce ayant la plus forte capacité calorifique, et que cette dernière n'excède jamais $45\, J.mol^{-1}.K^{-1}$ dans nos conditions de fonctionnement.
-

Noter que l'équation 2.59 ne prend pas en compte l'inertie thermique d'un échangeur réel.

La température d'injection du caloporteur T^{inj}_{cool} est calculée, à partir de T^0_{cool}, via la conservation de l'énergie totale :

$$T^{inj}_{cool} = T^0_{cool} - \frac{Q^{inj}_{m,gas} \cdot \left(h_{gas}\left(T^{inj}_{gas}\right) - h_{gas}\left(T^0_{gas}\right)\right)}{(\rho C)_{cool} \cdot Q_{cool}} \quad \text{(Eq. 2.60)}$$

2.5.1-ii Réacteur optimisé

Afin que l'effet éventuel de l'échangeur soit plus visible, nous considèrerons uniquement le cas où le gaz est initialement à $20°C$. Nous prenons donc comme réacteur de référence l'UCR / $T_{in\ low}$ optimisé en partie 2.4, et optimisons $T_{cons}, Q_{cool}, \rho_{cat}^{mix}$ pour un réacteur de mêmes dimensions que le réacteur de référence en présence d'un échangeur amont. ainsi, $T_{gas}^{0} = 20°C$ et $T_{cool}^{0} = T_{cons}$ ou $T_{cool}^{0} = T_{cool}^{out}$ selon la phase de fonctionnement.

2.5.1-iii Résultats

Le résultat d'optimisation est porté table 2.21.

ρ_{cat}^{mix} optimal (kg/m³)	16.5
soit m_{cat} (kg / réacteur entier) soit GHSV ((n)m³/h/kg_{cat})	0.9 56
T_{cons} optimale (K)	653
Q_{cool} optimal (m³/s)	0.0155
Y_{CH4}^{∞} obtenu	0.64 (0.65)
ι	0.82
Température de point chaud – milieu réactionnel (K)	691
Température de point chaud – tube (K)	673
Temps de démarrage (s)	117 (93)
Temps de redémarrage / standby 2 h	93 (155)
Temps de redémarrage / standby 20 h	redémarrage impossible

Table 2.21. Paramètres optimums pour UCR en présence d'un échangeur amont, le gaz étant initialement à 20°C. Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles précédemment obtenues, sans échangeur

La présence de l'échangeur ne conduit pas, de manière systématique, à des temps de (re)démarrage plus courts que dans le cas de référence : le démarrage initial se révèle défavorisé par la présence de l'échangeur. De même que dans le cas où le gaz était directement injecté chaud, les changements des valeurs optimales des paramètres conduisent à ce résultat contre-intuitif. Cette fois, le redémarrage après 2 h de standby est en revanche plus rapide que le démarrage initial. Ces résultats suggèrent que, si un fonctionnement intermittent avec de courts standbys est souhaité, l'échangeur peut éventuellement avoir un effet bénéfique.

2.5.2. Temps de redémarrage en fonction de la durée de standby

Pour faire redémarrer le réacteur après un standby, il peut être souhaitable d'en élever la température par un système extérieur (comme lors du démarrage initial), ou de compter sur le redémarrage spontané (comme décrit table 2.8). D'un point de vue théorique, deux situations extrêmes conduisent à un choix évident :

- si le standby est très court, la température du milieu réactionnel est toujours élevée au moment de la réinjection. En particulier, cette température est plus élevée que celle de du caloporteur. Chercher à réchauffer le caloporteur par un moyen extérieur serait donc un contresens.
- si le standby est très long, la température du réacteur a tellement décru au moment de la réinjection (pertes thermiques) que la réaction ne s'initie pas significativement. Le chauffage extérieur est indispensable. Un premier objectif de la présente partie est donc d'identifier la durée de standby en-dessous de laquelle un redémarrage spontané est possible, et au-delà de laquelle le réchauffage extérieur est indispensable. Il s'agit de la même problématique que celle étudiée par Rönsch et al., sur un réacteur de technologie différente (50).

Entre ces deux extrêmes, bien que le redémarrage spontané comme le redémarrage réchauffé soient tous deux possibles, l'un peut être préférable à l'autre, en fonction des temps caractéristiques respectifs du système de réchauffage et du redémarrage spontané. En effet, un système externe de réchauffage a sa propre inertie : si le temps caractéristique correspondant est plus élevé que celui du redémarrage spontané, le réchauffage est inapplicable en pratique.

Dans ce contexte, il serait souhaitable de pouvoir évaluer le temps de redémarrage selon la durée de standby sans avoir à lancer une nouvelle simulation pour chaque nouvelle durée de standby. Le second objectif de la présente partie est de prédire le temps de redémarrage τ en fonction de la durée de standby τ_{stdby}. Aussi, des simulations sont lancées avec plusieurs durées de standby, et τ est mesuré pour chaque valeur de τ_{stdby}, dans le but d'identifier une telle fonction qui pourrait ensuite être paramétrée avec un nombre limité d'expériences ou de simulations.

2.5.2-i Caractéristiques du réacteur

Le réacteur a les caractéristiques indiquées table 2.22. Ce réacteur respecte toutes les contraintes de sécurité que nous avons introduites partie 2.2.3.
Deux épaisseurs d'isolant sont testées : e_{ins} = 5 cm et e_{ins} = 10 cm.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
d_p	2×10^{-3} m	C_g	720 $J.kg^{-1}.K^{-1}$
λ_{sol}	40 $W.m^{-1}.K^{-1}$	ρ_g	1500 $kg.m^{-3}$
ϵ	0.4	λ_g	1.2 $W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{ins}	0.04 $W.m^{-1}.K^{-1}$	λ_{metal}	30 $W.m^{-1}.K^{-1}$
L_{reac}	1 m	$(\rho C)_{metal}$	3.5×10^{6} $J.m^{-3}.K^{-1}$
L_{int}, L_{man}	5×10^{-2} m	D_{it}	5×10^{-3} m
L	1.1 m	Q_{cool}	$1.25\times10^{-3}m^3/s$
n_t	100 tubes	K_{valve}	2×10^{-7} $m^3/s/Pa$
ρ_{cat}^{mix}	535 $kg.m^{-3}$	R_{reac}	1×10^{-2} m
ρ_{dil}	878 $kg.m^{-3}$	R_{tube}	1.1×10^{-2} m
C_{por}	1107 $J.kg^{-1}.K^{-1}$	e_{metal}	5×10^{-3} m
T_{cons}	633 K	T_{gas}^{inj}	400 K
Q_{inj}^0	0.75 (n)m^3/h/tube	η_j	0.1

Table 2.22. Paramètres de conception et d'opération du réacteur utilisée pour étudier le temps de redémarrage selon la durée de standby.

2.5.2-ii Résultats – premières observations

Au moment de la mise en standby (phases 4 à 6 de la table 2.8), Le profil axial de température dans le milieu réactionnel s'uniformise (figure 2.24). Les températures des différents éléments du réacteur s'homogénéisent également : la température du milieu réactionnel diminue au profit de la température du caloporteur, la température du tube étant un intermédiaire (figure 2.25). Puis ces températures diminuent lentement ensemble, du fait des pertes thermiques vers l'extérieur (Figure 2.26).

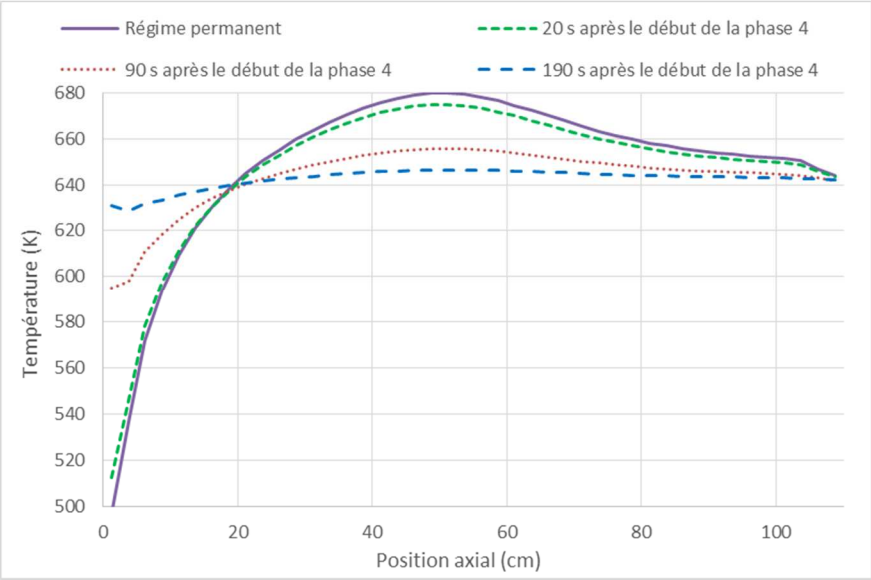


Figure 2.24. Homogénéisation du profil axial de température du milieu réactionnel lors de la mise en standby. La zone réactionnelle s'étend de l'abscisse 5 cm à l'abscisse 105 cm.

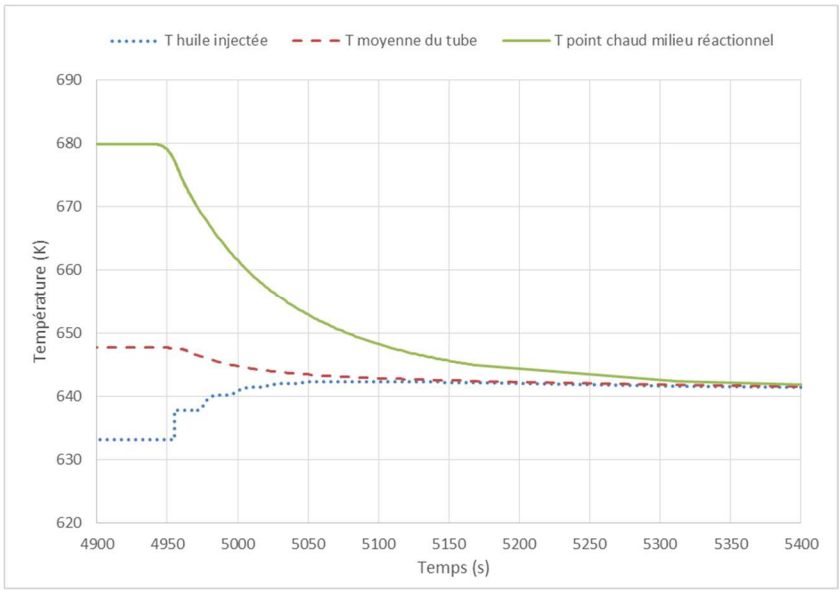


Figure 2.25. Evolution temporelle de la température de point chaud du milieu réactionnel, de la température du tube axialement moyennée, et de la température d'injection de l'huile (= température de sortie de l'huile pendant le standby). La coupure de CO_2 (phase 4 de la table 2.8) commence à l'instant 4940 s, et la coupure d'H_2 (phase 5) commence à 4955 s.

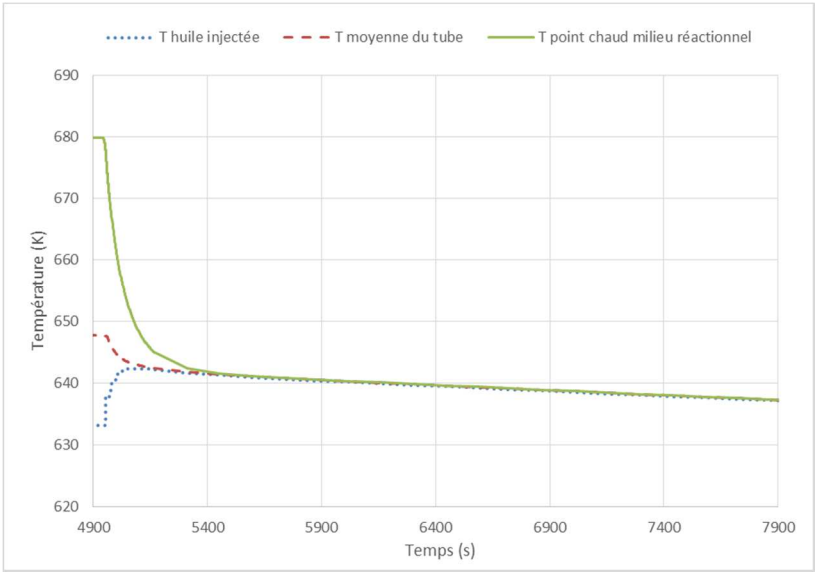


Figure 2.26. Décroissance lente des températures, après homogénéisation, lors du standby.

La table 2.23 indique les temps de redémarrage obtenus pour les différentes durées de standby. La différence entre la température d'injection permanente du caloporteur T_{cons} et T_{cool}^{out}, juste avant la réinjection de gaz, est également reportée. Soulignons que $\boldsymbol{T_{cool}^{out}}$ **n'est autre, dans cette phase de fonctionnement, que la température à laquelle le caloporteur est réinjecté dans le réacteur ; il s'agit également de la température du réacteur dans son ensemble, puisque cette dernière est (quasiment) homogène**.

Durée de standby (minutes)	$e_{ins} = 0.1$ m		$e_{ins} = 0.05$ m	
	$T_{cons} - T_{cool}^{out}$ (K) en fin de standby	τ(s)	$T_{cons} - T_{cool}^{out}$ (K) en fin de standby	τ (s)
30	-5.8	304	-3.6	331
60	-3.0	340	1.4	395
120	2.6	418	11.2	704
180	8.2	570	20.7	1510
240	13.5	807	Redémarrage impossible	
300	18.9	1200		
360	24.1	2280		
420	Redémarrage impossible			

Table 2.23. Temps de redémarrage, pour différentes durées de standby, pour les deux épaisseurs d'isolant testées.

Pour un standby court, l'écart $T_{cons} - T_{cool}^{out}$ est négatif, car l'homogénéisation des températures au sein du réacteur réchauffe le caloporteur. Le temps de redémarrage est donc plus court que le démarrage initial. Cette situation avait déjà été rencontrée en 2.4, dans le cas d'un réacteur à catalyseur étagé.

Dans le cas où le standby est au contraire très long, le redémarrage spontané est impossible : dans la configuration étudiée, cela correspond à une décroissance de température de plus de ~30 K. Toutefois il ne s'agit pas d'une simple non-ignition de la réaction. Comme l'illustre la figure 2.27, au moment de la réinjection, un point chaud apparait, puis la température décroit jusqu'à ne plus donner aucune réaction. Ce comportement peut être considéré comme un wrong-way behavior. Une meilleure appréhension du mécanisme à l'œuvre peut être obtenue en examinant l'évolution des profils axiaux de température du milieu réactionnel, à différents instants après le début de la réinjection (figure 2.28). La réaction se déclenche, provoquant une hausse de la température dans une grande partie de la zone réactionnelle. Cependant la vitesse de réaction (et la puissance thermique relâchée) est insuffisante pour compenser le fait que les réactifs sont injectés à une température relativement basse (400 K). La vitesse de réaction augmente jusqu'à t ~ 25540 s, puis le profil de température est rattrapé par le « front froid » du gaz injecté : la zone chaude est soufflée vers la sortie du réacteur.

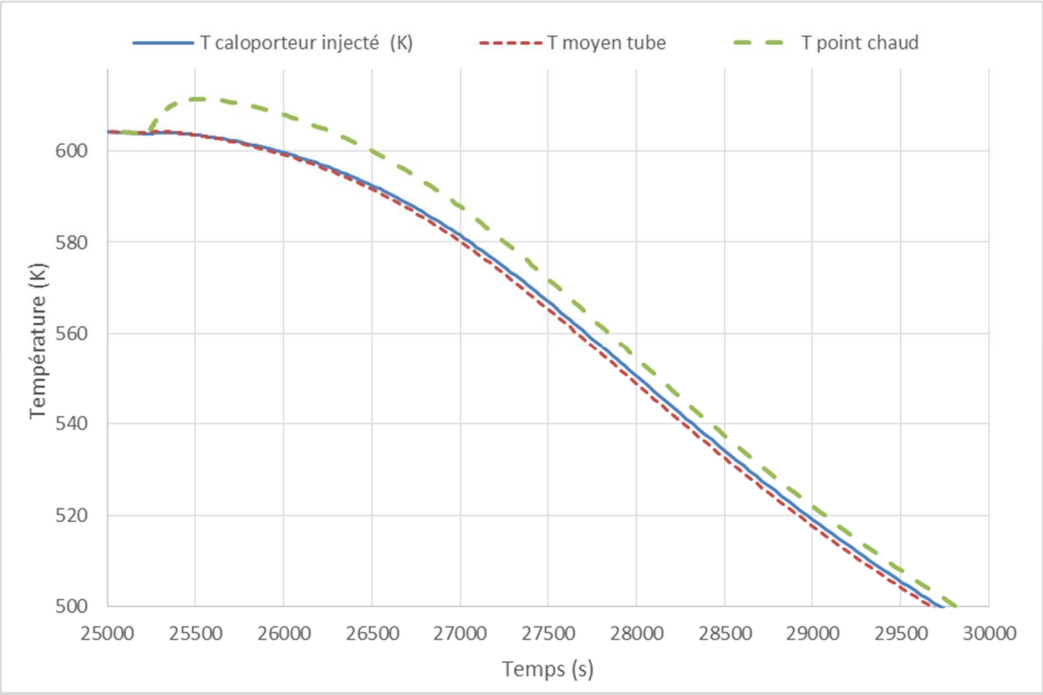


Figure 2.27. Evolution temporelle des températures caractéristiques du réacteur, lors d'une réinjection de gaz après un long standby. La réinjection commence à t = 25215 s.

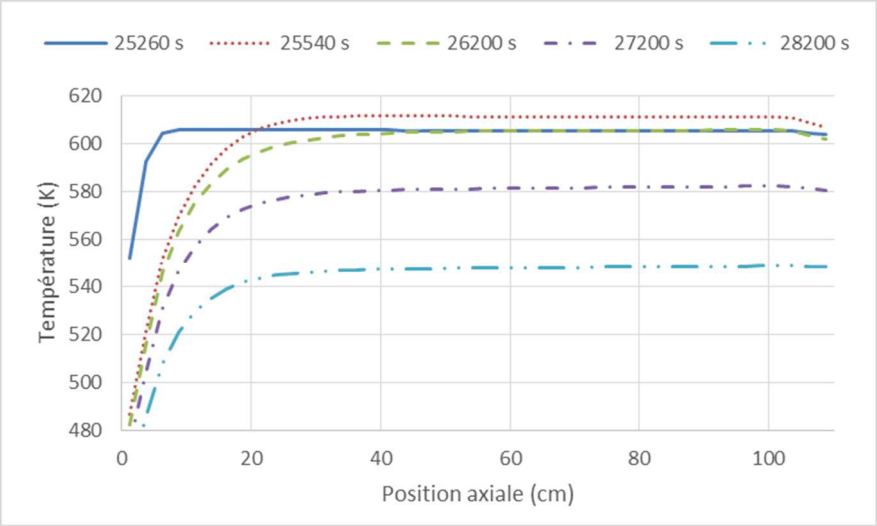


Figure 2.28. Profil axial de température du milieu réactionnel à différents instants, lors d'une réinjection après un long standby. La zone réactionnelle s'étend de l'abscisse 5 cm à l'abscisse 105 cm. La réinjection commence à 25215 s.

2.5.2-ii Exploitation – temps de redémarrage en fonction de la durée de standby

Définissons la « vitesse de redémarrage » $1/\tau$. La figure 2.29 montre la vitesse de redémarrage, en fonction de la différence de température susmentionnée ($T_{cons} - T_{cool}^{out}$ juste avant la réinjection), pour la totalité des points simulés (toutes épaisseurs d'isolant, toutes durées de standby). De manière surprenante, le résultat peut être considéré comme approximativement linéaire, malgré les nombreuses non-linéarités des phénomènes en jeu. Insistons sur le fait que nous ne parlons pas, ici, de l'évolution d'une température au cours du temps : nous faisons référence à l'évolution de la vitesse de démarrage, qui peut être approximée par une fonction affine de la température du caloporteur :

$$\frac{1}{\tau} \approx 2.6 \times 10^{-3} - 10^{-4} \times (T_{cons} - T_{cool}^{out})_{fin\ de\ standby} \quad \text{(Eq. 2.61)}$$

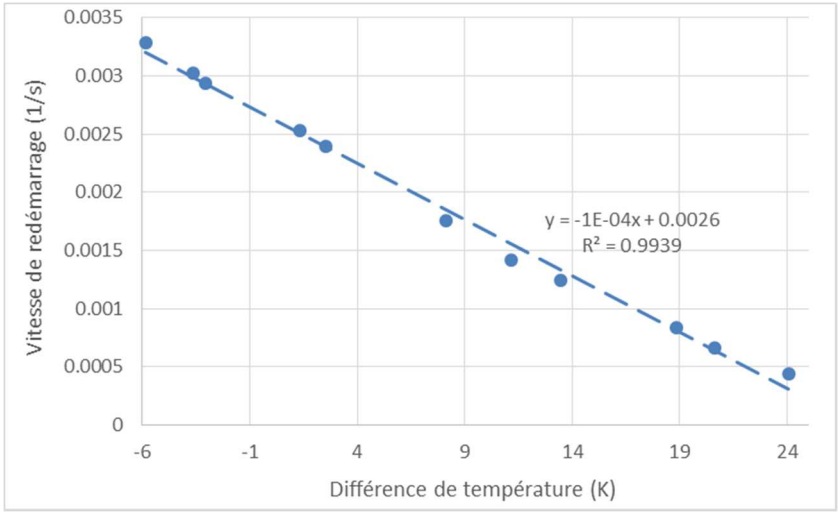


Figure 2.29. Vitesse de redémarrage spontané $1/\tau$ en fonction de l'écart de température $T_{cons} - T_{cool}^{out}$ mesuré juste avant la réinjection, pour différentes durées de standby, et deux épaisseurs différentes d'isolant thermique.

De plus, un simple bilan d'énergie sur le réacteur dans son ensemble pendant le standby implique que la température du réacteur, une fois homogénéisée, décroit approximativement selon :

$$T_{réacteur}(t) = T_{amb} + \left(T_{départ} - T_{amb}\right).\exp\left(-\frac{S_{ext}.R_{loss}}{C_{réacteur}}\left(t - t_{départ}\right)\right) \quad \text{(Eq. 2.62)}$$

avec R_{loss} la résistance thermique entre le réacteur et le milieu ambiant, $C_{réacteur}$ est la capacité thermique global du réacteur. $T_{départ}$ est la température du réacteur à l'instant $t_{départ}$, choisi après l'homogénéisation des températures dans le réacteur.

Cette exponentielle peut à son tour être approximée par une fonction affine du temps. En effet, l'écart $T_{réacteur}(t) - T_{amb}$ est supérieur à 300 K, tandis que la décroissance de température compatible avec un redémarrage spontané est inférieure à 30 K.

En conséquence, la vitesse de redémarrage peut s'écrire approximativement :

$\frac{1}{\tau} = A + B \cdot \tau_{stdby}$ (Eq. 2.63)

où les constants A et B dépendent des caractéristiques du réacteur. Nous attirons l'attention sur le fait que la formule 2.63 ne peut être utilisée qu'à partir du moment où les températures du réacteur (milieu réactionnel, tube, caloporteur) ont convergé vers une valeur commune. Si la durée de standby tend vers zéro, le profil de température du milieu réactionnel tend vers le profil nominal (avant standby), et la vitesse de redémarrage tend vers l'infini.

Comme illustré figure 2.30, l'approximation linéaire proposée concorde avec les différents points simulés. La table 2.24 indique les coefficients A et B pour les deux épaisseurs d'isolant considérées. Deux points sont notables :

- Le coefficient A est quasiment indépendant de l'épaisseur d'isolant. En effet, ce coefficient correspond à une extrapolation de la vitesse de redémarrage, pour les faibles valeurs de τ_{stdby}. Plus précisément, il s'agit de la vitesse de redémarrage qui serait obtenue si les températures au sein du réacteur s'homogénéisaient instantanément en début de standby, et que la réinjection avait lieu immédiatement à l'issue de cette homogénéisation. La température du réacteur serait alors indépendante de l'épaisseur d'isolant, puisqu'aucune perte thermique n'aurait eu le temps de se manifester.
- Le coefficient directeur B obtenu avec une couche isolante de 5 cm d'épaisseur est environ deux fois plus élevé que le coefficient obtenu avec 10 cm d'isolant. En effet, pour une durée de standby donnée, la perte de chaleur est environ deux fois plus élevée si l'épaisseur d'isolant est diminuée de moitié. Cette relation n'est qu'approximative, car la résistance thermique présente une dépendance logarithmique à l'épaisseur d'isolant, en raison de la géométrie cylindrique du réacteur.

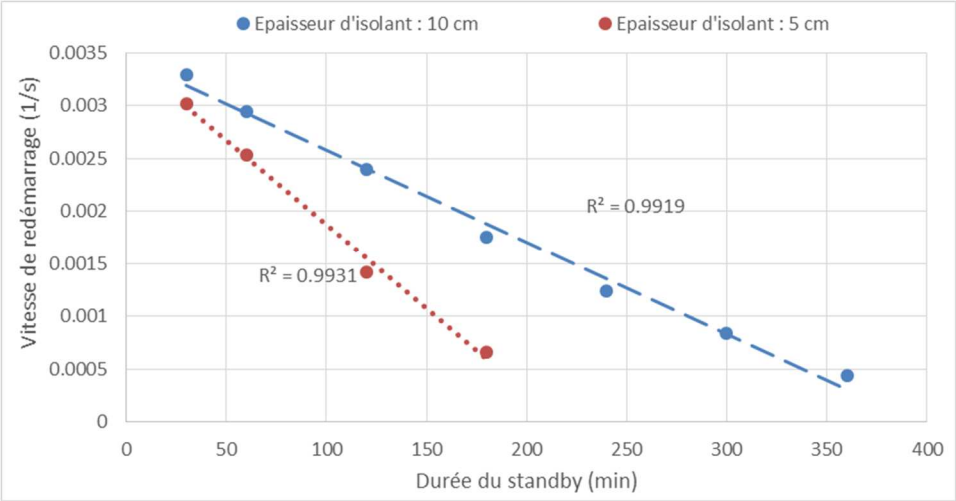


Figure 2.30. Vitesse de redémarrage $1/\tau$ en fonction de la durée de standby, pour les deux épaisseurs d'isolant envisagées.

	A (s^{-1})	**B ($s^{-1}.\min^{-1}$)**
5 cm d'isolant	3.5×10^{-3}	-2×10^{-5}
10 cm d'isolant	3.4×10^{-3}	-0.9×10^{-5}

Table 2.24. Paramètres A et B, tels que $1/\tau \approx A + B \times \tau_{stdby}$, pour deux épaisseurs différentes d'isolant.

Grâce à l'équation 2.63, il suffit de connaitre τ pour deux durées de standby différentes, pour évaluer approximativement :

- le temps de redémarrage du réacteur pour une durée de standby quelconque
- la durée maximale de standby compatible avec un redémarrage spontané

Ces deux évaluations peuvent également être appliquées à un réacteur dont l'épaisseur d'isolant est différente de celle utilisée pour identifier les paramètres A et B. Bien-entendu, l'équation 2.63 n'est qu'une approximation. A ce titre, elles ne peuvent être utilisées pour estimer le temps de redémarrage que dans des situations qui ne diffèrent pas déraisonnablement de celles utilisées pour calibrer A et B.

2.5.2-iii Vérification dans le cas d'un réacteur à catalyseur étagé

Afin de vérifier si l'approximative linéarité de l'équation 2.63 présente une certaine robustesse, nous simulons des redémarrages, correspondant à différentes durées de standby, pour le réacteur à catalyseur étagé (CDPR) qui a été optimisé en partie 2.3. La figure 2.31 montre le résultat obtenu, et la table 2.25 indique les coefficients A et B correspondants. Nous voyons que les différents éléments mis en évidence pour le réacteur à catalyseur uniforme sont encore vérifiés pour un réacteur de dimensions différentes, à catalyseur étagé (quasi-linéarité, invariance de A par rapport à e_{ins}, proportionnalité inverse approximative de B par rapport à e_{ins}).

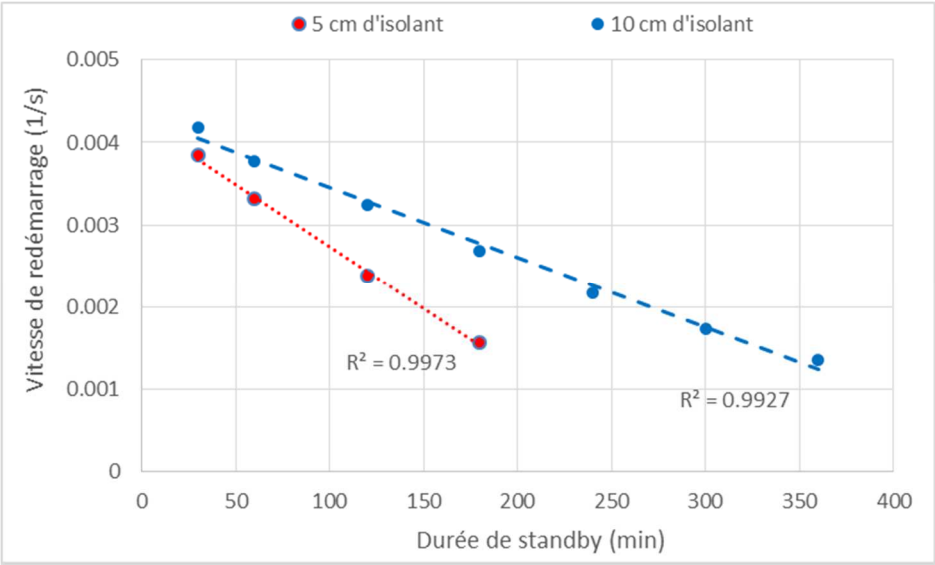


Figure 2.31. Vitesse de redémarrage $1/\tau$ en fonction de la durée de standby, pour les deux épaisseurs d'isolant envisagées, dans le cas du réacteur à catalyseur étagé de la partie 2.3.

	A (s^{-1})	**B ($s^{-1}.\mathrm{min}^{-1}$)**
5 cm d'isolant	4.3×10^{-3}	-2×10^{-5}
10 cm d'isolant	4.3×10^{-3}	-0.9×10^{-5}

Table 2.25. Paramètres A et B, tels que $1/\tau \approx A + B \times \tau_{stdby}$, pour deux épaisseurs différentes d'isolant, dans le cas du réacteur à catalyseur étagé de la partie 2.3.

2.6. Conclusion de l'étude dynamique menée avec le premier modèle

2.6.1. Limites des résultats obtenus

Les résultats obtenus avec le modèle pseudo-homogène 1D ne peuvent donner que des résultats qualitatifs. Pour des résultats quantitativement plus précis, le recours au modèle hétérogène 2D distinguant les grains catalytiques des grains inertes serait nécessaire, car les grains catalytiques ne jouent pas le même rôle que les grains de diluant. Notamment, l'emballement concerne fondamentalement les grains catalytiques et non les grains inertes (132). Une autre amélioration résiderait dans la prise en compte des spécificités associées à la cinétique transitoire des réactions (133).

De plus, les réacteurs optimisés ont un catalyseur qui est, parfois, fortement dilué. Dans ce cas des phénomènes très locaux tendent à se produire. Ce point ne peut pas être résolu en passant simplement d'un modèle pseudo-homogène 1D à un modèle hétérogène 2D (tel que présenté dans la bibliographie). En effet, tous les modèles que nous avons présentés reposent fondamentalement sur l'idée qu'il est possible de définir des éléments de volume mésoscopiques, tels que chaque élément comporte de nombreux grains catalytiques et inertes. S'ensuit un comportement de l'élément de volume qui est « moyenné », entre grains catalytiques et inertes. Lorsque le lit est très dilué, certains éléments de volume ne contiennent en réalité pas de catalyseur, d'autres en contiennent relativement beaucoup. Or cette situation n'est pas équivalente à avoir la même quantité de catalyseur, uniformément répartie entre les éléments de volume : une déviation négative apparait (134). En d'autres termes, pour aboutir aux profils de températures/compositions issus de nos simulations, les concentrations réelles de catalyseur qui seraient nécessaires seraient plus élevées que celles issues de nos simulations. Cet aspect peut être pris en compte en incluant un modèle de distribution des particules.

Bien-entendu, quelle que soit la précision du modèle retenu, toute la démarche présentée ici devrait être confrontée à un travail expérimental pour en vérifier l'intérêt pratique.

2.6.2. Bilan des travaux effectués en partie 2, perspectives

Le fonctionnement intermittent implique la prise en considération de critères transitoires de performance et de sécurité. La présente partie a montré, dans le cas de la stratégie consistant à diluer le catalyseur de manière étagée, que la performance transitoire pouvait se trouver améliorée ou au contraire défavorisée, selon que l'on souhaite maximiser un rendement permanent ou un GHSV permanent. De surcroît, la garantie de la sécurité transitoire impose d'accepter certaines concessions sur les performances transitoire et permanente. Il est important de noter que selon la séquence dynamique souhaitée, la difficulté à rester stable est plus ou moins forte.

Ainsi dans notre étude, des durées de standby élevées sont particulièrement contraignantes car l'état thermique du réacteur au moment de la réinjection est très éloigné de son état nominal. Cette remarque ne concerne pas que le redémarrage spontané, que nous avons étudié ici : même si un système de réchauffage extérieur est mis en œuvre, le temps de montée en température sera d'autant plus long que le standby aura duré longtemps.

Il est important également de garder à l'esprit que, si l'on ne souhaite pas recourir à un réacteur dont le catalyseur a une dilution étagée, le problème risque de se poser tout de même à l'échelle du système. En effet, nous avons déjà indiqué que dans la pratique, plusieurs réacteurs en série sont généralement utilisés. De même que le réacteur à catalyseur étagé voit sa zone aval transitoirement déstabilisée par la faible conversion de sa zone amont, le réacteur aval d'un système global aura probablement un comportement instable, si le réacteur amont n'atteint pas le régime nominal plus rapidement que le réacteur aval. C'est pourquoi il faut être capable d'évaluer les temps caractéristiques de redémarrage de réacteurs ; cette tâche est facilitée si l'on peut considérer la relation $1/\tau = f(\tau_{stdby})$ comme approximativement affine, ce que nos résultats suggèrent. La méthode utilisée dans cette partie 2 peut être étendue au-delà du cas précis du redémarrage spontané et du réacteur à catalyseur dilué. En appliquant la même méthode (prise en compte de l'instabilité transitoire / évaluation de la durée de redémarrage), avec un modèle plus précis, on peut envisager d'optimiser et sécuriser le fonctionnement dynamique :

- d'un réacteur dont le catalyseur a des propriétés qui dépendent de sa position axiale, non à cause de la dilution, mais à cause de grains catalytiques ayant des propriétés différentes d'une abscisse à l'autre (diamètre des grains et des pores, teneur en métal catalytique…)
- d'un système de plusieurs réacteurs en série (pouvant éventuellement comporter des refroidissements intermédiaires).

D'autre part, il semblerait pertinent de prendre en compte le critère d'instabilité transitoire également pour des réacteurs qui bénéficient d'un moyen de pilotage (recyclage par exemple). En effet, si le réacteur est stable (au sens où nous l'avons défini), la défaillance éventuelle d'un appareillage afférent aura vraisemblablement des conséquences moins importantes que si le réacteur est intrinsèquement instable.

3. Simulateur dynamique de meilleure précision

Note : le modèle développé dans cette partie est reporté de manière synthétique en annexe C.2.

L'objet de la présente partie est de développer un logiciel sur la base d'un modèle plus précis que celui utilisé jusqu'à présent. Nous nous orientons vers un modèle hétérogène 2D. Nous souhaitons notamment prendre en compte l'existence de deux types différents de grains au sein du milieu poreux : le but est donc d'aboutir à un modèle à 3 températures (gaz, grains catalytiques, et grains non-catalytiques pouvant éventuellement être thermiquement actifs). Nous prenons également en compte l'existence d'un profil radial de taux de vide dans le tube. Le réacteur considéré ne comporte pas, cette fois, de zones poreuses totalement inertes aux extrémités. Les zones d'admission et de collecte sont négligées ; toutefois le réacteur est tout de même considéré comme multitubulaire, pour que le calcul du coefficient d'échange caloporteur-tube puisse être réalisé selon nos recommandations de la partie 1.4.5-ii. L'architecture du réacteur correspond donc à celle présentée figure 3.1.

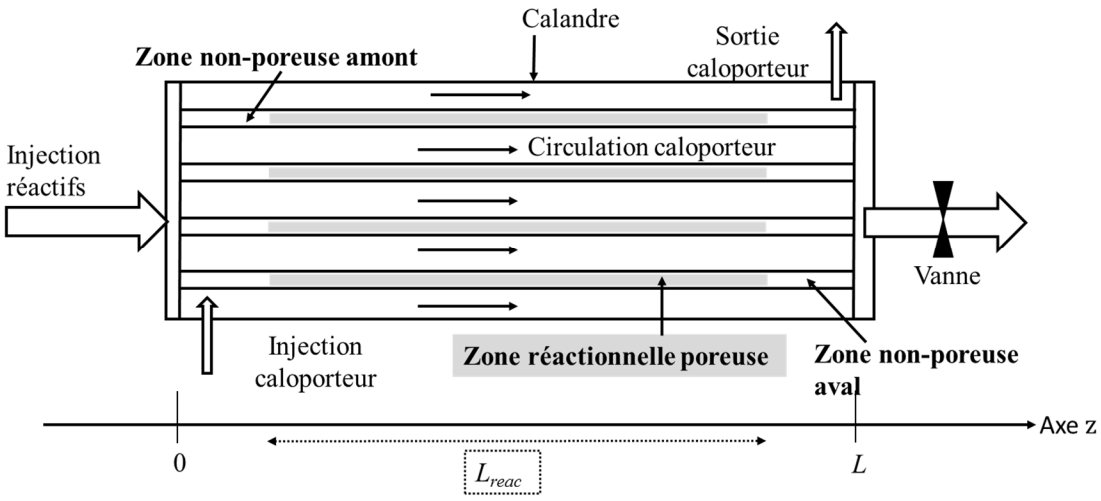


Figure 3.1. Réacteur modélisé – simulateur de meilleure précision

3.1. Equations de conservation

La présente partie vise à établir les équations de conservation :

- pour le gaz microscopique (matière et quantité de mouvement) et pour le gaz macroscopique (matière, quantité de mouvement, énergie)
- pour les solides (énergie). La présence de deux types de solides entremêlés nécessite une adaptation des formules usuelles (partie 3.1.2).

Nous considèrerons les grains inertes comme pleins (pas de réseau microporeux) ; en revanche les grains catalytiques contiennent bien-entendu des micropores. Le gaz microscopique est donc, nécessairement, contenu dans le catalyseur.

3.1.1. Conservation dans le gaz

3.1.1-i Conservation dans le gaz microscopique

Au niveau microscopique (micropore « moyen » dans un grain catalytique), l'équation de conservation de la matière est identique à celle mentionnée équation 1.8, soit :

$$\epsilon_{mic} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} = \rho_{cata}^{micro} \dot{r}_i^m - \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial \xi^2 \cdot J_i}{\partial \xi}$$

Les vitesses de réaction utilisées sont celles de Xu & Froment.

Le flux de matière microscopique J_i est déterminé, par conservation de la quantité de mouvement, selon le Binary Friction Model (équation 1.22). Nous préférons ce modèle au Dusty Gas Model, pour deux raisons. D'une part, la justification théorique du BFM nous semble mieux étayée. D'autre part, l'équation obtenue par le BFM a une forme purement diffusionnelle, alors que le DGM conduit à une équation d'advection-diffusion, pouvant apporter davantage de difficultés numériques. La condition aux limites est obtenue par continuité des pressions partielles (équation 1.34).

3.1.1-ii Conservation dans le gaz macroscopique

Nous exprimons la conservation de la **matière** sous forme molaire, plutôt que sous forme massique. Le transfert radial de matière dans le réseau macroporeux est supposé purement dispersif (pas de prise en compte d'une vitesse radiale macroscopique v_r due au gradient radial de pression totale). L'équation de conservation de la matière s'écrit donc (figure 3.2), au niveau macroscopique :

$$\epsilon \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D_{er,i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + R_i^v - \frac{\partial (\delta Q_{n_i} / \delta S_{réac})}{\partial z} \quad \text{(Eq. 3.1)}$$

où $\delta Q_{n_i} / \delta S_{réac} = C_i \cdot v_z = \chi_i \cdot \delta Q_n / \delta S_{réac}$ est le débit molaire axial de l'espèce i, par unité de section transversale, à la position (r, z) considérée (figure 3.3), et R_i^v est le terme source obtenu selon l'équation 1.32 appliquée aux grains catalytiques, soit

$$R_i^v = a_{v_{cat}} \cdot \oiint_{\xi = d_p/2} J_i . d^2S.$$

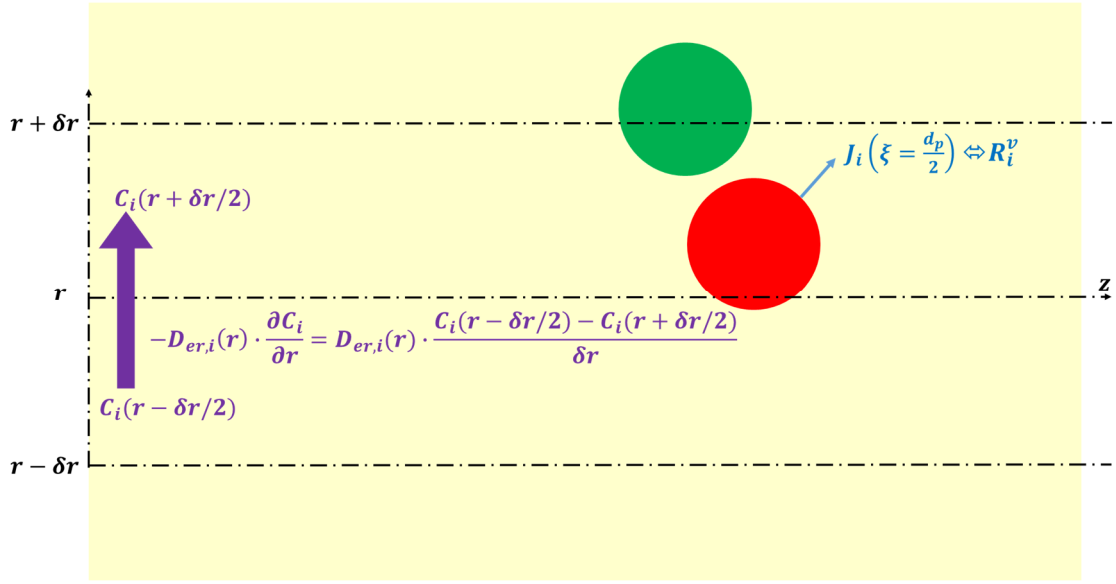


Figure 3.2. Transfert de matière au sein du gaz macroscopique (fond jaune). Le transfert advectif axial n'est pas représenté; seuls un grain catalytique (rouge) et un grain inerte (vert) sont représentés.

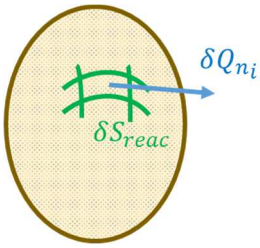


Figure 3.3. Calcul local de $C_i \cdot v_z = \delta Q_{n_i}/\delta S_{réac}$ (transfert axial de matière) dans une section transverse du tube.

Le coefficient radial effectif de dispersion est déterminé selon les préconisations de Tsotsas et Schlünder (équation. 1.19).

La condition aux limites s'écrit, en considérant la continuité entre la zone non-poreuse amont et le début de la zone poreuse :

$C_i\left(z=\frac{L-L_{réac}}{2},r\right)=C_i^{amont}$ (Eq. 3.2)

Et, d'un point de vue radial :

$\left(\frac{\partial C_i}{\partial r}\right)_{r=0}=0$ (Eq. 3.3)

$\left(\frac{\partial C_i}{\partial r}\right)_{r=R_{réac}}=0$ (Eq. 3.4)

Le profil 2D de vitesse macroscopique est obtenu en prenant en compte le frottement fluide-milieu poreux, et le cisaillement entre couches fluides adjacentes. La présence de ces deux termes, associée à la prise en compte du profil radial de taux de vide, implique que le profil de vitesse n'est pas obligatoirement monotone de $r=0$ à $r=R_{réac}$:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)=f_1\cdot\frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3}\cdot\frac{\mu}{d_p^2}\cdot v_z+f_2\cdot\frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3}\cdot\frac{\rho_{gas}}{d_p}\cdot {v_z}^2+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\mu_{eff}\cdot r\cdot\frac{\partial v_z}{\partial r}\right) \text{ (Eq. 3.5)}$$

Les conditions aux limites s'écrivent
$v_z(z, r = R_{réac}) = 0$ (non-glissement)
$P\left(z = \frac{L-L_{réac}}{2}, r\right) = P^{amont}$ (Eq. 3.6)
$P\left(\frac{3.L+L_{réac}}{2}, r\right) = P^{aval}$ (Eq. 3.7)

L'équation de conservation de l'**énergie** s'écrit (figure 3.4) :
$$\epsilon \cdot \frac{\partial(\sum_i M_i \cdot C_i \cdot u_i)}{\partial t} = a_{v_{cat}} . \phi_{cat-g} + a_{v_{cat}} . \sum_i h_i(T_{cat}) \cdot M_i \cdot J_i\left(\xi = \frac{d_p}{2}\right) + a_{v_{inert}} . \phi_{inert-g}$$
$$+ \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \lambda_{er}^{gaz} \cdot \frac{\partial T_{gas}}{\partial r}\right) + \sum_i \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot D_{er,\,i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r}\right) \cdot M_i . h_i(r) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\sum_i M_i . h_i \cdot \delta Q_{n_i} / \delta S_{réac}\right)$$
(Eq. 3.8)

Contrairement à l'équation 1.10, il n'y a pas ici de terme d'advection radiale (v_z).
En revanche, puisque nous utilisons ici les enthalpies/énergies totales :

- nous devons tenir compte du fait que le flux diffusif radial de matière s'accompagne d'un flux d'enthalpie. Cette enthalpie doit être prise à la température locale $T_{gas}(r, z)$, le flux thermique associé au gradient radial de température étant représenté par le terme $\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \lambda_{er}^{gaz} \cdot \frac{\partial T_{gas}}{\partial r}\right)$ dans lequel λ_{er}^{gaz} contient une composante dynamique.
- le flux de matière échangée entre le gaz microporeux du catalyseur et le gaz macroscopique s'accompagne d'un flux d'enthalpie, qui se traduit par la présence du terme $a_{v_{cat}} . \sum_i h_i(T_{cat}) \cdot M_i \cdot J_i\left(\xi = \frac{d_p}{2}\right)$.

Afin de conserver le moins de variables fondamentales possibles (temps de calculs), $\frac{\partial(\sum_i C_i \cdot u_i)}{\partial t}$ est explicité en fonction de la température du gaz, ce qui conduit à :
$$\epsilon \cdot \left(\sum_i \frac{\partial C_i}{\partial t} \cdot u_i(T_{gas}) + C_i \cdot C_{v_i}(T) \cdot \frac{\partial(T_{gas})}{\partial t}\right) =$$
$$a_{v_{cat}} . \phi_{cat-g} + a_{v_{cat}} . \sum_i h_i(T_{cat}) \cdot M_i \cdot J_i\left(\xi = \frac{d_p}{2}\right) + a_{v_{inert}} . \phi_{inert-g}$$
$$+ \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \lambda_{er}^{gaz} \cdot \frac{\partial T_{gas}}{\partial r}\right) + \sum_i \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot D_{er,\,i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r}\right) \cdot M_i . h_i(r) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\sum_i M_i . h_i \cdot \delta Q_{n_i} / \delta S_{réac}\right)$$
(Eq. 3.9)

Les conditions aux limites s'écrivent :
$\left(\frac{\partial T_{gas}}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$ (Eq. 3.10)
$T_{gas}(r = R_{reac}) = T_{tube}$ (Eq. 3.11)
$T_{gas}\left(z = \frac{L-L_{réac}}{2}, r\right) = T_{gas}^{amont}$ (Eq. 3.12)

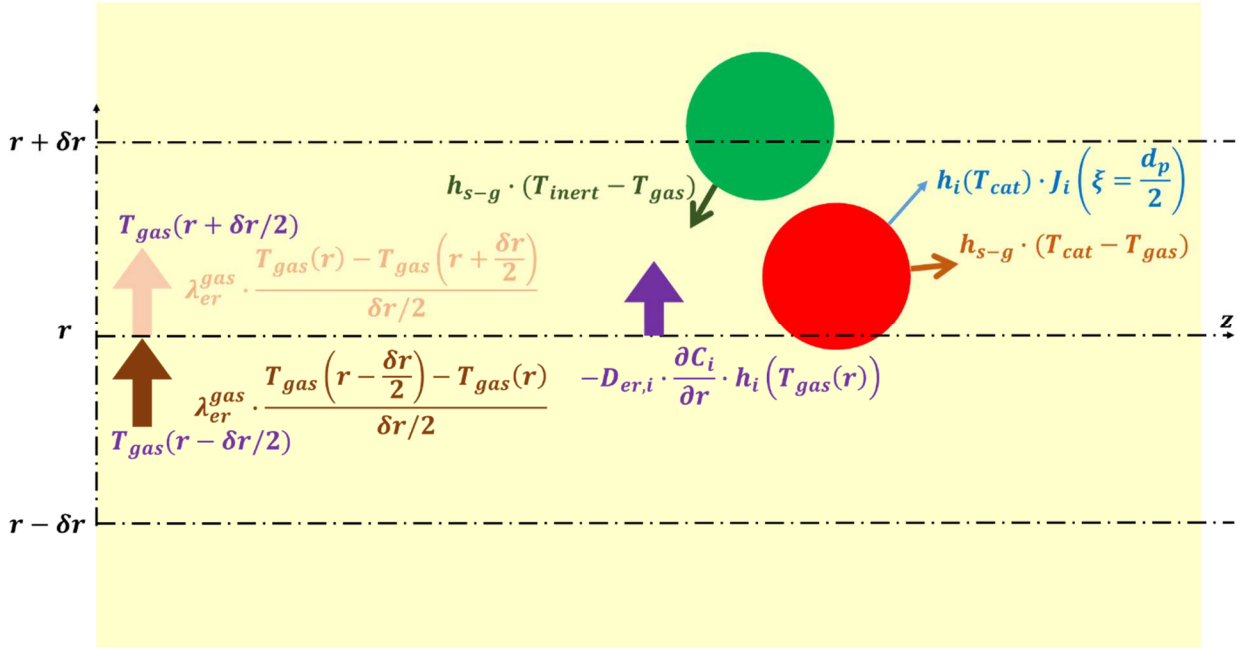


Figure 3.4. Transferts énergétiques au sein du gaz macroscopique (fond jaune). Le transfert advectif axial n'est pas représenté; seuls un grain catalytique (rouge) et un grain inerte (vert) sont représentés. La matière diffusant dans la direction radiale est considérée comme rejoignant la temperature intermédiaire $T_{gas}(r)$ via la conductivité effective λ_{er}^{gas}; l'enthalpie de formation transférée d'un élément radial à son voisin est donc prise à $T_{gas}(r)$.

3.1.2. Conservation de l'énergie dans les solides

Les termes de transfert thermiques auxquels est soumis un solide sont les suivants (figure 3.5) :

- Transfert de solide à solide, dans la direction radiale (1) ou axiale (2). Ce transfert peut se faire entre grains du même type, ou de types différents.
- Transfert solide - gaz macroscopique – solide, dans la direction radial (3) ou axiale (4). Ce transfert thermique est donc conditionné conjointement par l'échange gaz-solide (indépendant de la nature du grain) et par l'échange au sein du gaz macroscopique dans la direction radial (conduction-dispersion) ou axiale (advection).

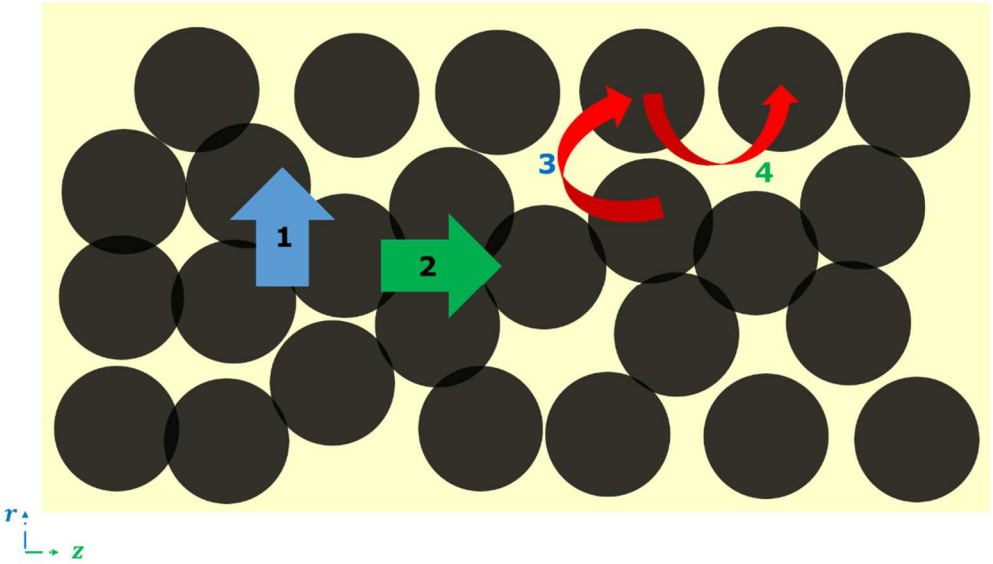


Figure 3.5. Termes de transfert thermique dans le solide poreux, constitué de grains.

Négliger les termes 1 et 2 simplifierait largement la modélisation, car l'existence de deux types de grains différents serait alors « transparente ». Cependant, un calcul d'ordre de grandeur montre que le terme 1 est supérieur au terme 3 : la conduction au sein du gaz macroscopique constitue un goulet d'étranglement. **Il est donc nécessaire de représenter le transfert solide-solide, malgré la présence de grains de nature différente (catalytique vs. inerte), dans la direction radiale.** En revanche, dans la direction axiale, l'advection de chaleur par le gaz est suffisante pour négliger, dans un premier temps, le terme 2 par rapport au terme 4.

L'établissement des relations de transfert thermique et de conservation de l'énergie, pour deux solides entremêlés, constitue l'originalité du présent modèle. Soulignons que d'après Froment et al. (ref. (53) page 623), la prise en compte correcte du transfert thermique solide-solide radial implique de **considérer le solide dans son ensemble**, et non comme une juxtaposition de particules. Par conséquent :

- **la température de chaque solide est fonction des coordonnées macroscopiques uniquement** (figure 3.6) : il ne s'agit pas d'établir de bilan d'énergie à l'échelle d'un grain (microscopique). Autrement dit, le bilan d'énergie pour le solide sera effectué sur des éléments mésoscopiques (figure 3.7), chacun contenant un échantillon représentatif des deux types de grains. Il s'agit d'une approche de type « prise de moyenne volumique ».
- à l'échelle microscopique, la température d'un grain donné sera considérée comme uniforme (les gradients de température se manifestant à l'échelle macroscopique)
- le gaz microporeux est en équilibre thermique avec le grain dans lequel il se trouve, du fait du faible diamètre des micropores. Du point de vue énergétique, nous considèrerons donc que le gaz microscopique « appartient » à la phase catalytique.

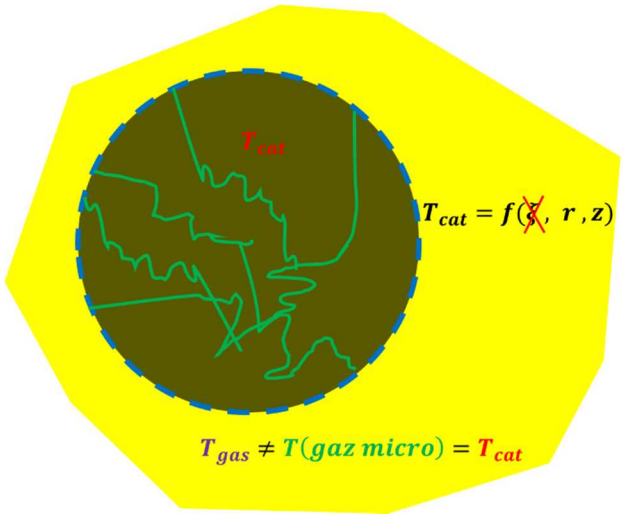


Figure 3.6. Distinction des différentes températures dans le milieu réactionnel (cas d'un grain catalytique).

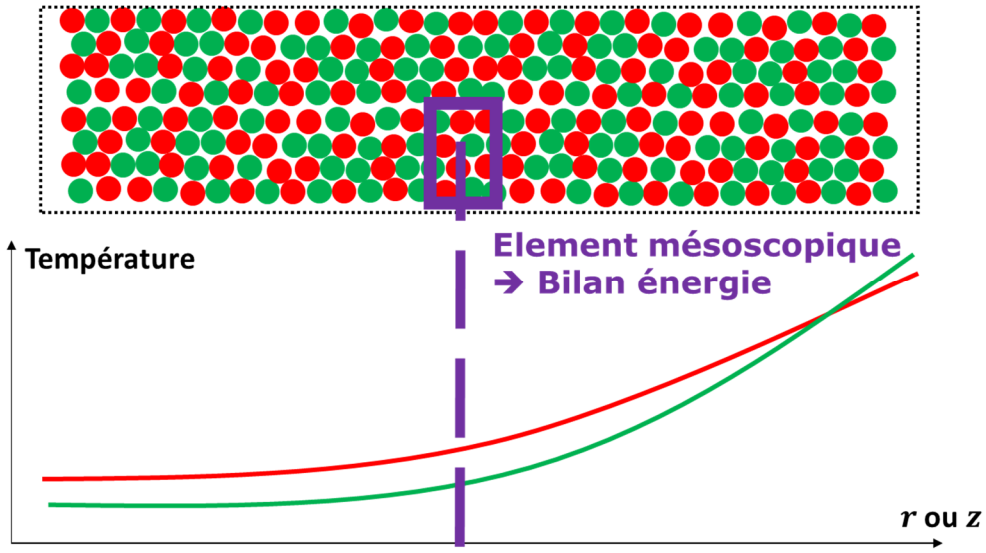


Figure 3.7. La température du solide catalytique (rouge) ou inerte (vert) est une fonction des coordonnées macroscopiques.

3.1.2-i Echange thermique au sein d'un milieu constitué de grains de natures différentes – adaptation des formules usuelles

Le but est ici de déterminer comment modéliser les transferts thermiques et bilans d'énergie dans un mélange constitué de deux types de grains différents, de même diamètre d_p. Dans cette partie 3.1.2-i, nous mettons de côté temporairement le cas spécifique du réacteur, et les notations associées : nous étudions, en représentation cartésienne 1D, un mélange de grains de type A et de type B. Nous considérons une proportion f_A de grains de type A et $f_B = 1 - f_A$ de particules B, parfaitement mélangées (pas de ségrégation).

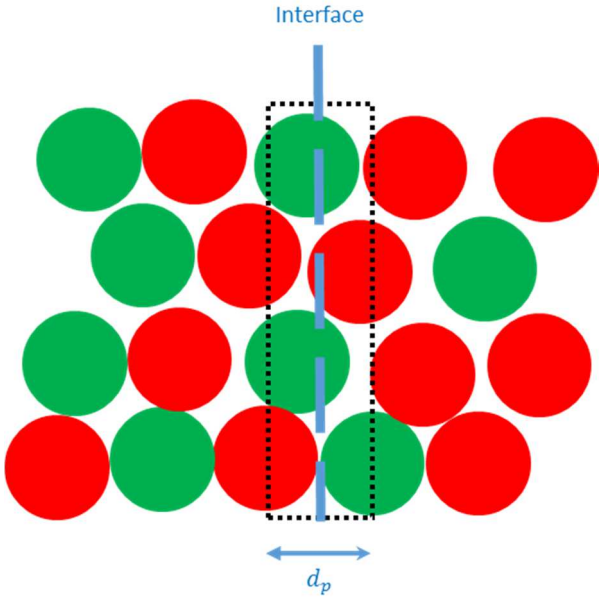


Figure 3.8. Elément de volume de largeur d_p, centré sur une interface à travers laquelle un transfert thermique est évalué. Le transfert thermique se fait selon l'axe horizontal. Le milieu est supposé infini et invariant par translation, dans les autres directions.

Il serait théoriquement possible de représenter explicitement le contact solide-solide (en fonction, entre autres, des propriétés mécaniques du solide), et d'en modéliser le comportement thermique (135). Toutefois un tel niveau de modélisation rend l'intégration délicate, à l'échelle d'un réacteur. Nous cherchons donc plutôt à adapter les relations de transfert mentionnées en 1.4.3-ii, pour les rendre utilisables sur des grains de type différent.

Les conductivités effectives dont nous disposons définissent une puissance thermique par unité de surface apparente, au travers d'une interface. Il nous faut donc établir un lien entre ce flux apparent et le flux réel qui traverse les contacts solide-solide.

Dans ce but, considérons une tranche de milieu poreux, ayant une épaisseur correspondant à la distance typique entre les centres de grains en contact (figure 3.8). Cette distance typique peut être assimilée à d_p (69). Nous « attribuons » chaque grain au demi-élément de volume qui en contient le barycentre. Ainsi, un élément de surface δS de l'interface comporte, côté amont, une surface apparente $f_A . \delta S$ attribuée à A, et une surface apparente $f_B . \delta S$ attribuée à B. Il en est de

même côté aval. Puisque les grains sont répartis de manière aléatoire, l'élément δS de surface apparente de l'interface peut donc être décomposé en :

- une surface $f_A^2.\delta S$ correspondant à la surface apparente d'échange entre particules A
- une surface $f_B^2.\delta S$ correspondant à la surface apparente d'échange entre particules B
- une surface $f_A.f_B.\delta S$ correspondant à la surface apparente d'échange entre particules B et particules A
- une surface $f_A.f_B.\delta S$ correspondant à la surface apparente d'échange entre particules A et particules B.

Remarquons que nous retrouvons ici, sur la base d'un raisonnement visant à calculer un « facteur de forme », une relation similaire à celle qu'Okazaki et al. ont obtenue sur la base d'un raisonnement statistique (136). Ces derniers, en comptabilisant les points de contact, calculent la conductivité globale comme une moyenne de conductivités de grains monotypes, pondérée par les probabilités de contact entre grains de types différents ($f_A^2, f_B^2, 2.f_A.f_B$). Nous avons établi cette relation indépendamment, avant de prendre connaissance des travaux d'Okazaki et al[j].

Nous pouvons maintenant définir les trois conductivités suivantes, associées aux transferts à travers chacune des trois surfaces que nous venons de définir, soit respectivement :

- λ^{AA}, conductivité effective basée sur la conductivité λ_A du solide A seul
- λ^{BB}, conductivité effective basée sur la conductivité λ_B du solide B seul
- λ^{AB}, conductivité effective basée sur la moyenne harmonique de λ_A et λ_B, car l'échange entre un grain A et un grain B correspond à une mise en série des deux demi-grains correspondants.

A ce stade, il est donc possible d'évaluer le bilan thermique relatif aux deux types de grains, pour un élément de volume de largeur d_P, en prenant en compte le transfert thermique dans la direction axiale via les deux interfaces encadrant l'élément. Il est maintenant nécessaire d'adapter cette représentation, pour tenir compte du fait qu'un élément de volume mésoscopique n'a pas obligatoirement une largeur d_p. De plus, bien que le problème soit défini de manière monodimensionnelle à une échelle macroscopique (T_A et T_B sont fonctions uniquement de x), il existe des flux thermiques entre grains de types différents dans les deux autres directions.

[j] Notons que la conductivité globale calculée par Okazaki et al. ne permet que de lier un flux global à une différence de température globale, sans distinguer les deux profils de température correspondant aux deux types de grains. Or, c'est justement ce dernier aspect qui nous intéresse. Le calcul de la conductivité globale (par la méthode d'Okazaki) est donc insuffisant dans notre cas.

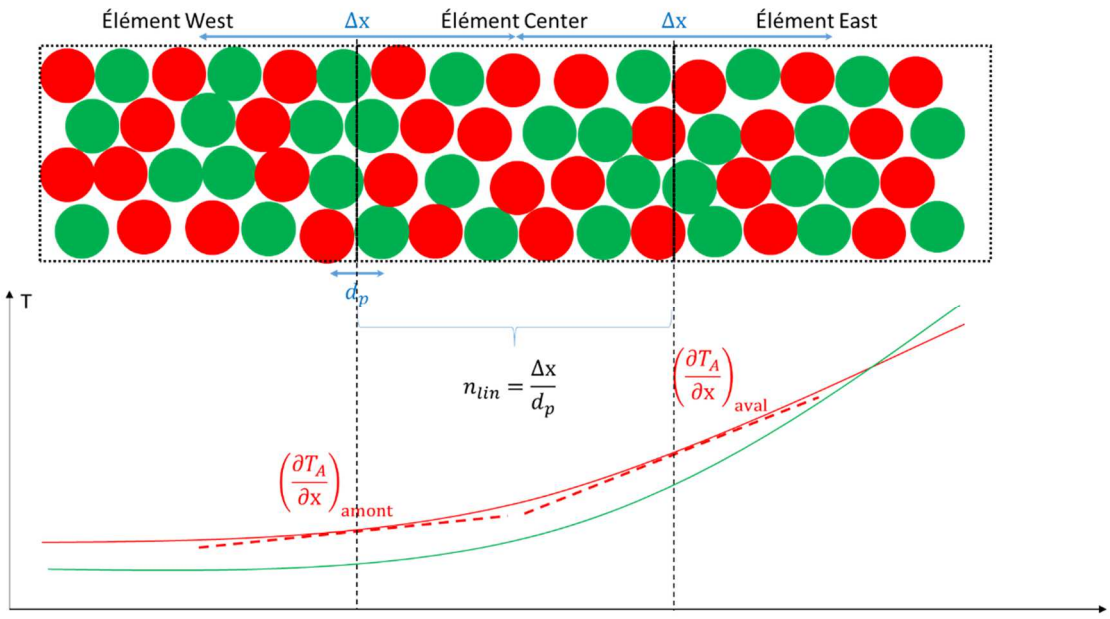


Figure 3.9. Profils de température de deux types de grains différents. Grains de type A (rouge) et de type B (vert). Le milieu est supposé infini et invariant par translation, dans les directions y et z.

Considérons que l'élément de volume mésoscopique est constitué de n_{lin} tranches juxtaposées, telles que chaque tranche a une épaisseur d_p. Il vient $n_{lin} = \frac{\Delta x}{d_p}$ [k]. D'une tranche à sa voisine, le flux apparent (par unité de surface correspondante) entre des grains de type X et leurs voisins de type Y s'écrit, de manière générique :

$\phi_{XY} = \lambda^{XY} . \frac{T_X - T_Y}{d_p}$ (Eq. 3.13)

(Y égal ou différent de X).

Cela revient à attribuer un coefficient d'échange $h^{XY} = \frac{\lambda^{XY}}{d_p}$, par unité de surface apparente commune à X et à Y, aux grains situés dans deux tranches adjacentes.

[k] Si Δx n'est pas un multiple de d_p, n_{lin} ne sera pas entier ; ce point n'est pas problématique, car il s'agit d'un simple intermédiaire permettant d'aboutir, au final, à une formulation continue.

Comme on le voit figure 3.9, si l'on raisonne sur l'élément mésoscopique central, plusieurs termes différents sont à prendre en compte dans le bilan d'énergie des grains A (le raisonnement symétrique est bien-entendu valable pour B) :

i) *Terme # 1 :* les grains A échangent de la chaleur avec les grains B, au sein même de l'élément Center. En revanche, puisque nous comptabilisons ici l'énergie contenue par tous les grains A de l'élément mésoscopique, ce bilan d'énergie ne doit pas faire intervenir d'échange de chaleur entre deux grains A appartenant à l'élément central : bien que la température d'un grain A ne soit pas égale à celle du A voisin, cette énergie reste interne à l'élément central considéré. A l'échelle de l'élément mésoscopique, le seul transfert à prendre en compte est donc de la forme

$\rho_A^{mix} \cdot C_{p_A} \cdot \frac{\partial T_{A_C}}{\partial t} = H_{int} \cdot (T_{B_C} - T_{A_C})$ (Eq. 3.14)

où T_{A_C} et T_{B_C} sont les températures moyennes de A et B au sein de l'élément mésoscopique considéré (Center). H_{int} représente le coefficient d'échange total entre toutes les particules A et B contenues dans un élément de volume ($W/K/m^3_{apparent}$).

Il nous faut maintenant évaluer le coefficient H_{int}. Pour cela, il nous faut calculer la surface apparente totale d'échange entre grains B et grains A, par unité de volume.

- Selon la direction x, chaque tranche de largeur d_p est encadrée par 2 interfaces d'échange, à l'exception des deux tranches situées aux extrémités de l'élément mésoscopique. Ces dernières n'ont, chacune, qu'une interface interne à l'élément Centre ; l'autre interface de chacune de ces deux tranches correspond à une interface mésoscopique, traitée à part (terme # 3). Selon l'axe x, la surface apparente d'échange interne entre A et B est donc, par unité de volume total :

  $S_{\mathrm{x}}^v = \frac{2 \cdot f_A \cdot f_B \cdot (n_{lin}-1)}{n_{lin} \cdot d_p}$ (Eq. 3.15)

- Selon les deux autres directions, le milieu étant infini, chaque élément de volume est encadré par deux interfaces sans exception :

  $S_{\mathrm{Y}}^v = S_{\mathrm{Z}}^v = \frac{2 \cdot f_A \cdot f_B}{d_p}$ (Eq. 3.16)

L'intégration du flux sur la surface d'échange A-B par unité de volume se traduit par $H_{int} = h^{AB} . (S_{\mathrm{x}}^v + S_{\mathrm{Y}}^v + S_{\mathrm{Z}}^v)$ soit, au final :

$H_{int} = 2 \cdot f_A \cdot f_B \cdot \frac{\lambda^{AB}}{d_p^2} \cdot \left(3 - \frac{d_p}{\Delta \mathrm{x}}\right)$ (Eq. 3.17)

ii) *Terme # 2 :* au niveau de l'interface entre deux élément mésoscopiques (West-Center et East-Center), il y a un transfert entre les particules A de l'élément voisin et les particules A de l'élément central. En effet cet échange de chaleur n'est pas interne à un élément mésoscopique ; il doit donc être pris en compte :

$$\rho_A^{mix} \cdot C_{p_A} \cdot \frac{\partial T_{A_C}}{\partial t} = -f_A^2 \cdot \lambda^{AA} \frac{\left[\left(\frac{\partial T_A}{\partial x}\right)_{interface\ amont} - \left(\frac{\partial T_A}{\partial x}\right)_{interface\ aval}\right]}{\Delta x} \text{ (Eq. 3.18)}$$

En utilisant l'approximation usuelle de la dérivée aux interfaces, cet échange vaut donc :

$$\rho_A^{mix} \cdot C_{p_A} \cdot \frac{\partial T_{A_C}}{\partial t} = f_A^2 \cdot \lambda^{AA} \cdot \frac{T_{A_W} - 2T_{A_C} + T_{A_E}}{\Delta x^2} \text{ (Eq. 3.19)}$$

où T_{A_W}, T_{A_E} et T_{A_c} sont les températures moyennes de A, respectivement dans l'élément West, East, Center.

Remarquons qu'ici, comme dans tout problème de conduction plus classique, les grains A situés au milieu de l'élément West ou East ne « connaissent » pas les grains A situés au milieu de l'élément Center. Néanmoins l'équation 3.19 attribue le bilan net du transfert de chaleur West-Center-East à la totalité des particules contenues dans les éléments considérés, et non aux seules particules interfaciales. Il s'agit de l'approche habituelle, qui repose fondamentalement sur l'idée que si $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ est quasi-uniforme sur l'élément de volume mésoscopique considéré, alors **chaque sous-élément de volume échange la même puissance volumique avec ses propres voisins immédiats. En d'autres termes ce bilan à l'échelle du volume mésoscopique permet en fait de représenter également le transfert entre deux grains A voisins au sein de l'élément central** (transfert dont nous avions noté l'existence sans toutefois le comptabiliser dans le terme # 1).

iii) *Terme # 3 :* au niveau de l'interface entre deux éléments mésoscopiques, il existe également un transfert entre B et A. Ce transfert s'opère sur une tranche de largeur d_p, il obéit donc à la relation 3.13.

Par contre, les températures directement accessibles (T_{B_W}, T_{B_E} et T_{A_c}) étant les températures moyennes de leurs éléments mésoscopiques respectifs, il nous faut évaluer T_B à l'interface dans les éléments West et East, et T_A à chacune des interfaces de l'élément Center. En linéarisant les profils de température autour de chaque interface il vient, pour le transfert depuis les grains B côté West vers A côté centre :

$$\phi_{B\ West \to A\ Center} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda^{AB}}{d_p} \cdot f_A \cdot f_B \cdot \left[\left(1 + \frac{d_p}{\Delta x}\right) \cdot \left(T_{B_W} - T_{A_C}\right) + \left(1 - \frac{d_p}{\Delta x}\right) \cdot \left(T_{B_C} - T_{A_W}\right)\right]$$

(Eq. 3.20)

Le même type d'interpolation permet d'accéder à $\phi_{B\ East \to A\ Center}$:

$$\phi_{B\ East \to A\ Center} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda^{AB}}{d_p} \cdot f_A \cdot f_B \cdot \left[\left(1 + \frac{d_p}{\Delta x}\right) \cdot \left(T_{B_E} - T_{A_C}\right) + \left(1 - \frac{d_p}{\Delta x}\right) \cdot \left(T_{B_C} - T_{A_E}\right)\right]$$

(Eq. 3.21)

La variation d'énergie des grains A dans l'élément Center, du fait de ce troisième terme de flux, est donc (en attribuant la puissance à l'élément mésoscopique entier) :

$$\rho_A^{mix} \cdot C_{p_A} \cdot \frac{\partial T_{A_C}}{\partial t} = \frac{\left(\phi_{B\ West \to A\ Center} + \phi_{B\ Est \to A\ Center}\right)}{\Delta x} \text{ (Eq. 3.22)}$$

3.1.2-ii Bilans d'énergie au sein d'un milieu constitué de grains de natures différentes - Formulation continue

L'objet du présent paragraphe est de regrouper les différents termes d'échange établis en 3.2.2-i, pour aboutir à une formulation continue (donc indépendante de Δx) du problème. Ici encore, le bilan sera fait pour l'espèce A (le bilan pour l'espèce B étant similaire). En sommant chacun des trois termes précédents, il vient :

$$\rho_A^{mix} \cdot C_{p_A} \cdot \frac{\partial T_{A_C}}{\partial t} = 2 \cdot f_A \cdot f_B \cdot \frac{\lambda^{AB}}{d_p^2} \cdot \left(3 - \frac{d_p}{\Delta x}\right) \cdot \left(T_{B_C} - T_{A_C}\right) + f_A^2 \cdot \lambda^{AA} \cdot \frac{T_{A_W} - 2T_{A_C} + T_{A_E}}{\Delta x^2}$$
$$+ \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda^{AB}}{d_p . \Delta x} . f_A . f_B . \left[\left(1 + \frac{d_p}{\Delta x}\right) . \left(T_{B_W} + T_{B_E} - 2 . T_{A_C}\right) - \left(1 - \frac{d_p}{\Delta x}\right) . \left(T_{A_W} + T_{A_E} - 2 . T_{B_C}\right)\right]$$

(Eq. 3.23)

soit, après regroupement des termes correspondant à une espèce, et identification de l'approximation centrée de la dérivée seconde :

$$\rho_A^{mix} \cdot C_{p_A} \cdot \frac{\partial T_{A_C}}{\partial t} = 6 \cdot f_A \cdot f_B \cdot \frac{\lambda^{AB}}{d_p^2} \cdot (T_B - T_A) + f_A^2 \cdot \lambda^{AA} \cdot \frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2}$$
$$+ \frac{1}{2} . \lambda^{AB} . f_A . f_B . \left(\frac{\partial^2 T_B}{\partial x^2} . \left(1 + \frac{\Delta x}{d_p}\right) + \frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} . \left(1 - \frac{\Delta x}{d_p}\right)\right) \text{ (Eq. 3.24)}$$

Le terme $f_A^2 \cdot \lambda^{AA} \cdot \frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2}$, correspondant à la conduction au sein de A seul, ne nécessite pas d'examen supplémentaire : sa forme est habituelle. En revanche, le terme de transfert « croisé » $6 \cdot f_A \cdot f_B \cdot \frac{\lambda^{AB}}{d_p^2} \cdot (T_B - T_A) + \frac{1}{2} . \lambda^{AB} . f_A . f_B . \left(\frac{\partial^2 T_B}{\partial x^2} . \left(1 + \frac{\Delta x}{d_p}\right) + \frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} . \left(1 - \frac{\Delta x}{d_p}\right)\right)$ mérite un supplément d'attention.

Le terme $6 \cdot f_A \cdot f_B \cdot \frac{\lambda^{AB}}{d_p^2} \cdot (T_B - T_A)$ correspond à l'échange entre A et B, dans le cas limite où le milieu serait infini et invariant selon l'axe x également.

Le terme $\frac{1}{2} . \lambda^{AB} . f_A . f_B . \left(\frac{\partial^2 T_B}{\partial x^2} . \left(1 + \frac{\Delta x}{d_p}\right) + \frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} . \left(1 - \frac{\Delta x}{d_p}\right)\right)$ correspond donc à l'écart entre cette situation limite, et la situation réelle, dans laquelle le milieu n'est ni infini ni invariant dans la direction axiale.

On remarque que pour que ce terme soit indépendant de Δx, il faut que :

$$\left|\frac{\Delta x}{d_p} . \left(\frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 T_B}{\partial x^2}\right)\right| \ll \left|\left(\frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_B}{\partial x^2}\right)\right| \text{ (Eq. 3.25)}$$

Ainsi :

i) Si $\frac{\Delta x}{d_p}$ a une faible valeur, cette approximation est d'autant mieux vérifiée. Ce point n'est pas spécifique à la situation que nous étudions ici : de manière générale, un pas d'espace plus fin rend les approximations (linéaires ou polynômiales) plus exactes. Dans notre cas, il peut sembler délicat de prendre $\Delta x < d_p$: tout le modèle est construit en supposant qu'un élément de volume est suffisamment grand pour contenir un échantillon représentatif des différentes phases en présence (élément mésoscopique). Toutefois, le milieu étant supposé infini et invariant dans les deux directions orthogonales à x, ces deux directions permettent d'offrir la représentativité que nous souhaitons, même pour des faibles Δx. Bien-entendu, ces hypothèses d'infinité et d'invariance selon deux directions sont elles-mêmes des approximations, de sorte que le modèle perdra tout de même son sens pour $\Delta x \ll d_p$.

ii) Pour un rapport $\frac{\Delta x}{d_p}$ donné, $\left(\frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 T_B}{\partial x^2}\right)$ doit être le plus petit possible en comparaison de $\left(\frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_B}{\partial x^2}\right)$. Autrement dit, il faut que les courbures des profils $T_A(x)$ et $T_B(x)$ soient similaires (écart de courbures négligeable devant la courbure de l'un ou l'autre des profils). Ce point prend son sens, lorsqu'on le met en parallèle avec la remarque que nous avions soulignée en 3.1.2-i (répartition uniforme du transfert volumique de chaleur $\Leftrightarrow \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \cong$ uniforme) : lorsque nous attribuons l'échange entre B et A, au niveau d'une interface, à la totalité de l'élément mésoscopique, cela suppose que la répartition volumique de la chaleur de B vers A peut être considérée comme uniforme, donc que les courbures de T_A et T_B sont proches.
Nous supposerons que cette hypothèse est vérifiée dans la pratique. En effet, bien que T_A diffère de T_B (il s'agit, justement, de ce que nous souhaitons prendre en compte), il est peu vraisemblable que les profils $T_A(x)$ et $T_B(x)$ adoptent des courbures très différentes : toute modification de T_B entraine une variation locale de T_A dans le même sens (et réciproquement). A plus forte raison, il ne semble pas réaliste, dans la pratique, d'avoir des courbures inverses $\left(\left(\frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2}\right) \times \left(\frac{\partial^2 T_B}{\partial x^2}\right) < 0\right)$.

Au final, en se plaçant dans les conditions qui permettent de négliger le terme dépendant de Δx, la formulation continue du bilan est obtenue :

$$\rho_A^{mix} \cdot C_{p_A} \cdot \frac{\partial T_A}{\partial t} = f_A^2 \cdot \lambda^{AA} \cdot \frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} + 6 \cdot f_A \cdot f_B \cdot \frac{\lambda^{AB}}{d_p^2} \cdot (T_B - T_A) + \frac{1}{2} . \lambda^{AB} . f_A . f_B . \left(\frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_B}{\partial x^2}\right)$$

(Eq. 3.26)

Remarquons, en conclusion de ces paragraphes 3.1.2-i et 3.1.2-ii, que les formules que nous avons établies conduisent aux formules usuelles de flux/conservation de l'énergie, dans le cas particulier où les grains A et B ont en fait des propriétés identiques (mêmes grains, nommés arbitrairement de deux façons différentes).

Dans ce cas nous avons bien entendu $T_A = T_B = T_{sol}$, $\lambda^{AA} = \lambda^{AB} = \lambda^{BB} = \lambda^{eff}$, et :

$$\rho_A^{mix} \cdot C_{p_A} \cdot \frac{\partial T_{sol}}{\partial t} + \rho_B^{mix} \cdot C_{p_B} \cdot \frac{\partial T_{sol}}{\partial t} = f_A^2 \cdot \lambda^{AA} \cdot \frac{\partial^2 T_{sol}}{\partial \mathrm{x}^2} + 2 \cdot \lambda^{AB} \cdot f_A \cdot f_B \cdot \frac{\partial^2 T_{sol}}{\partial \mathrm{x}^2} + f_B^2 \cdot \lambda^{BB} \cdot \frac{\partial^2 T_{sol}}{\partial \mathrm{x}^2}$$

soit

$$\rho_{sol} \cdot C_{p_{sol}} \cdot \frac{\partial T_{sol}}{\partial t} = (f_A + f_B)^2 \cdot \lambda^{eff} \cdot \frac{\partial^2 T_{sol}}{\partial \mathrm{x}^2} = \lambda^{eff} \cdot \frac{\partial^2 T_{sol}}{\partial \mathrm{x}^2} \text{ (Eq. 3.27)}$$

3.1.2-iii Conservation dans le milieu catalytique

Les échanges thermiques entre les grains sont pris en compte selon les relations établies en 3.1.2-ii. La direction x de la partie 3.1.2-ii correspond ici à la direction radiale (macroscopique), car c'est selon cette direction que le transfert solide-solide est de première importance. Selon la direction axiale du réacteur, nous ne prenons pas en compte de transfert thermique d'un élément de volume à l'autre : le transfert axial par conduction est supposé négligeable par rapport au transport axial d'enthalpie par le gaz. En revanche, le transfert entre grains de types différents, selon la direction axiale, reste bien-entendu à prendre en compte au sein d'un élément de volume. Cela revient à considérer que l'élément de volume est axialement beaucoup plus grand que le diamètre de grain (direction correspondant à un milieu infini en 3.1.2-ii). Enfin, selon la direction angulaire, l'invariance par rotation permet d'aboutir exactement aux mêmes relations que dans un milieu infini.

D'autre part, puisque nous comptabilisons les énergies/enthalpies totales du gaz, la chaleur de réaction ne figure pas explicitement ici non-plus, mais il faut tenir compte des flux enthalpiques liés à la matière échangée entre le gaz microporeux et le gaz macroscopique $\left(a_{v_{cat}} . \sum_i h_i(T_{cat}) \cdot M_i \cdot J_i\left(\xi = \frac{d_p}{2}\right)\right)$.

Le bilan d'énergie dans les grains catalytiques par unité de volume apparent total s'écrit :

$$\epsilon_{mic} \cdot \frac{\rho_{cat}^{\mathrm{mix}}}{\rho_{cat}^{mic}} \cdot \frac{24}{\mathrm{d_p^3}} \cdot \int_{\xi=0}^{\frac{d_p}{2}} \xi^2 \cdot \frac{\partial\left(\sum_i \mathrm{M_i} \cdot C_i^{\mathrm{mic}} \cdot u_i(T_{cat})\right)}{\partial t} \cdot d\xi + \rho_{cat}^{\mathrm{mix}} \cdot C_{cat} \cdot \frac{\partial T_{cat}}{\partial t} =$$

$$-a_{v_{cat}} . \phi_{cat-g} - a_v . \sum_i \mathrm{h_i(T_{cat})} \cdot \mathrm{M_i} \cdot J_i\left(\xi = \frac{d_p}{2}\right) + \left(\frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon) \cdot \rho_{cat}^{mic}}\right)^2 \cdot \frac{1}{r} . \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \lambda^{cat-cat} . \frac{\partial T_{cat}}{\partial r}\right)$$

$$+6 \cdot \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon) \cdot \rho_{cat}^{mic}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon) \cdot \rho_{cat}^{mic}}\right) \cdot \frac{\lambda^{cat-inerte}}{d_p^2} \cdot (T_{inert} - T_{cat})$$

$$+\frac{1}{2} . \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon) \cdot \rho_{cat}^{mic}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon) \cdot \rho_{cat}^{mic}}\right) . \frac{1}{r} . \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \lambda^{cat-inert} . \left(\frac{\partial T_{cat}}{\partial r} + \frac{\partial T_{inert}}{\partial r}\right)\right) \text{ (Eq. 3.28)}$$

où $\epsilon_{mic} \cdot \frac{\rho_{cat}^{mix}}{\rho_{cat}^{mic}} \cdot \frac{24}{d_p^3} \cdot \int_{\xi=0}^{\frac{d_p}{2}} \xi^2 \cdot \frac{\partial\left(\sum_i M_i \cdot c_i^{mic} \cdot u_i(T_{cata})\right)}{\partial t}$ correspond à l'énergie du gaz contenu dans le grain (échelle microscopique), et $\rho_{cat}^{mix} \cdot C_{cat} \cdot \frac{\partial T_{cat}}{\partial t}$ mesure les variations d'énergie du solide catalytique.

Les conditions aux limites s'écrivent:

$\left(\frac{\partial T_{cat}}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$ (Eq. 3.29)

$T_{cat}(r = R_{reac}) = T_{tube}$ (Eq. 3.30)

3.1.2-iv Conservation dans le milieu non catalytique

Les grains « inertes » peuvent, outre leur rôle de diluant, remplir également d'autres fonctions. Par exemple, il pourrait s'agir de grains sensibles à l'induction magnétique (cf. 1.3.2-ii). Une autre possibilité serait d'avoir des grains constitués d'un matériau dont la liquéfaction a lieu à une température appropriée (moyennant une encapsulation), pour stabiliser les variations transitoires de température (tamponner les hausses de température de la zone aval, ou les baisses de température de la zone amont qui provoquent les emballements transitoires). Ce dernier point implique que le bilan d'énergie fasse apparaitre explicitement les variations temporelles d'enthalpie, et non de température du grain, car la relation $T = f(h)$ pour un matériau à changement de phase n'est pas injective. Le bilan d'énergie s'écrit donc :

$$\rho_{inert}^{mix} \frac{\partial h_{inert}}{\partial t} = -a_{v_{inert}} \cdot \phi_{inert-g} + \left(1 - \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}}\right)^2 \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \lambda^{inert-inert} \cdot \frac{\partial T_{inert}}{\partial r}\right)$$
$$+6 \cdot \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}}\right) \cdot \frac{\lambda^{cat-inert}}{d_p^2} \cdot (T_{cat} - T_{inert})$$
$$+\frac{1}{2} \cdot \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}}\right) \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \lambda^{cat-inert} \cdot \left(\frac{\partial T_{cat}}{\partial r} + \frac{\partial T_{inert}}{\partial r}\right)\right)$$
$$+ \rho_{inert}^{mix} \cdot \eta_{induc}(T_{inert}) \cdot \mathcal{P}(t) \quad \text{(Eq. 3.31)}$$

où $\mathcal{P}(t)$ représente l'apport par induction (puissance par unité de masse des grains inertes). Cette valeur est imposée par consigne.

D'autre part, la sensibilité des particules au champ dépend de la température, d'où la présence du facteur η_{induc}. Pour le moment, dans un souci de simplification, ce facteur est pris égal à 1. Toutefois il serait possible, pour de futurs travaux, d'expliciter $\eta_{induc} = f(T_{inert})$.

η_{induc} tend à diminuer quand la température augmente ; il s'annule au-delà d'une certaine température (température de Curie). Il existe donc, en présence de l'induction magnétique, un effet stabilisateur qui peut éventuellement être exploité pour le fonctionnement dynamique.

Notons que le fait de prendre λ_{inert} constant est une simplification très forte dans le cas du grain à changement de phase. Pour le moment il s'agit seulement de voir si, en termes de bilan transitoire d'énergie, l'effet stabilisateur du grain à changement de phase peut être significatif.

Les conditions aux limites s'écrivent:

$\left(\frac{\partial h_{inert}}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$ (Eq. 3.32)

$$\begin{cases} h_{inert}(r = R_{reac}) = h_{inert}(T_{tube}) \; si \;\; T_{tube} \neq T_{fus} \\ \left(\frac{\partial h_{inert}}{\partial r}\right)_{r=R_{reac}} = 0 \;\; sinon \end{cases}$$ (Eq. 3.33)

3.2. Modèles complémentaires

3.2.1. Représentation du milieu poreux

3.2.1-i Milieu macroscopique

En supposant que le milieu est constitué de grains sphériques, de diamètre identique d_p (quel que soit le type de grains), la fraction de grains catalytiques dans le mélange de grains est $\frac{\rho_{cat}^{mix}}{\rho_{cat}} = \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon).\rho_{cat}^{mic}}$, et la fraction de grains inertes en est le complément, soit $1 - \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon).\rho_{cat}^{mic}}$

où ρ_{cat} est la masse volumique apparente macroscopique du catalyseur, s'il était seul.

La surface de contact grains-gaz macroscopique est, par unité de volume apparent total :

$a_v = 6.(1-\epsilon)/d_p$ (Eq. 3.34)

Les surfaces volumiques associées au catalyseur et aux grains inertes se déduisent de leur proportion volumique, soit :

$a_{v_{cat}} = a_v.\frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon).\rho_{cat}^{mic}}$ (Eq. 3.35)

$a_{v_{inert}} = a_v.\left(1 - \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon).\rho_{cat}^{mic}}\right)$ (Eq. 3.36)

Le taux de vide macroscopique ϵ est ici considéré comme une fonction de la position radiale. Plusieurs modèles sont disponibles dans la littérature, nous utilisons ici le profil de taux de vide proposé par Giese (137) (138), recommandé par Winterberg et al. (89) :

$\epsilon(r) = \epsilon^{\infty} \cdot \left(1 + 1.36 \cdot \exp\left(-5 \cdot \frac{R_{reac}-r}{d_p}\right)\right)$ (Eq. 3.37)

où le taux de vide en milieu infini ϵ^{∞} correspond au taux de vide en l'absence de toute paroi.

Soulignons qu'en raison de la prise en compte du profil radial de taux de vide, les densités apparentes de catalyseur et d'inerte sont des fonctions de la position radiale :

$\rho_{cat} = \rho_{cat}^{\infty} \cdot \frac{1-\epsilon}{1-\epsilon^{\infty}}$ (Eq. 3.38)

$\rho_{inert} = \rho_{inert}^{\infty} \cdot \frac{1-\epsilon}{1-\epsilon^{\infty}}$ (Eq. 3.39)

$\rho_{cat}^{mix} = \rho_{cat}^{mix^{\infty}} \cdot \frac{1-\epsilon}{1-\epsilon^{\infty}}$ (Eq. 3.40)

$\rho_{inert}^{mix} = \rho_{inert}^{mix\ \infty} \cdot \frac{1-\epsilon}{1-\epsilon^{\infty}}$ (Eq. 3.41)

3.2.1-ii Milieu microscopique

Le rayon des micropores r_{pore} est considéré comme constant. Nous l'obtenons, sur la base des valeurs de Xu & Froment (59), en considérant que le pore moyen doit conduire au même volume de vide microscopique, et offrir la même section, que la distribution réelle. Cela conduit à :

$r_{pore} = \left(\frac{1}{nb_{pores}} \cdot \sum_{k=1}^{nb_{pores}} \Delta V_{g,k} \cdot R_{pore,k}^2\right)^{1/2}$ (Eq. 3.42)

Où $nb_{pores} = 9$ est le nombre d'intervalles de tailles de pores mesurées par Xu & Froment, $\Delta V_{g,k}$ est le volume massique de vide associé à l'intervalle k ramené au volume massique de vide total, et $R_{pore,k}$ est la valeur centrale du rayon de pore de l'intervalle k. Numériquement, nous obtenons $r_{pore} = 128$ nm.

La perméabilité hydraulique des grains catalytiques, prise en compte dans le *Binary Friction Model*, est ensuite calculée comme (52) :

$B_0 = \frac{r_{pore}^2}{20} \cdot \frac{\epsilon_{mic}}{\left(1-\epsilon_{mic}\right)^2}$ (Eq. 3.43)

La tortuosité τ, qui intervient notamment dans le calcul des grandeurs effectives, peut être imposée en fonction de données trouvées dans la littérature (par exemple : 4.5 pour Xu & Froment) ; en l'absence de données disponibles la tortuosité pourrait être évaluée selon les recommandations de Wakao et Smith (139) :

$\tau = 1/\epsilon_{mic}$ (Eq. 3.44)

3.2.2. Calcul des flux énergétiques

Les conductivités effectives du milieu solide sont basées sur les relations de Zehner et Schlünder. Remarquons que ces conductivités sont des fonctions du taux de vide local et de la composition locale du gaz, elles dépendent donc de la position radiale.

La conductivité effective du gaz est basée sur les relations de Gunn et al. et Fahien et al. (équation 1.26). L'échange thermique entre les grains solides et le gaz macroscopique est calculé selon la relation de Gnielinski (équation 1.37). Nous ne prenons pas en compte de terme d'échange par rayonnement, ce qui tend à donner une valeur sous-estimée du transfert réel.

Cependant, comme illustré table 3.1, la relation de Gnielinski tend à donner un coefficient d'échange gaz-solide plus élevé que la plupart des autres relations que nous avons mentionnées en 1.4.3-iii. Il semble cohérent de ne pas accumuler des hypothèses qui surestimeraient (ou sous-estimeraient) le transfert thermique.

Corrélation	h_{s-g} calculé ($W/m^2/K$)
Ranz	468
Gupta	1260
Gnielinski	1418
Wakao & Kaguei	1013
Galloway & Sage	990

Table 3.1. Coefficient d'échange solide-gaz calculé par différentes corrélations, pour un Reynolds de 50, $d_p = 2$ mm, $\epsilon = 0.4$, $\lambda_{gas} = 0.15$ W/m/K.

Le coefficient d'échange solide-gaz est le même pour les deux types de grains. Pour le calcul du flux échangé entre les grains inertes et le gaz, il est nécessaire de calculer la température des grains en fonction de leur enthalpie. En prenant pour température de référence $T_{ref} = 273$ K, il vient :

$$T_{inert} = \begin{cases} T_{ref} + \frac{h_{inert}}{C_{inert\,sol}} \text{ si } h_{inert} < C_{inert\,sol}.(T_{fus} - T_{ref}) \\ T_{fus} + \frac{h_{inert} - C_{inert\,sol}.(T_{fus} - T_{ref}) - L_{fus}}{C_{inert\,liq}} \text{ si } h_{inert} > C_{inert\,sol}.(T_{fus} - T_{ref}) + L_{fus} \\ T_{fus} \text{ sinon} \end{cases}$$

(Eq. 3.45)

où T_{fus}, L_{fus} sont la température et l'enthalpie de fusion, et $C_{inert\,sol}$, $C_{inert\,liq}$ sont les capacités calorifiques massiques, à l'état solide et à l'état liquide respectivement.

Nous avons besoin également d'établir la relation $h_{inert} = f(T_{inert})$, car les conditions initiales nous indiquent typiquement les températures du système. Nous posons donc, à l'état initial :

$$h_{inert} = \begin{cases} C_{inert\,sol}.(T_{inert} - T_{ref}) \text{ si } T_{inert} < T_{fus} \\ C_{inert\,sol}.(T_{fus} - T_{ref}) + L_{fus} + C_{inert\,liq}.(T_{inert} - T_{fus}) \text{si } T_{inert} > T_{fus} \\ C_{inert\,sol}.(T_{fus} - T_{ref}) + L_{fus} \text{ sinon} \end{cases}$$

(Eq. 3.46)

Cela revient à considérer qu'à l'état initial, si le grain est exactement à T_{fus}, il est dans l'état juste liquéfié.

Le flux thermique entre la paroi du tube et le gaz macroscopique ϕ_{t-g} est tel que la condition aux limites d'égalité des températures 3.11 soit vérifiée. De même, l'échange thermique entre le tube et les solides ϕ_{t-cat} et $\phi_{t-inert}$ permet de respecter les conditions aux limites 3.30 et 3.33 respectivement. Au final, le flux cédé par le tube au milieu réactionnel est donc $\phi_{t-gs} = \phi_{t-g} + \phi_{t-cat} + \phi_{t-inert}$.

3.2.3. Zones non poreuses amont et aval

Chacune de ces zones est représentée en 0D. La conservation de la matière s'écrit, côté amont :

$$S_{reac} \cdot \frac{L-L_{reac}}{2} \cdot \frac{\partial C_i^{amont}}{\partial t} = \frac{Qn_i^{inj}+Qn_i^{recirc}}{n_t} - 2\pi \int_{r=0}^{r=R_{reac}} r \cdot C_i\left(r, z=\frac{L-L_{reac}}{2}\right) \cdot v_z\left(r, z=\frac{L-L_{reac}}{2}\right) \cdot dr \quad \text{(Eq. 3.47)}$$

où Qn_i^{inj} est imposé par consigne.

Côté aval, nous avons :

$$S_{reac} \cdot \frac{L+L_{reac}}{2} \cdot \frac{\partial C_i^{aval}}{\partial t} = 2\pi \int_{r=0}^{r=R_{reac}} r \cdot C_i\left(r, z=\frac{L-L_{reac}}{2}\right) \cdot v_z\left(r, z=\frac{L+L_{reac}}{2}\right) \cdot dr - \frac{Qn_i^{out}-Qn_i^{recirc}}{n_t} \quad \text{(Eq. 3.48)}$$

avec pour condition aux limites

$$C_i\left(z=\frac{3.L+L_{réac}}{2}, r\right) = C_i^{aval} \quad \text{(Eq. 3.49)}$$

et avec $Qn_i^{out} = C_i^{aval} \cdot K_{valve} \cdot (P_{man} - P_{out})$

Ces relations sont similaires à celles utilisées dans le premier modèle, la différence réside dans la nécessité d'intégrer radialement le flux, du fait de la représentation en 2D.

De même que pour le premier modèle (partie 2), le terme de recyclage est nécessaire pour éviter les singularités numériques lorsque le débit injecté est nul ; ce terme pourrait, au besoin, prendre une valeur pilotée de manière judicieuse.

La conservation de l'énergie s'écrit côté amont :

$$S_{reac} \cdot \frac{L-L_{reac}}{2} \cdot \frac{\partial \sum_i C_i^{amont}.u_i^{amont}}{\partial t} = 2\pi \frac{L-L_{reac}}{2}\left(T_{tube}^{amont} - T_{gas}^{amont}\right).h_{in\ out} + \sum_i \frac{Qn_i^{inj}.h_i(T^{inj})+Qn_i^{recirc}.h_i^{aval}}{n_t} - \sum_i 2\pi \int_{r=0}^{r=R_{reac}} r \cdot C_i\left(r, z=\frac{L-L_{reac}}{2}\right) \cdot v_z\left(r, z=\frac{L-L_{reac}}{2}\right) \cdot h_i\left(r, z=\frac{L-L_{reac}}{2}\right) \cdot dr \quad \text{(Eq. 3.50)}$$

Et côté aval

$$S_{reac} \cdot \frac{L+L_{reac}}{2} \cdot \frac{\partial \sum_i C_i^{aval}.u_i^{aval}}{\partial t} = 2\pi \frac{L-L_{reac}}{2}\left(T_{tube}^{aval} - T_{gas}^{aval}\right).h_{in\ out} - \sum_i \frac{Qn_i^{out}-Qn_i^{recirc}}{n_t} h_i^{aval} + \sum_i 2\pi \int_{r=0}^{r=R_{reac}} r \cdot C_i\left(r, z=\frac{L-L_{reac}}{2}\right) \cdot v_z\left(r, z=\frac{L+L_{reac}}{2}\right) \cdot h_i\left(r, z=\frac{L+L_{reac}}{2}\right) \cdot dr \quad \text{(Eq. 3.51)}$$

où $h_{in\ out}$, coefficient d'échange thermique entre le tube et le gaz en entrée/sortie, est pris constant égal à $\frac{0.55}{2.R_{reac}}$.

3.3. Simulateur

3.3.1. Ecriture du logiciel

A l'échelle macroscopique, le milieu réactionnel est discrétisé axialement en éléments de volume allant de $n_z = 1$ à $n_z = Nb_z$ axialement, et de $n_{RMAC} = 1$ à $n_{RMAC} = Nb_{RMAC}$ radialement. Dans chaque élément macroscopique, le grain catalytique représentatif est discrétisé de $n_{rmic} = 1$ à $n_{rmic} = Nb_{rmic}$. L'approche utilisée pour le maillage croisé et le calcul des grandeurs interfaciales est identique à celle détaillée en 2.1.3-i et 2.1.3-ii.
La table 3.2 regroupe les variables fondamentales et les équations associées, qui constituent le système résolu.

Variables	Equations	Nombre de variable/équations
C_i	3.1	$Nb_{esp} \cdot Nb_z \cdot Nb_{RMAC}$
Qn	3.5	$(Nb_z + 1) \cdot Nb_{RMAC}$
T_{gas}	3.9	$Nb_z \cdot Nb_{RMAC}$
T_{cat}	3.28	$Nb_z \cdot Nb_{RMAC}$
h_{inert}	3.31	$Nb_z \cdot Nb_{RMAC}$
C_i^{amont}	3.47	Nb_{esp}
C_i^{aval}	3.48	Nb_{esp}
T_{gas}^{amont}	3.50	1
T_{gas}^{aval}	3.51	1
C_i^{mic}	1.8	$Nb_{esp} \cdot Nb_z \cdot Nb_{RMAC} \cdot Nb_{rmic}$
J_i	1.22	$Nb_{esp} \cdot Nb_z \cdot Nb_{RMAC} \cdot Nb_{rmic}$
T_{tube}	2.17	$Nb_z + 2$
T_{cool}	2.16	$Nb_z + 2$

Table 3.2. Système d'équations, et les variables correspondantes, pour le modèle 2D-3T.

Nous utilisons cette fois le solveur algébro-différentiel DISCo'98 (140). Contrairement au cas du premier modèle, la matrice jacobienne est ici calculée de manière analytique, et sa structure (creuse) est explicitement codée. Le calcul par perturbation numérique et l'inversion d'une matrice de structure quelconque conduiraient à des temps de calcul prohibitifs.

3.3.2. Premiers résultats – influence du pas d'espace

La table 3.3 indique les conditions utilisées pour examiner les résultats obtenus, pour différents pas d'espace. Notons que les conditions sont proches de celles de la table 2.2, mais la densité de catalyseur est deux fois plus élevée.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
ρ_{cat}^{mix}	120 kg.m^{-3}	d_p	2×10^{-3} m
ρ_{dil}	1430 kg.m^{-3}	λ_{cat}	40 W. m^{-1}. K^{-1}
ρ_{cat}	890 kg.m^{-3}	λ_{inert}	40 W. m^{-1}. K^{-1}
L_{reac}	0.8 m	C_{cat}	1 000 kg. m^{-3}
L	1 m	C_{dil}	800 J. kg^{-1}. K^{-1}
n_t	400 tubes	ϵ^{∞}	0.4
T_{cons}	633 K	r_{pore}	128.10^{-9} m
D_{it}	5×10^{-3} m	λ_{ins}	0.04 W.m^{-1}.K^{-1}
Q_{cool}	1.25×10^{-3}m^3/s	λ_{cool}	0.077 W. m^{-1}. K^{-1}
ρ_{cool}	704 kg. m^{-3}	C_{cool}	2 600 J. K^{-1}. kg^{-1}
K_{valve}	2×10^{-7} m^3/s/Pa	μ_{cool}	$15.10^{-5} Pa.s$
R_{reac}	1×10^{-2} m	λ_{metal}	30 W. m^{-1}. K^{-1}
R_{tube}	1.1×10^{-2} m	$(\rho C)_{metal}$	3.5×10^6 J. m^{-3}. K^{-1}
e_{metal}	5×10^{-3} m	P_{out}	4.5 bars

Table 3.3. Paramètres de conception de réacteurs utilisés pour examiner l'influence du maillage.

La séquence dynamique simulée consiste, partant d'un réacteur à 473°C (pendant 10 s), à injecter 1 (n)m^3/h/tube de mélange stœchiométrique et à simultanément faire augmenter la température du caloporteur injecté, jusqu'à 623 K. Cette rampe d'augmentation du débit et de la température dure 600 s. Puis, les conditions sont maintenues pendant 600 autres secondes.
Dix maillages différents sont testés ; ces maillages, et les temps de calcul associés, sont reportés table 3.4. Remarquons que le pas d'espace radial macroscopique testé est égal au diamètre des grains, ou à la moitié de ce diamètre. La figure 3.10 indique l'évolution temporelle du rendement, pour les différents maillages, et la table 3.5 indique les températures de point chaud du catalyseur en régime permanent.

Simulation	Δz	Δr	$\Delta \xi$	Temps de calcul
1	5 cm	2 mm	0.25 mm	153 s
2	5 cm	2 mm	0.125 mm	219 s
3	5 cm	1 mm	0.25 mm	284 s
4	5 cm	1 mm	0.125 mm	414 s
5	2.5 cm	2 mm	0.25 mm	250 s
6	2.5 cm	2 mm	0.125 mm	501 s
7	2.5 cm	1 mm	0.25 mm	543 S
8	2.5 cm	1 mm	0.125 mm	778 s
9	5 cm	2 mm	0.0625 mm	483 s
10	5 cm	2 mm	0.03125 mm	760 s

Table 3.4. Plan d'expérience numérique associé à différents maillages.

Simulation	Température de point chaud (K)
1	650
2	659
3	646
4	653
5	650
6	659
7	647
8	654
9	666
10	671

Table 3.5. Température permanente de point chaud du catalyseur, pour les différents maillages envisagés.

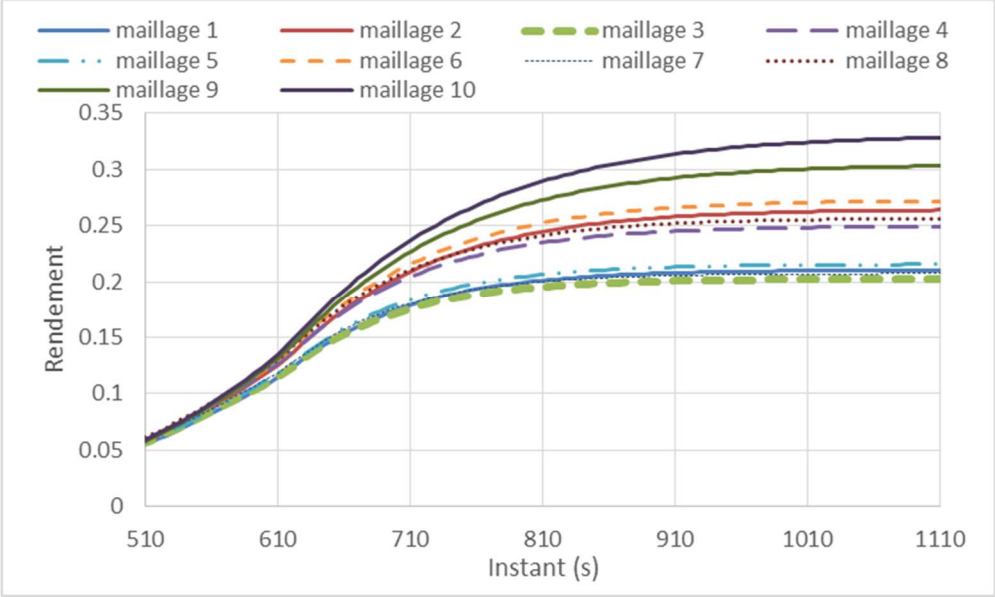


Figure 3.10. Evolution temporelle du rendement pour différents maillages.

Le résultat se révèle plus sensible au maillage microscopique qu'aux autres maillages. Les micropores ont un diamètre de $2.56 \cdot 10^{-7}$ m, aussi le rapport $\Delta\xi/r_{pore}$ est très élevé. Si le maillage n'est pas suffisamment fin, seul l'élément périphérique joue un rôle significatif, ce qui revient à représenter la zone la plus active en 0D. A titre illustratif, la figure 3.11 montre le profil radial premanent de $J_{CH4}(\xi)$, dans le réseau microporeux du grain catalytique situé dans l'élément $\{n_z = Nb_z, n_{RMAC} = Nb_{RMAC}\}$, dans le cas des simulations 1, 2, 9 et 10 (mêmes Δz et Δr, mais différents $\Delta\xi$). Lorsque $\Delta\xi = 0.25$ mm, la valeur de J_{CH4} d'une position dicrétisée à sa voisine est approximativement doublée. Corrélativement, les valeurs discrétisées de $\xi^2.J_{CH4}$ (qui interviennent dans le bilan microscopique de matière) sont environ quadruplées d'un élément à l'autre (figure 3.12), ce qui confirme que l'élément périphérique de volume porte à lui seul la grande majorité de la réaction. Aussi, pour que la zone la plus active soit représentée en 1D (et non via un unique élément de volume), un maillage plus fin est requis.

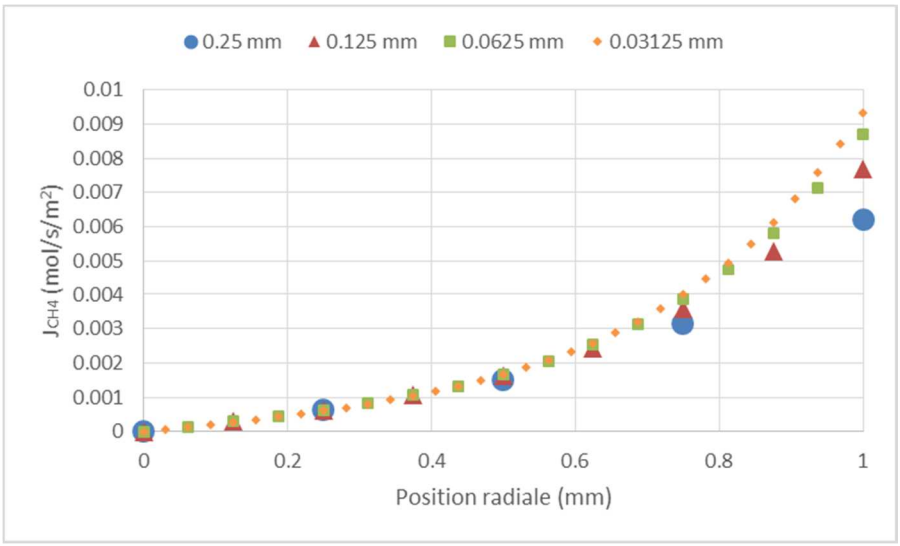


Figure 3.11. Flux microsopique permanents de CH_4 aux différentes positions radiales discretisées, pour quatre pas d'espace $\Delta\xi$ différents.

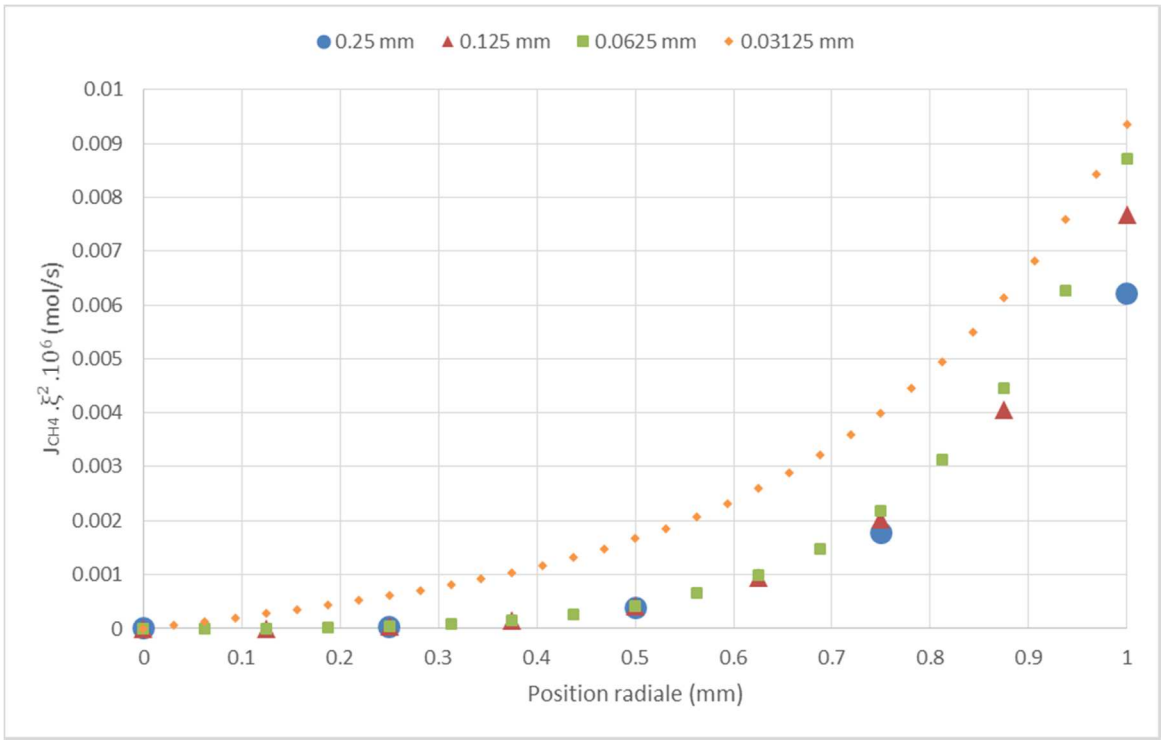


Figure 3.12. $J_{CH4}.\xi^2$ aux différentes positions radiales discretisées, pour quatre pas d'espace $\Delta\xi$ différents, en régime permanent.

3.3.3. Limites du simulateur

Au moment de la rédaction du présent manuscrit, des difficultés de convergence sont rencontrées. Ainsi par exemple, nous n'avons pas encore pu comparer les résultats numériques aux résultats expérimentaux de Xu & Froment : pour « forcer » le fonctionnement isotherme, il est nécessaire d'augmenter artificiellement les conductivités thermiques ou d'imposer des débits injectés très faibles ; chacune de ces deux situations conduit à une non-convergence.

Outre les calculs de la partie 3.3.2, seuls quelques calculs ont convergé (cf. partie 3.3.4). Ces calculs tendent à indiquer que la représentation physique du système est correcte : à l'image de ce qui est présenté en 2.1.3-v, nous avons examiné attentivement les bilans de matière et d'énergie, globement comme à l'échelle d'un élément de volume macroporeux ou microporeux. En revanche les difficultés numériques impliquent, pour le moment, de tester de nombreuses stratégies pour chaque calcul (au cas-par-cas), de sorte que nous ne pouvons pas encore lancer les calculs « à la chaine ». Chacun des calculs présentés en 3.3.4 a nécessité environ une semaine de recherche de stratégies numériques (pour quelques minutes de calcul numérique proprement-dit). Les principaux éléments qui entrent en jeu de manière couplée, pour conduire ou non à la convergence, sont les suivants :

- DISCo autorise deux options concernant l'évaluation de $\partial Y/\partial t$ à l'instant initial : il est possible de fournir le vecteur initial $\partial Y/\partial t$, ou de laisser DISCo le calculer. Bien que nous initialisons $\partial Y/\partial t$ de manière consistante, il est parfois nécessaire de demander à DISCo de le recalculer lui-même pour éviter un plantage ; dans d'autres cas c'est au contraire la valeur déterminée par nos soins qui doit être utilisée pour que le calcul aboutisse. Noter que, dans tous les cas, la différence entre le $\partial Y/\partial t$ recalculé par DISCo et celui que nous fournissons est pourtant infime ($< 10^{-15}$ typiquement).

- DISCo possède plusieurs modes, pour la résolution du système à chaque horizon de temps. Il lui est possible de dépasser l'horizon de temps et d'interpoler ensuite, ou bien d'atteindre l'horizon de temps sans autorisation de le dépasser. L'une ou l'autre de ces options peut conduire à un plantage, selon les cas. Il en est de même pour le choix des pas de temps internes initial/minimal/maximal : il peut être préférable de les imposer, ou de laisser DISCo les calculer lui-même.

- Le choix des tolérances est crucial. Deux types de tolérances, absolue et relative, interviennent dans l'acceptation d'une solution Y. La variation de chaque Y_i, d'une itération à l'autre, est comparée à $ATOL_i + Y_i \cdot RTOL_i$. Si les tolérances sont trop étroites, le solveur ne parvient pas à atteindre le critère de convergence en un nombre raisonnable d'itérations. Si les tolérances sont trop larges, une solution risque d'être acceptée trop tôt. Cela peut conduire, à un horizon de temps ulterieur, à rendre impossible la convergence car le système part d'un point trop éloigné de la réalité. La marge entre des tolérances trop larges et des tolérances trop élevées peut être très étroite, voire même inexistante. De plus, les tolérances sont également utilisées par le solveur pour déterminer les pas de temps mentionnés au point précédent.

Pour le moment, nous explorons à chaque simulation de multiples combinaisons de tolérances, plus ou moins larges, mais fixes pour une simulation donnée.Une possibilité serait d'adapter la tolérance en cours de simulation : il s'agit d'imposer une tolérance faible par défaut ; en cas de non-convergence à un horizon de temps, les tolérances sont réhaussées temporairement pour rechercher de nouveau une solution ; les tolérances sont à nouveau abaissées pour l'horizon suivant. Cette stratégie sera à tester à l'avenir.

- Notre système discrétisé est obtenu à partir d'équations non-adimensionnées. De ce fait les résidus correspondant à des équations différentes peuvent avoir des ordres de grandeurs très différents (17 ordres de grandeur d'écart). D'un point de vue numérique, cela peut rendre plus difficile la résolution du système linéaire impliquant l'opérateur de convergence. Aussi, nous définissons une constante pour chacun des résidus. Chaque résidu est divisé par sa constante associée : le but est de réduire les écarts d'ordres de grandeur entre équations différentes. Toutefois le choix des valeurs à attribuer aux constantes est délicat : un jeu de constantes donné, permettant de réduire les écarts d'ordres de grandeur de $\partial res_j/\partial Y_i$, peut faire augmenter les écarts d'ordres de grandeur sur $\partial res_i/\partial \dot{Y}_j$ (et inversement). Ici encore, les valeurs à attribuer aux constantes correctives sont donc déterminées au cas-par-cas.

- Pour résoudre le système, DISCo doit choisir les pivots de manière adaptée, pour conserver la structure creuse de la matrice tout en évitant les instabilités numériques. Dans une colonne donnée, une valeur n'est considérée comme un pivot éventuel qu'à condition que cette valeur soit au moins égale à une certaine proportion de la valeur maximale de la colonne. La proportion minimale peut être reglée.

- Pour le calcul du jacobien, le terme $\partial T_{inert}/\partial h_{inert}$ intervient. Lorsqu'il y a un changement de phase, l'équation 3.45 implique que $\partial T_{inert}/\partial h_{inert}$ vaut successivement $1/C_{inert_{sol}}$, 0 et $1/C_{inert_{liq}}$ par morceaux. Pour éviter les difficultés numériques associées aux deux discontinuités sous-jacentes, nous lissons le terme $\partial T_{inert}/\partial h_{inert}$. Ce dernier terme est calculé comme suit :

$$\frac{\partial T_{inert}}{\partial h_{inert}} = \frac{1-\exp\left(\frac{2.h_{inert}-\left(\left(T_{fus}-T_{ref}\right).C_{inert_{sol}}+\frac{L_{fus}}{2}\right)}{L_{fus}}\right)}{C_{inert_{sol}}} \text{ si } h_{inert} < \left(T_{fus}-T_{ref}\right).C_{inert_{sol}} + \frac{L_{fus}}{2}$$

$$\frac{\partial T_{inert}}{\partial h_{inert}} = \frac{1-\exp\left(-\frac{2.h_{inert}-\left(\left(T_{fus}-T_{ref}\right).C_{inert_{liq}}+\frac{L_{fus}}{2}\right)}{L_{fus}}\right)}{C_{inert_{liq}}} \text{ sinon (Eq 3.52)}$$

Lorsqu'il n'y a pas de changement de phase, $\partial T_{inert}/\partial h_{inert}$ ne souffre d'aucune discontinuité, et vaut exactement $1/C_{inert_{sol}}$. De manière surprenante, dans certains cas, le fait de fausser délibérément cette valeur (en la multipliant par 0.995) permet une convergence, que la valeur exacte ne permet pas.

Dans les rares cas où il a été possible d'obtenir une convergence avec deux stratégies différentes (par exemple : tolérances larges et recalcul de $\partial Y/\partial t$ vs. tolérances étroites et utilisation directe du $\partial Y/\partial t$ fourni), les résultats de calculs sont les mêmes pour les deux stratégies. Les cas de convergence ne sont donc probablement pas des « accidents », sans signification physique : la convergence est difficile à obtenir, mais les résultats semblent robustes. De plus, lorsque le calcul converge, le résultat obtenu est également robuste vis-à-vis d'un changement de valeur des horizons de temps intermédiaires choisis.

Soulignons que nous avons bien-entendu éliminé plusieurs causes *a priori* envisageables des plantages observés. En particulier, les matrices $\partial res_i/\partial Y_j$ et $\partial res_i/\partial \dot{Y}_j$, que nous avons calculées de manière analytique, voient leurs valeurs et leurs structures confirmées par la comparaison avec un recalcul par perturbations numériques. Il est donc peu vraisemblable que les difficultés de convergence soient dues à une malencontreuse erreur de calcul.

Pour que le logiciel soit utilisable dans la pratique, il sera naturellement nécessaire de trouver une stratégie numérique qui permette de lancer des calculs de manière systématique. Pour le moment, seuls quelques calculs, que nous présentons maintenant, ont pu être effectués.

3.3.4. Quelques résultats de calcul

Compte-tenu des difficultés de convergence qui viennent d'être mentionnées, nous avons souhaité obtenir des résultats pour 3 situations d'intérêt :

- un démarrage initial suivi d'une mise en standby, dans un cas où les grains inertes ne jouent qu'un rôle de diluant
- un démarrage initial suivi d'une mise en standby, dans le cas où les grains inertes peuvent changer de phase
- un démarrage où la température est soutenue par un apport de chaleur par induction, pour les grains inertes.

Dans chacun de ces calculs, les paramètres de conception et de fonctionnement ont été choisis de manière arbitraire : il n'est pas encore possible de réaliser d'optimisation tant que le simulateur rencontre des problèmes de convergence. Aussi les résultats présentés ici ne correspondent pas à des situations souhaitées d'un point de vue pratique : il ne s'agit que d'explorer quelques propriétés prédites par la simulation.

3.3.4-i Démarrage et mise en standby, avec grains inertes

La séquence dynamique simulée est la suivante :

- Montée en température du caloporteur pendant 600 s, puis maintien pendant 600 s, à 673 K. Aucun gaz n'est injecté pour le moment.
- Injection de mélange stœchiométrique CO_2/H_2 à raison de 1 (n)m^3/h/tube, à 393 K, selon une rampe de 30 s.
- Maintien des conditions pendant 600 s.
- Coupure de l'injection de gaz en 30 s.
- Maintien du standby pendant 6000 s (pas de gaz injecté, recirculation du caloporteur sans réchauffage ni refroidissement hors réacteur).

Les paramètres de conception du réacteur sont listés table 3.6. Noter que le réacteur possède quatre zones de dilution de catalyseur (profil à dilution étagée).

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
n_t	50 tubes	$\rho_{cat}^{mix}(1)$	60 kg. m^{-3}
R_{reac}	10^{-2} m	$\rho_{cat}^{mix}(2)$	120 kg. m^{-3}
e_{tube}	10^{-3} m	$\rho_{cat}^{mix}(3)$	240 kg. m^{-3}
L_{reac}	0.4 m	$\rho_{cat}^{mix}(4)$	480 kg. m^{-3}
$(\rho C)_{metal}$	$3.5 \cdot 10^6 J.K^{-1}.m^{-3}$	λ_{metal}	30 W. m^{-1}. K^{-1}
L	0.6 m	τ	4.5
D_{it}	$5 \cdot 10^{-3}$m	r_{pore}	$128 \cdot 10^{-9}$ m
e_{ins}	0.1 m	ΔV_g^m	$0.2508 \cdot 10^{-3} m^3.kg^{-1}$
λ_{ins}	0.04 W. m^{-1}. K^{-1}	ρ_{cat}^{mic}	2355.2 kg. m^{-3}
d_p	$2 \cdot 10^{-3}$ m	C_{cat}	1107 J. kg^{-1}. K^{-1}
ϵ^{∞}	0.4	λ_{cat}	10 W. m^{-1}. K^{-1}
ρ_{inert}^{mic}	$11 \cdot 10^3$ kg. m^{-3}	λ_{inert}	35 W. m^{-1}. K^{-1}
C_{inert}	129 J. kg^{-1}. K^{-1}	C_{cool}	2600 J. kg^{-1}. K^{-1}
ρ_{cool}	725 kg. m^{-3}	μ_{cool}	$1.7 \cdot 10^{-3}$ Pa. s
λ_{cool}	0.115 W. m^{-1}. K^{-1}	Q_{cool}	$7.5 \cdot 10^{-3}$m^3. s^{-1}
P^{out}	10^5Pa	K_{valve}	$3.4 \cdot 10^{-10}$m^3. s^{-1}. Pa^{-1}

Table 3.6. Paramètres de conception et de fonctionnement du réacteur simulé en 3.3.4-i

Le temps de calcul nécessaire à cette simulation est de 1760 s CPU (dont 594 pour l'atteinte du régime permanent nominal), avec un maillage $Nb_z \times Nb_{RMAC} \times Nb_{rmic} = 16 \times 5 \times 10$. L'évolution de la température du catalyseur lors de la séquence simulée est porté figures 3.13 et 3.14. Lors du chauffage initial, la température minimale se situe logiquement en partie axialement aval /radialement centrale du milieu poreux. A partir du moment où le gaz est injecté, la température en zone d'entrée tend à diminuer (gaz injecté à relativement basse température) tandis que la zone aval chauffe sous l'effet de la réaction. En régime permanent, la température maximale (⇔ vitesse de réaction maximale) est observée vers l'aval, dans l'axe du milieu poreux.

Les figures 3.15 et 3.16 indiquent, en régime permanent, l'écart de température entre les grains catalytiques et les grains inertes ($T_{cat}^{\infty} - T_{inert}^{\infty}$), et l'écart de température entre les grains catalytiques et le gaz ($T_{cat}^{\infty} - T_{gas}^{\infty}$). Si les écarts observés peuvent sembler modestes (< 9 K), rappelons que la cinétique est très sensible à la température : pour une énergie d'activation de 243 kJ/K (valeur typique de la réaction principale dans le cas de Xu & Froment), le passage de 800 à 809 K conduit à une hausse du facteur cinétique d'Arrhenius de 50%. La distinction gaz/grain inerte/grain catalytique ne semble donc pas anecdotique. L'écart $T_{cat}^{\infty} - T_{inert}^{\infty}$ est maximal, non pas au niveau de la zone la plus chaude de T_{cat}^{∞}, mais un peu en amont. L'écart $T_{cat}^{\infty} - T_{gas}^{\infty}$ est maximal à la même position axiale que le point chaud catalytique, mais à la position radiale périphérique. Autrement-dit, les écarts $T_{cat}^{\infty} - T_{inert}^{\infty}$ et $T_{cat}^{\infty} - T_{gas}^{\infty}$ sont maximaux dans les zones où le gradient (axial et radial respectivement) de T_{cat}^{∞} est maximal.

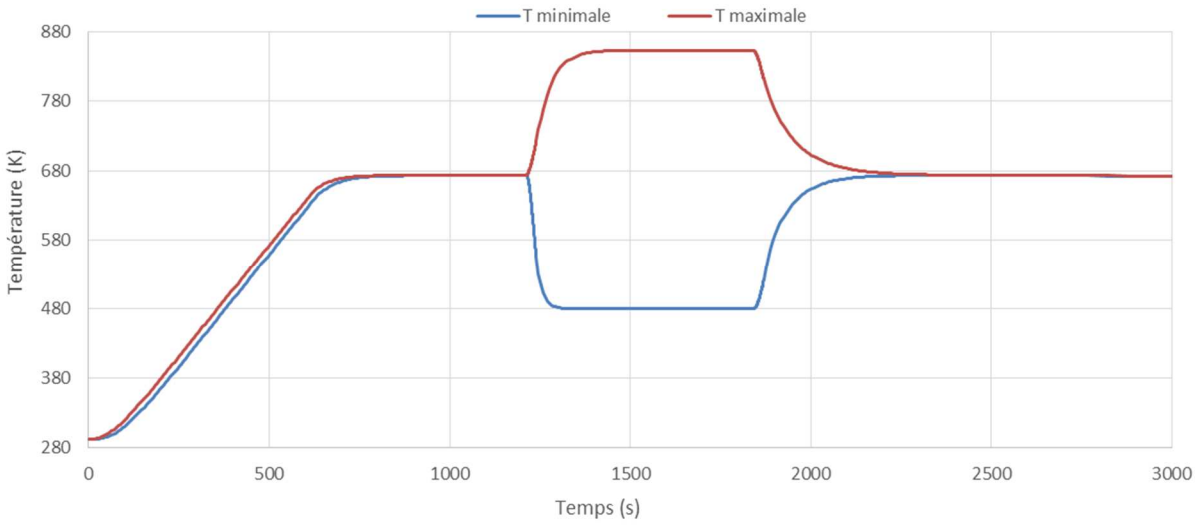
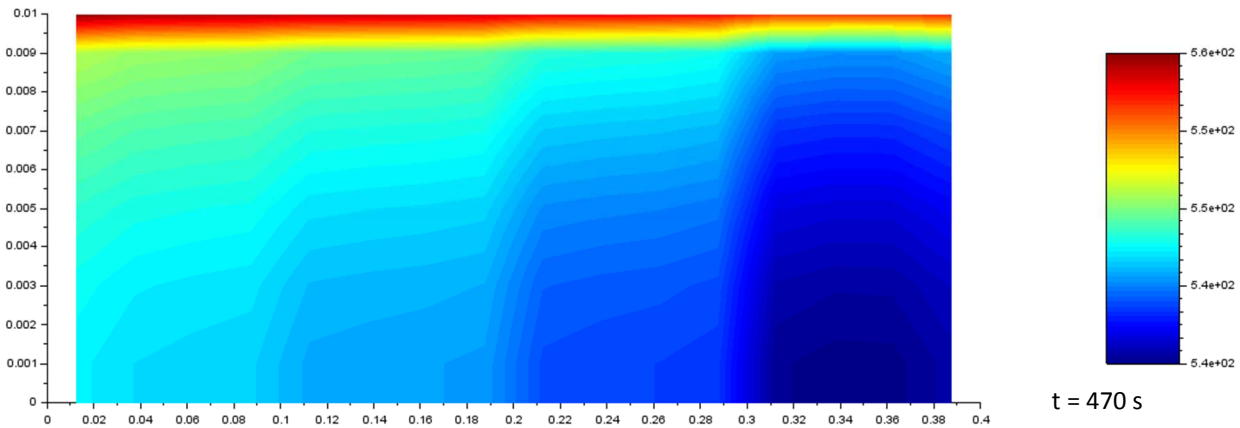


Figure 3.13. Evolution temporelle de la température de point chaud et de la température de point froid du catalyseur, lors de la séquence décrite en 3.3.4-i.



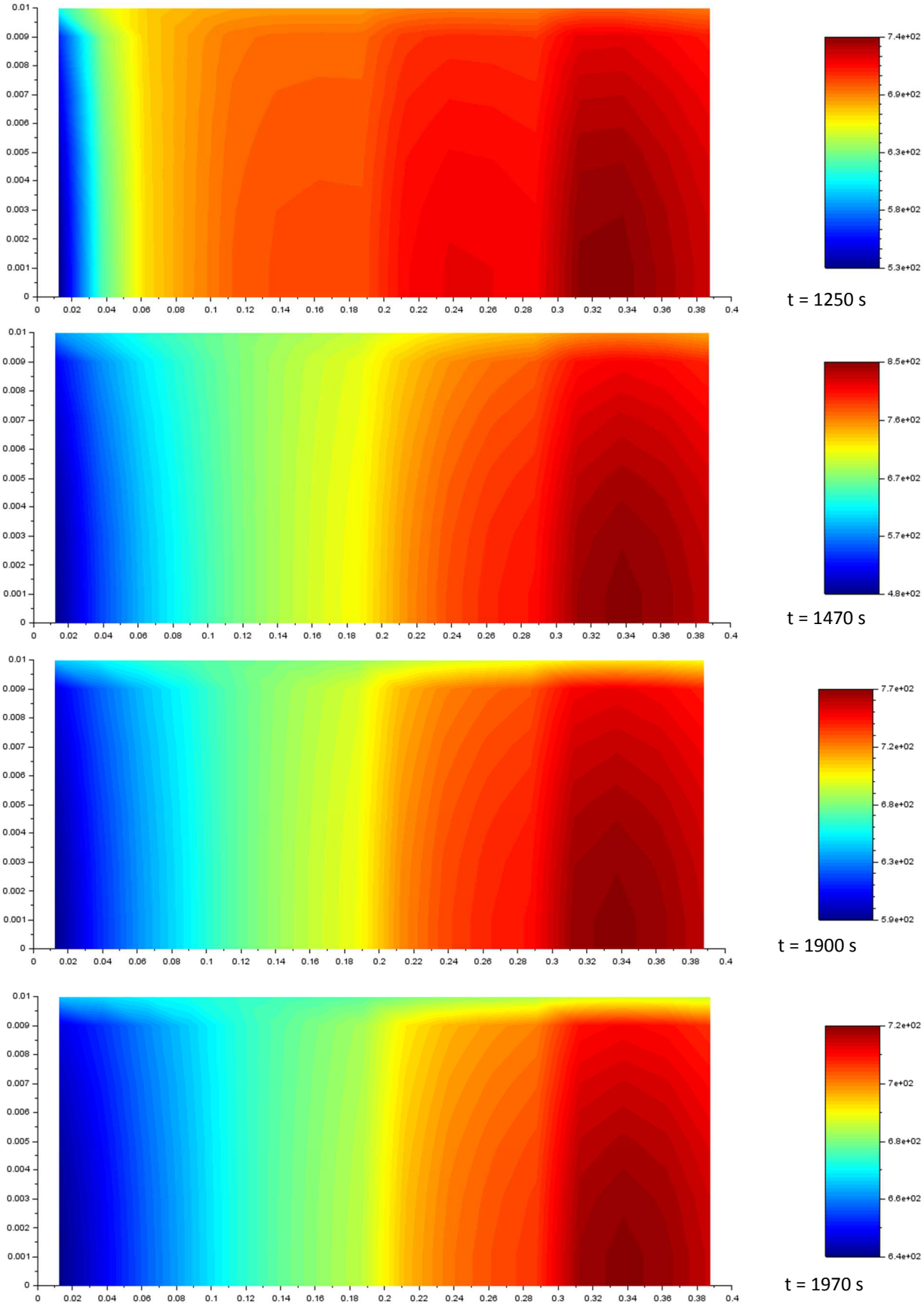


Figure 3.14. Profil 2D de température du catalyseur à différents instants, lors de la séquence décrite en 3.3.4-i. Abscisse = position axiale ; ordonnée = position radiale (m). Echelles de température en Kelvins.

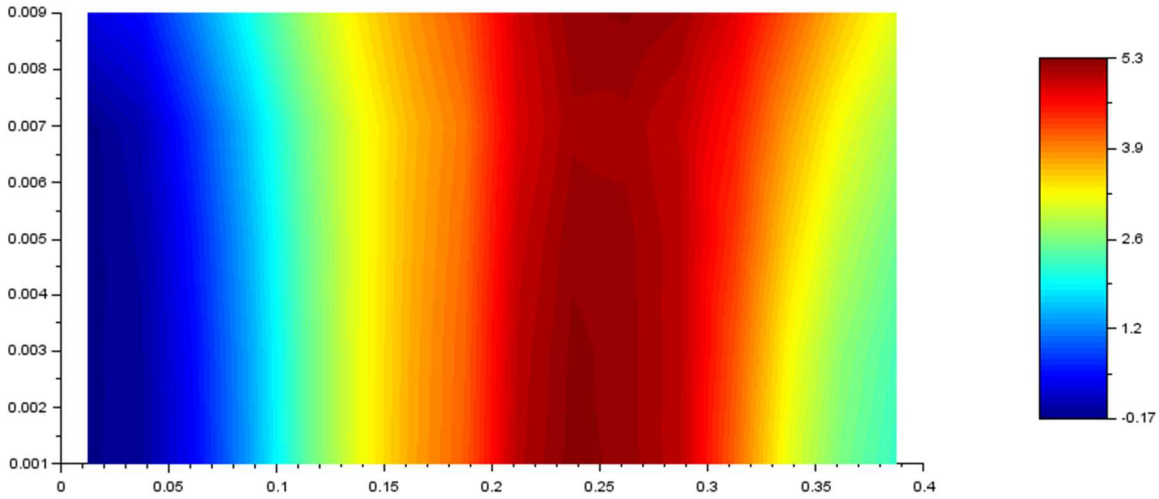


Figure 3.15. $T_{cat}^{\infty} - T_{inert}^{\infty}$ dans le cas étudié en 3.3.4-i. Abscisse = position axiale ; ordonnée = position radiale (m). Echelles de température en Kelvins.

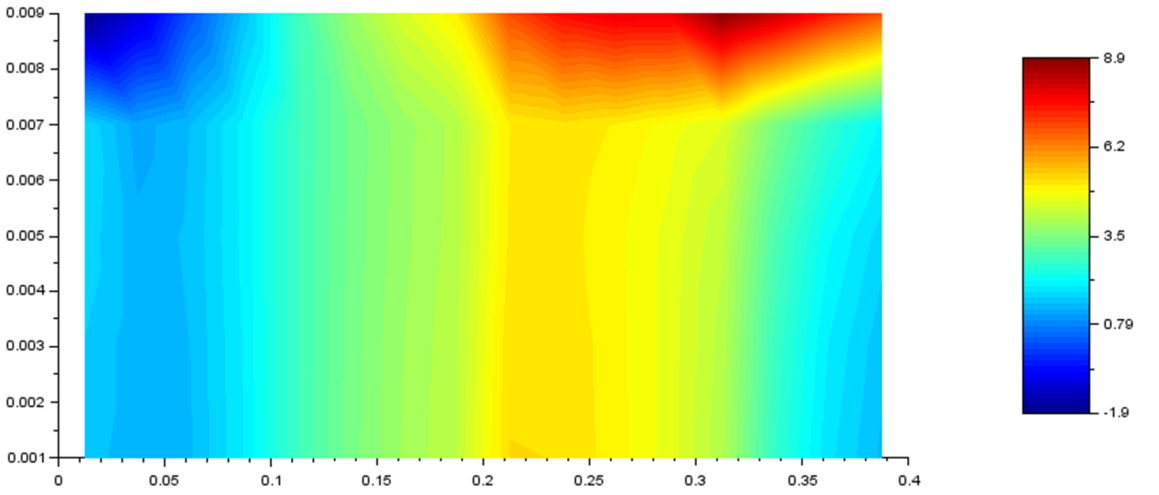


Figure 3.16. $T_{cat}^{\infty} - T_{gas}^{\infty}$ dans le cas étudié en 3.3.4-i. Abscisse = position axiale ; ordonnée = position radiale (m). Echelles de température en Kelvins.

3.3.4-ii Démarrage et mise en standby avec grains inertes à changement de phase

La séquence dynamique simulée est la même que celle décrite en 3.3.4-ii, et les paramètres du réacteur sont les mêmes que ceux indiqués table 3.6. La différence est que les grains inertes sont maintenant des grains à changement de phase. En se basant sur les propriétés du plomb : $C_{inert_{sol}} = 129\, J.K^{-1}.kg^{-1},\ C_{inert_{liq}} = 140\, J.K^{-1}.kg^{-1},\ L_{fus} = 16.16 \cdot 10^{3} J.kg^{-1},$ $T_{fus} = 600\, K.$

Remarquons qu'ici comme dans la simulation précédente, les grains catalytiques sont en fait très dilués : les grains inertes sont très majoritaires, de sorte que l'enthalpie de fusion impliquée ici est élevée.

Le temps de calcul est de 1807 s CPU : le changement de phase ne modifie pas significativement les temps de calculs. Les résultats obtenus sont portés figures 3.17 et 3.18. Nous pouvons observer les stabilisations temporaires de température du milieu catalytique, sous l'effet du changement de phase des grains inertes. Les paliers durent relativement longtemps lorsqu'il n'y a pas de circulation de gaz. En revanche, lorsque le gaz circule, le coefficient d'échange gaz/solide est élevé, et la zone de réacteur sujette au changement de phase est plutôt courte (seule la zone amont, dont T diminue, change de phase). La durée du palier est donc très faible. Bien-entendu nous ne pouvons pas, sur la base d'une simulation réalisée en conditions arbitraires, exclure totalement l'intérêt des grains à changement de phase. Néanmoins, la présente simulation suggère que même avec des concentrations élevées de grains à changement de phase, le tamponnage des températures en fonctionnement est très limité. Un matériau avec une enthalpie de fusion plus élevée donnerait certes un effet plus marqué ; mais selon toute vraisemblance cela ne suffirait pas à obtenir une stabilisation significative : les quantités d'énergie associées au changement de phase ne sont pas assez élevées en comparaison des puissances typiques rencontrées dans le réacteur de méthanation.

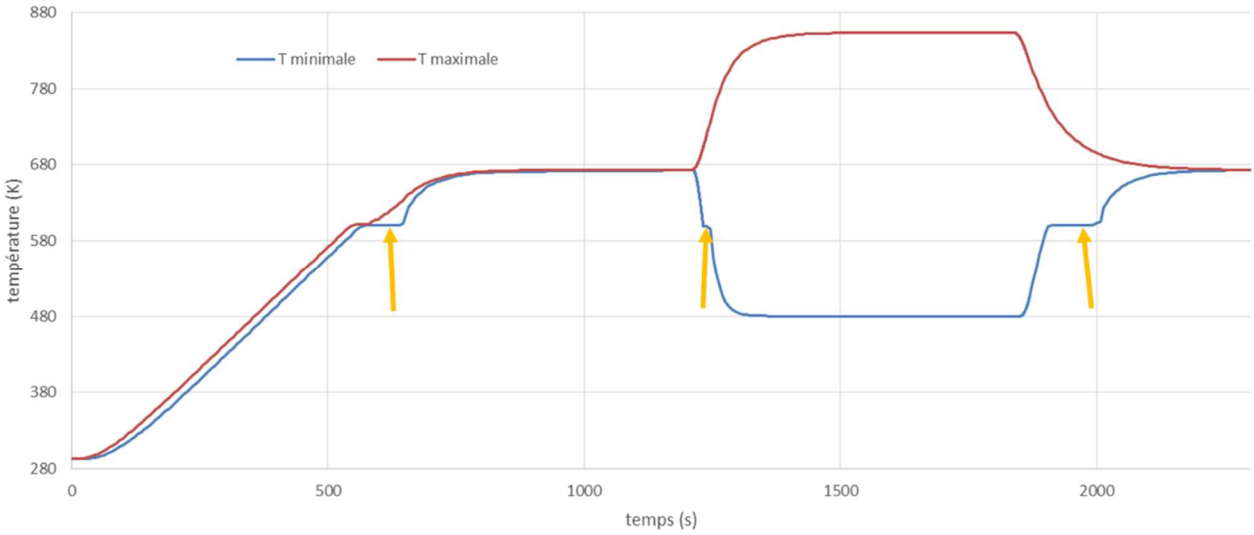
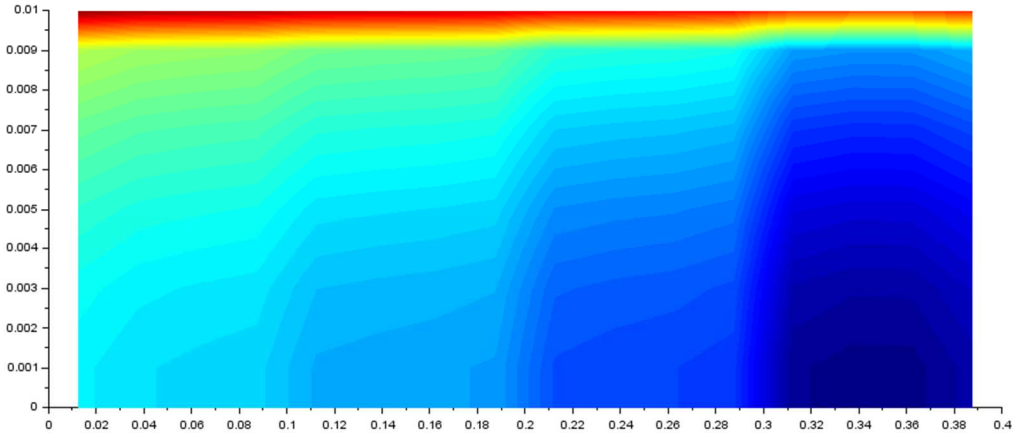
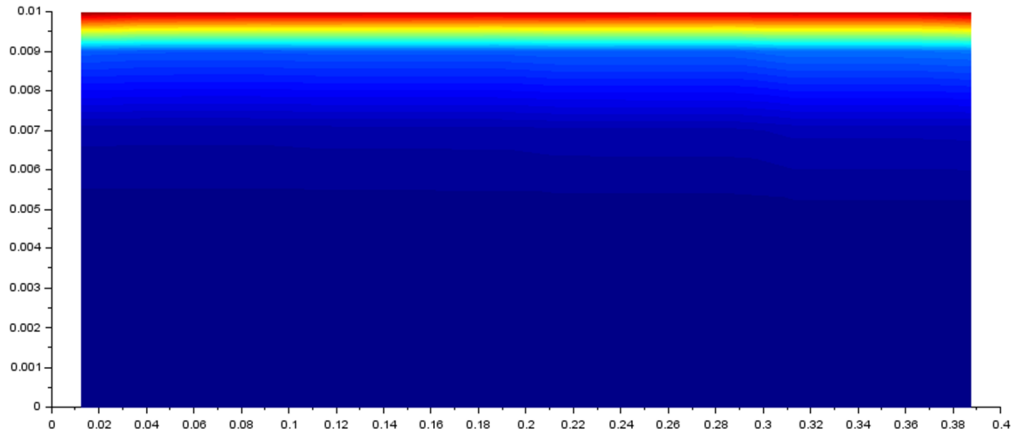


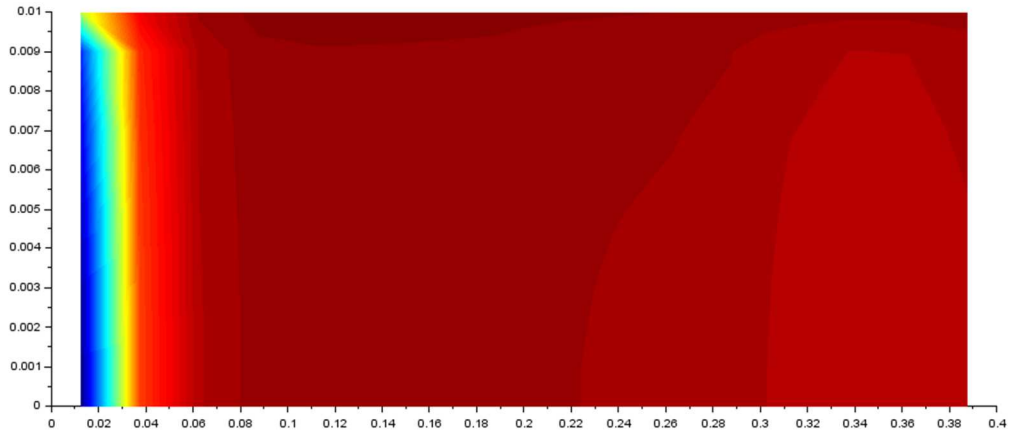
Figure 3.17. Evolution temporelle de la température de point chaud et de la température de point froid du catalyseur, en présence de grains inertes à changement de phase. Les plateaux pointés par les flèches orangées correspondent à l'effet stabilisateur des grains en fusion/solidification.



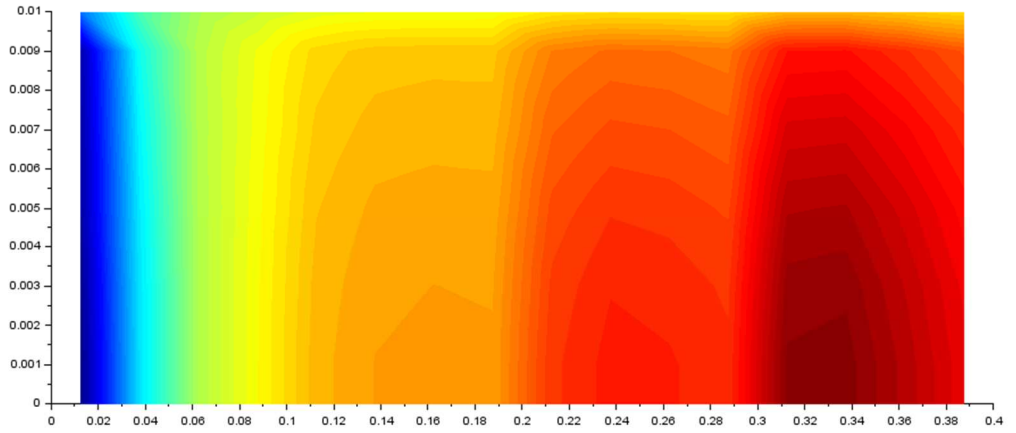
t = 500 s



t = 600 s



t = 1000 s



t = 1250 s

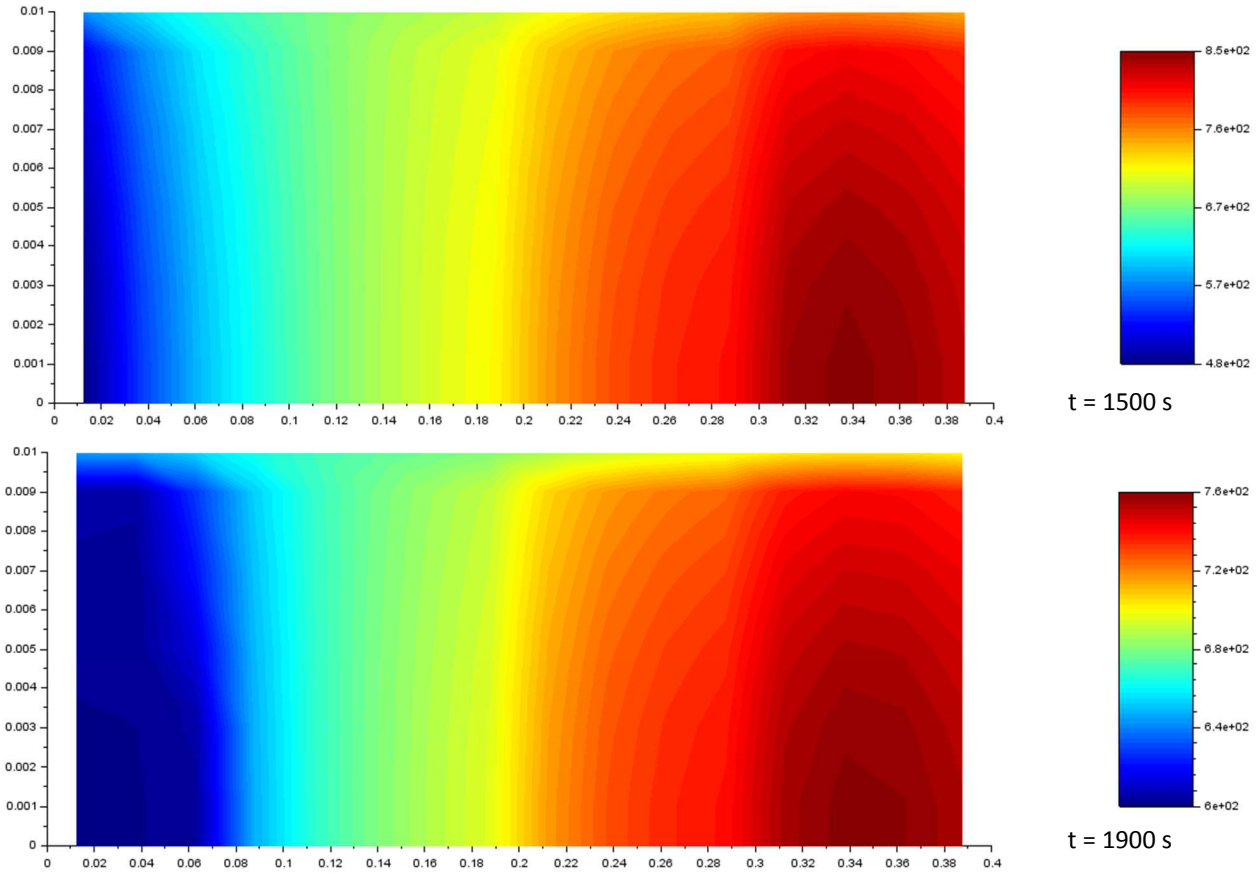


Figure 3.18. Profil 2D de température du catalyseur à différents instants, en présence de grains à changement de phase. Abscisse = position axiale ; ordonnée = position radiale (m). Echelles de température en Kelvins.

3.3.4-iii Démarrage initié par un apport de chaleur dû à l'induction

Nous souhaitons ici explorer l'hypothèse selon laquelle il serait possible de contrôler facilement le fonctionnement transitoire du réacteur, via l'apport de chaleur par induction sur les grains inertes. Le principe que nous envisageons consisterait à sur-refroidir le milieu réactionnel (c'est-à-dire à évacuer une puissance plus importante que la puissance libérée par la réaction, via un caloporteur à relativement basse température), et à éviter que la réaction ne s'effondre via l'apport, par induction, du complément de puissance qui permet de boucler le bilan d'énergie. Ainsi, si la température tendait à augmenter trop fortement, il serait possible de diminuer l'apport de chaleur par induction : le sur-refroidissement ramènerait ainsi la température à la baisse. Puisque l'apport de chaleur par induction est quasi-instantané, un contrôle en temps réel de la puissance à apporter permettrait de gérer toutes sortes de transitoires.

Dans le but de tester le principe de cette stratégie, la séquence simulée est la suivante :

- rampe de 600 s conduisant à l'injection d'un mélange stœchiométrique H_2/CO_2, et montée en température simultanée du caloporteur injecté jusqu'à 523 K.
- maintien de ces conditions pendant 600 s. La température de 523 K ainsi imposée est insuffisante pour initier la réaction.
- apport de chaleur par induction : $\mathcal{P}$ atteint sa valeur nominale $\mathcal{P}_n$ en 1 s. Deux valeurs de $\mathcal{P}_n$ seront testées : $1000\,W/kg_{inert}$ et $500\,W/kg_{inert}$. D'après des estimations préliminaires, la valeur $500\,W/kg_{inert}$ est insuffisante pour déclencher significativement la réaction, tandis que la valeur $1000\,W/kg_{inert}$ conduit à des températures excessives. Deux simulations sont donc lancées, correspondant chacune à l'une des deux puissances mentionnées.
- une troisième simulation est lancée, avec $\mathcal{P}_n = 1000\,W/kg_{inert}$. Lorsque la température tend à augmenter trop fortement, $\mathcal{P}$ redescend à $500\,W/kg_{inert}$ en 100 s.

➔ Nous souhaitons examiner dans quelle mesure la baisse de $\mathcal{P}$ permet de contrer la hausse de température (qui aurait lieu si $\mathcal{P}$ restait égale à $\mathcal{P}_n$).

Les caractéristiques du réacteur testé sont portées table 3.7. Notons la présence de deux zones de dilution : la moitié amont contient 2/3 de grains inertes et 1/3 de grains catalytiques (proportions volumiques) ; la moitié aval contient 1/3 de grains inertes et 2/3 de grains catalytiques. Le but est de mieux réchauffer la zone amont, puisque le gaz est injecté relativement froid (393 K).

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
n_t	50 tubes	$\rho_{cat}^{mix}(1)$	$471\ \mathrm{kg.m^{-3}}$
R_{reac}	10^{-2} m	$\rho_{cat}^{mix}(2)$	$942\ \mathrm{kg.m^{-3}}$
e_{tube}	10^{-3} m	λ_{metal}	$30\ \mathrm{W.m^{-1}.K^{-1}}$
L_{reac}	0.4 m	τ	4.5
$(\rho C)_{metal}$	$3.5 \cdot 10^6 J.K^{-1}.m^{-3}$	r_{pore}	$128 \cdot 10^{-9}$ m
L	0.6 m	ΔV_g^m	$0.2508 \cdot 10^{-3} m^3.kg^{-1}$
D_{it}	$5 \cdot 10^{-3}$m	ρ_{cat}^{mic}	$2355.2\ \mathrm{kg.m^{-3}}$
e_{ins}	0.1 m	C_{cat}	$1107\ \mathrm{J.kg^{-1}.K^{-1}}$
λ_{ins}	$0.04\ \mathrm{W.m^{-1}.K^{-1}}$	λ_{cat}	$10\ \mathrm{W.m^{-1}.K^{-1}}$
d_p	$2 \cdot 10^{-3}$ m	λ_{inert}	$80\ \mathrm{W.m^{-1}.K^{-1}}$
ϵ^∞	0.4	C_{cool}	$2600\ \mathrm{J.kg^{-1}.K^{-1}}$
ρ_{inert}^{mic}	$5 \cdot 10^3\ \mathrm{kg.m^{-3}}$	μ_{cool}	$1.7 \cdot 10^{-3}$ Pa.s
C_{inert}	$440\ \mathrm{J.kg^{-1}.K^{-1}}$	Q_{cool}	$7.5 \cdot 10^{-3}\mathrm{m^3.s^{-1}}$
ρ_{cool}	$725\ \mathrm{kg.m^{-3}}$	K_{valve}	$3.4 \cdot 10^{-10}\mathrm{m^3.s^{-1}.Pa^{-1}}$
λ_{cool}	$0.115\ \mathrm{W.m^{-1}.K^{-1}}$	P^{out}	10^5Pa

Table 3.7. Paramètres de conception et de fonctionnement du réacteur simulé en 3.3.4-iii

Les figures 3.19 et 3.20 représentent, pour $\mathcal{P}_n = 500\ W/kg_{inert}$ et $\mathcal{P}_n = 1000\ W/kg_{inert}$ respectivement, l'évolution temporelle de la température de point chaud et de point froid du catalyseur. Lorsque $\mathcal{P}_n = 500\ W/kg_{inert}$, le rendement permanent est inférieur à 3% du fait de la trop faible température atteinte. Lorsque $\mathcal{P}_n = 1000\ W/kg_{inert}$, on peut observer vers $t = 1600\ s$ un point d'inflexion de la température de point chaud, traduisant l'amorçage de l'emballement. Il semble donc judicieux, pour la troisième simulation, de déclencher l'abaissement de l'induction autour de l'instant 1600 s : aussi la rampe de baisse de $\mathcal{P}$ est imposée entre les instants 1581 s et 1681 s. Le résultat de cette simulation est porté figure 3.21. La hausse de température est transitoirement aggravée par la baisse de l'apport par induction, avant d'avoir un effondrement brutal de la température : il s'agit à nouveau d'un cas de wrong-way behavior. Autrement dit, bien que le bilan global d'énergie soit déficitaire pendant tout ce transitoire, il n'y a pas de baisse immédiate de la température dans la zone où l'emballement est amorcé, contrairement à ce que nous espérions. Lorsque l'emballement s'initie, la baisse de $\mathcal{P}$ n'empêche pas le bilan d'énergie d'être localement excédentaire : la surface d'échange thermique correspondant à la zone d'emballement est très faible, il n'y a donc pas de sur-refroidissement, malgré la faible température du caloporteur. L'emballement local a donc bien lieu, de manière transitoire, avant d'être contré par la propagation du front froid de l'amont vers l'aval du réacteur. Soulignons que ce résultat, effectué dans des conditions arbitraires et ne prenant pas en compte la décroissance de η_{induc} avec T_{inert}, ne prouve pas qu'il est impossible d'utiliser l'induction pour piloter le fonctionnement dynamique. En revanche nous voyons que le principe du sur-refroidissement avec soutien par l'induction, seul, ne résout pas les problèmes rencontrés par les technologies conventionnelles, car les couplages entre effets locaux sont toujours présents. Pour être éventuellement utilisable, ce principe nécessiterait une optimisation conjointe de la concentration des grains sensibles à l'induction, et du pilotage du champ magnétique imposé.

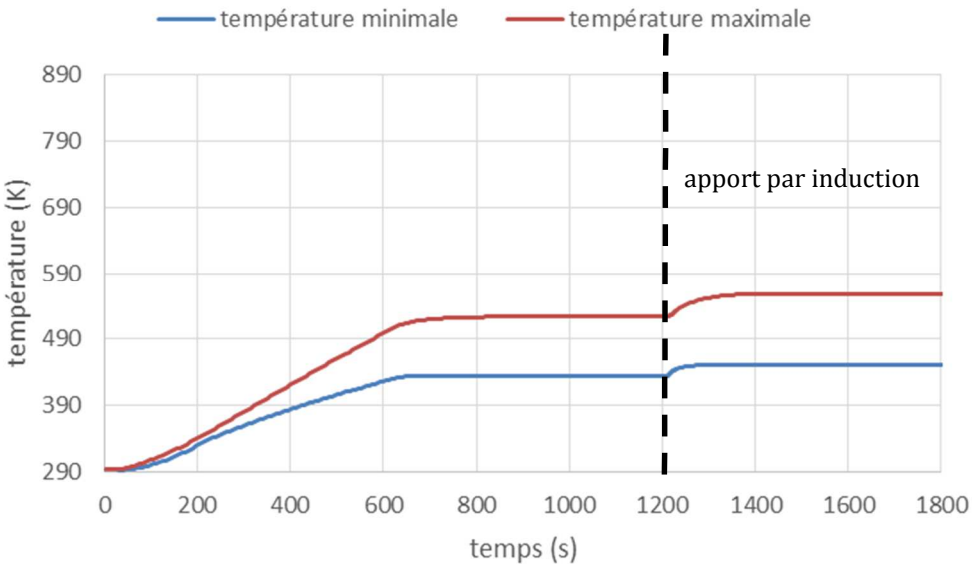


Figure 3.19. Evolution des températures maximale et minimale du catalyseur, lorsque l'apport par induction est de 500 W/kg_{inert}. L'induction démarre à l'instant 1210 s.

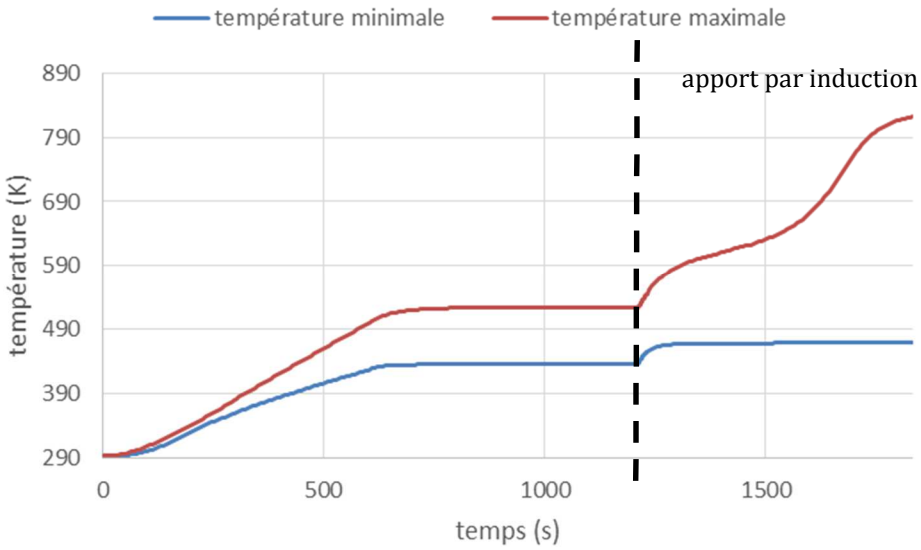


Figure 3.20. Evolution des températures maximale et minimale du catalyseur, lorsque l'apport par induction est de 1000 W/kg_{inert}. L'induction démarre à l'instant 1210 s.

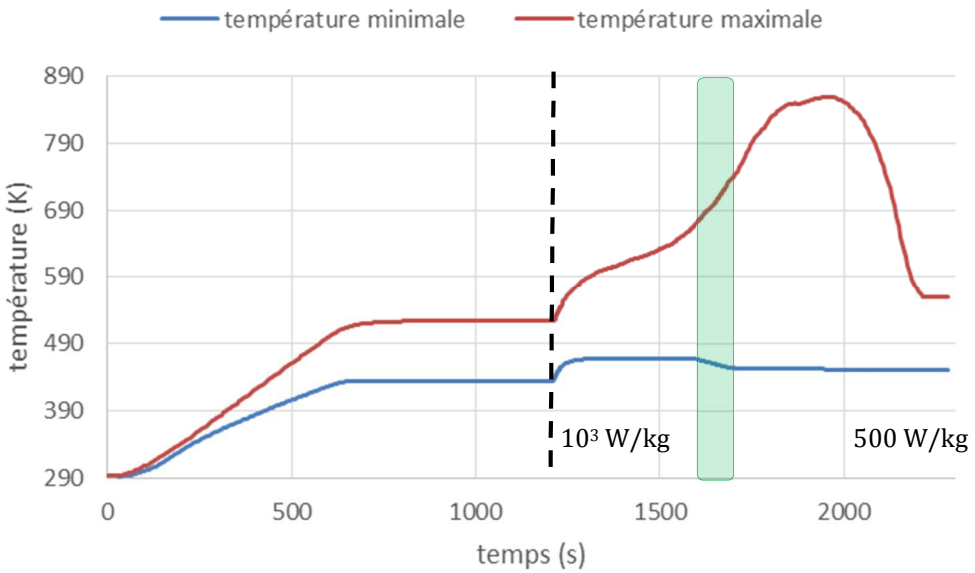


Figure 3.21. Evolution des températures maximale et minimale du catalyseur, lorsque l'apport par induction est de 1000 W/kg_{inert}, puis de 500 W/kg_{inert}. La diminution de l'induction se fait progressivement de 1581 s à 1681 s (zone verte), avant de rester constante.

3.4. Conclusion

L'un des intérêts principaux de la présente partie réside dans le travail théorique conduisant au développement d'un modèle qui distingue les températures de grains de deux types différents. La validité du modèle proposé devrait bien-entendu être vérifiée, via la mise en place d'une campagne expérimentale spécifique. Une telle campagne nécessiterait que les grains de types différents aient des températures significativement différentes, ce qui pourrait se faire :

- en présence d'une réaction exothermique ; le cas échéant, la détermination simultanée des propriétés thermiques et des paramètres cinétiques peut être envisagée (141)
- sans réaction, afin d'isoler l'aspect thermique ; la différence de température entre grains différents pourrait alors venir d'un apport par induction, auquel seraient sensibles uniquement certains grains. Cette approche suppose que la modélisation de l'apport par induction soit suffisamment précise.

Une amélioration du modèle proposé résiderait dans la prise en compte de grains ayant des diamètres différents. Pour le grain catalytique, il pourrait également être utile de considérer, non-pas un rayon de micropores moyen, mais un ensemble de rayons différents. Etant donné que les rayons de pores s'étendent sur plusieurs ordres de grandeur, il est en effet probable qu'un unique rayon moyen soit peu représentatif de la réalité (quelle que soit la façon dont la moyenne est calculée).

Les résultats obtenus dans les trois situations explorées doivent être pris avec prudence, car le simulateur développé n'a pas encore pu être validé de manière approfondie (bien que donnant des résultats théoriquement cohérents).

Conclusion générale

L'objectif général de la présente thèse était, sur la base d'un travail théorique et numérique, d'améliorer la compréhension des problématiques qui sont en jeu dans la conception d'un réacteur de power-to-gas, et de mettre à disposition des outils contribuant à résoudre les difficultés identifiées.

La bibliographie a montré que le fonctionnement dynamique nécessite une étude spécifique. Même si la mise en évidence des transitoires contre-intuitifs est relativement ancienne, les stratégies d'optimisation n'ont commencé à être véritablement étudiées que plus récemment. Les travaux portant sur l'optimisation se sont jusqu'alors focalisés essentiellement sur l'aspect « pilotage » (température du tube pour un démarrage rapide, recyclage partiel des produits pour des variations lentes de débit), en considérant que le réacteur proprement-dit a des propriétés données *a priori*. Or, la conception-même du réacteur a bien-entendu un impact important sur son fonctionnement dynamique. Une optimisation idéale aborderait le problème de manière globle {réacteur + pilotage} ; toutefois une telle approche, très complexe, ne peut pas être mise en oeuvre pour le moment.

Il nous est donc apparu pertinent de nous concentrer, en complément des travaux précédents, sur l'optimisation du réacteur lui-même : le but est que, pour un pilotage donné (*a priori* non-optimum), le réacteur soit performant et sûr lors d'une séquence dynamique donnée.

Cet objectif nous a amenés à introduire le concept de points critiques en espace et en temps : la présence de ces derniers est le signe de transitoires « délicats », la marge vis-à-vis de l'instabilité transitoire y est alors quantifiée. Le développement d'un modèle simple a permis d'illustrer la mise en œuvre d'une méthode d'optimisation, pour dimensionner un réacteur de manière à en garantir la sécurité lors d'un transitoire donné. Appliquant cette méthode à un réacteur dont le catalyseur présente un profil axial de dilution, nous avons montré que cette architecture peut rendre le fonctionnement transitoire moins performant et moins sûr que si les seuls critères de sécurité permanents étaient à considérer. Un tel réacteur peut ainsi conduire à un emballement transitoire (emballement suivi d'un dé-emballement) ; les critères permanents de sécurité ne permettent pas de détecter ce risque, puisque le réacteur est stable en régime permanent. Nous avons également montré que l'architecture qui permet la meilleure performance permanente (GHSV → catalyseur étagé) n'est pas obligatoirement la même que celle qui offre la meilleure performance transitoire (vitesse de démarrage → catalyseur uniforme). L'adage « qui peut le plus peut le moins » (⇔ un réacteur performant pour le régime transitoire est également performant en permanent) ne doit pas être considéré comme une règle générale, pour un système de power-to-gas.

Notre première contribution réside ainsi dans la meilleure compréhension du mécanisme à l'œuvre dans l'emballement transitoire, et dans la mise au point de l'outil méthodologique qui permet de se prémunir contre la survenue d'un tel phénomène.

Le simulateur utilisé pour illustrer la méthode susmentionnée, s'il a l'avantage d'être simple à écrire et d'offrir des temps de calculs relativement courts, est trop peu précis pour conduire à des résultats quantitativement utilisables.

Notre seconde contribution a donc consisté à créer un outil logiciel plus précis, distinguant les températures du gaz, du grain catalytique et du grain non-catalytique.

Le transport de la matière dans les micropores des grains catalytiques est explicitement représenté. L'existence d'un profil radial de taux de vide est également prise en compte. De premiers résultats ont pu être obtenus avec ce simulateur, il a notamment été possible de mener une exploration préliminaire du potentiel et des difficultés à résoudre pour le développement de technologies non-conventinonelles.

Soulignons que dans les deux modèles développés, un effort a été fait pour représenter correctement le comportement thermique du caloporteur. Ce point est souvent négligé dans des études proposées dans la littérature. Pourtant, les difficultés transitoires sont étroitement liées au comportement thermique du réacteur (temps caractéristique de variation des températures, efficacité de l'échange thermique), qui ne peut se réduire au comportement thermique du seul milieu réactionnel.

Plusieurs axes de travail seraient à explorer, en continuité des éléments présentés dans ce manuscrit. Une fois les problèmes de convergence du logiciel 2D-3T résolus, une phase de validation sera bien-entendu nécessaire.

Il serait ensuite pertinent de simuler des démarrages de réacteurs à catalyseur étagé, avec des durées de rampes plus ou moins longues, afin de savoir dans quelle mesure la rapidité des variations peut influencer l'instabilité transitoire. On peut envisager que, au-delà d'une certaine durée de rampe, les effets transitoires deviennent quasi-négligeables (approximation quasi-stationnaire valide), ou deviennent invariants quelle que soit la durée de la rampe. Si cette hypothèse était averée, il serait possible d'optimiser un réacteur à catalyseur étagé pour le fonctionnement intermittent, sans que l'optimum soit dépendant de la durée de variation de régime (pourvu que cette dernière soit suffisante). Cela ne permettrait certes pas au réacteur de paticiper au réglage primaire de fréquence, mais le réglage secondaire ou tertiaire serait potentiellement envisageable.

Un deuxième axe de travail consisterait à evaluer si le réacteur à catalyseur étagé est favorable ou non au fonctionnement dynamique, avec un débit qui varie continument (au sens mathématique) dans une plage donnée. Le fonctionnement en tout-ou-rien, que nous avons exploré pour le moment, n'est pas forcément suffisant pour un réacteur de power-to-gas. Or, lorsque différents débits sont envisagés, deux effets s'opposent. D'un côté, un fort débit améliore les échanges thermiques et fait diminuer le temps de séjour, ce qui tendrait à stabiliser le réacteur et à faire diminuer le rendement. D'un autre côté, la puissance de réaction est plus élevée, ce qui tendrait à faire augmenter la température locale et donc, la cinétique (déstabilisation, meilleur rendement). Ici encore, l'impact des durées de variation serait à étudier.

A plus long terme, il serait souhaitable de chercher à optimiser le couple {réacteur, pilotage}, toujours en tenant compte du critère d'instabilité transitoire.

Nous nous sommes focalisés ici sur un réacteur à catalyseur étagé. Soulignons à nouveau qu'au-delà de cette architecture, les méthodes, risques transitoires et axes de travail que nous avons mentionnés dans le présent manuscrit peuvent également être appliqués à un système global, constitué de plusieurs réacteurs en série, avec différents éléments complémentaires (recyclage, condensation intermédiaire, apport d'énergie par induction, système de chauffage ou de refroidissement externe etc).

Références

1. Schaaf T., Grünig J., Schuster M.R. et al.Methanation of CO2 - storage of renewable energy in a gas distribution system. Energ Sustain Soc (2014) 4: 2. https://doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1.

2. Multon B., Ruer J. Stocker l'électricité : oui, c'est indispensable et c'est possible. Pourquoi, où, comment ? contribution ECRIN au débat national sur les énergies. (2003).

3. Tarascon J.M. Filière hydrogène: de la production au stockage. Chaire Développement durable Environnement, Énergie et Société - chair annuelle (2011). Collège de France.

4. De Saint Jean M. Étude énergétique et évaluation économique d'une boucle de stockage - déstockage d'énergie électrique d'origine renouvelable sur méthane de synthèse à l'aide d'un convertisseur électrochimique réversible SOEC - SOFC. Thèse de doctorat. Ecole des Mines de Paris (2014).

5. Ulleberg Ø., Nakken T., Eté A., The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modeling tools. Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010). p. 1841-1852. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.077.

6. Parra D., Zhang X., Bauer C., Pate M.K. An integrated techno-economic and life cycle environmental assessment of power-to-gas systems. Applied Energy 193 (2017). p. 440-454. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.02.063.

7. Poullennec G.« A la découverte du système électrique », Cours de génie Atomique, INSTN (2008) p. 30.

8. Compte rendu - Mission d'information sur l'offre automobile française dans une approche industrielle, énergétique et fiscale. (2016). p. 11. http://www.assemblee-nationale.fr/14/pdf/cr-miautofr/15-16/c1516022.pdf.

9. Götz M., Lefebvre J., Mörs F., McDaniel Koch 1., Graf F., Bajohr S., Reimert R., Kolb T. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. Renewable Energy 85 (2016). p. 1371-1390. https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066.

10. Specht M. Power to Gas – zwischen Mythos und Wahrheit. dena Jahreskonferenz Power to Gas (2014).

11. Prescriptions Techniques applicables aux canalisations de transport de GRTgaz et aux installations de transport, de distribution et de stockage de gaz raccordées au réseau de GRTgaz. Prescriptions publiées en application du Décret n°2004-555 du 15 juin 2007.

12. Xu J., Froment G. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics. AIChE journal 35:1 (1989). https://doi.org/10.1002/aic.69035010.

13. Mutz B., Carvalho H.W.P., Mangold S., Kleist W., Grunwaldt J-D. Methanation of CO 2 : structural response of a Ni-based catalyst under fluctuating reaction conditions unraveled by operando spectroscopy. J Catal 327 (2015). p. 48–53. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.006.

14. Götz M. Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor. PhD thesis. Karlsruher Institut für Technologie (2014).

15. Vibhatavata P. Fabrication de carburant synthétique par valorisation du CO2 et de la chaleur nucléaire. These de doctorat de l'université Claude Bernard Lyon 1 (2012).

16. Brief R.S. et al. Metal Carbonyls in the Petroleum Industry. Environmental Health: An International Journal 23 (1971). p. 373-384. https://doi.org/10.1080/00039896.1971.10666023.

17. Matthischke S., Stefan Roensch S., Güttel R. Start-up Time and Load Range for the Methanation of Carbon Dioxide in a Fixed-Bed Recycle Reactor. Industrial & Engineering Chemistry Research 57 (2018), p. 6391-6400. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00755 .

18. Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J. Prabhakaran P., Bajohr S. Review on methanation – From fundamentals to current projects. Fuel 166 (2016). p. 276-296. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111.

19. Kiewidt L., Thöming J. Predicting optimal temperature profiles in single-stage fixed-bed reactors for CO2-methanation. . Chemical Engineering Science 132 (2015), p. 59-71. https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.03.068.

20. Villermaux J. Réacteurs chimiques - principes. Techniques de l'ingénieur J4010 (1994).

21. Lefebvre J., Götz M., Bajohr S., Reimert R., Kolba T. Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation. Fuel Processing technology 132 (2015) p. 83-90. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.040.

22. Ducamp J. Conception et optimisation d'un réacteur-échangeur structuré pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane de synthèse dédié à la filière de stockage d'énergie électrique renouvelable . Thèse de doctorat de l'université de Strasbourg (2015).

23. Ducamp J., Bengaouer A., Cigna J., Rigal E. Brevet WO 2016042063 A1 portant sur un réacteur échangeur comportant des cartouches réactives amovibles au contact direct d'un circuit de fluide caloporteur. (2016).

24. Brightling J., Farnell P., Foster C., Beyer F. Steam reforming—50 years of development and the challenges for the next 50 years. In AIChE 50th Annual Safety in Ammonia Plants and Related Facilities Symposium (2005) ;46:190–201, Toronto, Canada.

25. Villermaux J. Genie de la reaction chimique : conception et fonctionnement des reacteurs (1982).

26. Szeifert F., Chován T., Nagy L., Abonyi J., Árva P. Runaway of Chemical Reactors: Parametric Sensitivity and Stability. Hungarian Journal of Industry and Chemistry 35 (2007). p. 19-30. .

27. Adler J., Enig J.W. The critical conditions in thermal explosion theory with reactant consumption. Combustion and Flame 8:2 (1964). p. 97-103. https://doi.org/10.1016/0010-2180(64)90035-5.

28. Morbidelli M., Varma A. Parametric sensitivity and runaway in fixed-bed catalytic reactors. Chemical Engineering Science 41:4 (1986). p. 1063-1071. https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87193-7.

29. Zaldívar J.M., Cano J., Alós M.A., Sempere J., Nomen R., Lister D., MaschioG., Obertopp T., Gilles E.D., Bosche J., Strozzie F. A general criterion to define runaway limits in chemical reactors. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 16:3 (2003). p. 187-200. https://doi.org/10.1016/S0950-4230(03)00003-2.

30. Zaldívar J.M., Strozzi F., Bosch J. Divergence as a goal function for control and on-line optimization. AIChE journal 51:2 (2005). p. 678-681. https://doi.org/10.1002/aic.10339.

31. Lehr et al. Patent US 8,961,909 B2 SHELL-AND-TUBE REACTOR FOR CARRYING OUT CATALYTIC GAS PHASE REACTIONS . (2015).

32. Hwang S., Smith R. Heterogeneous catalytic reactor design with optimum temperature profile I: application of catalyst dilution and side-stream distribution. Chemical Engineering Science 59:20 (2004). p. 4229-4243. https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.05.037.

33. Tajbl et al. US Patent 3,967,936 for a methanation process utilizing split cold gas recycle (1976).

34. Hwang S., Linke P., Smith R. Heterogeneous catalytic reactor design with optimum temperature profile II: application of non-uniform catalyst. Chemical Engineering Science 59:20 (2004). p. 4245-4260. https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.05.036.

35. Türks D, Mena H., Armbuster U., Martin A. Methanation of CO2 on Ni/Al2O3 in a Structured Fixed-Bed Reactor—A Scale-Up Study. Catalysts 7:5 (2018). http://dx.doi.org/10.3390/catal7050152.

36. Crider J. E., Foss A.S. Computational studies of transients in packed tubular chemical reactors . AIChE journal 12:3 (1966). p. 514-522. https://doi.org/10.1002/aic.690120322.

37. Sharma C.S., Hughes R. The behaviour of an adiabatic fixed bed reactor for the oxidation of carbon monoxide—II: Effect of perturbations. Chemical Engineering Science 34:5 (1979). p. 625-634. https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85107-6.

38. Menzinger M., Yakhnin V., Jaree A., Silveston P.L., Hudgins R.R. Dynamic responses of packed bed reactors. Chemical Engineering Science 59:19 (2004).p. 4011-4022. https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.05.031.

39. Try R., Bengaouer A., Beurens P., Jallut C. Dynamic modeling and simulations of the behavior of a fixed-bed reactor-exchanger used for CO2 methanation. AIChE journal 64:2 (2017). https://doi.org/10.1002/aic.15874.

40. Greavy C., Adderley C.I. Generalized criteria for parametric sensitivity and temperature runaway in catalytic reactors. Chemical Engineering Science 28:2 (1973). p. 577-584. https://doi.org/10.1016/0009-2509(73)80055-7.

41. Hlaváček V., Votruba J. Hysteresis and Periodic Activity Behavior in Catalytic Chemical Reaction Systems. Advances in Catalysis 27 (1979). p. 59-96. https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60054-1.

42. Hlavacek V., Votruba J. Experimental Study of Multiple Steady States in Adiabatic Catalytic Systems. Advances in Chemistry - American Chemical Society (1974).

43. Sharma C.S., Hughes R. The behaviour of an adiabatic fixed bed reactor for the oxidation of carbon monoxide—II: Effect of perturbations. Chemical Engineering Science 34:5 (1979). p. 625-634. https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85107-6.

44. Lee J.P., Balakotaiah V., Luss D. Thermoflow multiplicity in a packed-bed reactor. II: Impact of volume change. AIChE journal 31:1 (1988). p. 37-44. https://doi.org/10.1002/aic.690340106.

45. Pita J., Balakotaiah V., Luss D. Thermoflow multiplicity in a packed-bed reactor: Conduction and cooling effects. AIChE journal 35:3 (1989). p. 373-384. https://doi.org/10.1002/aic.690350305.

46. Quina M., Quinta R., Start-up and wrong-way behavior in a tubular reactor: dilution effect of the catalytic bed. Chemical Engineering Science 55:18 (2000). p. 3885-3897. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00029-4 .

47. Matthischke S., Krüger R., Rönsch S., Güttel R. Unsteady-state methanation of carbon dioxide in a fixed-bed recycle reactor — Experimental results for transient flow rate ramps. Fuel Processing Technology 153 (2016). p. 87-93. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.07.021.

48. Bordet A., Lacroix L-M., Fazzini P-F., Carrey J., Soulantica K., Chaudret B. Magnetically Induced Continuous CO2 Hydrogenation Using Composite Iron Carbide Nanoparticles of Exceptionally High Heating Power . Angewandte Chemie International Edition 55:51 (2016). https://doi.org/10.1002/anie.201609477.

49. Bremer j., Rätze K., Sundmacher K. CO2 methanation: Optimal start-up control of a fixed-bed reactor for power-to-gas applications . AIChE journal 63:1 (2016). p. 23-31. https://doi.org/10.1002/aic.15496.

50. Rönsch S., Ortwein A., Dietrich S. Start-and-Stop Operation of Fixed-Bed Methanation Reactors – Results from Modeling and Simulation. Chemical Engineering & Technology 40:12 (2017). p. 2314-2321. https://doi.org/10.1002/ceat.201700229.

51. Guisnet M., Naccache C. Catalyse hétérogène - Mode d'action des catalyseurs. Techniques de l'Ingénieur J1250 (2004).

52. Wijngaarden R.J., Kronberg A., Westerterp K.R. Industial catalysis - optimizing catalysts and processes. Wiley-VCH (1998).

53. Froment G., Bischoff K., De Wilde J. Chemical reactor analysis and design - 3rd edition. Wiley & sons (2011).

54. Bird R. B., Stewart W., Lightfoot E. Transport phenomena. John Wiley & Sons, New-York, 2nd edition (2002).

55. Fuller E.N., Schettler P.D., Giddins J.C. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. Ind Eng Chem.58:5 (1966). p. 18–27. DOI: 10.1021/ie50677a00.

56. Kee R., Coltrin M., Glarborg P. Chemically Reacting Flow: Theory and Practice. . New Jersey, USA: Wiley (2005).

57. Tsotsas E., Schlünder E. On axial dispersion in packed beds with fluid flow: über die axiale dispersion in durchströmten festbetten. Chem Eng Process Process Intensif. 24:1 (1988). p. 15–31. https://doi.org/10.1016/0255-2701(88)87002-8.

58. Todd B., Young J.B. Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling. Journal of Power Sources 110:1 (2002). p. 186-200. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00277-X.

59. Xu J., Froment G. Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation . AIChE journal 35:1 (1989). p. 97-103. https://doi.org/10.1002/aic.690350110.

60. Mason E.A., Malinauskas A.P. Gas transport in porous media: the dusty gas model. Chemical engineering monographs 17 (1983).

61. Schlereth D., Hinrichsen O. A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO2. Chemical Engineering Research and Design 92:4 (2014). p. 702-712. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.014.

62. Crooke P. On the dependence of solutions to a dusty gas model on initial and boundary data backward in time. Journal of mathematical analysis and applications 42 (1973). p. 536-544. .

63. Markovic J., Omorjan R. APPLICABILITY OF LINEARIZED DUSTY GAS MODEL FOR MULTICOMPONENT DIFFUSION OF GAS MIXTURES IN POROUS SOLIDS. Acta Periodica Technologica 38 (2007). DOI:10.2298/APT0738075M.

64. HamdanM.H., Barron R.M. A dusty gas flow model in porous media. Journal of Computational and Applied Mathematics 30:1 (1990). p. 21-37. https://doi.org/10.1016/0377-0427(90)90003-I.

65. Kerkhof P.J.A.M. A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes the binary friction model. Chemical Engineering Journal 64:3 (1990). p. 319-343.

66. Unije U.V., Mücke R., Baumann S., Guillon O. Comparison of the Simplification of the Pressure Profiles Solving the Binary Friction Model for Asymmetric Membranes. Membranes 7:4 (2017). p. 1-12. DOI:10.3390/membranes7040058.

67. Nield D., Bejan A. Convection in Porous Media. 4th edition. Springer (2013). DOI 10.1007/978-1-4614-5541-7.

68. Nield D.A. Estimation of the stagnant thermal conductivity of saturated porous media. . Int. J. Heat Mass Transfer 34 (1991). p. 1575–1576.

69. Yagi S., Kunii D. Studies on effective thermal conductivities in packed beds. AIChE journal 3:3 (1957). p. 373-381.https://doi.org/10.1002/aic.690030317.

70. Kunii D., Furusawa D. Prediction of hot-spot location in catalytic fixed-bed reactors. The Chemical Engineering Journal 4:3 (1972). p. 268-281. https://doi.org/10.1016/0300-9467(72)80024-8.

71. De Wasch A., Froment G. Heat transfer in packed beds. Chemical Engineering Science 27:3 (1972). p. 567-576. https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)87012-X.

72. Leva, M., Heat Transfer to Gases through Packed Tubes. Ind. Eng. Chem., 23 (1931). p. 910-913.

73. Dixon A. Wall and particle shape effects on heat transfer in packed bed . Chemical Engineering Communications 71:1 (1988). p. 217-237. https://doi.org/10.1080/00986448808940426.

74. Yagi S., Wakao N. Heat and mass transfer from wall to fluid in packed beds. AIChE journal 5:1 (1959). https://doi.org/10.1002/aic.690050118.

75. Dixon A. An improved equation for the overall heat transfer coefficient in packed beds. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 35:5 (1996). p. 323-331. https://doi.org/10.1016/0255-2701(96)80012-2.

76. Kunii D. , Smith J.M., Heat transfer characteristics of porous rocks. AIChE journal 6:1 (1960). p. 71–79. https://doi.org/10.1002/aic.690060115.

77. Bedarkar S., Viswanathan N.,Ballal N. Measurement of Thermal Conductivity along the Radial Direction in a Vertical Cylindrical Packed Bed. Journal of Powder Technology (2015). http://dx.doi.org/10.1155/2015/584538.

78. Tsotsas E., Wärmeleitfähigkeit von Schüttschichten. VDI-Wärmeatlas.Springer,Berlin/Heidelberg (2006). p.422–430.

79. Dixon A., Cresswell D. Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds. AIChE journal 25:4 (1979). p. 663-676. https://doi.org/10.1002/aic.690250413.

80. Zehner P., Schlünder E.P. Wirmeleitfahigkeit von Schiittungen bei massigen Temperaturen. Chemie-lngenieur Technik, 42,933 (1970).

81. Littmann H., Sliva D.E. Gas-Particle Heat Transfer Coefficients in Packed Beds at Low Reynolds Numbers. Fourth International Heat Transfer Conference, Paris-Versailles, 1, CT 1.4 (1970).

82. Kunii D., Smith J.M. Heat transfer characteristics of porous rocks: II. Thermal conductivities of unconsolidated particles with flowing fluids. AIChE journal 7:1. https://doi.org/10.1002/aic.690070109.

83. Willhite G.P., Kunii D., Smith J.M. Heat transfer in beds of fine particles (heat transfer perpendicular to flow). AIChE journal 8:3 (1962). https://doi.org/10.1002/aic.690080315.

84. Gunn D.J., Pryce D.. Dispersion in Packed Beds. Trans. Inst. Chem. Engrs., 47, T341 (1969).

85. Fahien R.W., Smith J.M. Mass transfer in packed beds. AIChE journal 1:1 (1955). https://doi.org/10.1002/aic.690010104.

86. Bauer R., Schlünder E.U. Effective radial thermal conductivity of packing in gas flow. Part II. Thermal conductivity of the packing fraction without gas flow. . Int Chem Eng. 18:2 (1978). p.189–204. .

87. Yagi S., Kunii D. Studies on heat transfer near wall surface in packed beds. AIChE journal 6:1 (1960). p. 97-104. https://doi.org/10.1002/aic.690060119.

88. Tsotsas E., Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen . VDI-Wärmeatlas. Springer, Berlin/Heidelberg (2006), p.1213–1227.

89. Winterberg M., Tsotsas E. A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres. Chemical Engineering Science 55:5 (2000). p. 967-979. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00379-6.

90. Jorge L.M.M., Jorge R.M.M., Fujii F., Giudici R. Evaluation of heat transfer in a catalytic fixed bed reactor at high temperatures. Brazilian Journal of Chemical Engineering 16:4 (1999). p. 407-420. http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66321999000400009.

91. Wakao N., Kaguei S., Funazkri T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds: Correlation of Nusselt numbers,. : s.n., Chemical Engineering Science 34 (1979). p. 325–336.

92. Ranz W. Friction and Transfer Coefficients for Single Particles and Packed Beds. . Chem. Eng. Progr. 48 (1952). p. 247-253.

93. Rowe P., Claxton K. Heat and Mass Transfer from a Single Sphere to Fluid Flowing Through an Array. Trans. Inst. Chem. Eng. Vol 4 (1965). p. T321-T328.

94. Gupta S., Chaube R., Upadhyay S., Fluid Particle Heat Transfer in Fixed and Fluidized Beds . Chemical Engineering Science 29 (1974). p. 839–843. https://doi.org/10.1016/0009-2509(74)80203-4.

95. Wakao N., and Kaguei S. Heat and Mass Transfer in Packed Bed - 1 st Ed . Gordon and Breach Science Publishers 1982, New York.

96. Achenbach E. Heat and Flow Characteristics of Packed Beds. Experimental Thermal and Fluid Sciences 10 (1995). p. 17–27. https://doi.org/10.1016/0894-1777(94)00077-L.

97. Galloway T.R., Sage H. A model of the mechanism of transport in packed, distended, and fluidized beds. Chemical Engineering Science 25:3 (1970). p. 495-516. https://doi.org/10.1016/0009-2509(70)80048-3.

98. Gnielinski V. Formula for Calculating the Heat and Mass Transfer In Through Flow of a Fixed Bed at Medium and Large Peclet. Process-Technology 12 (1978). p. 63-366.

99. Gnielinski V. Equations for the calculation of heat and mass transfer during flow through stationary spherical packings at moderate and high Peclet numbers. Int. Chem. Eng. 21 (1981). p. 378-383.

100. Renken A., Kiwi-Minsker L., Catalytic reaction engineering principles. . In: Catalysis: From Principles to Applications (2012) Wiley-VCH, Weinheim, GER. p. 67–109.

101. Sudiro M., Bertucco A., Groppi G., Tronconi E. Simulation of a structured catalytic reactor for exothermic methanation reactions producing synthetic natural gas. Computer Aided Chemical Engineering 28 (2010). p. 691–696. https://doi.org/10.1016/S1570-7946(10)28116-6.

102. Rönsch S., Köchermann J., Schneider J., Matthischke S. Global Reaction Kinetics of CO and CO2 Methanation for Dynamic Process Modeling . Chemical Engineering & Technology 39:2 (2015). p. 208-218. https://doi.org/10.1002/ceat.201500327.

103. Materazzia M., Grimaldia F., Foscolo P.U., Cozens P., Taylor R., Chapman C. Analysis of syngas methanation for bio-SNG production from wastes kinetic model development and pilot scale validation. Fuel Processing Technology 167 (2017). p. 292-305. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.07.009.

104. Kopyscinski J., Schildhauer T.J., Vogel F., Biollaz S.M.A., Wokaun A. Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation. Journal of Catalysis 271:2 (2010). p. 262-279. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.02.008.

105. Van Herwijnen T., Van Doesburg H., De Jong W.A. Kinetics of the Methanation of CO and CO2 on a nickel catalyst. Journal of Catalysis 28:3 (1973). p. 391-402. https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90132-2.

106. Lunde P., Kester F. Rates of methane formation from carbon dioxide and hydrogen over a ruthenium catalyst. Journal of Catalysis 30:3 (1973). p. 423-429. https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90159-0.

107. Zhang J., Fatah N., Capela S., Kara Y., Guerrini O., Khodakov A. Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas. Fuel 111 (2013). p 845-854. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.057.

108. Minette F., Lugo-Pimentel M., Modroukas D., Davis A.D., Gill R., Castaldi M.J., De Wilde J. Intrinsic kinetics of steam methane reforming on a thin, nanostructured and adherent Ni coating. Applied Catalysis B: Environmental 238 (2018). p. 184-197. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.015.

109. Klose J., Baerns M. Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported nickel catalyst. Journal of Catalysis 85:1 (1984). p. 105-116. https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90114-3.

110. Ergun S. Fluid flow through packed columns . Chem. Eng. Prog. 48 (1952) .

111. Winterberg M., Tsotsas E. Modelling of heat transport in beds packed with spherical particles for various bed geometries andor thermal boundary conditions. International Journal of Thermal Sciences 39:5 (2000). p. 556-570. https://doi.org/10.1016/S1290-0729(00)00251-9.

112. Brinkman H. C. A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. Applied science research 1:27 (1949). https://doi.org/10.1007/BF02120313.

113. Delhaye, J-M. Thermohydraulique des réacteurs. EDP sciences (2008). p. 67-100.

114. Gnielinski V. Neue Gleichungen für den Wärme- und den Stoffübergang in turbulent durchströmten Rohren und Kanälen. Forsch. Ing.-Wes. 41:1 (1975). p. 8–16.

115. Incropera F.P., DeWitt D.P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer . 6th ed. (2007). Hoboken: Wiley. p. 490-515. ISBN 978-0-471-45728-2.

116. Sutherland W. The viscosity of gases and molecular force. . Philosophical Magazine 5:36 (1893). p. 507-531. doi: 10.1080/14786449308620508.

117. WilkeC.R. A viscosity equation for gas mixtures. The Journal of Chemical Physics 18 (1950). p. 517-550. https://doi.org/10.1063/1.1747673.

118. Eucken A. Über das Wärmeleitvermögen, die spezifische Wärme und die innere Reibung der Gase. Physik Z 14:8 (1913). p. 324-332.

119. Perry R.H. et al. Chemical engineers'handbook. McGraw-Hill chemical engineering series, Fourth edition (1963).

120. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'connell J.P. . The Properties of Gases and Liquids. New York, USA: McGraw-Hill (2001).

121. Ramkrishna D., Arce P. Can pseudo-homogeneous reactor models be valid? Chemical Engineering Science 44:9 (1989). p. 1949-1966. https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85134-6.

122. Patankar S. Numerical heat transfer and fluid flow. . Series in computational methods in mechanics and thermal sciences. Hemisphere publishing (1980).

123. Brenan K.E., Campbell S.L., Patzold L.R. Numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations. Classics in applied mathematics 14 (1996). Society for industrial and applied mathematics.

124. Crberry, J.J. Chemical and catalytic reaction engineering. McGraw-Hill, New-York (1976).

125. Chu C.F., Ng K.M. Flow in packed tubes sith small tube to dimeter ratio. AIChE journal 35 (1989). p. 148-158.

126. Weisz P.B., Prater C.D. Interpretation of measurements in experimental catalysis. Advanced catalysis 6 (1954). p. 143-196.

127. Mears D.E., Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors. Industrial and engineering chemistry process design and development 10 (1971). P. 541-547.

128. European guideline on electricity transmission system operation. European commission . (2016). .

129. Marvillet C. Fluides caloporteurs - propriétés. Techniques de l'ingénieur BE9571 v1 (2003).

130. https://www.therminol.com/products/Therminol-VP1.

131. Kuntsevich A., Kappel F. SolvOpt: The solver for local nonlinear optimization problems. Institute for Mathematics, Karl-Franzens University Graz. (1997) http://imsc.uni-graz.at/kuntsevich/solvopt/index.html.

132. Balakotaiah V., Kodra D., Nguyen D. Runaway limits for homogeneous and catalytic reactors. Chemical Engineering Science 50:7 (1995). p. 1149-1171. https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00463-2.

133. Gûttel R. Study of unsteady-state operation of methanation by modeling and simulation. Chemical engineering and technology 36:10 (2013). p. 1675-1682. https://doi.org/10.1002/ceat.201300223.

134. Berger R.J. Catalyst performance testing: bed dilution revisited . Chemical Engineering Science 57 (2002). p. 4921-4932. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00273-7.

135. Vargas-Escobar W L. Discrete Modeling of Heat Conduction in Granular Media. Thèse de doctorat de l'université de Pittsburgh (2002).

136. Okazaki M., Yamasaki T., Gotoh S., Toei R. Effective thermal conductivity for granular beds of various binary mixtures. Journal of Chemical Engineering of Japan 14:3 (1981). p. 183-189. https://doi.org/10.1252/jcej.14.183.

137. Giese M., Rottschäfer K., Vortmeyer D. Measured and modelled superficial flow profiles in packed beds with liquid flow. AIChE journal 44 (1998). p. 484-490. https://doi.org/10.1002/aic.690440225.

138. Giese M. Strömung in porösen Medien unter Berücksichtigung effektiver Viskositäten. Dissertation, TU München (1998).

139. Wakao N., Smith J.M. Diffusion in catalyst pellets. Chemical engineering science 17:11 (1962). p. 825-834. https://doi.org/10.1016/0009-2509(62)87015-8.

140. Sargousse A., Le Lann J.M., Joulia X., Jourda L. DISCo: un nouvel environnement de simulation oriente objet. (1999).

141. Zhen-Min C., Wei-Kang Y. Simultaneous estimation of kinetic and heat transfer parameters of a wall-cooled fixed-bed reactor. Chemical Engineering Science 51:21 (1996). p. 4791-4800. https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00330-2.

142. Hamza S., Anstett-Collin F., Kiébré R., Basset M. Analyse de sensibilité basée sur les polynômes du chaos pour des modèles de type boïte noire. 7ème Conférence Internationale Francophone d'Automatique, CIFA 2012, Jul 2012, Grenoble, France. <hal-00716682>.

143. Baudin M., Martinez J-M. Introduction to sensitivity analysis with NISP. Version 0.5 (feb. 2014).

144. Lugo-Pimentel, M. A new thin layered structural coating on a metal substrate for enhanced hydrogen production from steam methane reforming. Thèse de Master (2017), City University of New-York.

145. Site de GRTgaz. https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjogeK2n5feAhULxoUKHbefA-UQFjABegQIChAC&url=http%3A%2F%2Fwww.grtgaz.com%2Ffileadmin%2Fplaquettes%2Ffr%2F2015%2FGasInFocus-2015-FR.pdf&usg=AOvVaw01i8LzzeFozn4KtP6wHDAD.

146. Site du ministère de la Transition écologique et solidaire. https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=7&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiHkaeBoZfeAhWIyoUKHYV2DdQQFjAGegQIABAC&url=http%3A%2F%2Fwww.statistiques.developpement-durable.gouv.fr%2Ffileadmin%2Fuser_upload%2FDatalab-13-CC-de_l-energie-edition.

Annexe A. Analyse de sensibilité

Lors d'une étape préliminaire, une analyse de sensibilité a été menée. Cette étude concernait l'influence des paramètres de conception et de fonctionnement, et des incertitudes impactant les résultats numériques, en régime permanent. Elle a été menée avec un modèle plus simple que celui de la partie 2, et avant que la problématique de la stabilité du réacteur soit prise en compte. La présente analyse de sensibilité a été réalisée sur un réacteur qui se révèle, rétrospectivement, instable. Les informations obtenues ne correspondent donc pas à une situation souhaitée d'un point de vue industriel. Aussi, nous présentons cette analyse en annexe, pour illustrer la démarche.

A.1. Modèle utilisé et caractéristiques du réacteur étudié

Bien que l'analyse de sensibilité porte sur le régime permanent, le modèle est écrit en dynamique. Nous considérons un unique tube, rempli de grains catalytiques pouvant être dilués (dilution uniforme). Le milieu réactionnel est représenté selon le même modèle pseudo-homogène 1D que dans la partie 2 (équations de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie identiques à la partie 2.1.1). En revanche la paroi du tube est représentée en 0D (température unique pour tout le tube). Le caloporteur est considéré comme ayant une température imposée : le bilan d'énergie n'y est pas résolu. Le flux thermique entre le tube et le milieu réactionnel s'écrit donc :

$\phi_{t-gs}(z) = U_{t-gs}(z) \cdot \left(T_{tube} - T(z)\right)$ (Eq. A.1)

et le flux entre le caloporteur et le tube est

$\phi_{c-t}(z) = U_{c-t} \cdot (T_{cool} - T_{tube})$ (Eq. A.2)

où U_{c-t} et T_{cool} sont imposés.

Contrairement à l'équation 2.17, T_{tube} n'est plus ici une fonction de l'abscisse.

Le bilan d'énergie dans le tube est alors :

$$(\rho C)_{metal} \frac{dT_{tube}}{dt} = \frac{2\pi \int_{z=0}^{L} (R_{tube}\phi_{c-t} - R_{reac}\phi_{t-gs}).\mathrm{dz}}{L.S_{metal}} \text{ (Eq. A.3)}$$

Les paramètres fixes du réacteur sont listés table A.1.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
L_{reac}	1.25 m	K_{valve}	5×10^{-9} m^3/s/Pa
L	1.35 m	ϵ	0.4
R_{reac}	1×10^{-2} m	R_{tube}	1.05×10^{-2} m

Table A.1. Paramètres de conception du réacteur utilisé pour l'analyse de sensibilité.

Toutes les autres caractéristiques de dimensionnement/fonctionnement diffèrent d'une étude de sensibilité à l'autre.

A.2. Méthode employée

A.2.1. Décomposition en polynômes de chaos

Lorsque des paramètres d'entrée varient dans un intervalle donné, les grandeurs d'intérêt (sorties) varient elles aussi. L'objectif est de déterminer quels sont les paramètres d'entrée dont les variations sont responsables de la majorité des variations des sorties (analyse de sensibilité globale). Supposons que l'on souhaite déterminer la sensibilité d'une grandeur de sortie y à N grandeurs d'entrée x_i. L'indice de sensibilité S_i d'ordre 1 de y vis-à-vis de x_i correspond à la part de variation de y, due aux variations de x_i seul. La sensibilité S_{i_T} d'ordre total vis-à-vis de x_i mesure la part de variation de y due aux variations de x_i, seul ou couplé à toute autre combinaison des autres entrées x_j. Remarquons que nous avons nécessairement $S_i \leq S_{i_T} \leq 1$ et $\sum_i S_i \leq 1$; en revanche il est tout à fait possible d'avoir $\sum_i S_{i_T} > 1$ car S_{i_T} et S_{j_T} peuvent avoir une part commune. La figure A.1 illustre ces deux ordres de sensibilités, dans le cas d'une sortie dépendant de trois entrées. Bien-entendu il est également possible de définir des sensibilités d'ordre quelconque (entre 1 et N), mais nous nous intéresserons seulement aux sensibilités S_i et S_{i_T} dans la présente étude.

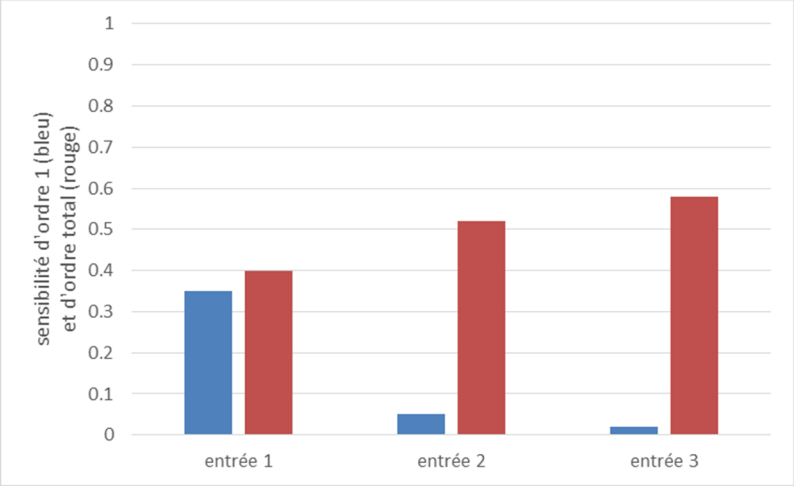


Figure A.1. Sensibilité d'ordre 1 et sensibilité d'ordre total d'une grandeur d'intérêt y vis-à-vis de trois grandeurs d'entrée $x_{[1;3]}$. La variation de x_1 explique à elle seule 35% des variations de y ; x_1 n'influence quasiment pas y via un couplage. A l'inverse, x_2 et x_3 seules influencent assez peu y ; le couplage entre x_2 et x_3 est responsable de la majorité des variations de y.

De nombreuses méthodes sont envisageables pour effectuer une étude de sensibilité globale (142). Lorsque la fonction $y(x_i)$ est connue analytiquement, les indices de sensibilité peuvent être obtenus à partir des variances de y et de $y|(x_i, x_{j\neq i})$. Puisque les équations en jeu dans notre modèle sont trop complexes pour être traitées de manière analytique, le simulateur est ici considéré comme une boite noire. Dans ce cas de figure, les variances peuvent être estimées, en recourant à un plan d'expérience numérique approprié, via une approche de type Monte-Carlo. Toutefois cette méthode peut nécessiter de nombreuses simulations, donc des temps de calcul très élevés.

Une alternative consiste à générer un méta-modèle, à base de polynômes orthogonaux (polynômes de chaos), à partir d'un nombre limité de calculs. Il est ensuite possible d'accéder aux indices de sensibilité via les coefficients qui définissent le méta-modèle. Nous recourons donc à cette dernière méthode. Pour cela, nous utilisons le module NISP (non-intrusive spectral projection), disponible librement sous Scilab (143). Ainsi pour les grandeurs d'entrée dont nous cherchons à déterminer l'impact, NISP génère le plan d'expérience adapté ; le simulateur est lancé pour chacune de ces expériences, et les grandeurs de sortie ainsi obtenues sont analysées par NISP, qui nous fournit directement les indices de sensibilité.

A.2.2. Paramètres variables, grandeurs d'intérêt

Nous souhaitons évaluer l'influence des grandeurs d'entrée listées table A.2, sur les grandeurs de sortie suivantes :

- température de point chaud dans le milieu réactionnel $T_{hotspot}$
- l'écart entre la température de point chaud et la température axialement moyennée du milieu réactionnel $T_{hotspot} - T_{moy}$
- l'écart $T_{moy} - T_{tube}$
- l'écart $T_{tube} - T_{cool}$
- la puissance volumique locale maximale dégagée $\dot{Q}_{max}$
- le rapport $\dot{Q}_{max}/\dot{Q}_{moy}$, où $\dot{Q}_{moy}$ est la puissance volumique moyennée axialement

D'autres grandeurs pourraient présenter un intérêt, telles que les localisations du point chaud ou du point où la composition atteint quasiment sa composition asymptotique. Cependant, les localisations étant représentées par une variable discrète (fonction du numéro de l'élément de volume), nous estimons que la décomposition en polynôme de chaos risque de ne pas représenter correctement ces grandeurs, ce qui conduirait à des indices de sensibilité faux.

Type de grandeur	Grandeurs d'entrée
Paramètres de conception	$R_{réac}, d_p, \lambda_{cata}, \rho_{cat}^{mix}, U_{c-t}$
Conditions de fonctionnement	$\frac{CO_2}{H_2}, Q_{inj}^0, T_{cool}, T_{gas}^{inj}, P^{out}$
Incertitudes sur les modèles	$\eta_j, U_{t-gs}, U_{c-t}$
Conception et conditions de fonctionnement couplées	$R_{réac}, \frac{CO_2}{H_2}, Q_{inj}^0, T_{cool}, T_{gas}^{inj}, P^{out}$
Mélange injecté	$Q_{inj}^0, \frac{réactifs(CO_2+H_2)}{total\,(CO_2+H_2+H_20+CH_4)}, \frac{CO_2}{réactifs}, \frac{CH_4}{CH_4+H_2O}$

Table A.2. Grandeurs d'entrée dont nous souhaitons établir l'influence sur les grandeurs d'intérêt.

Remarquons que l'indice de sensibilité vis-à-vis d'une variable x_i est toujours relatif à la sensibilité vis-à-vis de l'ensemble des variables x_j considérées. C'est pourquoi une grandeur x_i donnée peut se trouver dans des plans d'expérience différents, selon l'information souhaitée. Ainsi, l'influence de U_{c-t} peut être comparée à celle des autres paramètres de conception (possibilité d'intensifier plus ou moins l'échange thermique par un dispositif adapté) ; il est également possible d'évaluer dans quelle mesure l'incertitude associée à U_{c-t} (autour d'une valeur théorique souhaitée) est discriminante en regard des incertitudes d'autres modèles.

A.2.3. Résultats et discussion

A.2.3-i Sensibilité aux paramètres de conception – première analyse

La table A.3 indique les paramètres qui sont fixes, et les paramètres variables dont nous voulons connaitre l'influence. Remarquons que la conductivité du solide poreux est celle du SiC, mais dans une gamme de températures plus basses que celle correspondant au réacteur en fonctionnement. De ce fait l'échange thermique tube-milieu réactionnel est nettement surestimé, ce qui rend le résultat peu réaliste en regard des situations rencontrées en milieu industriel.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
Paramètres fixes			
P^{out}	10^5 Pa	CO_2/H_2 injecté	8/92
T_{gas}^{inj}	623 K	ρ_{cat}^{mix}	890 kg/m^3
T_{cool}	623 K	U_{c-t}	335 W/m²/K
Q_{inj}^0	3 (n)m^3/h	η_j	1
Paramètres variables			
$R_{réac}$	0.5 à 2 cm	λ^{solide}	90 à 490 w/m/K
d_p	0.5 à 5 mm		

Table A.3. Paramètres fixes et variables de la première analyse de sensibilité / paramètres de conception. Les paramètres variables suivent une loi uniforme dans leurs intervalles respectifs.

Les résultats de cette analyse sont représentés figure A.2. Il apparait que le rayon du tube représente le facteur prépondérant. Le diamètre de grain, même couplé au rayon du tube, ne joue qu'un rôle mineur ; ce dernier point peut surprendre, car l'échange thermique entre le tube et le milieu réactionnel fait apparaitre le rapport $d_P/R_{réac}$. La conductivité thermique ne joue également qu'un faible rôle. Dans les conditions testées, le rayon interne du tube $R_{réac}$ a en effet une influence à plusieurs niveaux : d'une part il modifie la surface d'échange thermique tube/milieu réactionnel ; d'autre part il modifie la distance typique sur laquelle la chaleur doit être transmise (entre le milieu réactionnel et le tube) ; enfin il modifie la vitesse de l'écoulement gazeux (donc le temps de séjour et le Reynolds dans le milieu réactionnel).

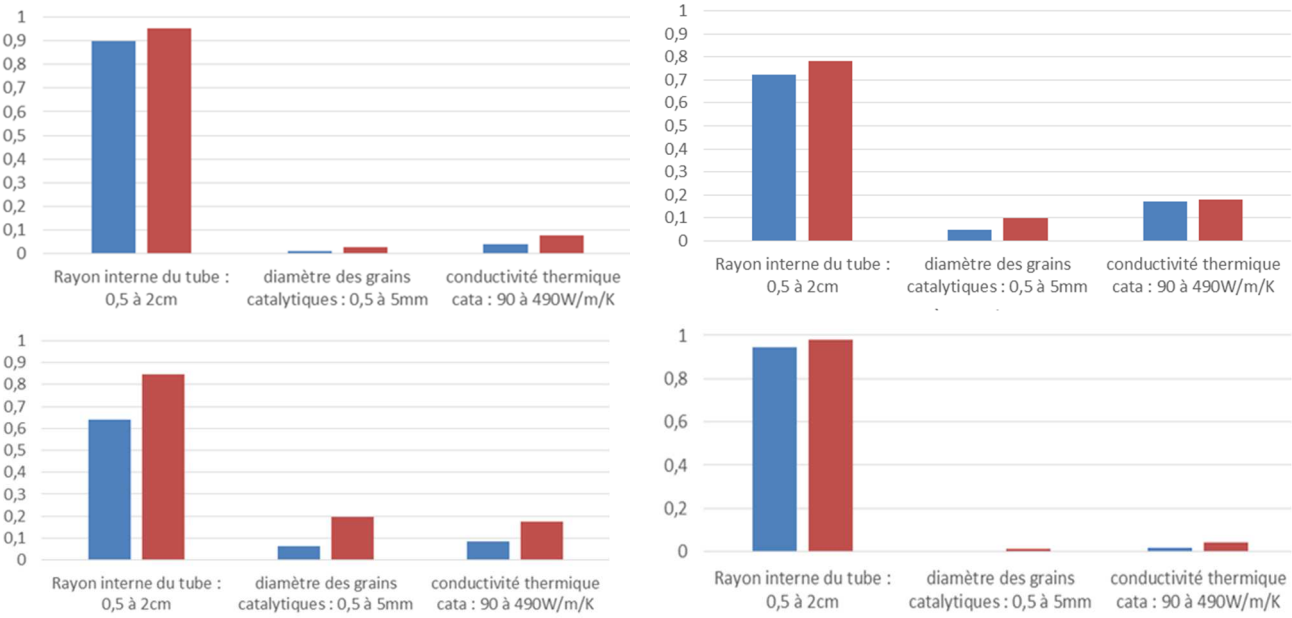


Figure A.2. Sensibilité de l'écart $T_{hotspot} - T_{moy}$ (haut gauche), de l'écart $T_{moy} - T_{tube}$ (haut droite), de $\dot{Q}_{max}$ (bas gauche) et de $\dot{Q}_{max}/\dot{Q}_{moy}$ (bas droite). Bleu = sensibilité d'ordre 1, rouge = sensibilité d'ordre total.

A.2.3-ii Sensibilité aux paramètres de conception – seconde analyse

D'après la première analyse de sensibilité, le rayon du tube a une influence très supérieure à celles de d_p et de λ^{solide} ; nous éliminons ces deux derniers facteurs, et évaluons l'influence d'autres paramètres de conception en comparaison de $R_{réac}$. La table A.4 indique les paramètres qui sont fixes, et les paramètres variables dont nous voulons connaitre l'influence.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
Paramètres fixes			
P^{out}	3.33·10^5 Pa	CO_2/H_2 injecté	10/90
T_{gas}^{inj}	623 K	d_p	1 mm
T_{cool}	623 K	λ^{solide}	425 w/m/K
Q_{inj}^0	3 (n)m^3/h	η_j	1
Paramètres variables			
$R_{réac}$	0.5 à 2 cm	U_{c-t}	300 à 1000 W/m²/K
ρ_{cat}^{mix}	500 à 1000 kg/m^3		

Table A.4. Paramètres fixes et variables de la seconde analyse de sensibilité / paramètres de conception. Les paramètres variables suivent une loi uniforme dans leurs intervalles respectifs.

Les résultats de cette analyse sont représentés figure A.3. Alors que $R_{réac}$ et ρ_{cat}^{mix} influencent, avec un même ordre de grandeur et de manière significativement couplée, la valeur de $\dot{Q}_{max}$, le rapport $\dot{Q}_{max}/\dot{Q}_{moy}$ est influencé par le seul R_{reac}. Cette différence peut s'expliquer en remarquant que, lorsque R_{reac} augmente, le volume du tube augmente. En revanche la puissance thermique libérée par la réaction est quasiment constante (conversion ~constante, correspondant à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique). Aussi, $\dot{Q}_{moy}$ diminue sous l'effet de la hausse de R_{reac} (⇔hausse de volume réactionnel), mais pas sous l'effet d'une variation des autres paramètres : $\dot{Q}_{max}/\dot{Q}_{moy}$ est particulièrement sensible à $R_{réac}$ uniquement.

Dans les conditions explorées, le coefficient d'échange tube/caloporteur ne joue aucun rôle significatif : le réacteur étant emballé, le goulet d'étranglement se situe au niveau de la surface d'échange définie par le périmètre du tube, sur la courte longueur où la réaction se produit.

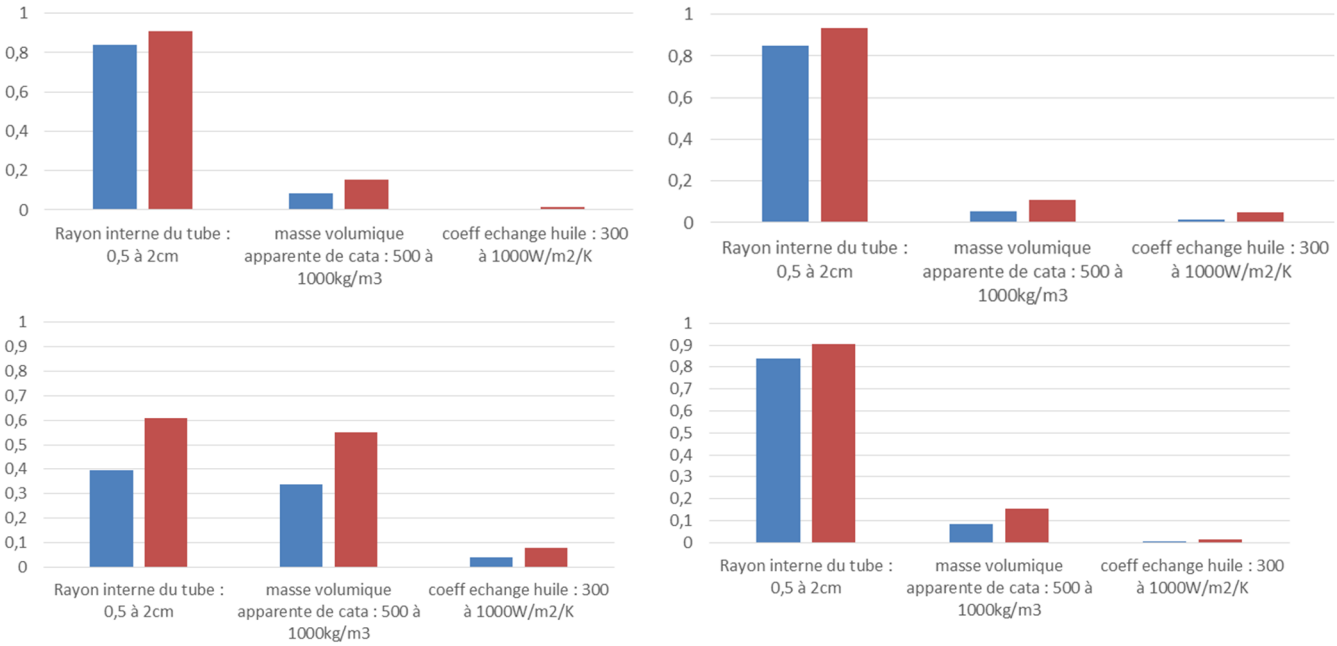


Figure A.3. Sensibilité de l'écart $T_{hotspot} - T_{moy}$ (haut gauche), de l'écart $T_{moy} - T_{tube}$ (haut droite), de $\dot{Q}_{max}$ (bas gauche) et de $\dot{Q}_{max}/\dot{Q}_{moy}$ (bas droite). Bleu = sensibilité d'ordre 1, rouge = sensibilité d'ordre total.

A.2.3-iii Sensibilité aux conditions de fonctionnement – première analyse

La table A.5 indique les paramètres qui sont fixes, et les paramètres variables dont nous voulons connaitre l'influence. La fraction de CO_2 suit une loi uniforme entre 2 et 20% ; l'hydrogène correspond au complément. Cette fois, la température d'injection du gaz est liée de manière affine à celle du caloporteur, de sorte que quand le caloporteur va de 623 à 693 K, le gaz est injecté à une température allant de 573 à 673 K. Cela pourrait correspondre, grossièrement, à la présence d'un échangeur de chaleur gaz/caloporteur en amont du réacteur.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
Paramètres fixes			
ρ_{cat}^{mix}	890 kg/m^3	λ^{solide}	425 w/m/K
d_p	1 mm	$R_{réac}$	1 cm
η_j	1	U_{c-t}	335 W/m²/K
Paramètres variables			
Q_{inj}^0	1 à 4 (n)m^3/h	P^{out}	1 à 5 ·10^5 Pa
T_{cool} et T_{gas}^{inj}	623 à 693 K et 573 à 673 K	$\frac{CO_2}{H_2}$ injecté	$\frac{2 \text{ à } 20}{98 \text{ à } 80}$

Table A.5. Paramètres fixes et variables de la première analyse de sensibilité / conditions de fonctionnement. Les paramètres variables suivent une loi uniforme dans leurs intervalles respectifs.

Les résultats de cette analyse sont représentés figure A.4. La température de point chaud est proche de la température adiabatique, cette dernière étant avant tout guidée par la proportion de CO_2 (réactif limitant). Les faibles fractions de CO_2 injecté conduisent à une hausse adiabatique de température insignifiante, alors que les fortes fractions conduisent à un point chaud très élevé.

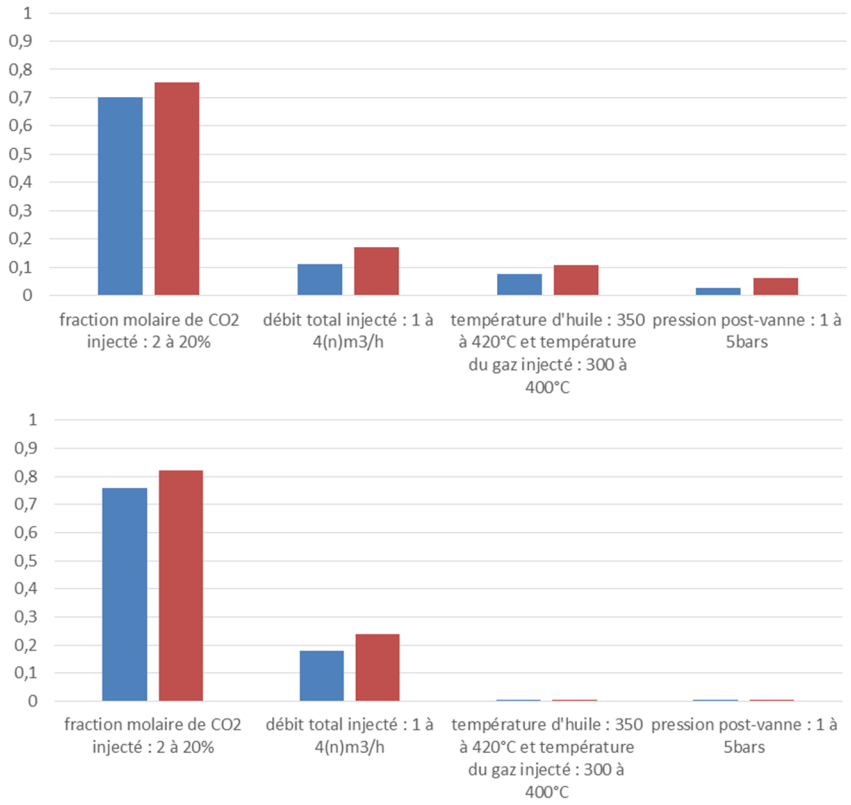


Figure A.4. Sensibilité $T_{hotspot}$ (haut) et de l'écart $T_{moy} - T_{tube}$ (bas). Bleu = sensibilité d'ordre 1, rouge = sensibilité d'ordre total.

A.2.3-iv Sensibilité aux conditions de fonctionnement – seconde analyse

La table A.6 indique les paramètres qui sont fixes, et les paramètres variables dont nous voulons connaitre l'influence. Cette fois le mélange testé est toujours en net défaut de CO_2 ; le gaz est injecté à la température dictée par le caloporteur.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
Paramètres fixes			
ρ_{cat}^{mix}	890 kg/m^3	λ^{solide}	425 w/m/K
d_p	1 mm	$R_{réac}$	1 cm
η_j	1	U_{c-t}	650 W/m²/K
Paramètres variables			
Q_{inj}^0	1 à 5 (n)m^3/h	P^{out}	1 à 11 ·10^5 Pa
T_{cool} et T_{gas}^{inj}	573 à 673 K	$\frac{CO_2}{H_2}$ injecté	$\frac{2 \text{ à } 10}{98 \text{ à } 90}$

Table A.6. Paramètres fixes et variables de la première analyse de sensibilité / conditions de fonctionnement. Les paramètres variables suivent une loi uniforme dans leurs intervalles respectifs.

Les résultats de cette analyse sont représentés figure A.5. Cette fois le facteur prépondérant est la température du caloporteur/du gaz injecté. La proportion de CO_2 étant faible dans l'intervalle exploré, la température atteinte (quasi-adiabatique) dépend relativement peu de la chaleur que peut libérer la réaction, et davantage de la température initiale du gaz. Cette dernière conditionne le fait que l'emballement ait lieu ou non. La puissance volumique est assez significativement influencée par le couplage composition / température, ces deux facteurs étant responsables de la boucle thermocinétique qui conduit à l'emballement (fort caractère local de la libération de chaleur).

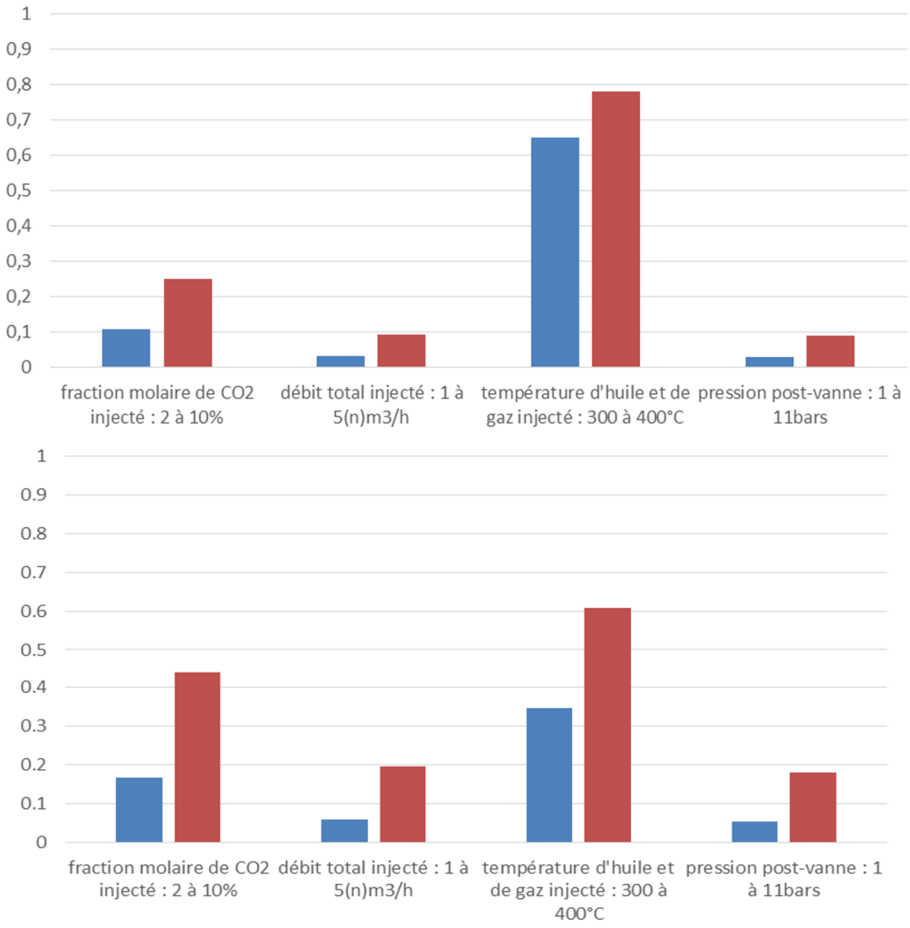


Figure A.5. Sensibilité $T_{hotspot}$ (haut) et de $\dot{Q}_{max}$ (bas). Bleu = sensibilité d'ordre 1, rouge = sensibilité d'ordre total.

A.2.3-v Sensibilité aux incertitudes

La table A.7 indique les paramètres qui sont fixes. Chacune des trois grandeurs considérées comme incertaines ($\eta_j, U_{t-gs}, U_{c-t}$) suit une loi normale, dont l'écart type est $\sigma = 15\%$.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
Paramètres fixes			
ρ_{cat}^{mix}	890 kg/m^3	λ^{solide}	425 w/m/K
d_p	1 mm	$R_{réac}$	1 cm
η_j	1	U_{c-t}	650 W/m²/K
Q_{inj}^0	3 (n)m^3/h	P^{out}	10^5 Pa
T_{cool} et T_{gas}^{inj}	623 K	CO_2/H_2 injecté	8/92
Paramètres variables			
Paramètre incertain	**Valeur de référence :**		
η_j	1		
U_{t-gs}	Valeur locale déterminée d'après Tsotsas		
U_{c-t}	335 w/m²/K		

Table A.7. Paramètres fixes et variables de l'analyse de sensibilité / incertitudes. Les paramètres variables suivent une loi normale d'écart type 15%, autour de leur valeur de référence.

Les résultats de cette analyse sont représentés figure A.6. La puissance volumique maximale libérée localement est sensible avant tout à l'incertitude sur les lois cinétiques, qui guident le caractère de la libération de chaleur. En revanche la dépendance de la température de point chaud est sensiblement la même pour les trois incertitudes prises en compte. La température de point chaud dépend autant de la libération locale de puissance que de la capacité du milieu réactionnel à céder sa chaleur au tube, et que de l'évacuation de la chaleur par le caloporteur.

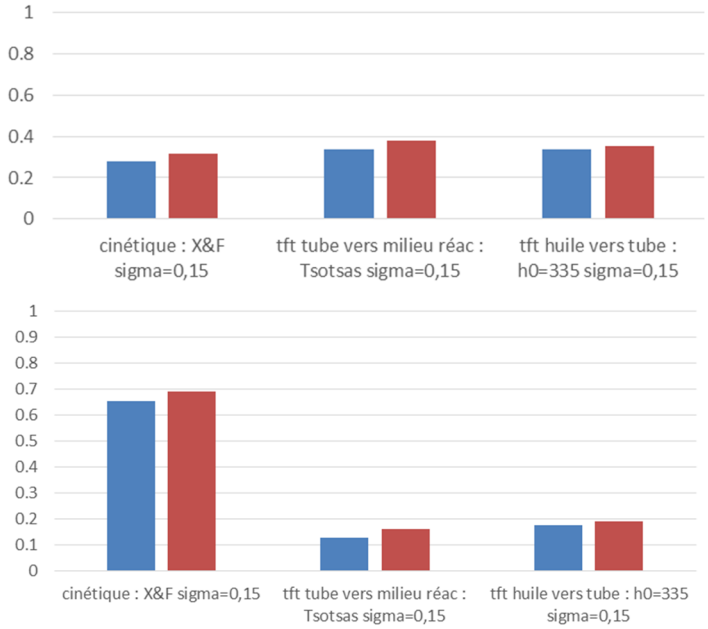


Figure A.6. Sensibilité de $T_{hotspot}$ (haut) et de $\dot{Q}_{max}$ (bas). Bleu = sensibilité d'ordre 1, rouge = sensibilité d'ordre total. « X&F » = Xu et Froment ; « tft » = transfert thermique.

A.2.3-vi Sensibilité conjointe aux paramètres de conception et de fonctionnement.

Les parties A.2.3-i et A.2.3-ii ont montré que, parmi les paramètres de conception, le rayon du tube est de loin celui qui a la plus forte influence. Nous souhaitons savoir si ce facteur est très influent en comparaison des conditions de fonctionnement. Aussi une analyse de sensibilité est effectuée selon la table A.8.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
Paramètres fixes			
d_p	1 mm	ρ_{cat}^{mix}	890 kg/m^3
λ^{solide}	425 w/m/K	U_{c-t}	650 W/m²/K
η_j	1		
Paramètres variables			
Q_{inj}^0	1 à 5 (n)m^3/h	P^{out}	1 à 11 ·10^5 Pa
T_{cool} et T_{gas}^{inj}	573 à 673 K	$\frac{CO_2}{H_2}$ injecté	$\frac{2 \text{ à } 10}{98 \text{ à } 90}$
$R_{réac}$	0.5 à 1.5 cm		

Table A.8. Paramètres fixes et variables de l'analyse de sensibilité / paramètres de conception et de fonctionnement. Les paramètres variables suivent une loi uniforme dans leurs intervalles respectifs.

Les résultats de cette analyse sont représentés figure A.7. Il apparait que, dans les conditions testées, la température de fonctionnement a une influence nettement plus grande que le rayon du tube.

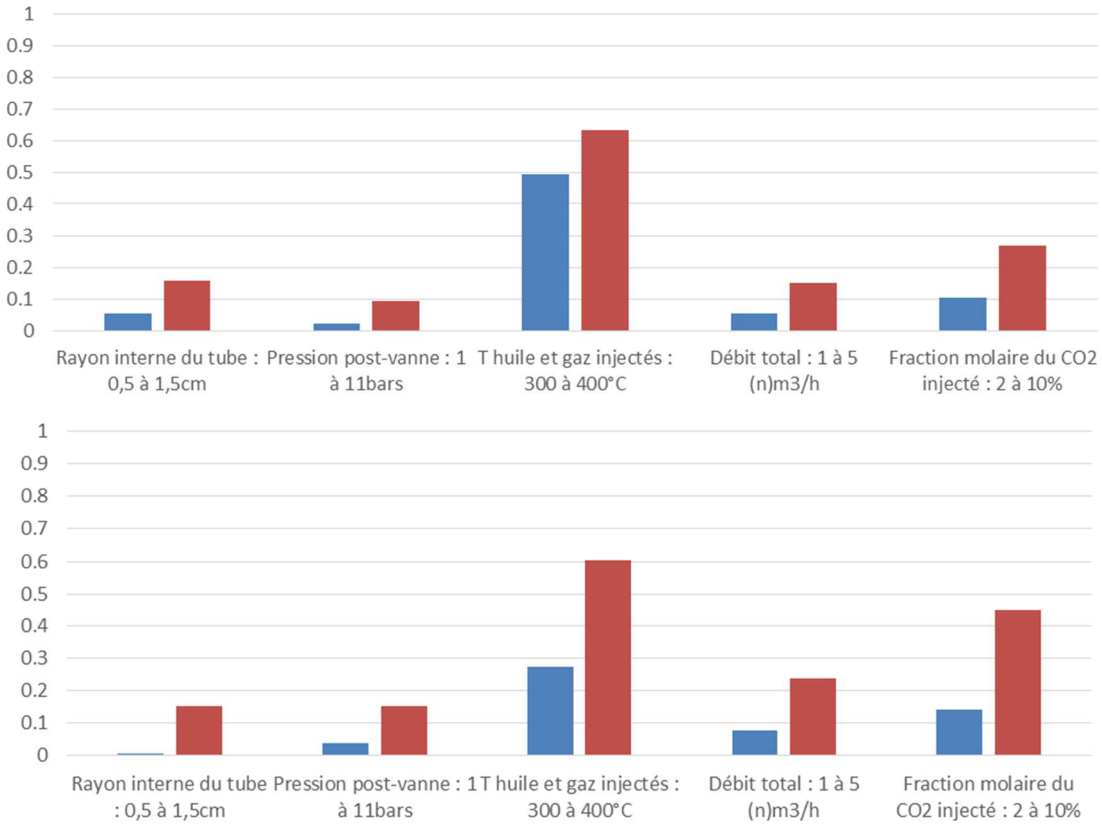


Figure A.7. Sensibilité de $T_{hotspot}$ (haut) et de $\dot{Q}_{max}$ (bas). Bleu = sensibilité d'ordre 1, rouge = sensibilité d'ordre total.

A.2.3-vii Sensibilité à la composition du mélange gazeux injecté.

Comme indiqué en bibliographie, il est possible d'injecter des produits de réaction avec les réactifs pour contrôler la réaction. Dans la présente analyse de sensibilité, nous considérons donc la possibilité d'injecter un mélange comportant 30 à 70% de réactifs (CO_2 et H_2), donc 70 à 30% de produits (CH_4 et H_2O). De plus, parmi les réactifs, la fraction de CO_2 est comprise entre 5 et 20%. Parmi les produits injectés, la fraction de méthane va de 0 à 33% :

- la valeur 0% correspond au cas où on injecterait de la vapeur en provenance d'un système amont
- la valeur 33% correspond à la proportion de méthane produite par la réaction de Sabatier (1 molécule de méthane pour 2 molécules d'eau). Ce cas de figure équivaut donc au recyclage direct des produits de réaction.

Le débit total varie entre 1 et 5 (n)m^3/h. La table A.9 indique les paramètres qui sont fixes.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
Paramètres fixes			
ρ_{cat}^{mix}	890 kg/m^3	λ^{solide}	425 w/m/K
d_p	1 mm	$R_{réac}$	1 cm
η_j	1	U_{c-t}	650 W/m²/K
T_{cool} et T_{gas}^{inj}	623 K	P^{out}	$3.33 \cdot 10^5$ Pa

Table A.9. Paramètres fixes de l'analyse de sensibilité / composition du mélange injecté.

Comme on peut le voir figure A.8, ce sont avant tout les couplages qui influent sur la température et la puissance volumique maximales. Ce résultat est cohérent avec le fait que la vitesse de réaction est déterminée, non par une espèce seule, mais par la compétition entre les réactifs (réaction directe) et les produits (réaction inverse).

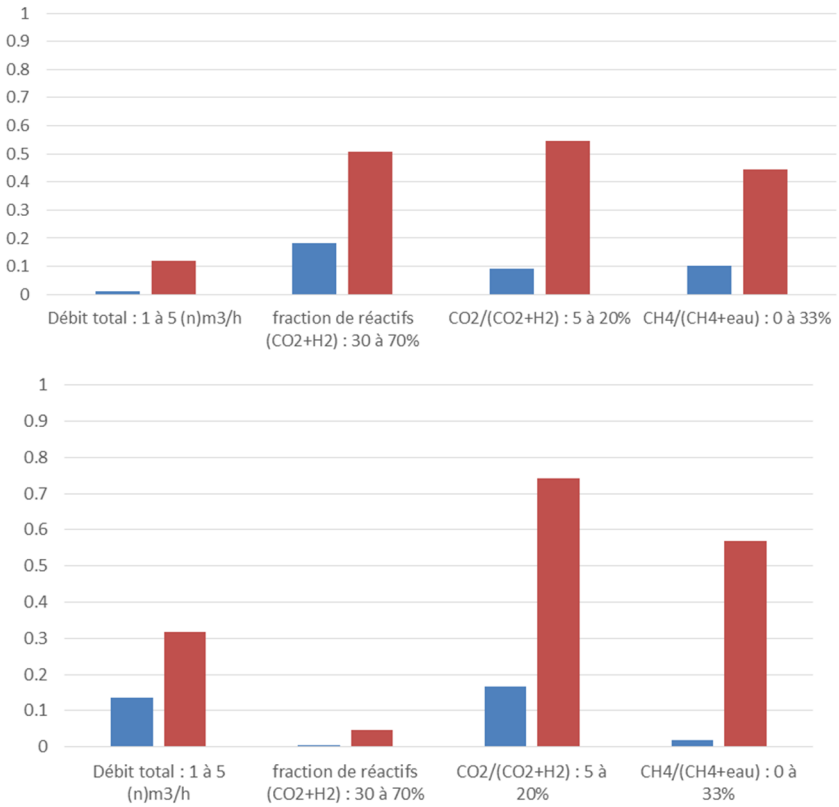


Figure A.8. Sensibilité de $T_{hotspot}$ (haut) et de $\dot{Q}_{max}$ (bas). Bleu = sensibilité d'ordre 1, rouge = sensibilité d'ordre total.

A.2.4. Conclusion de l'étude de sensibilité

Insistons sur le fait que le but de la présente annexe est d'introduire le principe d'une étude de sensibilité globale, l'outil NISP pouvant être utilisé pour réaliser une telle analyse, ainsi qu'un exemple de jeux de paramètres dont il serait intéressant de connaitre l'influence (paramètres de conception, de fonctionnement, comparaison conception/fonctionnement, incertitudes des modèles). Le réacteur étudié dans cette partie se révèle très différent des situations industriellement réalistes, aussi les résultats et analyses fournis ici ne sont qu'illustratifs.

Annexe B. Travail expérimental

Si le cœur de la présente thèse est théorique et numérique, un travail expérimental complémentaire a également été effectué au sein du *Combustion and Catalysis Laboratory* de New-York. Le but est de recueillir des données concernant le fonctionnement transitoire d'un réacteur. Ces données peuvent être utilisées pour calibrer / valider le modèle numérique.

B.1. Dispositif expérimental

B.1.1. Mise en place

Le schéma global du dispositif utilisé est représenté figure B.1. Plus spécifiquement, un schéma du réacteur et de son instrumentation est présenté figure B.2. Le réacteur est placé dans un four électrique, comportant une isolation d'alumine (figure B.3). Un thermocouple situé à l'intérieur du four, en position axialement centrale, en surface de l'alumine, mesure la température T_{regul}. La puissance électrique alimentant le four est régulée pour que T_{regul} atteigne puis se maintienne à T_{cons}. L'isolation est complétée par l'utilisation de laine de roche, placée dans tous les interstices visibles du four lorsque ce dernier est fermé. Les caractéristiques des principaux éléments sont les suivantes :

- les régulateurs de débit sont des Unit Instrument UFC-1100 pour H_2 et CO_2, et un Tylan FC-280S pour N_2. La calibration des régulateurs a été effectuée via un débitmètre à bulles (partie B.1.2). Remarquons que les débits mesurés sont des débits réels ; une correction tenant compte de la température ambiante est appliquée, pour connaitre les débits normalisés, lors des expériences.
- le réacteur est fait d'Inconel-625. Son diamètre interne est de 1 cm, pour une longueur de 28 cm.
- cinq thermocouples de type K, de diamètre 1.6 mm, permettent de mesurer la température interne du réacteur ($T1$ à $T5$). Leurs positions axiales respectives, à partir de la section d'entrée, sont : 3.8 cm, 8.9 cm, 14 cm, 19.1 cm, 24.2 cm. De plus, un thermocouple permet de mesurer la température périphérique de la paroi du réacteur en z = 14 cm ($T0$).
- le gaz produit est analysé, après séchage, par un chromatographe Inficon series 3000. Une mesure peut être effectuée toutes les quatre minutes environ.
- les tubes utilisés sont en acier inoxydable (diamètre interne : 6.35 mm ; diamètre extérieur : 8.84 mm), les connections sont faites au moyen de raccords Swagelok®.

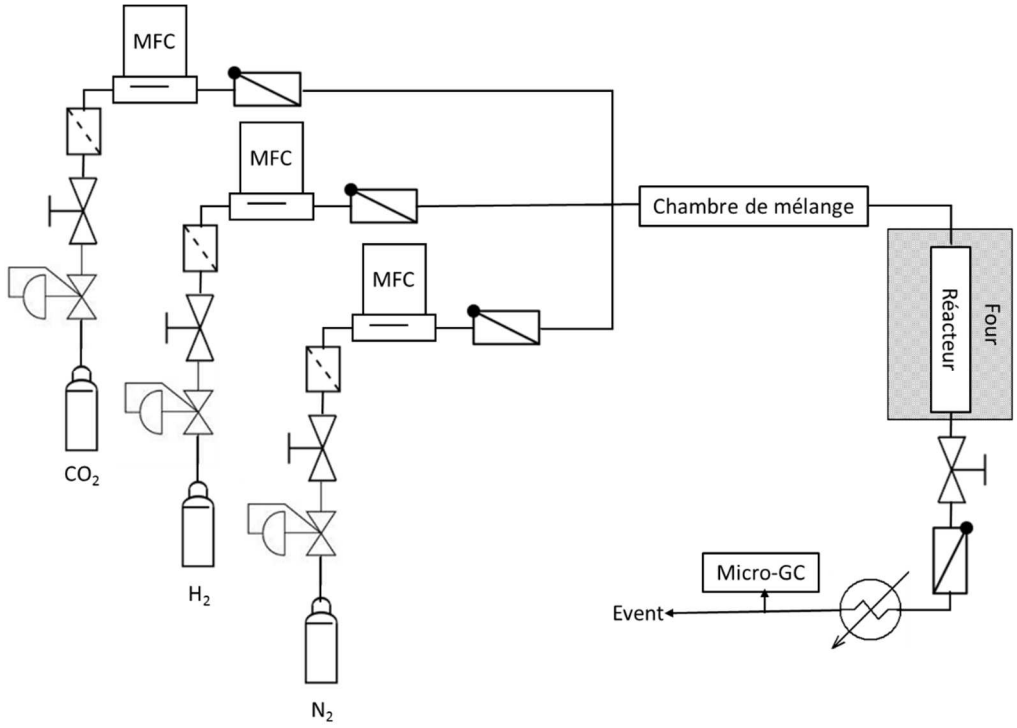


Figure B.1. Schéma global du dispositif expérimental utilisé.

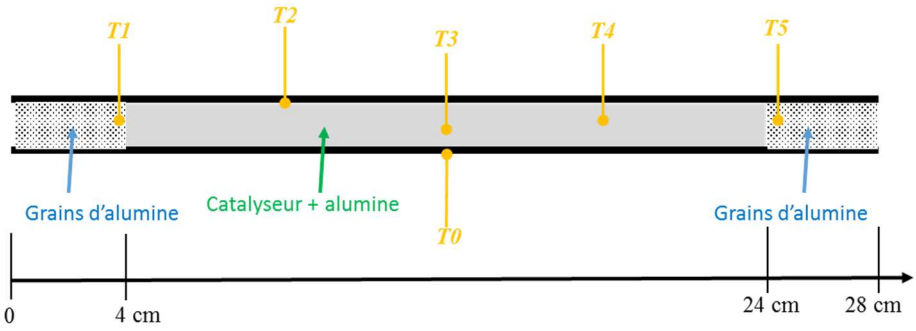


Figure B.2. Schéma d'instrumentation du réacteur expérimental. Les six températures mesurées sont indiquées en italique.

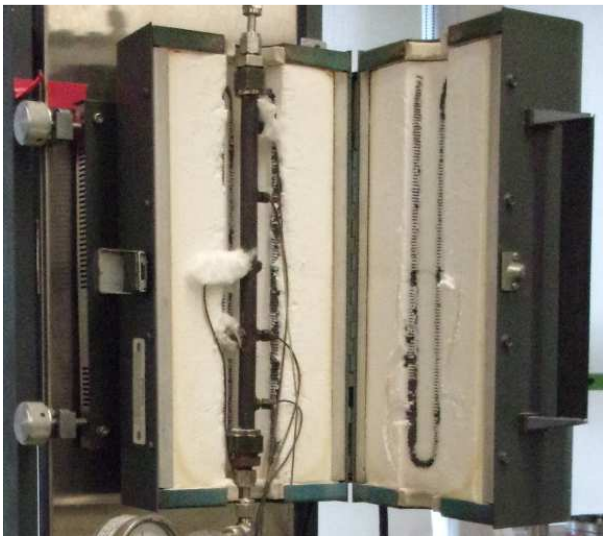


Figure B.3. Réacteur expérimental en place dans le four

Chaque extrémité du réacteur contient des grains d'α-alumine (diamètre $3 \cdot 10^{-4}$ m) sur 4 cm, ce qui correspond à une masse théorique de 6.0 g d'alumine par extrémité. Les 20 cm de zone réactionnelle contiennent théoriquement 1.5 g de catalyseur, dilués dans 28.5 g d'alumine. La détermination des masses théoriques associées aux volumes a été réalisée préalablement par Lugo-Pimentel dans le cadre de sa thèse (144). Le catalyseur, à base Nickel, se présente sous forme de disques de 3 mm de diamètre. Les propriétés exactes du catalyseur sont fournies par Minette et al. (108). Lors du chargement du réacteur, il est nécessaire de se prémunir de la propension du catalyseur à remonter en surface du mélange de grains. Aussi, le chargement de la zone réactionnelle est fractionné : dix chargements, contenant chacun 1/10$^{\text{ème}}$ de la masse catalytique et de la masse inerte, sont effectués (table B.1).

Chargement	Masse de catalyseur (g)	Masse d'alumine (g)
0 (extrémité sortie)	0	6.007
1	0.1521	2.9483
2	0.1527	2.8308
3	0.1494	2.8625
4	0.1580	2.8570
5	0.1455	2.8520
6	0.1545	2.8706
7	0.1563	2.8760
8	0.1507	2.8651
9	0.1533	2.8545
10	0.1527	2.8740
11 (extrémité entrée)	0	6.0535

Table B.1. Masses d'alumine et de catalyseur réellement chargées dans le réacteur

Initialement, le réacteur dans son four était positionné à la verticale. Des essais de mise en chauffe sans circulation de gaz ont très vite montré que dans cette position, la température au point haut du réacteur pouvait être jusqu'à 200 K plus élevée que la température au point bas : bien que la circulation d'air par convection naturelle semble, intuitivement, très limitée (quasi-inexistence de zones de passage dans le four ; température modérée de la paroi extérieure du four), elle suffit à provoquer des écarts de température importants. De surcroit, il est nécessaire d'apposer de la laine de roche sur les parties saillantes du réacteur qui pourraient entrer au contact de la résistance du four (risque de court-circuit local – figure B.4). Or la mise en place de cette laine et son maintien lors de la fermeture du four est très délicate, lorsque le dispositif est vertical. Le système a donc dû être désassemblé, et réassemblé à l'horizontale. Le dispositif final peut être vu figure B.5.

Figure B.4. Risque de court-circuit local de la résistance du four : le réacteur entre en contact avec la résistance en plusieurs points, de sorte que seule une partie de la résistance chauffe effectivement (jusqu'au rouge).

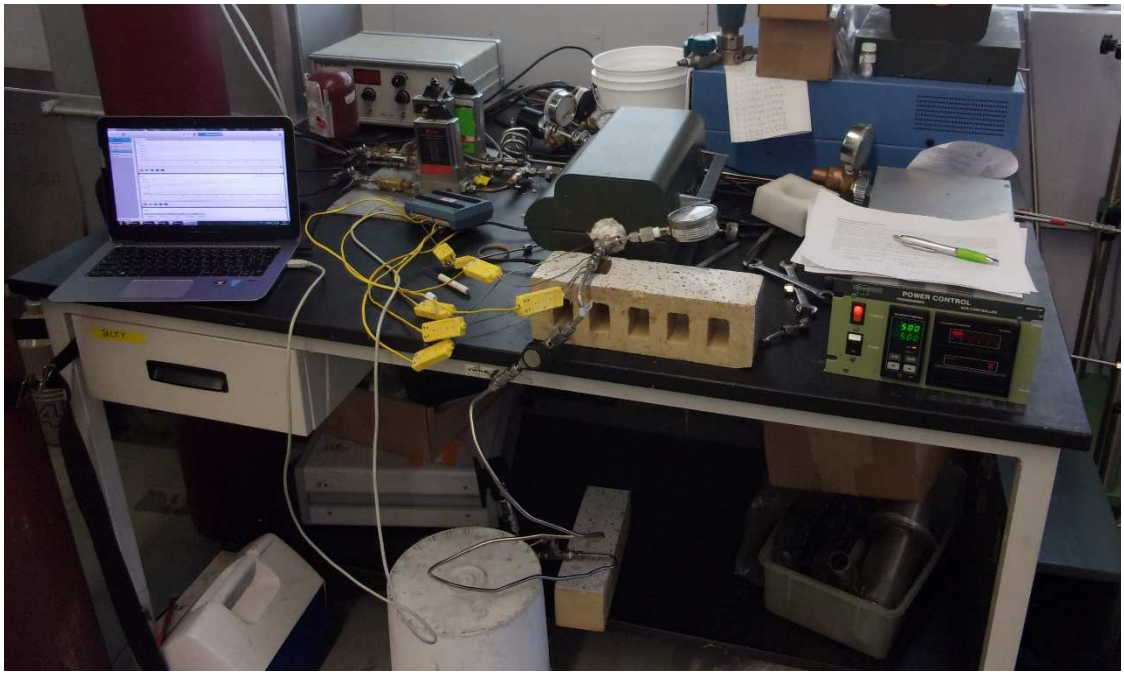


Figure B.5. Dispositif expérimental utilisé (assemblage horizontal).

La réaction produit des quantités importantes d'eau, dont la présence est incompatible avec l'utilisation du chromatographe. Aussi, un tube de longueur 80 cm (longueur déterminée préalablement par un calcul conservatif d'ordre de grandeur), plié en serpentin, est installé en aval du réacteur pour permettre la liquéfaction de la vapeur (figure B.6) ; ce tube aboutit dans un petit réservoir de collecte de l'eau (figure B.7). Afin d'éliminer les traces éventuelles de vapeur dans le gaz sortant du réservoir (pression de vapeur non-nulle), un filtre-piège à eau est situé entre le réservoir et l'entrée du chromatographe.

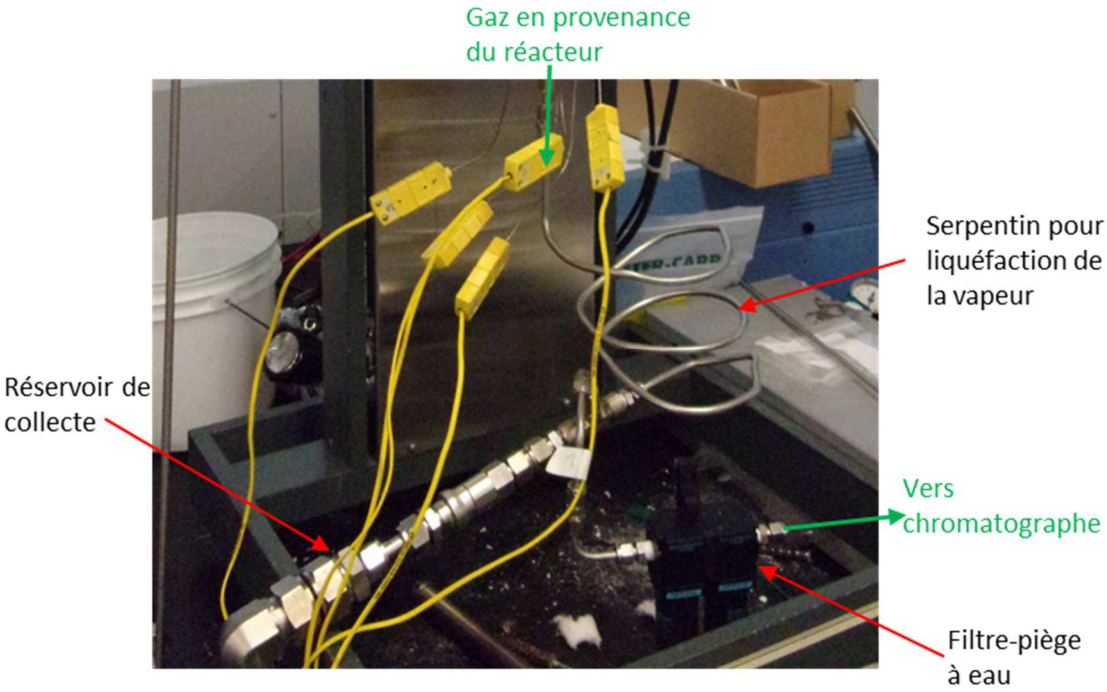


Figure B.6. Dispositif d'élimination de l'eau en aval du réacteur.

Figure B.7. Réservoir de collecte de l'eau. Flèche bleue : trajectoire de l'eau ; flèche verte : trajectoire du gaz.

B.1.2. Calibration des régulateurs de débit

Les figures B.8 à B.10 représentent les droites de calibration des contrôleurs de débit. Pour chacun, cinq positions sont testées : 10%, 30%, 50%, 70% et 90%. Pour chacune de ces positions, trois mesures de débit sont effectuées ; le débit finalement retenu pour une position donnée est calculé comme $débit\ réel = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{3} débit\ mesuré^{\,2}\,(k)}{3}}$.

Compte-tenu de l'éventuelle existence d'une hystérésis, les mesures sont effectuées selon la procédure suivante :

- allumage du contrôleur en position minimale (donc < 10%)
- mesures à 10%, 30%, 50%, 70%, 90%
- passage à 100% pendant quelques instants (sans mesure)
- mesures à 90%, 70%, 50%, 30%, 10%
- mesures à 70%, 10%, 50%, 90%, 30%

L'écart relatif maximal entre les trois mesures est de 6% pour le débit d'H_2, 5% pour le débit de CO_2, et 2% pour le débit de N_2.

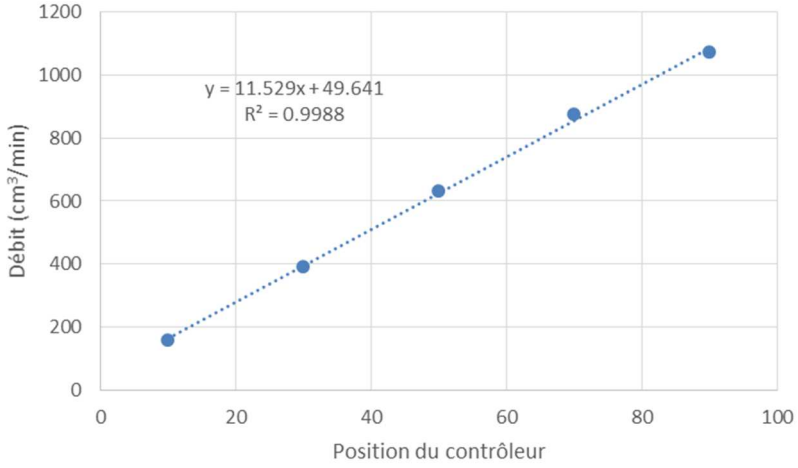


Figure B.8. Droite d'étalonnage du contrôleur de débit d'H_2.

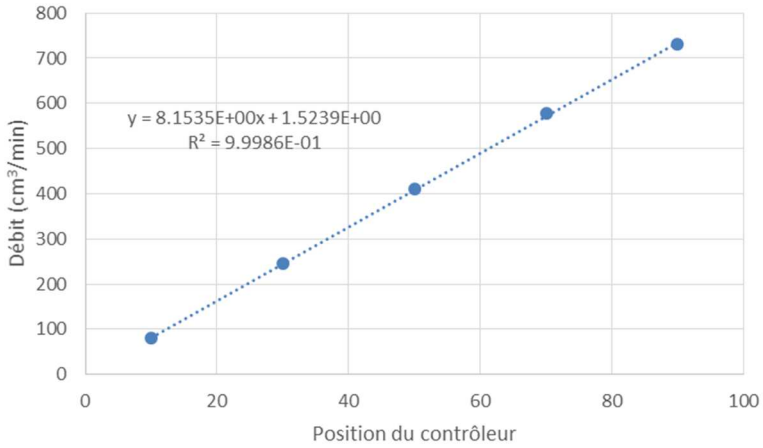


Figure B.9. Droite d'étalonnage du contrôleur de débit du CO_2.

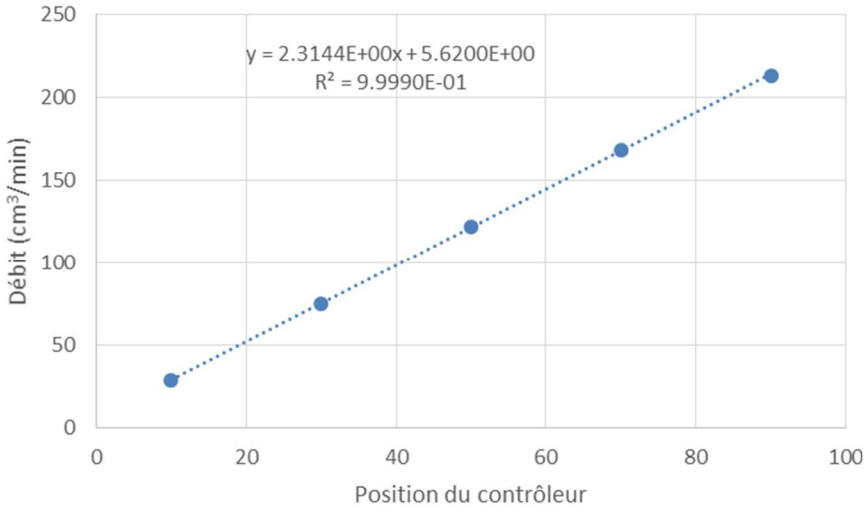


Figure B.10. Droite d'étalonnage du contrôleur de débit de N_2.

B.2. Protocole expérimental

B.2.1. Etapes préliminaires

Deux étapes préalables à la réalisation du plan d'expérience ont été effectuées.

B.2.1-i Test de bout-en-bout

Les régulateurs de débit sont réglés de manière à ce qu'un mélange H_2/N_2 = 17/83 soit injecté ; la composition mesurée par le chromatographe est typiquement H_2/N_2 = 15.2/84.7. Cela correspond à une incertitude sur le débit recalculé de H_2 (i.e. en supposant l'absence d'incertitude sur le débit de N_2) inférieure à 10%. Remarquons que cette valeur recouvre la totalité de l'incertitude, due aux régulateurs de débit comme au chromatographe. Lorsque la réaction a lieu il n'est bien-entendu pas possible de se baser sur la conservation des gaz.
Il est toutefois possible de comparer entre elles les trois conversions suivantes :

$$conv_{CO2}^{1} \coloneqq 1 - \frac{Qn^{out}(CO_2)}{Qinj^{0}(CO_2)} \text{ (Eq. B.1)}$$

$$conv_{CO2}^{2} \coloneqq 1 - \frac{Qn^{out}(CO_2)}{Qn^{out}(CO_2)+Qn^{out}(CH_4)+Qn^{out}(CO\ )} \text{ (Eq. B.2)}$$

$$conv_{H2} \coloneqq 1 - \frac{Qn^{out}(H_2)}{Qinj^{0}(H_2)} \text{ (Eq. B.3)}$$

La conservation du carbone assure qu'en régime permanent, nous devons avoir
$conv_{CO2}^{1} = conv_{CO2}^{2} = conv_{CO2}$
De plus, compte-tenu de la très faible concentration de CO, nous devons avoir une quasi-égalité de $conv_{CO2}$ et de $conv_{H2}$. Les valeurs de $Q_{inj}^{0}(CO_2)$ et $Q_{inj}^{0}(H_2)$ sont celles que nous imposons, soit 200 et 800 (n)cm^3/min respectivement.

A titre illustratif, la table B.2 montre ce calcul, dans le cas de l'expérience 6 (décrite table B.3), pour 10 mesures de composition effectuées en régime permanent. Dans cette table, les rapports $conv_{CO2}^{1}/conv_{CO2}^{2}$ ou $conv_{CO2}^{1}/conv_{H2}$ sont toujours proches de l'unité (8% d'écart maximal). La même comparaison a été menée pour les autres expériences en présence de réaction : l'écart obtenu est toujours inférieur à 10%, sauf dans le cas de l'expérience 12 pour laquelle $conv_{CO2}^{1}/conv_{H2}$ peut excéder 15% ; cette dernière valeur ne trahit pas une erreur expérimentale, mais est liée au fait qu'à haute température la concentration de CO devient significative. Rappelons que le test de bout-en-bout indiquait que l'incertitude associée aux régulateurs de débit, cumulée à l'incertitude associée à l'analyse des gaz produits, pouvait conduire à une erreur atteignant 10% : les incertitudes obtenues ici sont donc cohérentes avec celles obtenues sans réaction.

	Fraction molaire – mesure brute						Fraction molaire – corrigée par total				Débit sortant (n)cm³/min			$conv_{H2}$	$conv^1_{CO2}$	$conv^2_{CO2}$	$\frac{conv^1_{CO2}}{conv_{H2}}$	$\frac{conv^1_{CO2}}{conv^2_{CO2}}$
mesure #	H2	N2	CH4	CO	CO2	Somme	H2	N2	CH4	CO2	H2	CO2	CH4					
1	6.16E-01	4.20E-02	2.39E-01	0.0	1.53E-01	1.05	5.87E-01	4.00E-02	2.28E-01	1.46E-01	2.93E+02	7.27E+01	1.14E+02	6.33E-01	6.36E-01	6.10E-01	9.95E-01	1.04E+00
2	6.15E-01	4.18E-02	2.40E-01	0.0	1.53E-01	1.05	5.86E-01	3.98E-02	2.29E-01	1.45E-01	2.94E+02	7.30E+01	1.15E+02	6.32E-01	6.35E-01	6.12E-01	9.96E-01	1.04E+00
3	6.15E-01	4.28E-02	2.40E-01	0.0	1.52E-01	1.05	5.86E-01	4.07E-02	2.29E-01	1.45E-01	2.88E+02	7.12E+01	1.12E+02	6.40E-01	6.44E-01	6.12E-01	9.94E-01	1.05E+00
4	6.16E-01	4.22E-02	2.42E-01	0.0	1.52E-01	1.05	5.85E-01	4.01E-02	2.30E-01	1.45E-01	2.92E+02	7.22E+01	1.15E+02	6.35E-01	6.39E-01	6.14E-01	9.94E-01	1.04E+00
5	6.15E-01	4.22E-02	2.41E-01	0.0	1.52E-01	1.05	5.85E-01	4.01E-02	2.30E-01	1.45E-01	2.92E+02	7.22E+01	1.14E+02	6.35E-01	6.39E-01	6.13E-01	9.95E-01	1.04E+00
6	6.14E-01	4.37E-02	2.42E-01	0.0	1.52E-01	1.05	5.84E-01	4.15E-02	2.30E-01	1.45E-01	2.81E+02	6.97E+01	1.11E+02	6.48E-01	6.51E-01	6.13E-01	9.96E-01	1.06E+00
7	6.16E-01	4.09E-02	2.44E-01	0.0	1.52E-01	1.05	5.85E-01	3.88E-02	2.32E-01	1.44E-01	3.01E+02	7.44E+01	1.19E+02	6.23E-01	6.28E-01	6.16E-01	9.92E-01	1.02E+00
8	6.15E-01	4.21E-02	2.44E-01	0.0	1.52E-01	1.05	5.84E-01	4.01E-02	2.32E-01	1.44E-01	2.92E+02	7.20E+01	1.16E+02	6.35E-01	6.40E-01	6.17E-01	9.92E-01	1.04E+00
9	6.14E-01	4.29E-02	2.43E-01	0.0	1.52E-01	1.05	5.83E-01	4.08E-02	2.31E-01	1.45E-01	2.86E+02	7.11E+01	1.13E+02	6.42E-01	6.45E-01	6.15E-01	9.96E-01	1.05E+00
10	6.14E-01	4.21E-02	2.43E-01	0.0	1.51E-01	1.05	5.85E-01	4.01E-02	2.31E-01	1.44E-01	2.92E+02	7.19E+01	1.15E+02	6.35E-01	6.41E-01	6.16E-01	9.92E-01	1.04E+00

Table B.2. Vérification de la cohérence des conversions, dans le cas de l'expérience 6 (décrite Table B.2). Les fractions molaires « brutes » sont celles affichées par le chromatographe. Leur somme n'est pas rigoureusement égale à 100%, aussi les fractions réelles sont obtenues par correction de la mesure brute par le total.

B.2.1-ii réduction du catalyseur

Le mélange précédent est injecté, la température de consigne du four étant de 873 K. La fraction d'hydrogène dans le mélange de sortie, inférieure à 15% en début de réduction, a très vite atteint sa valeur asymptotique : ces conditions n'ont donc été maintenues que 30 minutes.

B.2.2. Plan d'expériences

Après ces étapes préliminaires, la campagne de mesures a pu débuter. La table B.3 décrit les différentes expériences qui ont été menées, numérotées dans l'ordre chronologique.

Exp #	T_{cons} (K)	Gaz injecté	Grandeurs mesurées
1	673	Aucun	Températures en régime permanent
2	713		
3	673	H_2 – 800 (n)cm³/min	Températures en régime permanent Evolution suite à l'extinction du four
4	713	H_2 – 1000 (n)cm³/min	
5	673	CO_2 – 200 (n)cm³/min	
6	673	Initialement : aucun Puis injection brutale : H_2 – 800 (n)cm³/min CO_2 – 200 (n)cm³/min N_2 – 20 (n)cm³/min	Evolution temporelle des températures et de la composition chimique de sortie
7	713		
8	653		
9	733		
10	693		
11	683		
12	873		
1-réplicat.	673	Aucun	Températures en régime permanent

Table B.3. Mesures expérimentales menées. Dans tous les cas, le réacteur contient initialement H_2 pur.

Nous souhaitons connaitre le comportement du réacteur lorsque, partant d'une température stabilisée sans circulation de fluide, un mélange stœchiométrique H_2/CO_2 est injecté à raison de 1000 (n)cm³/min (expériences 6 à 11). Un faible débit de N_2 est également injecté, le calcul du débit sortant de l'espèce i pourra ainsi être calculé comme :

$$Q_n^{out}(i) = Q_n(N_2) \cdot \frac{\chi_i^{out}}{\chi_{N2}^{out}} \quad \text{(Eq. B.4)}$$

où $Q_n(N_2)$ est supposé invariant entre l'entrée et la sortie du réacteur.

Avant d'effectuer les mesures correspondant à cette situation, plusieurs expériences préalables sont effectuées dans le but d'identifier certains paramètres thermophysiques caractérisant le réacteur, en vue d'une calibration ultérieure de modèle. C'est pourquoi les deux premières expériences ont lieu sans circulation de gaz, afin d'accéder aux caractéristiques du couple {réacteur, four} proprement-dit. L'expérience 1 a été réalisée deux fois, pour quantifier les incertitudes sur la température mesurée. Les trois expériences suivantes sont réalisées sans réaction, avec des gaz purs dont les débits correspondent aux débits que nous utiliserons à terme dans le mélange (expériences 3 et 5), ou avec un unique gaz ayant le débit total finalement souhaité (expérience 4). L'expérience 12 est effectuée à une température suffisamment élevée pour garantir une haute vitesse de réaction, même en fin de zone réactionnelle ; le but est de garantir que l'équilibre thermodynamique y est atteint.

Dans les expériences 4 et 6 à 12, la position de la vanne aval est ajustée pour maintenir une pression totale de 1.7 bars en sortie de réacteur. Pour les expériences 3 et 5, la pression est de 1.6 bars. Les expériences 1 et 2, menées sans circulation, ont lieu à pression atmosphérique.

B.3. Résultats

B.3.1. Résultats sans réaction chimique

Les profils permanents de température mesurés lors des expériences 1 et 2 sont reportés Figure B.11. La réplication de l'expérience 1 montre que l'écart de température mesurée est, au maximum, de 2.7 K. Il est notable que le profil de température n'est pas symétrique : la température $T5$ est systématiquement inférieure à $T1$ (écart de 8 à 12 K). Cet écart peut correspondre à une réalité physique (le système n'est pas parfaitement symétrique, car les tuyauteries amont et aval ne sont pas les mêmes) ; il peut également s'agir d'un problème d'instrumentation (le réacteur et ses thermocouples avaient été inutilisés plusieurs mois avant que nous ne les utilisions, permettant une éventuelle corrosion). Toutefois cette seconde hypothèse est moins probable, car les températures mesurées avant la chauffe (température ambiante) étaient cohérentes (écart < 1 K d'un point à l'autre). La figure B.12 représente les profils permanents pour les expériences 3 à 5. A température de consigne égale, les profils pour une injection de CO_2/ 200 (n)cm^3/min ou de H_2/ 800 (n)cm^3/min sont relativement proches, de sorte que nous pouvons supposer au premier ordre que l'injection de H_2 seul / 1000 (n)cm^3/min conduit à un résultat relativement proche de ce que donnerait le mélange stœchiométrique, en l'absence de réaction. Comme on le voit particulièrement sur la courbe de l'expérience 4, le point chaud est décalé vers la partie avale du réacteur. Cette observation a une double conséquence : d'une part la température de point chaud du four peut être localement supérieure à T_{cons} (puisque $T_{régul}$ est mesurée au milieu du four) ; d'autre part la température de point chaud du réacteur peut dépasser T_{cons}, bien que le transfert thermique soit ici dirigé du four vers le réacteur.

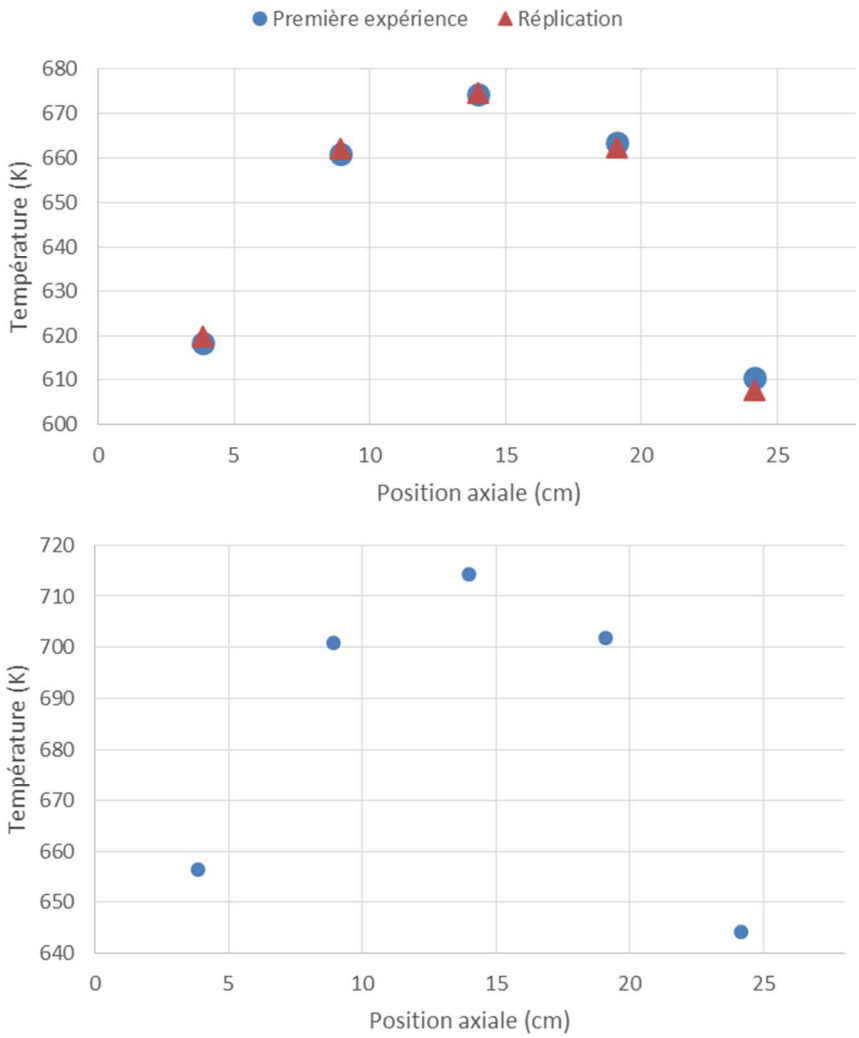


Figure B.11. Profil de température permanent pour les expériences 1 (haut) et 2 (bas).

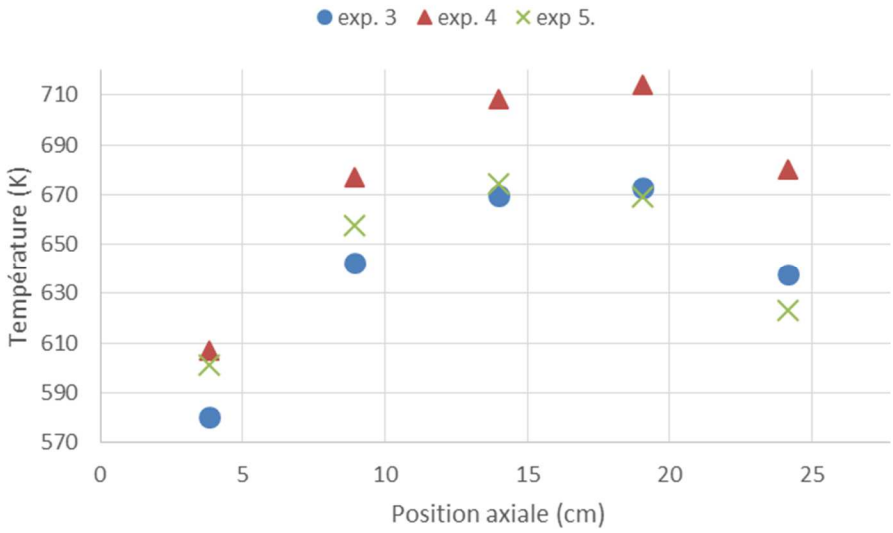


Figure B.12. Profils permanents de température des expériences 3 à 5.

La Figure B.13 montre l'évolution temporelle des températures lors de la coupure du four, pour l'expérience 3. Notons que plus aucune puissance n'est fournie par le four, et que l'évolution des températures est donc le seul fait des pertes thermiques et du transport de chaleur par le fluide circulant. Cette fois, toute une portion du réacteur devient bien-entendu nettement plus chaude que T_{regul}. Cela tend à indiquer que le refroidissement dû aux pertes thermiques est plus important que celui dû à la circulation du gaz.

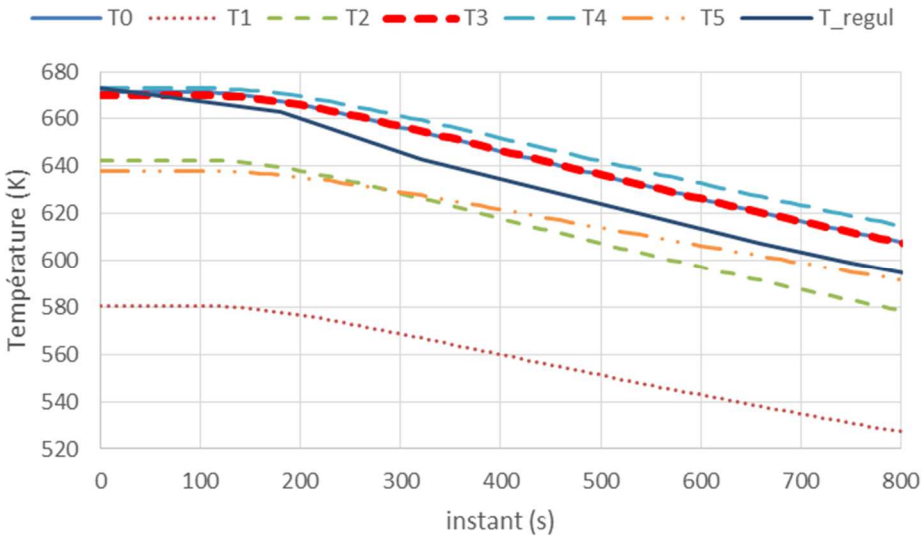


Figure B.13. Evolution des températures, suite à l'extinction du four, dans le cas de l'expérience 3.

B.3.2. Résultats en présence de la réaction

B.3.2-i Régime permanent

La figure B.14 montre les profils permanents de température pour les expériences 6 à 11 ; la table B.4 indique la conversion de CO_2 pour ces mêmes expériences.

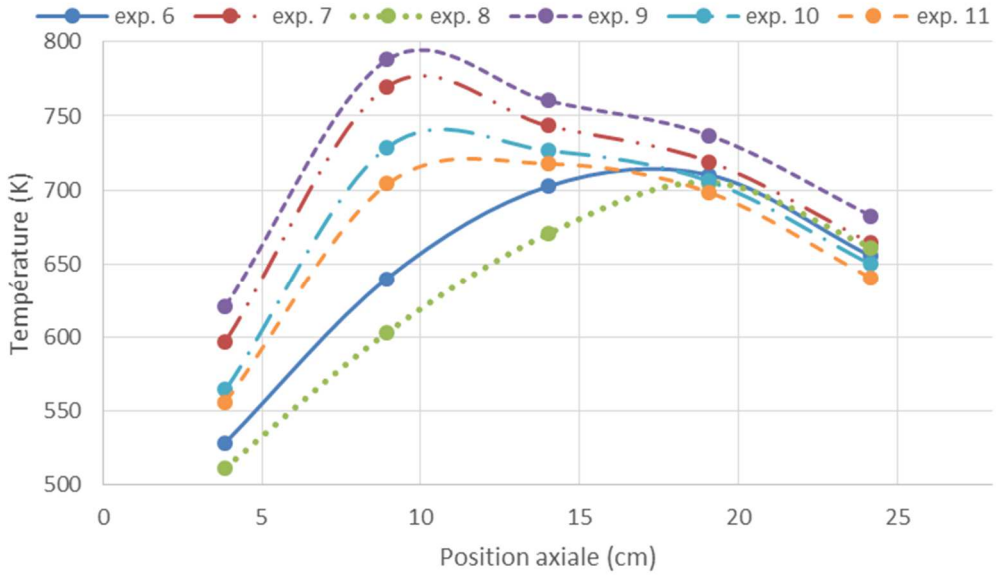


Figure B.14. Profils permanents de température pour les expériences 6 à 11. Seuls les cinq points de chaque courbe correspondent réellement à une mesure : les courbes lissées servent uniquement à améliorer la lisibilité.

Exp #	$conv_{CO_2}$	Exp #	$conv_{CO_2}$
6	0.64	9	0.73
7	0.74	10	0.7
8	0.57	11	0.67

Table B.4. Conversion du CO_2 en régime permanent. La conversion indiquée est obtenue en moyennant les conversions calculées sur la base de 10 mesures de composition.

Pour des températures de consigne allant jusqu'à 673 K, le profil a la même allure qualitative qu'en l'absence de réaction : la température maximale est dans la zone aval du réacteur. La comparaison des expériences 3 et 6 montre que la réaction rehausse le point chaud d'une trentaine de K, ce qui montre que la réaction a bien lieu de manière significative. Ce point est confirmé par l'examen des conversions de sortie. Une température de consigne de 713 K ou plus montre l'existence d'un point chaud en zone amont du réacteur : localement la puissance libérée par la réaction est importante.

De manière notable, la conversion à 733 K n'est pas supérieure à celle obtenue à 713 K ; trois mécanismes peuvent contribuer à expliquer cette observation :

i) le catalyseur subit une baisse de performance (début de désactivation). Toutefois cette hypothèse souffre de deux incohérences. D'une part, cette désactivation impliquerait certainement que la conversion de l'expérience 6 soit plus élevée que celle de l'expérience 11, or il n'en est rien. D'autre part, si le catalyseur était moins actif au point que la réaction soit moins rapide, alors le point chaud de l'expérience 9 serait inférieur à celui de l'expérience 7.

ii) les limitations thermodynamiques se font ressentir. Cette seconde hypothèse est la plus vraisemblable, mais elle nécessite d'examiner plusieurs éléments. La température du réacteur étant très non-uniforme dans la direction axiale, il n'est pas possible de choisir une température unique et de déterminer la conversion d'équilibre correspondante pour savoir si l'équilibre thermodynamique est atteint. L'on peut calculer les conversions d'équilibre aux températures $T2$ et $T5$, pour avoir un intervalle de comparaison. La table B.5 indique ces conversions. Les intervalles obtenus sont au-dessus des conversions effectivement atteintes (avec toutefois un recouvrement possible, du fait des incertitudes), ce qui suggère que l'équilibre n'est pas atteint. Cela tend à être confirmé par le fait qu'à l'équilibre, nous devrions avoir une fraction mesurée de CO de l'ordre de 0.1 à 0.2 % : ces fractions sont au-dessus du seuil de détection de notre chromatographe, pourtant la concentration du CO dans le gaz produit sec est inférieure au seuil (l'expérience 12, menée à une température suffisante pour être sûr d'atteindre l'équilibre, conduit à un gaz où le CO est bien détecté par le chromatographe). Toutefois, même si l'équilibre n'est pas atteint pour le mélange dans sa globalité, la limitation thermodynamique peut se manifester. En effet :

- la température mesurée par un thermocouple peut différer significativement de celle du grain de catalyseur. Or, la température qui serait à prendre en compte pour déterminer si l'équilibre thermodynamique est atteint devrait être la température du grain de catalyseur, puisqu'il s'agit de la température à laquelle la réaction est effectivement soumise. De surcroît, rien ne garantit que le point chaud se trouve à la position où est mesurée $T2$.

- Nous devons garder à l'esprit que notre réacteur contient un catalyseur très dilué. Si la température est élevée (comme c'est le cas dans les expériences 7 et 9), le gaz traversant le catalyseur atteint l'équilibre thermodynamique. Le gaz qui ne rencontre pas le catalyseur ne subit aucune réaction. Bien-entendu, d'une section réactionnelle à sa voisine (située à son aval immédiat), le gaz est redistribué. Néanmoins, la déviation négative déjà mentionnée en 2.6.1 est très probablement présente. Dans cette hypothèse, la conversion du mélange global est ainsi plus faible que celle qui correspondrait à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique, cependant ce dernier est bien responsable des limitations de conversion. Remarquons qu'aucun des outils numériques dont nous disposons ne permet de vérifier cette hypothèse, car nous ne modélisons pas la distribution des grains.

Exp #	$conv_{CO_2}$ d'équilibre à $T2$	$conv_{CO_2}$ d'équilibre à $T5$
7	76%	89%
9	74%	87%

Table B.5. Conversion d'équilibre pour les températures $T2$ et $T5$ mesurées lors des expériences 7 et 9.

iii) le terme d'adsorption, lui aussi sensible à la température, croît plus vite que le numérateur. Cela signifierait que la cinétique est en fait limitée par l'adsorption/désorption, et non par la réaction proprement-dite.

B.3.2-ii Régime transitoire

Le profil de température à différents instants, dans le cas de l'expérience 7, est représenté figure B.15. On peut observer un léger wrong-way behavior.

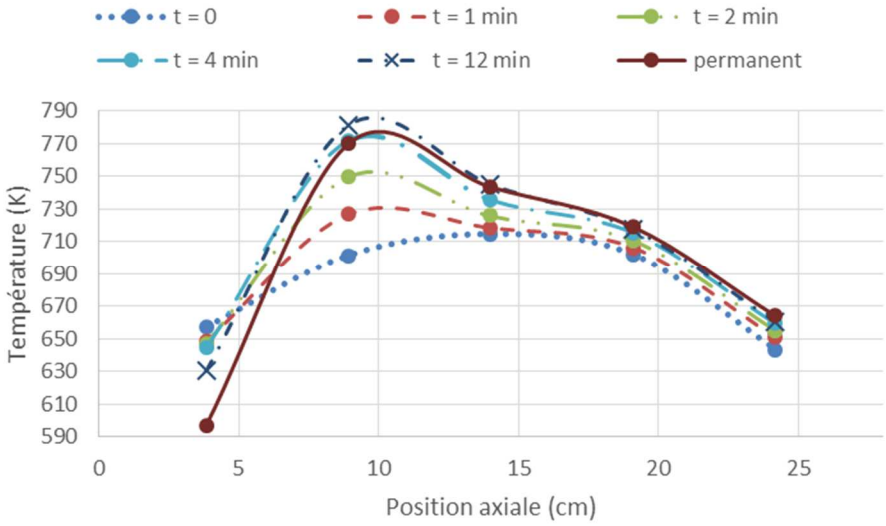


Figure B.15. Profil de température à différents instants, pour l'expérience 7 (début de l'injection à l'instant t = 0). Seuls les cinq points de chaque courbe correspondent réellement à une mesure : les courbes lissées servent uniquement à améliorer la lisibilité.

Les évolutions temporelles des températures et des débits sortants, dans le cas de l'expérience 7, sont reportées figures B.16 et B.17. La fraction de CO mesurée étant inférieure au seuil de détection, le débit sortant de CO est considéré comme nul (il en est de même dans toutes les expériences, à l'exception de la # 12, pour laquelle la température élevée conduit à un taux de CO significatif). La composition asymptotique est atteinte très rapidement : dès le premier prélèvement, 1 minute après stabilisation de l'injection, les débits sortants sont sensiblement constants (aux incertitudes près). Ce point va dans le sens de notre remarque de la partie 2.2.2 : le régime permanent thermique est plus long à atteindre que le régime permanent chimique. Une conséquence de cette atteinte rapide des valeurs asymptotiques de composition est que nous ne pouvons pas utiliser les données disponibles pour déterminer le temps de démarrage en fonction de la température de consigne.

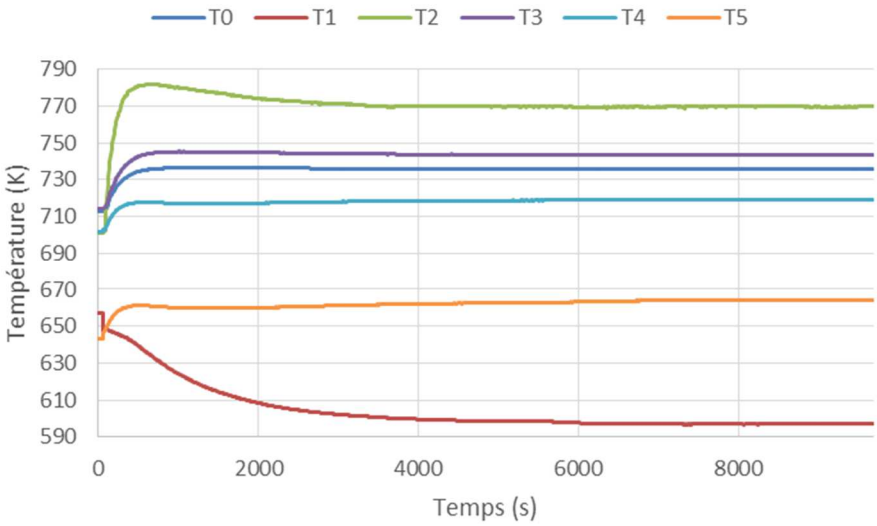


Figure B.16. Evolution temporelle des températures mesurées lors de l'expérience 7.

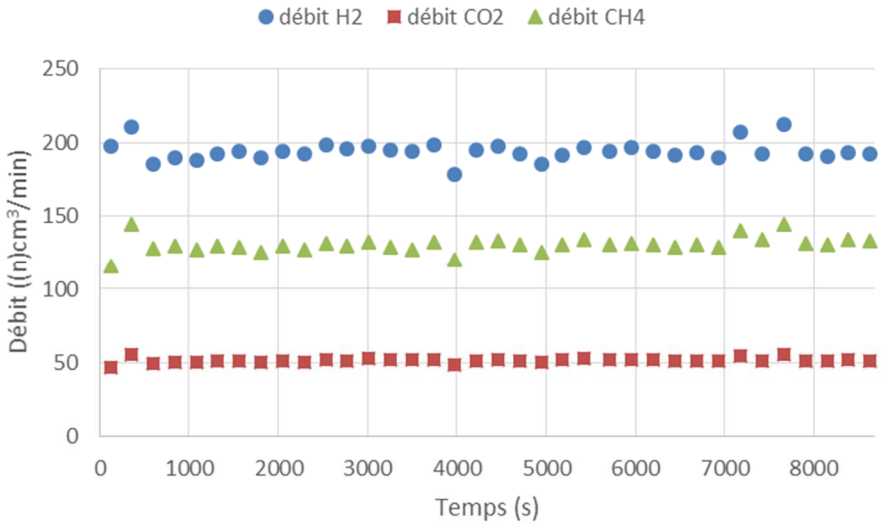


Figure B.17. Evolution temporelle des débits de sortie lors de l'expérience 7.

Concluons ce paragraphe en signalant que, du fait des fortes pertes thermiques entre le couple {réacteur + four} et l'extérieur, un apport de chaleur par le four reste nécessaire en fonctionnement. Même lorsque la réaction est bien établie, l'extinction du four produit une chute progressive des températures dans le réacteur (et, corrélativement, de la conversion), jusqu'à ce que plus rien ne se produise.

B.4. Modélisation

B.4.1. Comportement thermique du réacteur (sans réaction)

B.4.1-i Adaptation du modèle

Le modèle que nous avons développé et utilisé en partie 2 correspond à un réacteur où la température est ajustée via un caloporteur. Le réacteur expérimental utilisé ici n'a pas de caloporteur, mais un apport de chaleur a lieu au sein-même de la couche isolante. Aussi nous adaptons le modèle initial de la partie 2, de la manière suivante :

- le caloporteur est supprimé.
- la température extérieure du modèle devient variable : nous lui imposons une température déduite de T_{regul} (qui a été lue pendant les expériences). La valeur que nous imposons n'est pas tout à fait égale à T_{regul} : nous avions noté que la température de point chaud dans le four pouvait être plus élevée que T_{regul}, car le point chaud ne se situe pas obligatoirement au milieu du four. Nous imposons à la température extérieure la valeur $T_{regul} + 2\ K$; la valeur 2 K est choisie car dans les expériences 3 à 5 (circulation sans réaction), l'écart $T_{hotspot} - T_{regul}$ reste inférieur à 2 K ($T_{hotspot}$ étant la température intérieure la plus élevée mesurée).
- le tube du modèle devient, ainsi, un tube « virtuel » : ses propriétés ne dépendent pas que de celles du tube réel, mais aussi de la façon dont ce dernier interagit avec la couche réelle d'isolant.

Ainsi, le milieu extérieur réel n'apparait plus dans le modèle. Nous ne prenons plus en compte la perte thermique entre le système et l'extérieur, et nous ne modélisons pas l'apport de puissance par les résistances du four. L'échange thermique entre le tube virtuel (⇔ tube + isolant réels) et le milieu extérieur virtuel (⇔ T_{regul}) sert à recouvrir tous ces aspects, de manière simplifiée.

Il s'ensuit que cinq paramètres doivent être introduits dans le modèle et ajustés pour que les résultats de calcul coïncident avec les mesures expérimentales :

- le coefficient d'échange entre le tube et l'extérieur (virtuels) : h_{virt}
- l'épaisseur du tube virtuel e_{virt}
- la conductivité thermique du tube virtuel λ_{virt}
- la capacité thermique volumique du tube virtuel ρC_{virt}
- la température d'extrapolation T_{extra}. Cette dernière correspond à la température en extrémité du tube virtuel : il ne s'agit pas de la température réelle du tube, puisque les pertes de chaleur en bout du tube virtuel représentent les pertes qui ont lieu, en réalité, en bout du tube et de la couche isolante. Il ne s'agit pas non-plus de la température ambiante : cette dernière est atteinte après une longueur relativement importante de tuyau, hors du réacteur. Remarquons qu'en raison de la dissymétrie du profil de température observée dans les expériences 1 à 3, il pourrait être souhaitable de définir deux températures d'extrapolation (une par extrémité) ; toutefois nous n'en utilisons qu'une, afin d'éviter le recours à de trop nombreux paramètres.

L'identification des paramètres est obtenue via la minimisation de l'écart quadratique moyen $RMS(T)$ entre les températures mesurées et les températures calculées aux mêmes positions, soit

$$RMS(T) = \left(\frac{1}{6\times5}\sum_{k=1}^{6}\sum_{n=1}^{5}\left(T_{exp}^{k}(n) - T_{calc}^{k}(n)\right)^2\right)^{1/2} \quad \text{(Eq. B.5)}$$

où T_{exp}^{k} est la température mesurée expérimentalement, et T_{calc}^{k} est la température issue de la simulation, dans la situation # k dont l'explication est donnée table B.6.

Il avait été envisagé d'inclure, dans la fonction objectif, le cas $n = 0$: $T_{calc}^{k}(0)$ serait alors la température simulée du tube virtuel, en position axialement centrale. Cependant nous préférons focaliser le paramétrage sur l'atteinte des températures intérieures du réacteur.
L'optimisation est réalisée via Solvopt. Les valeurs de départ de e_{virt}, λ_{virt} et ρC_{virt} sont celles du tube réel ; h_{virt} et T_{extra} sont initialisés arbitrairement, différentes valeurs initiales ont été testées, et nous conservons celles qui, après optimisation, conduisent à la meilleure solution.
Les propriétés du milieu poreux utilisées sont celles des grains d'alumine, car elle est très largement majoritaire.
Une fois l'optimisation des cinq paramètres réalisée, le calcul est lancé dans les conditions de l'expérience #4, en régime permanent, et après 16 minutes d'arrêt du four. Ce calcul complémentaire sert de test *a posteriori*.

k	Températures d'intérêt
1	Températures de l'expérience 1 (régime permanent)
2	Températures de l'expérience 2 (régime permanent)
3	Températures de l'expérience 3 en régime permanent
4	Températures de l'expérience 3 ; 11 minutes après arrêt du four
5	Températures de l'expérience 5 en régime permanent
6	Températures de l'expérience 5 ; 19 minutes après arrêt du four

Table B.6. Températures d'intérêt dans la situation # k, lors de l'adaptation du modèle (partie B.4.1-i)

B.4.1-ii Résultats

Les paramètres optimisés sont portés Table B.7. La fonction optimisée $RMS(T)$ vaut 6.6 K. La comparaison des résultats expérimentaux et des résultats simulés, pour l'expérience 4 (test set), est portée figure B.18. Un écart maximal de 10 K est observé pour les mesures dans la zone réactionnelle, mais l'écart peut atteindre 17 K en extrémité (entrée - régime permanent, sur la Figure B.18). En considérant que le gaz est injecté à 295 K, l'écart maximal relatif à la hausse de température dudit point est donc $\frac{17}{607-295} = 5\%$. L'écart quadratique moyen entre températures expérimentales et simulées, pour ce test-set, est de 8.5 K.

Ces écarts semblent satisfaisants, compte-tenu des nombreuses simplifications qui ont été faites lors de l'adaptation du modèle, et compte-tenu du fait que les corrélations utilisées dans le modèle présentent leurs propres incertitudes. Toutefois, gardant à l'esprit que les cinétiques sont très sensibles à la température, nous nous attendons à ce que les écarts soient amplifiés en présence de la réaction.

Paramètre	Valeur
h_{virt}	25 W/m²/K
e_{virt}	$1.4 \cdot 10^{-3}$ m
λ_{virt}	16 W/m/K
ρC_{virt}	$6.9 \cdot 10^{5}$ J/K/m³
T_{extra}	427 K

Table B.7. Paramètres optimisés du modèle adapté – sans réaction.

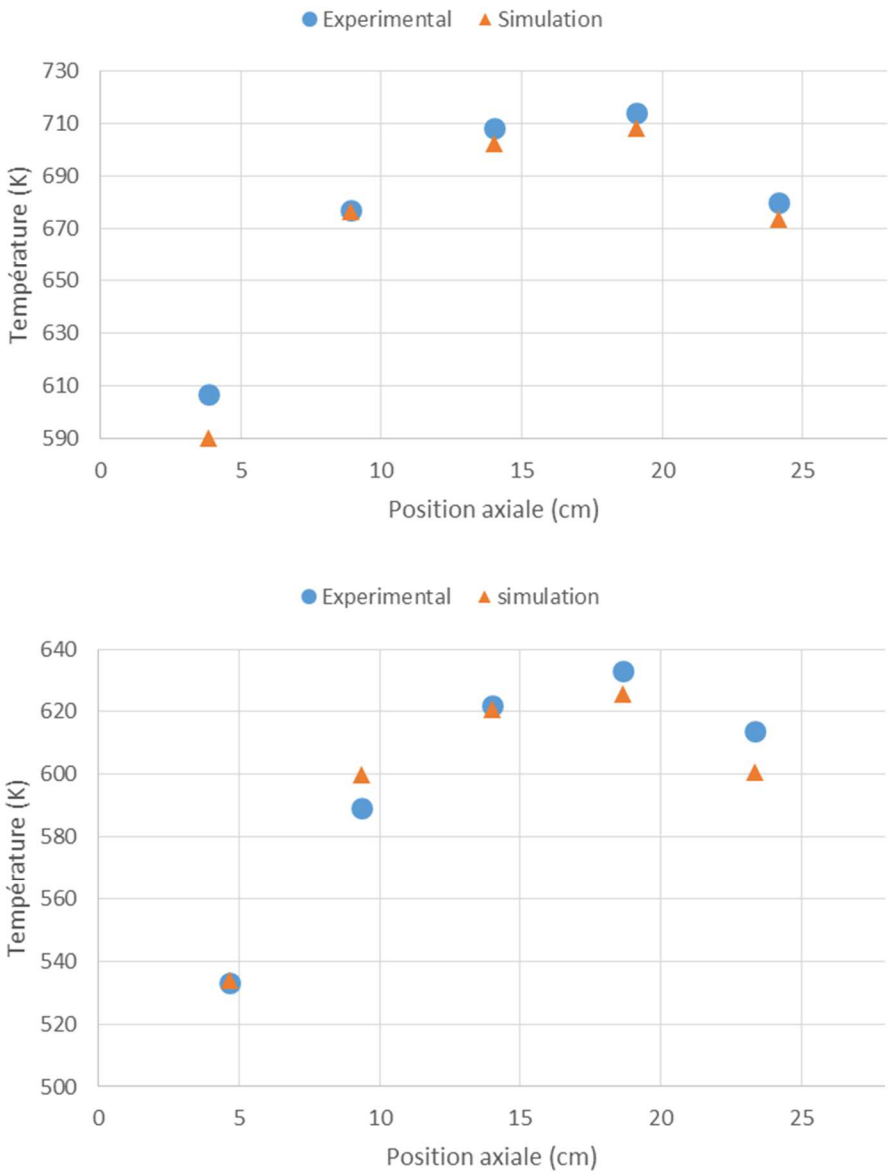


Figure B.18. Comparaison des résultats simulés aux résultats expérimentaux, dans le cas de l'expérience 4, avec les paramètres optimisés sur la base des expériences 1, 2, 3 et 5. Haut : régime permanent ; bas : après 16 minutes d'arrêt du four.

B.4.2. Comportement en présence de la réaction

Note préliminaire : toute la démarche présentée dans cette partie a d'abord été tentée en utilisant les lois cinétiques proposées par Minette et al. (108)*, qui ont été établies pour le catalyseur que nous utilisons ici. Les résultats obtenus étaient incohérents (facteurs d'efficacité négatifs avec le modèle A de la référence ; facteurs supérieurs à 1 avec le modèle B), ce qui suggère que ces lois cinétiques, obtenues pour le vaporeformage, ne sont pas adaptées à la réaction de méthanation. Les résultats présentés ici ont donc été obtenus en se basant sur les lois de Xu & Froment (également établies pour le vaporeformage, mais donnant des résultats plus cohérents).*

B.4.2-i Adaptation du modèle

Les paramètres thermiques prennent désormais la valeur déterminée en B.4.1. Le but est ici de déterminer, pour chacune des trois réactions réversibles j, la valeur du facteur d'efficacité η_j. Pour cela, il est possible de chercher à minimiser soit l'écart des profils de température (de même que dans la partie B.4.1), soit l'écart de débits sortants (après élimination de l'eau produite par la réaction) selon la relation suivante :

$$RMS(Q_{n_i}) = \left(\frac{1}{4}\sum_{i\neq H2O}\left(Q_{n_i,exp}^{out} - Q_{n_i,calc}^{out}\right)^2\right)^{1/2} \text{(Eq. B.6)}$$

Pour commencer, chacune de ces deux optimisations a été lancée, dans le cas de l'expérience # 8 seule (en régime permanent) : puisqu'il s'agit de l'expérience ayant la plus basse température de consigne, il s'agit également de celle produisant le moins d'effets locaux (moindre amplification des différences de température).

Dans un second temps, l'optimisation des η_j est menée sur la base conjointe des résultats des expériences # 8 et # 10 (objectif : minimisation des écarts de débits). Dans tous les cas, la valeur de η_j est initialisée à 1 en début d'optimisation.

Pour évaluer si les résultats de simulation (obtenus avec les η_j optimums) sont satisfaisants, il nous faut quantifier les écarts expérience/simulation considérés comme acceptables :

- Ecart entre le débit sortant mesuré et le débit sortant simulé, pour chaque espèce réactionnelle : d'après le test de bout-en-bout et d'après la comparaison de conversions présentée en B.2.1, un écart de débit de 10% (sur chaque espèce quelconque) peut être expliqué par les incertitudes de mesure du chromatographe et les incertitudes sur les débits imposés en entrée.
- Ecart entre la température mesurée et la température simulée : d'après la partie B.4.1, le modèle que nous utilisons introduit un écart entre la température simulée et la température mesurée, qui peut atteindre 5% de la hausse de température que subit le gaz entre son injection (295 K) et le point considéré. Dans l'expérience # 8, le point chaud mesuré est à 704 K, le modèle peut donc y induire une erreur de 20 K ; dans l'expérience # 10, le point chaud est à 729 K, il est associé à une erreur de 22 K. Tous ces calculs ne donnent que des ordres de grandeur : retenons qu'un écart de l'ordre d'une vingtaine de Kelvins, entre expérience et simulation, peut être expliqué par l'incertitude du modèle utilisé sur les aspects thermiques seuls.

B.4.2-ii Résultat

Pour la première optimisation (minimisation des écarts en température – expérience # 8), la Table B.8 indique les valeurs obtenues des η_j, ainsi que les débits simulés qui en découlent. La Figure B.19 montre que le profil expérimental et le profil simulé de température présentent un écart maximal de 38 K et un écart quadratique moyen de 21 K. Les débits obtenus dans ce cas de figure sont très différents de ceux issus de l'expérience.

Paramètre	Valeur	Espèce	Débit sortant simulé / expérimental ((n)cm³/min)
$\eta_{CO2\rightarrow CH4}$	0.85	CO_2	145 / 86.4
$\eta_{CO\rightarrow CH4}$	0.36	H_2	595 / 354
$\eta_{CO\rightarrow CO2}$	0.62	CH_4	50 / 104
		CO	5.5 / 0 (< seuil)

Table B.8. Résultat d'adaptation des facteurs d'efficacité – minimisation des écarts en température.

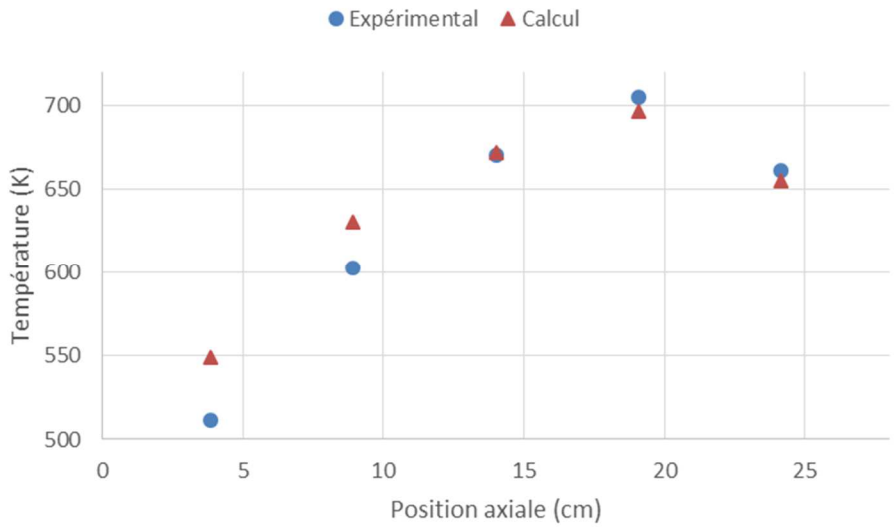


Figure B.19. Comparaison du profil de température simulé au profil expérimental, dans le cas de l'expérience 8, lorsque les facteurs η_j sont optimisés pour minimiser les écarts en température.

Pour la seconde optimisation (minimisation des écarts en débits – expérience # 8), les résultats sont portés table B.9 et figure B.20. Sans surprise, les débits de sortie simulés sont, cette fois, plus proches de ceux obtenus expérimentalement, mais les écarts de température sont plus conséquents (écart maximal : 67 K ; écart quadratique moyen : 42 K).

Paramètre	Valeur	Espèce	Débit sortant simulé ((n)cm³/min) ; écart relatif par rapport à l'expérience
$\eta_{CO2\rightarrow CH4}$	0.85	CO_2	76 ; - 13%
$\eta_{CO\rightarrow CH4}$	0.75	H_2	341 ; - 4%
$\eta_{CO\rightarrow CO2}$	0.55	CH_4	111 ; + 7%
		CO	13 ; non-applicable

Table B.9. Résultat d'adaptation des facteurs d'efficacité – minimisation des écarts en débits partiels.

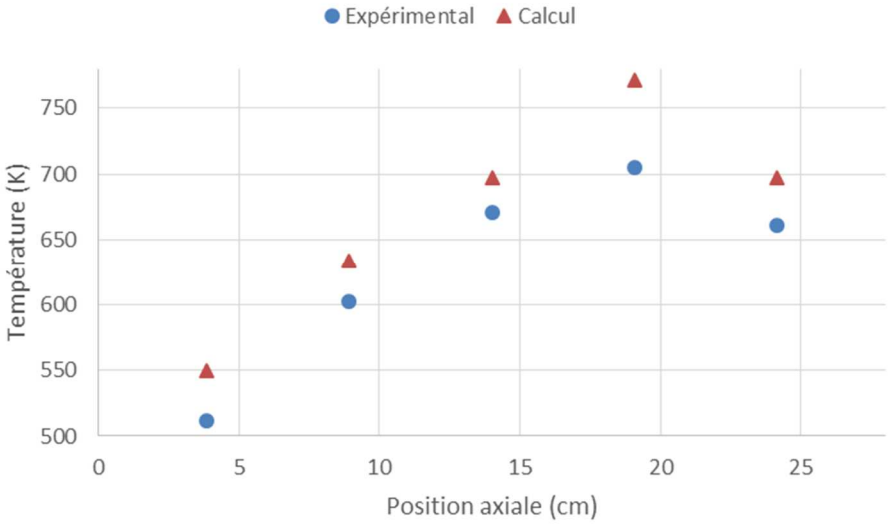


Figure B.20. Comparaison du profil de température simulé au profil expérimental, dans le cas de l'expérience 8, lorsque les facteurs η_j sont optimisés pour minimiser les écarts en débits partiels.

La dernière adaptation des η_j (expériences # 8 et # 10 – minimisation des écarts en débits) conduit aux résultats portés table B.10. Les profils de température sont portés figure B.21.
Ici encore les écarts de température sont trop importants pour considérer que les paramètres obtenus donnent des résultats acceptables (jusqu'à 92 K d'écart sur l'expérience 10). Plus précisément, dans le cas de l'expérience # 10, la composition de sortie correspond approximativement à la composition d'équilibre thermodynamique à la température simulée :

- à 770 K, l'équilibre thermodynamique aboutit à des fractions $CO_2/H_2/CH_4$ de 12/51/35
- les débits simulés correspondent à des fractions de 13/54/33.

Or, la composition expérimentale est gouvernée par la cinétique, et non par l'atteinte de l'équilibre à une haute température. La simulation réalisée peut donc être considérée comme incohérente avec l'expérience, même d'un point de vue qualitatif.

Il est remarquable qu'à l'issue de cette optimisation, le débit simulé pour l'expérience # 8 est plus proche du résultat expérimental que ne l'était le débit obtenu lorsque la fonction objectif portait sur l'expérience # 8 seule. Ce point met en évidence le fait que, en raison de l'existence d'extrema locaux dans les fonctions objectif, l'ajustement des paramètres via une optimisation est très délicat. Ainsi, il est très difficile d'accéder aux « vraies » valeurs des paramètres η_j.

Paramètre	**Valeur**	**Espèce**	**Débit sortant simulé ((n)cm³/min) ; écart relatif - exp # 8**	**Débit sortant simulé ((n)cm³/min) ; écart relatif - exp # 10**
$\eta_{CO2\rightarrow CH4}$	0.92	CO_2	78 ; -10%	53 ; -11%
$\eta_{CO\rightarrow CH4}$	0.78	H_2	355 ; +0.3%	229 ; -1%
$\eta_{CO\rightarrow CO2}$	0.53	CH_4	108 ; +4%	141 ; +8%
		CO	14 ; non-applicable	5.4 ; non-applicable

Table B.10. Résultat d'adaptation des facteurs d'efficacité – expériences 8 et 10

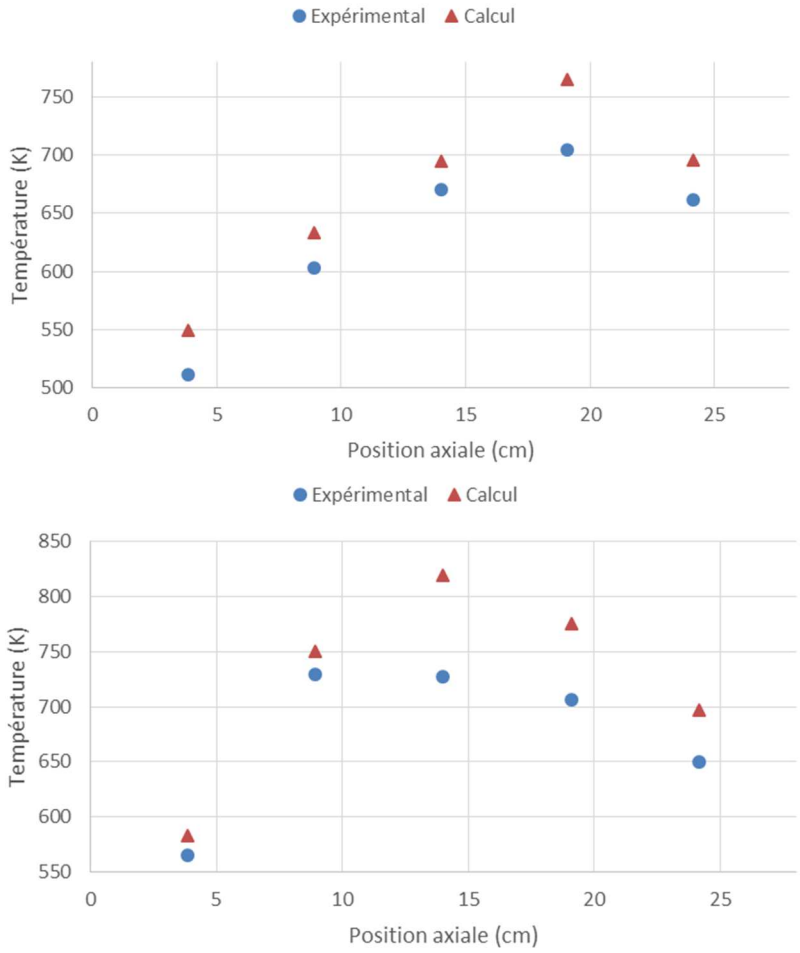


Figure B.21. Comparaison du profil de température simulé au profil expérimental, dans le cas de l'expérience 8 (haut) et d l'expérience 10 (bas).

Outre les trois optimisations que nous venons de détailler, d'autres stratégies ont été testées dans le but de trouver un jeu de η_j conduisant à une bonne prédiction du comportement du réacteur :

- ré-optimisation en attribuant des valeurs initiales de η_j différentes de 1.
- minimisation des écarts en composition, avec application d'une contrainte interdisant un écart de température supérieur à 20 K en tout point.
- minimisation des écarts en composition, avec une contrainte interdisant à la température simulée d'excéder la température expérimentale. Le but serait ensuite de rechercher comment une modification modérée d'un paramètre permettrait à la température simulée d'excéder les températures expérimentales en tout point. Cela donnerait un intervalle de η_j qui conduirait à englober les températures expérimentales.

Aucune de ces tentatives n'a conduit à des résultats satisfaisants. Comme nous l'avons déjà remarqué, l'optimisation se heurte notamment au problème des minima locaux. Ainsi, dans les quatre stratégies que nous venons de mentionner, le facteur η_j associé à une réaction j donnée peut, à l'issue de l'optimisation, valoir moins de 0.1 ou au contraire excéder 1 : nous n'obtenons pas des valeurs de η_j similaires, d'une optimisation à l'autre.

B.5. Conclusion et perspectives

Le travail expérimental qui a été mené a permis d'obtenir des données en fonctionnement transitoire. Au moment de la rédaction du présent manuscrit, les écarts entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux ne sont pas satisfaisants. Plusieurs approches pourraient être tentées pour résoudre ce problème.

Sur la base des résultats expérimentaux disponibles, il serait possible de modifier le modèle de manière à imposer au milieu réactionnel le profil de température mesuré (moyennant une interpolation). De cette manière, la contre-réaction déstabilisatrice disparaitrait de la simulation. Cette méthode nécessiterait l'écriture d'un nouveau code spécifique, car le logiciel actuel n'a pas une structure adaptée à un tel calcul. De plus, elle ne pourrait être mise en œuvre que sur la base des expériences dont le point chaud est peu marqué (expériences #6 et #8, éventuellement # 10 et # 11). En effet, le point chaud du milieu réactionnel ne se situe pas obligatoirement sur l'un de nos points de mesure : si le point chaud est très marqué, le fait de ne pas connaitre sa valeur conduit à une forte mésestimation de la cinétique. Notons que ce logiciel spécifique ne servirait qu'à identifier les facteurs η_j, qui devraient ensuite être imposés dans le code de départ pour réaliser la validation proprement-dite.

Une autre amélioration éventuelle résiderait dans le fait de modéliser de manière plus exacte le four : l'approche du « tube virtuel » que nous avons utilisée est, possiblement, incapable de représenter correctement le comportement thermique du système en présence de la réaction. En l'absence de nouvelles expériences, il ne faudrait plus chercher à calibrer l'épaisseur du tube virtuel, mais la puissance fournie par les résistances du four.

Si aucune de ces tentatives n'aboutit, il est également envisageable que la solution ne réside pas dans la calibration de lois cinétiques. Selon l'hypothèse déjà mentionnée en 4.3.2-i, il est possible que dans chaque section du réacteur, le gaz rencontrant le catalyseur atteigne l'équilibre thermodynamique, et vienne se mélanger ensuite au gaz qui n'a pas rencontré le catalyseur. Pour être testée numériquement sans expérience supplémentaire, cette hypothèse nécessiterait l'écriture d'un logiciel plus précis, prenant en compte la distribution des grains.

Si de nouvelles expériences devaient être réalisées, il serait souhaitable de monitorer la puissance électrique du four : ce paramètre n'aurait alors plus besoin d'être calibré.

Il pourrait également être préférable d'utiliser un mélange plus riche en N_2. Les expériences menées jusqu'alors n'utilisent l'azote qu'en de très faibles quantités, de manière à ce que sa présence puisse être négligée dans les simulations. L'utilisation d'un mélange plus riche en azote obligerait à prendre en compte ce dernier dans les simulations (augmentation des temps de calcul), mais aurait l'avantage potentiel de limiter les gradients de température : les calibrations seraient alors plus précises.

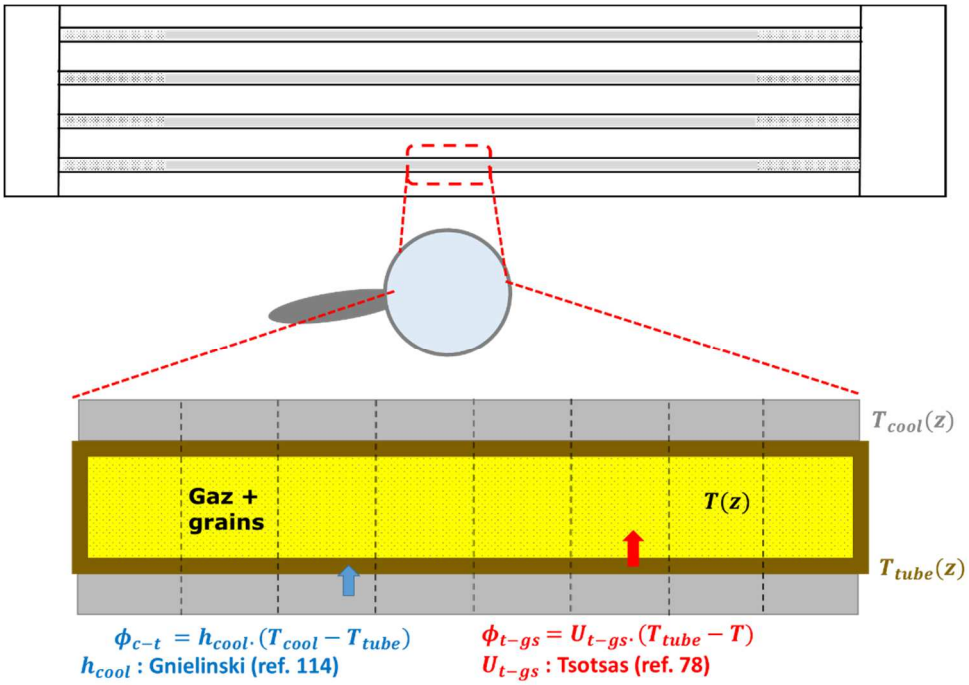
Une dernière stratégie consisterait, plutôt que d'utiliser du catalyseur dilué, à utiliser la même quantité de catalyseur pur, au milieu du tube. Cette méthode a l'inconvénient de ne pas permettre un échange thermique significatif entre le milieu réactionnel et le four. En revanche on pourrait alors considérer que toute la réaction a lieu à une température unique et connue ($T3$). L'autre avantage est d'éviter la déviation négative due à la dilution du catalyseur, que nous soupçonnons d'être responsable d'une part significative des écarts observés.

Annexe C.

La présente annexe regroupe de manière synthétique les principales informations concernant les modèles, et la méthode d'optimisation, dont le corps de manuscrit présente les détails. Seuls les éléments ayant une importance de premier ordre sont donc indiqués.

C.1. Premier modèle

Les principales équations gouvernant le comportement du réacteur dans le premier modèle (utilisé en partie 2) sont les suivantes :



Milieu réactionnel : pseudo-homogène 1D, écoulement piston

Gaz parfait, cinétique obtenue par Xu & Froment (ref. 12)

Matière :

$$\epsilon_{tot} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = M_i \sum_j \nu_{i,j} r_j^v - \frac{1}{S_{reac}} \frac{\partial}{\partial z}(\rho_i \cdot Q_v)$$

Quantité de mouvement :

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right) = \left[150.\frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3}.\frac{\mu}{d_p^2}.\frac{Q_v}{S_{reac}} + 1.75 \times \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3}.\frac{\rho_{gas}}{d_p}.\left(\frac{Q_v}{S_{reac}}\right)^2\right]$$

Energie ($T_{cat} = T_{gas} = T$) :

$$\frac{\partial(\rho_{por}.C_{por}.T + \epsilon_{tot}.\sum_i \rho_i.u_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{ea} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right) - \frac{1}{S_{reac}} \cdot \frac{\partial}{\partial z}(\sum_i Q_m(i) \cdot h_i) + 2 \cdot \frac{\phi_{t-gs}}{R_{reac}}$$

Tube (1D) :

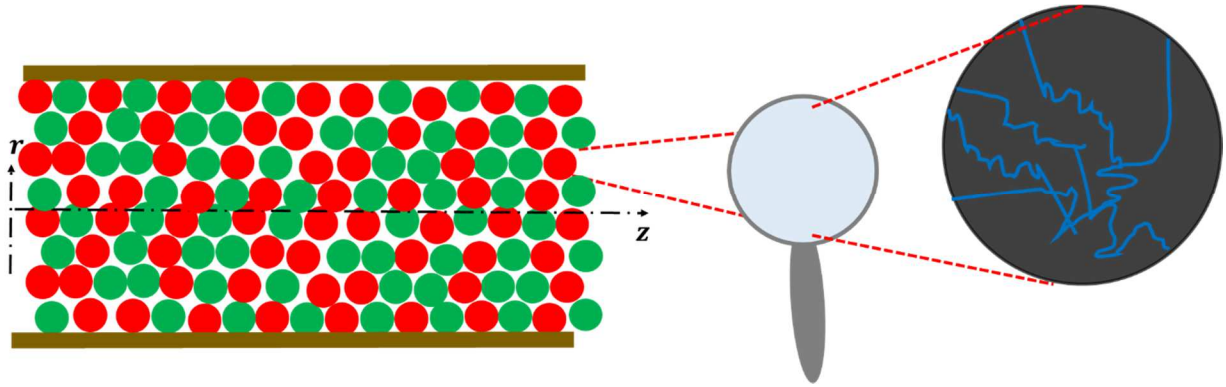
$$(\rho C)_{metal} \frac{\partial T_{tube}}{\partial t} = \frac{2\pi(R_{tube}\phi_{c-t} - R_{reac}\phi_{t-gs})}{S_{metal}} + \lambda_{metal} \frac{\partial^2 T_{tube}}{\partial z^2}$$

Caloporteur (1D, écoulement piston) :

$$(\rho C)_{cool} \frac{\partial T_{cool}}{\partial t} = \lambda_{cool} \frac{\partial^2 T_{cool}}{\partial z^2} - (\rho C)_{cool} \frac{Q_{cool}}{S_{cool}} \frac{\partial T_{cool}}{\partial z} - \frac{2\pi(R_{tube} n_t \phi_{c-t} + R_{ext}\phi_{loss-cool})}{S_{cool}}$$

C.2. Second modèle

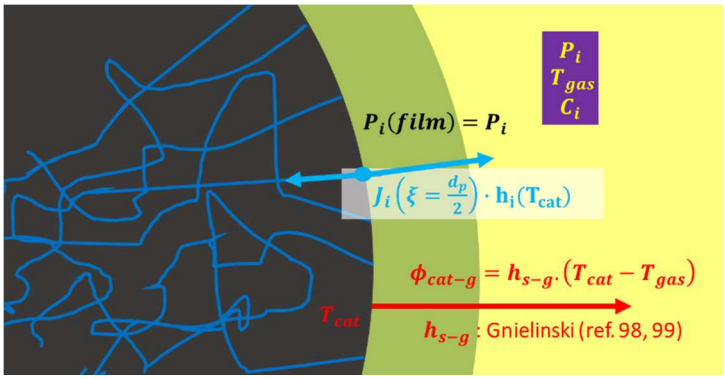
Le second modèle, hétérogène, prend en compte explicitement l'échelle microscopique dans les grains catalytiques(1D), et l'échelle macroscopique (2D). Le profil radial de taux de vide est représenté selon Giese et al. (ref. 137, 138). Il n'y a donc pas de saut de saut de température entre le tube et le milieu réactionnel : la température du tube constitue une condition aux limites imposée au gaz macroscopique et aux solides ($T_{gas}(R_{reac}) = T_{inert}(R_{reac}) = T_{cat}(R_{reac}) = T_{tube}$).
La représentation du caloporteur est identique à celle du premier modèle.



C.2.1. Interface grain-gaz macroscopique

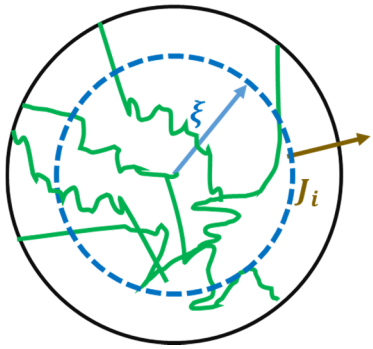
L'on représentera l'interface - entre la surface externe d'un grain et le gaz macroscopique - sous forme d'un film d'épaisseur négligeable (pas de stockage de matière/énergie dans le film proprement-dit), ayant les propriétés suivantes :

- Le transfert de matière s'y fait sans résistance. Plus précisément, la résistance du film au transfert de matière est supposée négligeable par rapport aux limitations de diffusionnelles au sein des micropores.
- Les pressions partielles des gaz dans tout le film restent égales aux pressions partielles du gaz macroscopique.
- Le film réalise un saut de température : le gaz macroscopique est à T_{gas} ; le gaz situé au contact immédiat du solide est à la température du solide (catalyseur, sur le schéma ci-dessous). Cela implique en particulier que le gaz entrant/quittant les micropores est à la température T_{cat}.
  - En conséquence des deux points précédents, le film réalise un saut de concentration des espèces gazeuses.



C.2.2. Bilans microscopiques :

- Température uniforme à l'échelle d'un grain : T_{cat} et T_{inert} fonctions de r, z mais pas de ξ
- Température du gaz dans les micropores = T_{cat}



En prenant un micropore « moyen » (dans le grain catalytique), à la position radiale ξ, les bilans de matière et quantité de mouvement sont obtenus.

C.2.2-i Bilan de matière :

$$\epsilon_{mic} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} = \rho_{cata}^{micro} \dot{r}_i^m - \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial \xi^2 \cdot J_i}{\partial \xi}$$

Le terme réactionnel $\dot{r}_i^m$ est obtenu d'après Xu & Froment (ref.12).

C.2.2-ii Bilan de quantité de mouvement :

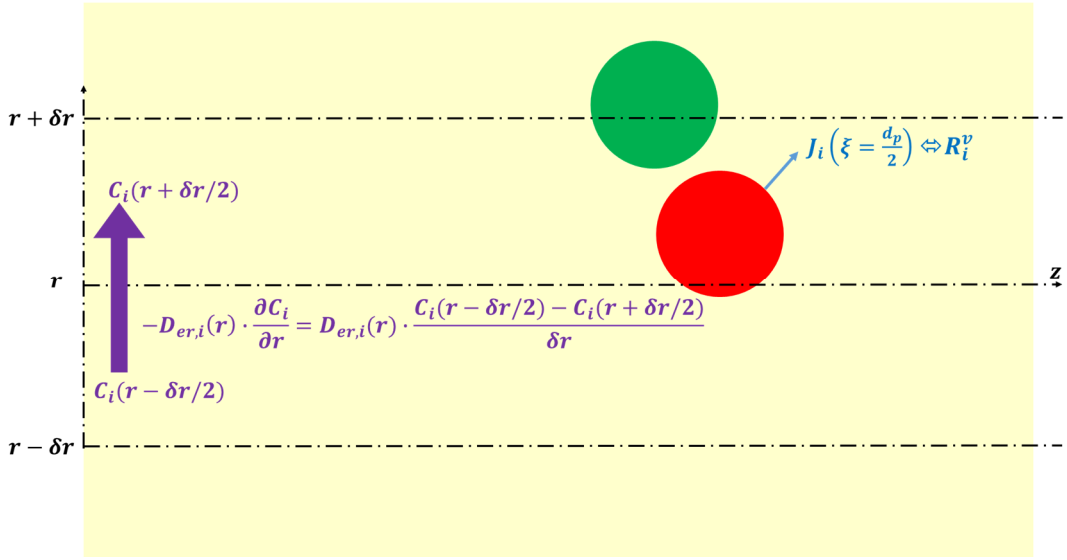
➔ Diffusions moléculaire ($D_{e,ij}$) et de Knudsen ($D_{Kn,i}$)

➔ Convection (B_0)

Binary Friction Model (ref. 65) : $J_i = \frac{\sum_{j \neq i} \frac{x_i J_j}{D_{e,ij}} - \frac{1}{RT} \frac{\partial P_i}{\partial z}}{\sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{e,ij}} + D_{Kn,i} + \frac{B_0 P}{\mu_{i,mix}}}$

C.2.3. Bilans macroscopiques :

C.2.3-i Bilan de matière dans le gaz :



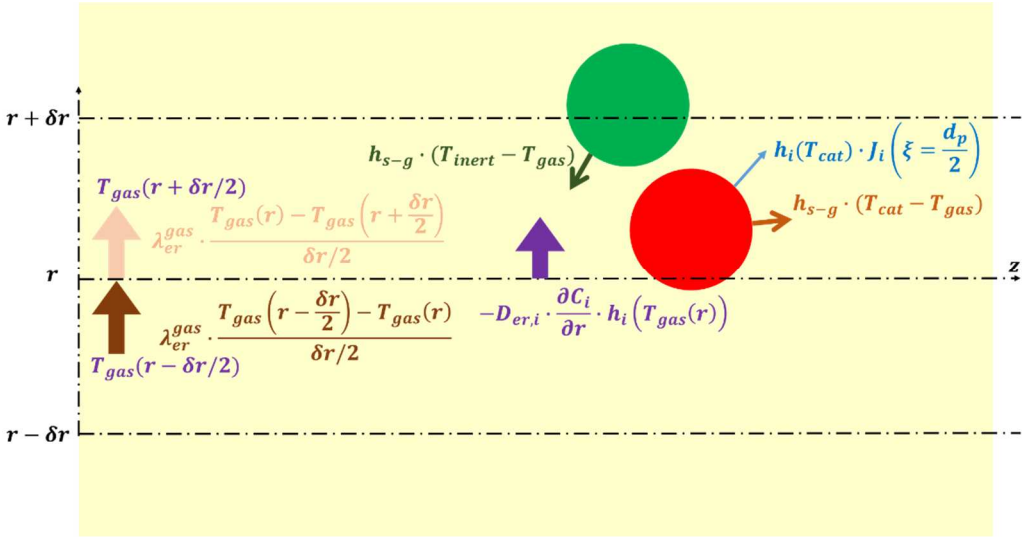
$\epsilon \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} =$	Matière dans le gaz macroscopique
$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot D_{er,i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r}\right)$	Transfert radial : dispersion (Tsotsas & Schlünder – ref. 57)
$+R_i^v$	Terme source : $a_{v_{cat}} \oiint J_i . d^2S$
$-\frac{\partial C_i \cdot v_z}{\partial z}$	Transfert axial : advection

C.2.3-ii Bilan de quantité de mouvement :

Représentation quasi-stationnaire.

$-\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right) =$	Perte de charge linéique
$f_1 \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \cdot \frac{\mu}{d_p^2} \cdot v_z + f_2 \cdot \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \cdot \frac{\rho_{gas}}{d_p} \cdot {v_z}^2$	Friction gaz / grains (Ergun local)
$+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\mu_{eff} \cdot r \cdot \frac{\partial v_z}{\partial r}\right)$	Frottement entre couches gazeuses adjacentes (μ_{eff} : Winterberg & Tsotsas – ref. 111)

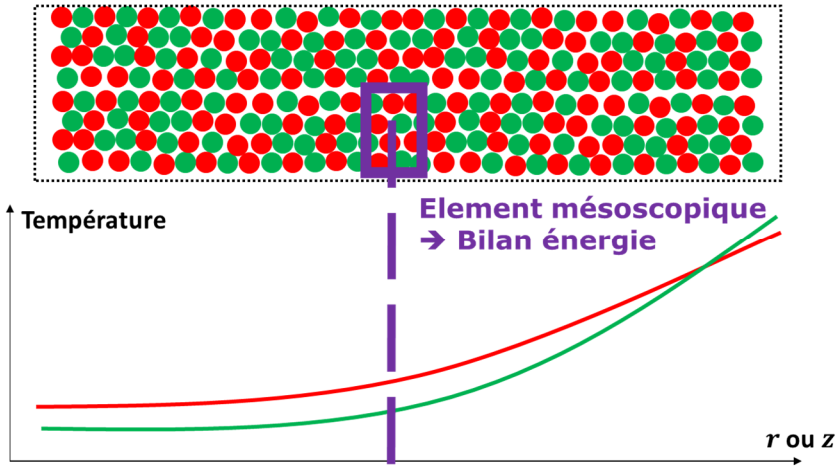
C.2.3-iii Bilan d'énergie dans le gaz :



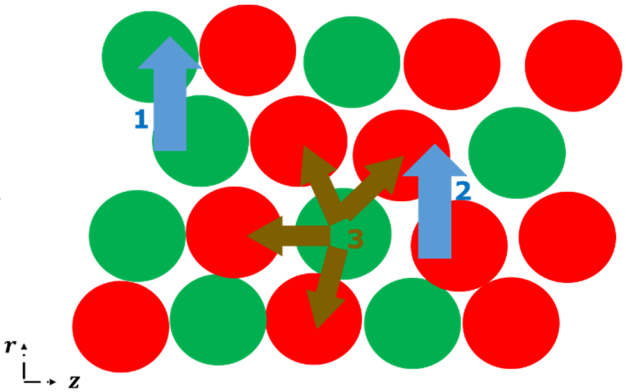
$\epsilon\cdot\left(\sum_i\frac{\partial C_i}{\partial t}\cdot u_i(T_{gas})+C_i\cdot C_{v_i}(T)\cdot\frac{\partial(T_{gas})}{\partial t}\right)=$	Energie du gaz macroscopique
$a_{v_{cat}}.\phi_{cat-g}+a_{v_{inert}}.\phi_{inert-g}$	Echange thermique solide-gas
$+a_{v_{cat}}.\sum_i h_i(T_{cat})\cdot M_i\cdot J_i\left(\xi=\frac{d_p}{2}\right)$	Echange de matière micropores / gaz macroscopique → enthalpie
$+\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r\cdot\lambda_{er}^{gaz}\cdot\frac{\partial T_{gas}}{\partial r}\right)$	Transfert radial : conduction effective, incluant une composante dispersive dynamique (Gunn et al., Fahien et al. - ref. 84 et 85)
$+\sum_i\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r\cdot D_{er,i}\cdot\frac{\partial C_i}{\partial r}\right)\cdot M_i.h_i(r)$	Dispersion radiale de matière → enthalpie
$-\frac{\partial}{\partial z}\left(\sum_i M_i.h_i\cdot\delta Q_{n_i}/\delta S_{réac}\right)$	Transfert axial : advection

C.2.3-iv Bilan d'énergie dans les solides

- Le milieu inerte (vert) et le milieu catalytique (rouge) sont entremêlés.
- Le gaz microscopique « appartient », énergétiquement parlant, au solide catalytique



- ➢ Direction axiale : échange significatif solide-gaz-solide (advection de gaz)
- ➢ Direction radiale : prise en compte de l'échange solide-solide (inerte-inerte (1), catalyseur-catalyseur (2))
- ➢ Toutes directions : échange inerte-catalyseur (3)



➔ ***Bilan d'énergie dans le catalyseur :***

$\epsilon_{mic} \cdot \frac{\rho_{cat}^{mix}}{\rho_{cat}^{mic}} \cdot \frac{24}{d_p^3} \cdot \int_{\xi=0}^{\frac{d_p}{2}} \xi^2 \cdot \frac{\partial\left(\sum_i M_i \cdot c_i^{mic} \cdot u_i(T_{cat})\right)}{\partial t} \cdot d\xi$	Energie du grain contenu dans les micropores d'un grain
$+\rho_{cat}^{mix} \cdot C_{cat} \cdot \frac{\partial T_{cat}}{\partial t} =$	Energie du solide constituant le catalyseur
$-a_{v_{cat}} . \phi_{cat-g}$	Echange thermique gaz-solide
$-a_v . \sum_i h_i(T_{cat}) \cdot M_i \cdot J_i\left(\xi = \frac{d_p}{2}\right)$	Transfert de matière gaz macro – micropores → enthalpie
$+\left(\frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}}\right)^2 \cdot \frac{1}{r} . \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \lambda^{cat-cat} . \frac{\partial T_{cat}}{\partial r}\right)$	Transfert catalyseur-catalyseur
$+6 \cdot \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}}\right)$	Transfert inerte-catalyseur, si milieu infini & invariant dans toutes directions
$\times \frac{\lambda^{cat-inert}}{d_p^2} \cdot (T_{inert} - T_{cat})$	
$+\frac{1}{2} \cdot \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}}\right)$	Correction – milieu non-infini, non-invariant
$\times \frac{1}{r} . \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \lambda^{cat-inert} . \left(\frac{\partial T_{cat}}{\partial r} + \frac{\partial T_{inert}}{\partial r}\right)\right)$	

➔ ***Bilan d'énergie dans le solide inerte***

$\rho_{inert}^{mix} \frac{\partial h_{inert}}{\partial t} =$	Energie du solide inerte
$-a_{v_{inert}} . \phi_{inert-g}$	Echange thermique gaz-solide
$+\left(1 - \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}}\right)^2$	Transfert inerte-inerte
$\times \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \lambda^{inert-inert} . \frac{\partial T_{inert}}{\partial r}\right)$	
$+6 \cdot \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}}\right)$	Transfert catalyseur-inerte, si milieu infini & invariant dans toutes directions
$\times \frac{\lambda^{cat-inert}}{d_p^2} \cdot (T_{cat} - T_{inert})$	
$+\frac{1}{2} \cdot \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{cat}^{mix}}{(1-\epsilon)\cdot\rho_{cat}^{mic}}\right)$	Correction – milieu non-infini, non-invariant
$\times \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \lambda^{cat-inert} \cdot \left(\frac{\partial T_{cat}}{\partial r} + \frac{\partial T_{inert}}{\partial r}\right)\right)$	
$+ \rho_{inert}^{mix} \cdot \eta_{induc}(T_{inert}) \cdot \mathcal{P}(t)$	Apport d'énergie par induction

Notations

a_v	Surface externe totale des grains, par unité de volume apparent macroscopique, m^{-1}
B_0	Perméabilité du milieu poreux, m^2
C_{cat}	Capacité thermique massique du solide catalytique, J/K/kg
C_{dil}	Capacité thermique massique du solide constituant les grains de diluant, J/K/kg
C_i	Concentration molaire de l'espèce i en phase gazeuse, mol/m^3_{gaz}
$C_{inert\ liq}, C_{inert\ sol}$	Capacité massique du grain inerte en phase liquide / solide, J/K/kg
$Conv_i$	Conversion de l'espèce i, -
C_p	Capacité thermique à pression constante, J/kg/K
C_{por}	Capacité thermique massique du milieu poreux, J/K/kg
C_{p_i}	Capacité thermique à pression constante de l'espèce i, J/K/kg
C_{tot}	Concentration molaire de toutes les espèces présentes en phase gazeuse, mol/m^3
C_{virt}	Capacité thermique du tube virtuel, J/K/kg
$D_{e,i}$	Coefficient effectif de diffusion moléculaire de l'espèce i, m^2/s
$D_{ea,i}$	Coefficient effectif de diffusion axial de l'espèce i, m^2/s
$D_{eff,i}$	Coefficient de diffusion effectif de l'espèce *i*, m^2/s
$D_{er,i}$	Coefficient effectif de diffusion radial de l'espèce i, m^2/s
D_H	Diamètre hydraulique, m
D_{it}	Distance entre les périphéries de deux tubes, m
$D_{Kn,i}$	Coefficient de diffusion Knudsen de l'espèce i
$D_{m,i}$	Coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce i, m^2/s
$D_{m,\ ij}$	Coefficient binaire de diffusion moléculaire entre i et j
d_p	Diamètre des grains, m
E_a	Energie d'activation, J/mol
e_{ins}	Epaisseur de la couche isolante, m
e_{metal}	Epaisseur de métal constituant les élément structurels du réacteur, m
e_{virt}	Epaisseur du tube virtuel, m
h	Enthalpie massique, J/kg ; ou coefficient d'échange thermique, $W/m^2/K$
h_i	Enthalpie massique partielle de l'espèce i dans le mélange, J/kg
h_{inert}	Enthalpie massique du solide non-catalytique, J/kg
h_{s-g}	Coefficient d'échange thermique entre les grains solides et le gaz, $W/m^2/K$
h_{virt}	Coefficient d'échange entre le tube virtuel et l'extérieur virtuels, $W/m^2/K$
J_i	Flux de l'espèce i, $mol/s/m^2_{tot}$
K_{recirc}	Facteur de recirculation, -
K_{valve}	Constant d'ouverture de la vanne de sortie, m^3.s/Pa
L	Longueur totale du tube, m
L_{fus}	Enthalpie de fusion, J/kg
L_{int}	Longueur de la zone d'admission, m
L_{man}	Longueur de la zone de collecte, m
L_{reac}	Longueur de la zone réactionnelle dans le tube, m
M_i	Masse molaire de l'espèce i, kg/mol
Nb_{esp}	Nombre d'espèces chimiques, -
Nb_{RMAC}	Nombre d'éléments de volume discrétisant radialement le milieu poreux macroscopique (modèle 2D), -
Nb_{rmic}	Nombre d'éléments de volume discrétisant radialement le milieu poreux microscopique (modèle hétérogène), -
Nb_{vol}	Nombre d'éléments de volume discrétisant le milieu poreux (modèle 1D), -
Nb_z	Nombre d'éléments de volume discrétisant axialement le milieu poreux macroscopique (modèle 2D), -
n_t	Nombre de tubes, -
Nu	Nombre de Nusselt, -
$\mathcal{P}$	Puissance massique apportée par l'induction, W/kg_{inert}
P	Pression (totale), Pa
P_i	Pression partielle de l'espèce i, Pa

P_{out}	Pression en aval de la vanne de sortie, Pa
Pr	Nombre de Prandtl, -
Q_{cool}	Débit volumique de caloporteur dans le réacteur, m^3/s
$\dot{q}_{exch}$	Puissance thermique échangée du milieu réactionnel vers le caloporteur, par unité de volume apparent, W/m^3_{total}
Q_v	Débit volumique, m^3/s
Q_m	Débit massique, kg/s
Q_n	Débit molaire, mol/s
Q_{inj}^0	Débit molaire injecté en conditions nominales, mol/s
Q_n^{min}	Débit molaire quittant le réacteur – valeur minimale de référence, mol/s
$\dot{q}_{reac}$	Puissance thermique libérée par la réaction par unité de volume apparent, W/m^3_{total}
R	Constante des gaz parfaits, 8.314 J/mol/K
r	Position radiale (en coordonnées cylindrique / échelle macroscopique), m
Re	Nombre de Reynolds, -
Re_{D_H}, Re_P	Reynolds basé sur le diamètre hydraulique / sur le diamètre de grain, -
res_j	Résidu associé à la $j^{ème}$ équation discrétisée du système algébro-différentiel à résoudre
R_{ext}	Rayon extérieur du réacteur (hors isolant), m
R_i^v	Taux de production de l'espèce i par unité de volume apparent, $mol/s/m^3_{total}$
$\dot{r}_i^m$	Taux de production de l'espèce i par unité de masse de catalyseur, $mol/s/kg_{cat}$
r_j^v	Vitesse de la réaction j par unité de volume apparent, $mol/s/m^3_{total}$
r_{pore}	Rayon des micropores, m
R_{reac}	Rayon interne du tube = rayon de la zone réactionnelle, m
R_{tube}	Rayon externe du tube, m
S_{cool}	Section de passage du caloporteur, m^2
S_{metal}	Section du métal constituant la paroi du tube, m^2
S_{reac}	Section apparente du milieu réactionnel, m^2
t	Temps, s
T	Température, K
T_{ad}	Température adiabatique, K
T_{amb}	Température ambiante, K
T_{cons}	Température de consigne, K
T_{cool}	Température du caloporteur, K
$T_{cool}^{in}, T_{cool}^{out}$	Température d'injection / de sortie du caloporteur, K
T_{extra}	Température d'extrapolation, K
T_{fus}	Température de fusion, K
T_{gas}	Température de la phase gazeuse, K
$T_{in\ high}, T_{in\ low}$	Température d'injection du gaz élevée / basse, K
T_{ref}	Température de référence (273 K)
T_{sol}	Température de la phase solide, K
T_{tube}	Température de la paroi du tube, K
u	Energie interne massique, J/kg
u_i	Energie interne massique de l'espèce i
U_{t-gs}	Coefficient d'échange thermique entre le tube et le milieu réactionnel, $W/m^2/K$
V	Volume, m^3
v_r	Vitesse superficielle d'écoulement du gaz dans la direction radiale, m/s
V_p	Volume d'un grain, m^3
v_z	Vitesse superficielle d'écoulement du gaz dans la direction axiale, m/s
Y	Vecteur contenant toutes les variables fondamentales discrétisées du système algébro-différentiel à résoudre
Y_{CH4}	Rendement chimique de la réaction $CO_2 \rightarrow CH_4$, -
z	Position axiale, m

Caractères grecs

α_w	Coefficient d'échange thermique entre le tube et le milieu poreux, W/m²/K
δX	Incrément numérique de la grandeur X
ΔT_{ad}	Elévation de température en conditions adiabatiques, K
$\Delta_r H$	Enthalpie de réaction, J/mol
$\Delta_r H^0$	Enthalpie standard de réaction, J/mol
ΔV_g^m	Volume de vide microscopique par unité de masse catalytique, m^3/kg_{cat}
ϵ	Taux de vide (macroscopique), -
ϵ_{mic}	Taux de vide à l'intérieur du grain (microscopique), -
ϵ_{tot}	Taux de vide total (macroscopique + microscopique), soit $\epsilon + (1-\epsilon).\epsilon_{mic}$, -
η_{induc}	Facteur d'efficacité de l'induction, -
η_j	Facteur d'efficacité de la réaction j, -
ι	Instabilité, -
λ	Conductivité thermique, W/m/K
λ_{ax}^{por}	Conductivité du milieu solide macroporeux dans la direction axiale, W/m/K
$\lambda^{cat-cat}$	Conductivité effective de grains catalytiques vers des grains catalytiques, W/m/K
$\lambda^{cat-inert}$	Conductivité effective de grains catalytiques vers des grains non-catalytiques, W/m/K
λ_{cool}	Conductivité thermique du caloporteur, W/m/K
λ_e^0	Conductivité effective du milieu poreux – gaz stagnant, W/m/K
λ_{ea}	Conductivité effective dans la direction axiale, W/m/K
λ_{er}	Conductivité effective dans la direction radiale, W/m/K
λ_{er}^{gaz}	Conductivité effective dans la direction radiale dans le gaz macroscopique, W/m/K
λ_{gas}	Conductivité du mélange gazeux, W/m/K
$\lambda^{inert-inert}$	Conductivité effective de grains non-catalytiques vers des grains non-catalytiques, W/m/K
λ_{ins}	Conductivité thermique de l'isolant, W/m/K
λ_{metal}	Conductivité thermique du métal constituant les tubes et les éléments structurels, W/m/K
λ_{sol}	Conductivité du solide constituant les grains, W/m/K
λ_{rad}^{por}	Conductivité du milieu solide macroporeux dans la direction radiale, W/m/K
λ_{virt}	Conductivité thermique du tube virtuel, W/m/K
μ	Viscosité dynamique, Pa.s
μ_{eff}	Viscosité effective, Pa.s
$\mu_{i,mix}$	Viscosité de l'espèce *i* dans le mélange gazeux, Pa.s
$\nu_{i,j}$	Coefficient stœchiométrique associé à l'espèce i dans la réaction j, -
ξ	Position radiale (en coordonnées sphériques / échelle du grain), m
ρ	Masse volumique, kg/m^3
ρ_{cat}	Masse volumique apparente du catalyseur à l'échelle macroscopique, s'il était pur, kg/m^3
$(\rho C)_{cool}$	Capacité thermique volumique du caloporteur, $J/K/m^3$
ρ_{dil}	Masse volumique apparente du diluant à l'échelle macroscopique, s'il était pur, kg/m^3
ρ_{cat}^{mic}	Masse d'un grain catalytique par unité de volume du grain (vide microscopique inclus) , kg/m^3
$\rho_{cat}^{mix}(n)$	Masse volumique apparente du catalyseur dans le mélange de grains (dans la zone n si le réacteur est à profil de dilution) , kg/m^3
ρ_i	Concentration massique du composé i dans le mélange, kg/m^3
ρ_{por}	Masse volumique apparente du solide poreux, kg/m^3
τ	Tortuosité, - ; ou temps de redémarrage, s.
τ_{stdby}	Durée de standby, s
ϕ	Flux thermique, W/m²
ϕ_{c-t}	Flux thermique du caloporteur vers le tube, W/m²
ϕ_{lati}, ϕ_{latm}	Flux thermique de la paroi latérale vers l'admission/le collecteur, W/m²

ϕ_{li}, ϕ_{si}	Flux thermique du couvercle vers le gaz, et du séparateur vers le gaz, côté admission, W/m²
ϕ_{lm}, ϕ_{sm}	Flux thermique du couvercle vers le gaz, et du séparateur vers le gaz, côté collecteur, W/m²
$\phi_{loss-cool}$	Flux thermique du caloporteur vers le milieu extérieur (pertes) , W/m²
$\phi_{loss-lati}, \phi_{loss-latm}$	Flux thermique de la paroi latérale d'admission/collecte vers l'extérieur, W/m²
$\phi_{loss-li}, \phi_{loss-lm}$	Flux thermique du couvercle vers le milieu extérieur (pertes), côté admission/collecteur, W/m²
ϕ_{s-g}	Flux thermique du grain solide vers le gaz macroscopique, W/m²
ϕ_{sic}, ϕ_{smc}	Flux thermique du séparateur d'entrée /de sortie vers le caloporteur, W/m²
ϕ_{t-g}	Flux thermique du tube vers le gaz macroscopique, W/m²
ϕ_{t-cat}	Flux thermique du tube vers le catalyseur, W/m²
ϕ_{t-gs}	Flux thermique du tube vers le milieu réactionnel (gaz + solide), W/m²
$\phi_{t-inert}$	Flux thermique du tube vers le solide inerte, W/m²
χ_i	Fraction molaire de l'espèce i dans le mélange gazeux, -

Indices

cat	Relatif aux grains catalytiques
g	Relatif aux grains de verre des zones poreuses extrêmes
$inert$	Relatif aux grains non-catalytiques de la zone réactionnelle
$cool$	Relatif au fluide caloporteur
gas	Relatif au mélange gazeux
$hotspot$	Au point chaud
i	Relatif à l'espèce i
$li, si, lati$	Relatif au couvercle, au séparateur, et à la paroi latérale, côté admission
$lm, sm, latm$	Relatif au couvercle, au séparateur, et à la paroi latérale, côté collecteur
MAC	Relatif au milieu macroporeux / au gaz dans les interstices entre les grains
mic	Relatif au milieu microporeux / au gaz dans les micropores (échelle d'un grain)

Exposants

$amont, aval$	Dans les conditions régnant en zone non-poreuse amont/aval
inj	Relatif au gaz injecté
int	Dans les conditions régnant dans la zone d'admission
man	Dans les conditions régnant dans le collecteur
mix	Dans le mélange de grains catalytiques + inertes
$node$	Grandeur calculée à l'interface entre deux éléments de volume, dans le système discrétisé
out	Relatif au gaz quittant le système / au caloporteur quittant le réacteur
$recirc$	Relatif au gaz recyclé (du collecteur vers l'admission)
∞	En régime permanent ; ou en milieu infini (loin de toute paroi)

Abréviations

BFM	Binary friction model
CDPR	Réacteur à profil de concentration de catalyseur
CPST	Point critique en espace-temps
DGM	Dusty gas model
GHSV	Gas hourly space velocity
RDS	Etape cinétiquement limitante (« rate determining step »)
rWGS	Réaction du gaz à l'eau inverse (« reverse water-gas-shift »)
UCR	Réacteur à concentration uniforme de catalyseur
WGS	Réaction du gaz à l'eau (« water-gas-shift »)

ECOLE DOCTORALE :
Sciences Exactes et leurs Applications (ED 211)

LABORATOIRE :
Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP)

Contact
axelfache@yahoo.fr