(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
30 mars 2006 (30.03.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/032803 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 3/38 (2006.01) *C01B 3/58* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/050717

(22) Date de dépôt international :
7 septembre 2005 (07.09.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0409962 21 septembre 2004 (21.09.2004) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RENAULT S.A.S.** [FR/FR]; 13, 15 quai Alphonse Le Gallo, F-92100 BOULOGNE BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BENCHERIF, Karim** [FR/FR]; 14, rue des Lilas, F-75019 PARIS (FR). **DUVAL-BRUNEL, Emmanuel** [FR/FR]; 3, résidence la Vallée, F-91120 PALAISEAU (FR). **DEVAUD, Emmanuel** [FR/FR]; 13, rue du Maine, F-92140 CLAMART (FR).

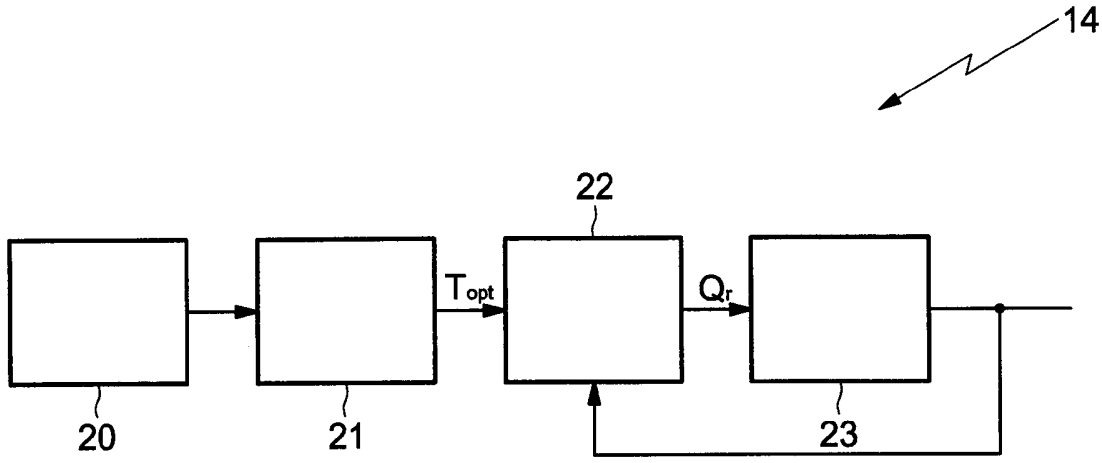
(74) Mandataire : **KERNEUR, Youen**; RENAULT Technocentre, 1, avenue du Golf, Sce 00267, TCR GRA 2 36, F-78288 GUYANCOURT (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: TEMPERATURE-REGULATED CATALYTIC REACTION DEVICE OF A FUEL CELL AND CORRESPONDING METHOD

(54) Titre : DISPOSITIF DE REACTION CATALYTIQUE ASSERVI EN TEMPERATURE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE ET PROCEDE CORRESPONDANT



(57) Abstract: The invention concerns a catalytic reaction device for motor vehicle comprising a reactor (23) implementing a chemical reaction releasing carbon monoxide, said reaction being activated by a chemical catalyst whereof the temperature is adjusted by a cooling fluid whereof the temperature is controlled by control means (22). The device comprises means for automatically controlling the temperature of the chemical catalyst at an optimal temperature maximizing an efficacy criterion of the chemical catalyst, the optimal set-point temperature being delivered to the control means (22) through means estimating (21) the optimal temperature based on the power required by the vehicle, to work out an adapted set-point temperature of the cooling fluid.

(57) Abrégé : Un dispositif de réaction catalytique pour véhicule automobile comprend un réacteur (23) mettant en un dispositif de réaction catalytigue pour véhicule automobile comprend un réacteur (23) mettant en un dispositif de réaction catalytigue pour véhicule automobile comprend un réacteur (23) mettant en œuvre une réaction chimique dégageant du monoxyde de carbone, ladite réaction étant activée par un catalyseur chimique dont la température est ajustée par un fluide de refroidissement dont la température est régulée par des moyens de régulation (22) . Le

[Suite sur la page suivante]

WO 2006/032803 A1

KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* **:** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

dispositif comprend des moyens d'asservissement de la température du catalyseur chimique à une température optimale maximisant un critère d'efficacité du catalyseur chimique, la consigne de température optimale étant délivrée aux moyens de régulation (22) par des moyens d'estimation (21) de la température optimale en fonction de la puissance demandée au véhicule, de façon à élaborer une consigne de température du fluide de refroidissement adaptée.

Dispositif de réaction catalytique asservi en température d'une pile à combustible et procédé correspondant.

La présente invention concerne les piles à combustible, en particulier un dispositif de réaction catalytique d'une pile à combustible.

Une pile à combustible a pour fonction de générer la puissance électrique pour alimenter le moteur à traction d'un véhicule automobile. Celle-ci fonctionne à l'aide d'hydrogène et d'oxygène et réalise à l'anode une oxydation électrochimique de l'hydrogène, et une réduction électrochimique de l'oxygène à la cathode. Le fonctionnement de la pile à combustible nécessite donc l'apport d'oxygène et d'hydrogène. L'oxygène peut être apporté par une alimentation en air. L'hydrogène utilisé doit être stocké dans un réservoir ou peut être obtenu par reformage d'un carburant, suivi d'une purification.

Le reformage du carburant s'effectue dans un reformeur recevant en entrée de l'eau, un carburant et/ou de l'air. L'opération de reformage comprend classiquement deux étapes. La première étape consiste en une réaction apte à fournir de l'hydrogène. Elle peut se réaliser selon quatre types de réactions que sont le réformage à la vapeur, l'oxydation partielle, le reformage autothermal ou encore le craquage. Le réformat obtenu contient de l'hydrogène, ainsi que d'autres composants, notamment du monoxyde de carbone CO. Il est ensuite nécessaire d'éliminer du réformat le monoxyde de carbone, présent en quantité importante, qui empoisonne le catalyseur en se fixant de façon permanente sur les sites catalytiques du métal. On utilise donc des étages de purification lors de la deuxième étape, qui

permettent de diminuer la concentration de certains composants dans le réformat.

En général, on utilise des étages de purification pour une conversion dite « du gaz à l'eau » (ou « Water Gas Shift », « WGS » en langue anglaise). Ces étages permettent, en présence d'un catalyseur chimique, de faire réagir le monoxyde de carbone avec de l'eau pour obtenir du dioxyde de carbone et de l'hydrogène. La conversion du gaz à l'eau s'effectue dans deux étages différents fonctionnant à des plages de température différentes, pour éliminer une plus grande quantité de monoxyde de carbone.

Afin de diminuer la concentration de monoxyde de carbone dans le réformat, on peut encore utiliser une autre réaction dite « d'oxydation préférentielle » qui permet, en présence d'un catalyseur chimique, d'obtenir du dioxyde de carbone à partir de monoxyde de carbone et de dioxygène, ou encore une réaction de méthanation du monoxyde de carbone. Ces réactions s'effectuent dans des plages de température encore différentes des plages de température de fonctionnement des étages de conversion du gaz à l'eau.

Les réactions de reformage à la vapeur, d'oxydation partielle, de reformage autothermal, d'oxydation préférentielle et de méthanation sont des réactions chimiques catalysées qui nécessitent donc des catalyseurs chimiques appropriés et des températures et conditions de fonctionnement finement contrôlées.

Plus particulièrement, la température des étages de purification d'un reformeur est contrôlée à l'aide d'un régulateur, générant à destination du reformeur, par exemple, un fluide de refroidissement dont il contrôle la température.

Classiquement, la température des étages de purification est régulée, de manière à ce qu'elle suive une température fixe

prédéterminée, tel que le décrit par exemple le document FR 2 809 535 déposé par la Demanderesse. Cependant, selon la puissance demandée par le véhicule automobile, la température de fonctionnement optimale du catalyseur chimique de l'étage de purification varie, ce que ne prend pas en compte un régulateur classique.

L'invention vise à apporter une solution à ce problème.

L'invention propose un dispositif de réaction chimique catalytique pour véhicule automobile comprenant un réacteur mettant en œuvre une réaction chimique dégageant du monoxyde de carbone, ladite réaction étant activée par un catalyseur chimique dont la température est ajustée par un fluide de refroidissement dont la température est régulée par des moyens de régulation.

Selon une caractéristique générale de l'invention, le dispositif comprend des moyens d'asservissement de la température du catalyseur chimique à une température optimale maximisant un critère d'efficacité du catalyseur chimique, la consigne de température optimale étant délivrée au moyen de régulation par des moyens d'estimation de la température optimale en fonction de la puissance demandée au véhicule, de façon à élaborer une consigne de température du fluide de refroidissement adaptée.

Autrement dit, contrairement à un étage de purification de reformeur classique, où la température du catalyseur chimique doit être maintenue à une valeur constante, on adapte celle-ci à la puissance demandée par le conducteur du véhicule automobile. Ainsi, on optimise l'efficacité du catalyseur, celle-ci étant maximale à une température précise.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les moyens d'estimation de la température comprennent des moyens de mémorisation d'une cartographie élaborée hors-ligne, ladite

cartographie représentant la variation de la température optimale du catalyseur chimique en fonction de la pression demandée, en régime stabilisé.

Selon une variante du mode de réalisation de l'invention, les moyens d'estimation de la température sont aptes à déterminer dynamiquement la température optimale du catalyseur chimique en utilisant une méthode algorithmique itérative en fonction du critère d'efficacité, en régime stabilisé.

Selon une autre variante du mode de réalisation de l'invention, des moyens d'estimation de la température sont aptes à déterminer dynamiquement la température optimale du catalyseur chimique en régime stabilisé, à partir d'un modèle transport/réaction calibré hors ligne, en respectant :

$$\frac{dC}{dt}=\frac{V_g}{L}(C^{IN}-C)+\mathrm{Re}(T,C)$$

où :

V_g : vitesse des gaz lors de la réaction chimique,

T : température du catalyseur chimique,

C : vecteur de concentration des composés présents dans la réaction en régime stabilisé,

Re : fonction dépendant de la température et du vecteur de concentration, traduisant variation de la concentration due à la réaction chimique,

L : longueur du réacteur,

C^{IN} : vecteur de concentration des composés en amont de la réaction chimique.

De préférence, le critère d'efficacité est élaboré en fonction du vecteur de concentration des composés présents pour la réaction au régime stabilisé, et du vecteur de concentration des composés en amont de la réaction chimique en respectant :

$$eff = 1 - \frac{C}{C^{IN}},$$

où :

eff : efficacité du catalyseur chimique,

C : vecteur de concentration des composés présents dans la réaction en régime stabilisé,

C^{IN} : vecteur de concentration des composés en amont de la réaction chimique.

Selon une variante du mode de réalisation de la présente invention, les moyens d'estimation de la température sont aptes à déterminer dynamiquement la température optimale du catalyseur chimique en régime transitoire à partir d'un modèle du critère d'efficacité, en respectant :

$$\frac{deff}{dt} = f(eff, V_g, T, Q, C),$$

où :

eff : efficacité du catalyseur chimique,

V_g : vitesse des gaz lors de la réaction chimique,

T : température du catalyseur chimique,

Q : débit massique des gaz lors de la réaction chimique,

C : vecteur de concentration du composé présent dans la réaction.

L'invention propose également un système catalytique associé à une pile à combustible pour véhicule automobile, comprenant un reformeur qui comprend au moins un étage de purification. L'un des étages de purification comprend un dispositif de réaction catalytique tel que défini ci-avant.

L'invention propose encore un procédé de réaction catalytique pour véhicule automobile mettant en œuvre une réaction chimique dégageant du monoxyde de carbone, ladite réaction étant activée par

un catalyseur chimique dont la température est ajustée par un fluide de refroidissement dont la température est régulée par des moyens de régulation.

Selon une caractéristique générale de l'invention, on asservit la température du catalyseur chimique à une température optimale maximisant un critère d'efficacité du catalyseur chimique, une consigne de température optimale étant estimée en fonction de la puissance demandée par le véhicule automobile et délivrée au moyen de régulation de façon à élaborer une consigne de température du fluide de refroidissement adaptée.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à l'examen de la description détaillée de plusieurs modes de réalisation de l'invention nullement limitatifs, et des dessins annexés, sur lesquels :

-la figure 1 illustre schématiquement un dispositif pile à combustible comprenant un dispositif de réaction catalytique selon l'invention ;

-la figure 2 illustre schématiquement un dispositif de réaction catalytique selon l'invention ;

-la figure 3 représente la variation de la concentration en monoxyde de carbone en fonction de la température pour une pression demandée par le véhicule automobile ; et

-la figure 4 illustre une cartographie mémorisant la variation de la température optimale de fonctionnement du catalyseur chimique en fonction de la puissance demandée par le véhicule automobile.

Tel qu'on peut le voir sur la figure 1, un système pile à combustible comprend un reformeur 1 recevant en entrée une composition homogène comprenant de l'eau E et du carburant C contenue dans un réservoir 2 et introduite par une pompe 3, de l'air A

introduit par un compresseur 4, et éventuellement de l'eau E contenue dans un réservoir 5 et introduite par une pompe 6.

Le système pile à combustible peut éventuellement comprendre un brûleur 7 et/ou un évaporateur-préchauffeur 8 permettant de réchauffer le mélange d'alimentation avant son entrée dans le reformeur 1.

Le reformage effectué dans le reformeur 1 peut être effectué suivant l'une des quatre techniques suivantes connues dans le métier et précitées ci-avant :

- par reformage à la vapeur ou vapo-reformage selon la réaction a) suivante :

$$\text{Carburant} + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad a)$$

- par oxydation partielle selon la réaction b) suivante :

$$\text{Carburant} + O_2 \rightarrow CO + H_2 \qquad b)$$

- par reformage autothermal selon la réaction c) suivante :

$$\text{Carburant} + H_2O + O_2 \rightarrow CO + H_2 \qquad c)$$

- par craquage selon la réaction d) suivante :

$$\text{Carburant} \rightarrow \text{Carbone} + H_2 \qquad d)$$

Le reformeur 1 fournit en sortie un réformat R, gaz riche en hydrogène, mais contenant également une quantité importante de monoxyde de carbone CO. Le réformat est donc dirigé vers une première étape de purification 9, en passant éventuellement par un échangeur thermique 10 optionnel avant son entrée dans l'étage de réaction de gaz à l'eau 9, dans lequel s'effectue la réaction suivante :

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$

La réaction du gaz à l'eau peut s'effectuer dans deux étages différents fonctionnant à des plages de température différentes, pour éliminer une plus grande quantité de monoxyde de carbone. Le réformat peut donc passer par un premier étage de réaction de gaz à

l'eau 9a, puis un échangeur thermique 11, un second étage de réaction de gaz à l'eau 9b, et enfin, un échangeur thermique 12. Tous les échangeurs thermiques sont renvoyés vers un circuit de refroidissement 13.

A la sortie de cette première étape de purification 9, la concentration en monoxyde de carbone avoisine 10 000 ppm, soit près de cent fois supérieure à la concentration qu'une pile à combustible peut supporter. Le réformat issu du ou des étages de réaction du gaz à l'eau est donc dirigé vers un purificateur 14.

Deux types de technologie peuvent être employés pour cette seconde étape, la première séparant physiquement l'hydrogène des autres espèces en utilisant des membranes basées sur des mécanismes d'absorption et/ou d'adsorption et la seconde méthode basée sur la transformation chimique du monoxyde de carbone par oxydation préférentielle ou par méthanation, tel que décrit précédemment. Cette étape sera vue plus en détail ci-après.

L'hydrogène issu du purificateur 14 traverse un échangeur thermique/condensateur 15 qui est dirigé vers la pile à combustible 16. L'échangeur thermique/condensateur 15 produit de l'eau qui peut éventuellement être recyclée vers le réservoir d'eau 5. La pile à combustible 16 génère de la puissance électrique à partir de l'hydrogène fourni par le reformeur 1 et de l'oxygène de l'air, et produit (suite à la réaction $H_2+1/2\ O_2 \rightarrow H_2O$) également de l'eau qui peut éventuellement être recyclée par le réservoir d'eau 5.

On se réfère à présent à la figure 2, qui représente un mode de réalisation d'un dispositif de réaction catalytique selon l'invention.

Le dispositif a pour fonction d'améliorer le fonctionnement du purificateur 14, de façon à limiter la quantité de monoxyde de carbone produite.

Le dispositif de réaction catalytique selon l'invention comprend un premier bloc 20 pour estimer la demande en puissance du véhicule automobile. Cette demande en puissance peut par exemple, se mesurer par rapport à l'enfoncement de la pédale d'accélération du véhicule automobile.

Le bloc 20 transmet par une connexion 20a à un bloc 21, la puissance demandée par le véhicule automobile qui a été estimée. Le bloc 21 a pour fonction d'évaluer la température optimale de fonctionnement du catalyseur, en fonction de la puissance demandée par le véhicule automobile. Le fonctionnement du bloc 21 sera vu plus en détail ci-après.

La température optimale T_{opt} est transmise par une connexion 21a à un bloc 22 qui contrôle et régule le débit d'un fluide de refroidissement. Le fluide de refroidissement est transmis au bloc 23 avec un débit Q_R et par une connexion 22a. Le bloc 23 est le siège d'une réaction chimique catalysée de purification, par exemple une oxydation préférentielle. Le fluide de refroidissement est à une température permettant d'amener le catalyseur chimique utilisé dans le bloc 23 à la température optimale T_{opt} déterminée par le bloc 21.

Un capteur (non représenté) mesure la température du catalyseur chimique. Cette température est délivrée par l'intermédiaire d'une connexion 23a, puis envoyée par une boucle d'asservissement 24 au bloc 22. Ainsi, le bloc 22 peut ajuster la température du fluide de refroidissement en fonction de la température mesurée du catalyseur chimique, et de la température optimale élaborée par le bloc 21 en fonction de la puissance demandée par le véhicule automobile.

Un premier mode de réalisation de l'invention consiste à estimer la température optimale du catalyseur chimique de manière statique. Ce mode de réalisation peut s'effectuer dans le cas où la

réaction se trouve en régime stabilisé. Par exemple, le régime stabilisé est atteint lorsque le véhicule automobile roule à une vitesse constante pendant quelques secondes.

Dans ce cas, à partir d'essais effectués hors-ligne, on construit une première cartographie représentée sur la figure 3. Les essais hors-lignes consistent à mesurer la concentration en ppm du monoxyde de carbone en fonction de la température, et cela pour une pression demandée par le véhicule automobile donnée. Cette pression demandée s'exprime en pourcentage par rapport à la pression maximale qui peut être demandée. Par exemple, la figure 3 représente les courbes pour les valeurs de P_{MAX}, 1/2 P_{MAX} et 1/10 P_{MAX}.

À partir de cette première cartographie, on élabore une seconde cartographie représentée sur la figure 4. Cette deuxième cartographie est construite à partir des minima des courbes de concentration de monoxyde de carbone représentées sur la figure 3. Ainsi, pour chaque valeur de puissance demandée par le véhicule automobile, on peut connaître la température optimale de fonctionnement du catalyseur chimique, c'est-à-dire la température qui permettra de générer le moins de monoxyde de carbone. La seconde cartographie, représentée sur la figure 4, est mémorisée par une mémoire globale du dispositif (non représentée). Cette seconde cartographie permet donc de déterminer la température optimale du catalyseur du réacteur chimique 23 qui maximise l'efficacité du catalyseur.

L'efficacité du catalyseur s'exprime dans cet exemple, en fonction de la concentration des composants impliqués dans la réaction chimique. Il vient :

$$eff = 1 - \frac{C}{C^{IN}}$$

où :

eff : efficacité du catalyseur,

C : vecteur de concentration des composés présents dans la réaction en régime stabilisé,

C^{IN} : vecteur de concentration des composés en amont de la réaction chimique.

Cependant d'autres paramètres peuvent être pris en compte pour calculer l'efficacité du catalyseur chimique.

Selon une variante du mode de réalisation, la température optimale de fonctionnement du catalyseur chimique peut également être élaborée de façon dynamique, c'est-à-dire avec une évaluation permanent de la température faite à l'aide de modèles ou de méthodes algorithmiques.

Une première méthode valable en régime stabilisé, consiste à déterminer la température optimale grâce à un processus itératif. En effet, on définit ici le critère d'optimisation comme étant la variable $J=eff^2$. Il est alors possible d'utiliser des algorithmes d'optimisation classiques, tels que par exemple l'algorithme de Newton, qui s'écrit :

$$T_{i+1}=T_i+\alpha\frac{\partial J}{\partial T}$$

où :

T_{i+1}, T_i : température aux instants i et i+i,

α : paramètre d'adaptation,

J : critère d'optimisation du catalyseur.

Une autre méthode également valable en régime stabilisé, consiste à utiliser une modélisation dite de transport/réaction calibrée suite à des essais préalables. On considère alors le vecteur de concentration des espèces C. L'équation dynamique est alors la suivante :

$$\frac{dC}{dt}=A(C)+\mathrm{Re}(T,C)$$

où :

C : vecteur de concentration,

A(C) : variation de la concentration due au transport des gaz,

Re : fonction dépendant de la température et du vecteur de concentration, traduisant variation de la concentration due à la réaction chimique,

Plus précisément, on a :

$$A(C)=\frac{V_g}{L}(C^{IN}-C)$$

où :

V_g : vitesse des gaz lors de la réaction chimique,

L : longueur du réacteur 23,

C : vecteur de concentration des composés présents dans la réaction,

C^{IN} : vecteur de concentration des composés en amont de la réaction chimique.

La vitesse des gaz V_g peut être déterminée à partir de la loi des gaz parfaits :

$$V_g=\frac{Q.T.R.C}{\varepsilon.MM.P.Vol}$$

où :

MM : masse molaire du mélange,

P : pression des gaz,

Vol : volume du réacteur,

ε : taux de vide dans le réacteur,

V_g : vitesse des gaz dans le réacteur,

R : constante des gaz parfaits,

L : longueur du réacteur 23,

Q : débit massique des gaz.

Lors des essais, la composante Re(T,C) est calibrée de manière à tenir compte des caractéristiques du réacteur et des conditions spécifiques de la réaction.

Dans le cas des régimes transitoires, un autre modèle peut être élaboré. Pour cela, il suffit de construire un modèle fonction de l'efficacité tel que :

$$\frac{deff}{dt} = f(eff, V_g, T, Q, C)$$

où :

T : température du catalyseur chimique au niveau du réacteur 23,

V_g : vitesse des gaz dans le réacteur,

C : vecteur de concentration des composés présents dans la réaction en régime stabilisé,

eff : efficacité du catalyseur chimique,

Q : débit massique des gaz.

En utilisant des méthodes classiques de linéarisation, telles que des méthodes du linéaire quadratique ou la méthode de Hamilton-Jacobi-Belman, on peut alors, à partir du modèle décrit ci-dessus, synthétiser un régulateur optimal.

Les modes de réalisation présentés ici ne sont pas limitatifs. Par exemple, la cartographie élaborée dans le cas d'une estimation de la température optimale statique, peut dépendre de plusieurs paramètres, définissant ainsi une cartographie en plusieurs dimensions.

Par ailleurs, d'autres paramètres peuvent être utilisés pour construire le critère d'efficacité eff, ou les modèles utilisés lors de l'estimation dite dynamique de la température optimale du catalyseur chimique. Par exemple, la puissance demandée peut être substituée au débit massique des gaz Q_r, étant donné que ces deux grandeurs sont proportionnelles.

REVENDICATIONS

1.Dispositif de réaction catalytique pour véhicule automobile comprenant un réacteur (23) mettant en œuvre une réaction chimique dégageant du monoxyde de carbone, ladite réaction étant activée par un catalyseur chimique dont la température est ajustée par un fluide de refroidissement dont la température est régulée par des moyens de régulation (22), caractérisé par le fait que le dispositif comprend des moyens d'asservissement (24) de la température du catalyseur chimique à une température optimale maximisant un critère d'efficacité du catalyseur chimique, la consigne de température optimale étant délivrée aux moyens de régulation (22) par des moyens d'estimation (21) de la température optimale en fonction de la puissance demandée au véhicule, de façon à élaborer une consigne de température du fluide de refroidissement adaptée.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les moyens d'estimation (21) de la température comprennent des moyens de mémorisation d'une cartographie élaborée hors-ligne, ladite cartographie représentant la variation de la température optimale du catalyseur chimique en fonction de la pression demandée, en régime stabilisé.

3. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les moyens d'estimation (21) de la température sont aptes à déterminer dynamiquement la température optimale du catalyseur chimique en utilisant une méthode algorithmique itérative fonction du critère d'efficacité, en régime stabilisé.

4. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les moyens d'estimation (21) de la température sont aptes à déterminer dynamiquement la température optimale du catalyseur chimique en

régime stabilisé, à partir d'un modèle transport/réaction calibré hors-ligne, en respectant :

$$\frac{dC}{dt}=\frac{V_g}{L}(C^{IN}-C)+\mathrm{Re}(T,C),$$

où :

V_g : vitesse des gaz lors de la réaction chimique,

T : température du catalyseur chimique,

C : vecteur de concentration des composés présents dans la réaction en régime stabilisé,

Re : fonction dépendant de la température et du vecteur de concentration, traduisant variation de la concentration due à la réaction chimique,

L : longueur du réacteur,

C^{IN} : vecteur de concentration des composés en amont de la réaction chimique.

5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le critère d'efficacité est élaboré en fonction du vecteur de concentration des composés présents dans la réaction en régime stabilisé, et du vecteur de concentration des composés en amont de la réaction chimique en respectant :

$$eff=1-\frac{C}{C^{IN}},$$

où :

eff : efficacité du catalyseur chimique,

C : vecteur de concentration des composés présents dans la réaction en régime stabilisé,

C^{IN} : vecteur de concentration des composés en amont de la réaction chimique.

6. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les moyens d'estimation (21) de la température sont aptes à déterminer dynamiquement la température optimale du catalyseur chimique en

régime transitoire à partir d'un modèle du critère d'efficacité, en respectant :

$$\frac{deff}{dt} = f(eff, V_g, T, Q, C),$$

où :

eff : efficacité du catalyseur chimique,

V_g : vitesse des gaz lors de la réaction chimique,

T : température du catalyseur chimique,

Q : débit massique des gaz lors de la réaction chimique,

C : vecteur de concentration des composés présents dans la réaction.

7. Système catalytique associé à une pile à combustible pour véhicule automobile, comprenant un reformeur (1) qui comprend au moins un étage de purification, caractérisé par le fait que l'un des étages de purification (14) comprend un dispositif de réaction catalytique selon l'une quelconque des revendications précédentes.

8. Procédé de réaction catalytique pour véhicule automobile mettant en œuvre une réaction chimique dégageant du monoxyde de carbone, ladite réaction étant activée par un catalyseur chimique dont la température est ajustée par un fluide de refroidissement dont la température est régulée par des moyens de régulation (22), caractérisé par le fait que l'on asservit la température du catalyseur chimique à une température optimale maximisant un critère d'efficacité du catalyseur chimique, une consigne de température optimale étant estimée en fonction de la puissance demandée par le véhicule automobile et délivrée aux moyens de régulation (22) de façon à élaborer une consigne de température du fluide de refroidissement adaptée.

FIG.1

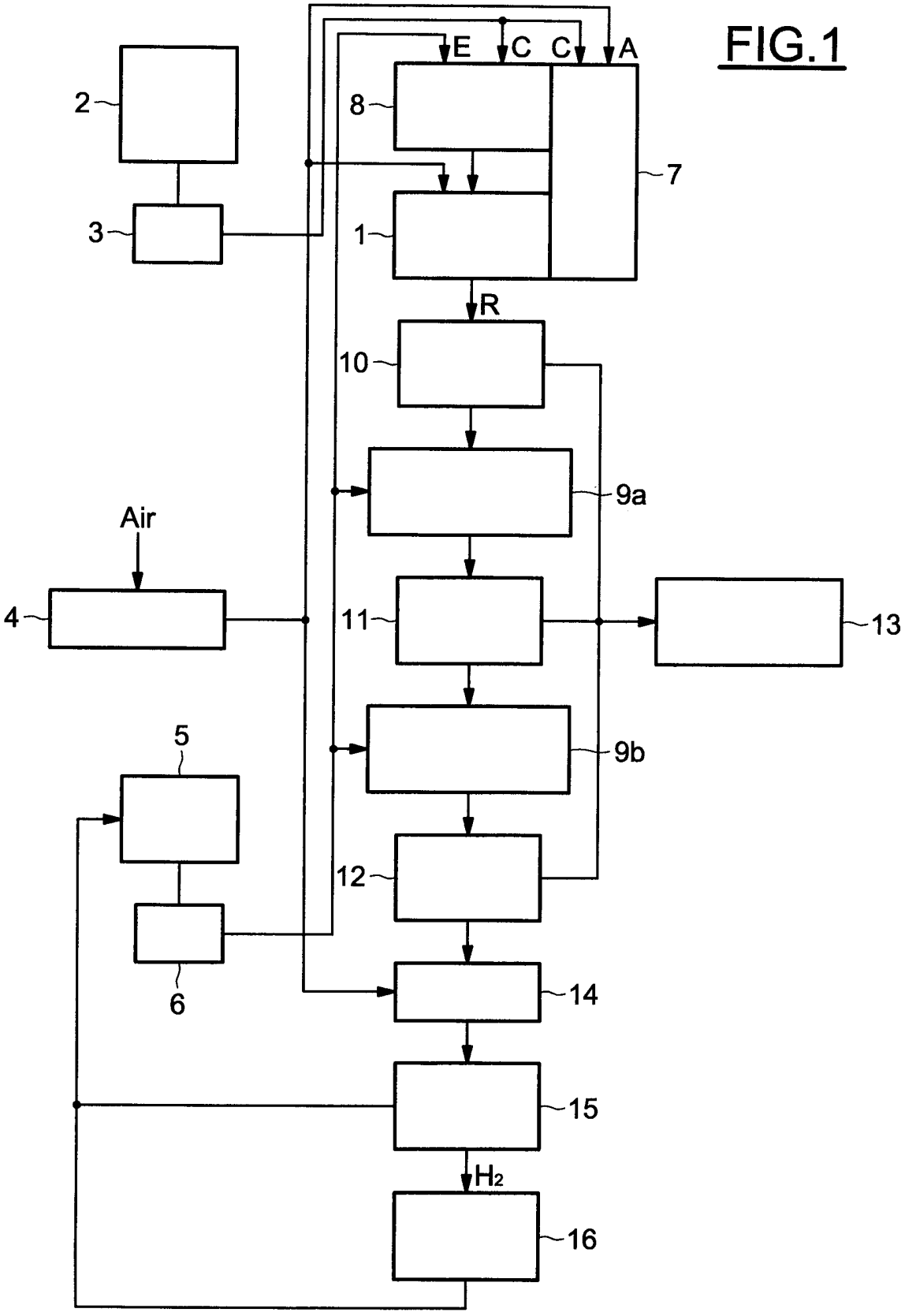


FIG.2

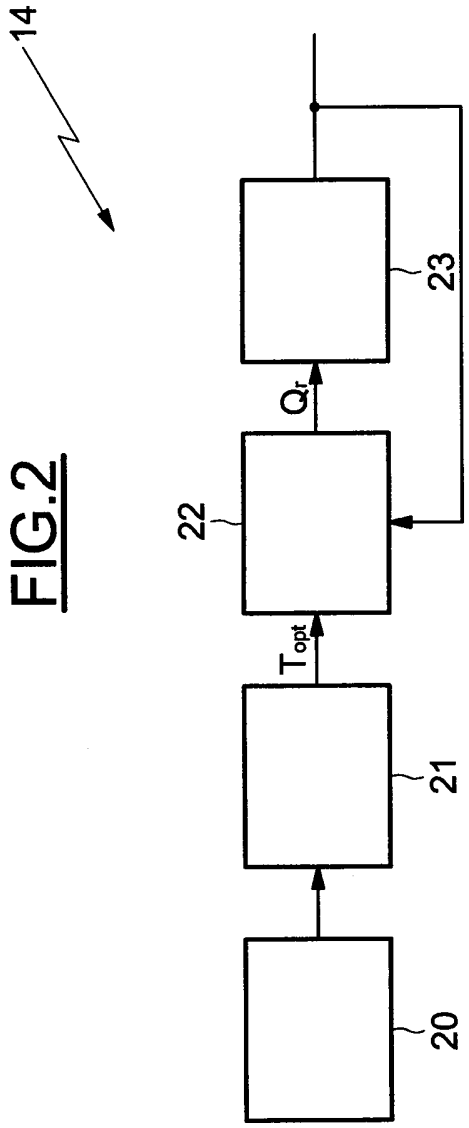


FIG.3

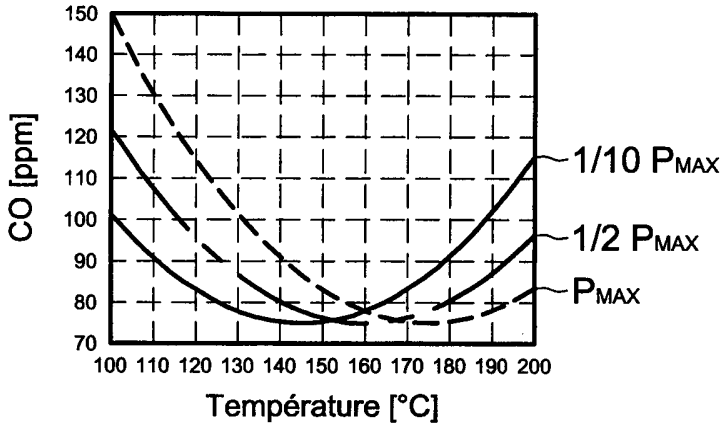
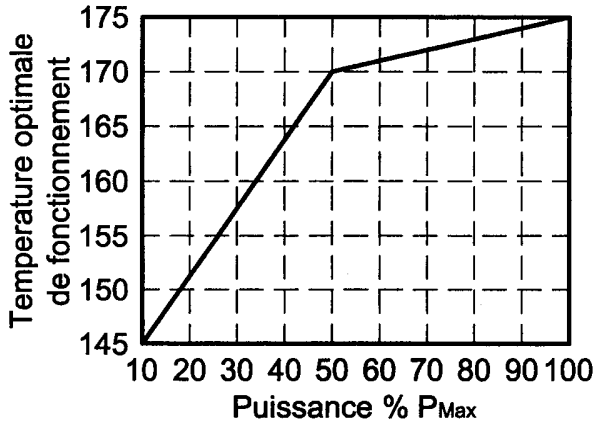

150
140
130
120
110
100
90
80
70
CO [ppm]
100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200
Température [°C]
1/10 PMAX
1/2 PMAX
PMAX

FIG.4


175
170
165
160
155
150
145
Temperature optimale de fonctionnement
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Puissance % PMax

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2005/050717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B3/38 C01B3/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/020124 A1 (RUSSELL BRADLEY P ET AL) 5 February 2004 (2004-02-05) the whole document	1-3,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 11, 5 November 2003 (2003-11-05) & JP 2003 206103 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 22 July 2003 (2003-07-22) abstract	1-3,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 04, 2 April 2003 (2003-04-02) & JP 2002 356309 A (OSAKA GAS CO LTD), 13 December 2002 (2002-12-13) abstract	1-3,7,8

[ ] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 February 2006	21/02/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Harf-Bapin, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2005/050717

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004020124 A1	05-02-2004	NONE	
JP 2003206103 A	22-07-2003	NONE	
JP 2002356309 A	13-12-2002	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2005/050717

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
C01B3/38 C01B3/58

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2004/020124 A1 (RUSSELL BRADLEY P ET AL) 5 février 2004 (2004-02-05) le document en entier	1-3,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 11, 5 novembre 2003 (2003-11-05) & JP 2003 206103 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 22 juillet 2003 (2003-07-22) abrégé	1-3,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 04, 2 avril 2003 (2003-04-02) & JP 2002 356309 A (OSAKA GAS CO LTD), 13 décembre 2002 (2002-12-13) abrégé	1-3,7,8

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 février 2006	21/02/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Harf-Bapin, E

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre II.2

Revendications nos.: 4-6

Les revendications 4 et 6 présentes ont trait à une très grande variété de dispositifs. En effet, dans les deux cas, le dispositif revendiqué est caractérisé par son aptitude à déterminer une température à partir d'un modèle faisant intervenir un nombre important de paramètres ; ceci implique un nombre important de caractéristiques techniques pour le dispositif revendiqué à savoir un nombre important de moyens de détermination et/ou de mesure desdits paramètres. Le nombre d'options qui en résultent est tel que le manque de clarté et de concision au sens de l'Article 6 PCT qui s'ensuit rend une recherche significative de l'objet des revendications impossible. D'autre part, l'exposé du dispositif des revendications 4,5 et 6 dans la description n'est pas suffisamment clair et complet pour qu'un homme du métier puisse le réaliser, contrairement aux exigences de l'Article 5 PCT. Ainsi, la description ne donne pas suffisamment d'indications sur les composés dont les concentrations définissent le vecteur C (et éventuellement CIN):si le monoxyde de carbone semblent être l'un d'eux, quels sont les autres composés en question? Il n'est par conséquent pas possible pour l'homme du métier de déterminer quels types de moyens doivent être employés pour mesurer lesdites concentrations ni donc quelles sont les caractéristiques techniques correspondantes du dispositif revendiqué. Par conséquent, la recherche a été effectuée pour les parties de la demande qui apparaissent être claires, concises et/ou suffisamment exposées, c'est à dire les revendications 1-3 et 7-8.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT).Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche.Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.Si la demande devait être poursuivie dans la phase régionale devant l'OEB, il est rappelé au déposant qu'une recherche pourrait être effectuée durant la procédure d'examen devant l'OEB (voir Directive OEB C-VI, 8.5) à condition que les problèmes ayant conduit à la déclaration conformément à l'Article 17(2) PCT aient été résolus.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2005/050717

Cadre II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherch (suite du point 2 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os}
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. ☒ Les revendications n^{os} 4-6
se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir FEUILLE ANNEXÉE PCT/ISA/210

3. ☐ Les revendications n^{os}
sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n ^{os}

4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n ^{os}

Remarque quant à la réserve

☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposa

☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2005/050717

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004020124 A1	05-02-2004	AUCUN	
JP 2003206103 A	22-07-2003	AUCUN	
JP 2002356309 A	13-12-2002	AUCUN	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **4-6**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see continuation sheet of ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box No. IV Text of the abstract (Continuation of item 5 of the first sheet)

CONTINUATION OF BOX II.2

Claims No.: 4-6

The current claims 4 and 6 relate to an inordinately large number of devices. In both cases, the claimed device is characterised by its capacity to determine temperature from a model involving a large number of parameters; this implies that the claimed device has a large number of technical features, i.e. a large number of parameter sensing and/or measuring means. The number of resulting options is such that the lack of clarity and concision (PCT Article 6) makes it impossible to conduct a meaningful search of the claimed subject matter. Moreover, the description of the device as per claims 4, 5 and 6 is not sufficiently clear and complete to enable a person skilled in the art to implement it (PCT Article 5). The description thus fails to give adequate information on the compounds whose concentrations define the vector C (and possibly CIN): if carbon monoxide appears to be one of the compounds, what are the other compounds involved? It therefore does not appear possible for a person skilled in the art to determine what type of means must be employed to measure said concentrations, or what are the corresponding technical features of the claimed device. Consequently, the search was directed to the parts of the claims which can be considered clear, concise and/or adequately disclosed, i.e. claims 1-3 and 7-8.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.