

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et
Aéronautique (SI-MMEA)

FACULTE des Sciences et Techniques de Limoges

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS)

THESE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par :

Sébastien GOUDALLE

Le 14 Décembre 2011 au Centre Européen de la Céramique

**Intensification du procédé de vaporeformage à travers la réalisation d'un
échangeur-réacteur céramique à architecture 3D complexe fonctionnalisé à
l'aide de catalyseurs spécifiquement optimisés**

Thèse co-dirigée par **Messieurs Thierry CHARTIER et Fabrice ROSSIGNOL**

Jury :

Rapporteurs :

Dr.Christel Laberty	Professeur, UPMC, Paris
Dr.Christophe Laurent	Professeur, CIRIMAT, Toulouse

Examineurs :

Dr. Philippe Miele	Professeur, IEMM, Montpellier
Dr Thierry Chartier	Directeur de recherche, SPCTS, Limoges
Dr Fabrice Rossignol	Chargé de recherche, SPCTS, Limoges
Dr Pascal Del Gallo	Responsable groupe, Air Liquide, Jouy-en-Josas

Invités :

Mr Christophe Chaput	Directeur, 3DCeram, Limoges
Mr Laurent Prost	Coordinateur Projet, Air Liquide, Jouy-en-Josas

Mesurons le chemin parcouru,

Remerciements

Ces travaux de doctorat ont été réalisés conjointement au laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitement de surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS et au Centre de Recherche Claude Delorme (CRCD) d'Air Liquide.

Je remercie Messieurs Thierry Chartier et Fabrice Rossignol pour avoir assuré la direction de mes travaux de thèse. Ces 3 années m'ont permis d'élever considérablement mon niveau de connaissances scientifiques. Je tiens à leur exprimer mon plus profond respect et je suis fier d'avoir eu la chance d'apprendre à leur côté.

Je remercie Monsieur Pascal Del Gallo pour la dimension industrielle et la confiance qu'il m'a accordé en m'offrant la possibilité de compléter ma formation sur un sujet aussi passionnant et pluridisciplinaire.

Je remercie aussi chaleureusement Monsieur Philippe Miele pour avoir présidé le jury de ma soutenance et j'exprime toute ma gratitude à Madame Christel Laberty et à Monsieur Christophe Laurent pour avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit.

Je tiens à remercier mes collègues, Monsieur Raphaël Faure, Madame Claire Bonhomme, Monsieur Aurélien Vivet membre de la « Team Air Liquide » pour les moments passés au laboratoire et en dehors.

Je tiens à remercier Pierre Marie Geoffroy, Marguerite Bienat, Nicolas Tessier-Doyen et Alain Denoirjean pour leur aide et leurs conseils avisés.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide et la compétence de Sandra Blanchet, Stéphane Garcia, Solange Degot, Gérard Laborderie, Pierre Carles, Bernard Soulestin, Etienne Laborde, Richard Mallet, Marina Soustre, Martine Segear, Nicolas Lory, Valérie Coudert et Alain Grimaud.

Je n'oublierai jamais mes amis rencontrés au laboratoire avec qui j'ai tissé des liens forts, Hiva, Antoine, Raphaël F., Claire B., Raphaël M., Florent, Claire V., Stéphanie, Gosia, Judith, Aurélien, Damien, Bénédicte, Mathieu, Rémy, Richard, Solène, Nicolas, Alexander...

Je remercie mon père, ma mère, ma sœur, mon oncle, ma tante et mes grands parents pour m'avoir toujours soutenu dans mes choix et pour tous les moments de bonheurs qu'ils m'ont apportés. Je remercie aussi Monique et Jacques pour leur soutien et leur gentillesse infaillible.

Enfin je tiens à remercier en particulier ma tendre Lise pour tout l'amour qu'elle m'apporte chaque jour...et qui me rend plus fort.

CHP I – Production d'hydrogène : Potentiels et défis

I. Utilisations industrielles de l'hydrogène.....	11
II. Les procédés de synthèse d'hydrogène.....	12
A. L'électrolyse de l'eau.....	12
B. Le vaporeformage du méthane.....	12
C. La gazéification du charbon.....	12
D. Les autres procédés de synthèse.....	12
III. Synthèse d'hydrogène par SMR (<i>Steam Methane Reforming</i>)....	13
IV. Limites des installations industrielles.....	16
A. Influence de la pression totale, du ratio H ₂ O/CH ₄ et de la température.....	16
B. Les pertes de charges.....	17
C. Le transfert thermique.....	18
D. La durée de vie des tubes du réacteur.....	19
E. La désactivation des catalyseurs.....	20
V. Intérêt des échangeurs-réacteurs microstructurés.....	21
A. Le rapport surface sur volume.....	21
B. Transferts thermique et massique.....	21
VI. Quelques exemples de réalisations de microréacteurs.....	22
A. Méthodes de fabrication.....	22
1. Les méthodes d'usinage.....	22
2. Lithographie à partir d'une source de rayons X.....	23
3. Stéréolithographie couplée à l'injection basse pression.....	23
4. Coulage en bande et thermocompression.....	24
B. Application au vaporeformage.....	24
VII. Catalyseurs : principe et limites actuelles pour une application dans un échangeur-réacteur.....	25
A. La catalyse hétérogène.....	25
B. Les catalyseurs pour la réaction de vaporeformage du méthane.....	27
C. Les phénomènes de désactivation des catalyseurs.....	27
1. Phénomènes d'empoisonnement ou d'adsorption préférentielle.....	27
2. Frittage de l'oxyde support.....	28
3. Coalescence de la phase active.....	29
D. Perspectives de développement.....	32

VIII. Présentation de l'échangeur-réacteur LokiR.....	32
IX. Intérêt technico économique d'un tel réacteur.....	35
A. Les outils utilisés.....	35
B. Les paramètres optimisés.....	35
C. Dimensionnement de deux unités industrielles possibles.....	36
D. Evaluation des gains potentiels.....	37
X. Objectifs de la thèse.....	37

CHP II – Sélection de matériaux stables sous condition SMR

I. Synthèse bibliographique sur la stabilité des matériaux.....	43
A. Les céramiques oxydes.....	43
B. Les céramiques non-oxydes.....	46
C. Conclusions.....	47
II. Etude thermodynamique.....	48
A. Méthodologie.....	48
1. Présentation de la base de données COACH.....	49
2. Conditions de fonctionnement du microréacteur côté oxydant (i.e.échangeur).....	49
3. Conditions de fonctionnement du microréacteur côté réducteur (i.e.vaporeformage).....	50
4. Calcul de la variance des systèmes.....	50
a) Côté échangeur.....	50
b) Côté reformeur.....	51
B. Stabilité thermodynamique des matériaux céramiques sous conditions opératoires côtés reformeur et échangeur.....	51
1. Définition des conditions initiales.....	51
2. Stabilité de la phase Al_2O_3	52
a) Côté reformeur.....	52
b) Côté échangeur.....	53
3. Stabilité de la phase $Y_3Al_5O_{12}$	54
a) Côté reformeur.....	54
b) Côté échangeur.....	54
4. Stabilité de la phase Al_2TiO_5	55
5. Stabilité de la phase spinelle $MgAl_2O_4$	55
III. Etude cinétique.....	56

IV. Conclusion.....57

CHP III – Construction des plaques de l'échangeur-réacteur

I. Introduction.....62

II. Présentation du procédé de stéréolithographie.....64

A. Principe général.....64

B. Elaboration de pièces céramiques par stéréolithographie.....65

C. Pâtes céramiques.....66

1. Le système photopolymérisable.....66

2. Le photo-amorceur.....66

3. La charge minérale.....67

D. Stéréolithographie.....69

E. Traitement thermique.....70

1. Le déliantage.....71

2. Le frittage.....72

III. Réalisation des plaques unitaires.....76

A. Plaques taille laboratoire.....76

B. Plaques taille ETR.....77

IV. Conclusion.....79

CHP IV – Assemblage de l'échangeur-réacteur

I. Synthèse bibliographique : méthodes d'assemblage pour la réalisation de pièces céramiques à architecture complexe.....83

A. Méthodes d'assemblage avec intermédiaire de collage.....83

1. Assemblage de céramiques en cru.....83

a) Utilisation d'un adhésif comme agent intermédiaire.....83

b) Utilisation du liant de la bande comme agent de collage.....84

2. Assemblage de céramiques frittées.....84

a) Utilisation d'un verre.....84

b) Utilisation d'une poudre nanométrique.....84

c) Liaison par réaction-diffusion (LDR).....84

d) Liaison par une réaction exothermique.....85

e) Brasure non réactive.....85

B. Méthodes d'assemblage sans intermédiaire de collage.....	86
1. Assemblage de céramiques en cru.....	86
a) Assemblage sous pression à l'ambiante.....	86
b) Méthode d'assemblage par coulage en bande.....	86
2. Assemblage de céramiques frittées.....	87
a) Assemblage superplastique.....	87
C. Conclusions.....	88
II. Assemblage en cru de plaques unitaires stéréolithographiées...89	
A. Principe général de la méthode.....	89
B. Présentation du procédé de coulage en bande.....	89
C. Assemblage dit à « iso-compacité ».....	90
1. Formulation des bandes et comportement rhéologique.....	90
2. Protocole d'assemblage.....	91
3. Résultats.....	92
a) Visualisation de l'interface.....	92
b) Réflexion sur la différence de retrait.....	93
D. Modification du pourcentage volumique de poudre.....	94
E. Essai d'assemblage de 8 plaques architecturées taille « laboratoire ».....	96
III. Assemblage des plaques unitaires frittées.....97	
A. Principe général de la méthode.....	97
B. Protocole d'assemblage.....	98
C. Résultats.....	99
D. Assemblage d'un module de 34 plaques.....	101
IV. Scale-up vers la réalisation d'un réacteur taille ETR.....102	
A. Essai d'assemblage de plaques ETR.....	102
B. Evolution de la densité relative des plaques ETR à chaque étape de l'assemblage...103	
1. Origine de la fissuration.....	103
2. Modification du cycle de frittage des plaques.....	104
3. Réalisation d'un aplanissement avec le nouveau cycle.....	105
C. Etude des mécanismes responsables de la densification et du grossissement des grains.....	106
D. Modification de la rampe de température au cours du frittage et validation.....	109
E. Réalisation d'un module de 5 plaques taille ETR.....	110
F. Discussion sur les limites de la méthode.....	111
V. Conclusion.....112	

CHP V – Synthèse d'un support de catalyseur à architecture contrôlée

I. Stratégie.....	116
II. L'auto-assemblage induit par évaporation.....	117
A. Le procédé sol gel.....	117
B. Les matériaux mésoporeux structurés.....	118
1. Principe.....	118
2. Les différents tensioactifs utilisés.....	119
a) Définition.....	119
b) Les familles de tensioactifs.....	120
3. L'auto-assemblage induit par évaporation.....	121
a) Mécanisme.....	121
b) Paramètres influençant la structuration des dépôts.....	122
III. Synthèse d'une phase spinelle MgAl₂O₄ ultradivisée.....	124
A. Protocole de synthèse.....	124
B. Procédés de mise en forme.....	125
1. <i>Dip-coating</i>	125
2. Atomisation.....	126
C. Evolution de la cristallisation et de la texturation avec la température.....	126
1. Matériau synthétisé à 500°C/4h sous air.....	127
2. Matériau synthétisé à 900°C/4h sous air.....	128
D. Intérêt de l'ultra-division par rapport à un support commercial classique.....	133
E. Evolution de la texturation après vieillissement hydrothermal.....	133
1. Etude du vieillissement d'un dépôt de spinelle ultradivisé calciné à 900°C/4h sous air.....	133
2. Etude du vieillissement d'une poudre atomisée de spinelle ultradivisée calcinée à 900°C/4h sous air.....	135
a) Evolution de la surface spécifique.....	135
b) Visualisation de la poudre à partir de photographies TEM.....	136
3. Comparaison avec le vieillissement d'une poudre commerciale de phase spinelle MgAl ₂ O ₄ du fournisseur Sasol.....	138
IV. Conclusion.....	139

CHP VI – Optimisation des catalyseurs

I. Contraintes et objectifs.....	142
A. Rappels théoriques sur la réaction de SMR.....	142
B. Nature de la phase active.....	144
C. Interaction spécifiques entre le support et la phase active.....	144
D. Influence de la taille des particules de rhodium sur l'activité catalytique.....	145
II. Voie de synthèse des catalyseurs.....	146
A. Synthèse classique par imprégnation d'une poudre support commerciale par un précurseur de Rh : catalyseur industriel optimisé.....	147
B. Synthèse d'un catalyseur constitué d'un support ultradivisé obtenu par voie « sol gel » puis post-imprégné par un précurseur de Rh.....	150
1. Protocole.....	150
a) Synthèse.....	150
b) Conditions de réduction.....	151
c) Conditions de vieillissement.....	151
2. Caractérisation des catalyseurs 1Rh+AlMg, 5Rh+AlMg et 10Rh+AlMg.....	152
a) Diffraction des rayons X.....	152
b) Evolution de la surface spécifique.....	153
c) Evolution de la taille des particules de rhodium après vieillissement.....	154
3. Discussion sur l'ancrage mécanique.....	156
C. Synthèse d'un catalyseur en une seule étape (voie « sol gel » dite <i>one pot</i>) à partir des précurseurs du support et de la phase active.....	160
1. Protocole.....	160
a) Synthèse.....	160
b) Cycles de réduction et de vieillissement.....	162
2. Caractérisation des catalyseurs 1RhAlMg, 5RhAlMg et 10RhAlMg.....	162
a) Diffraction des rayons X.....	162
b) Evolution de la surface spécifique.....	163
c) Evolution de la taille des particules de rhodium après vieillissement.....	164
3. Discussion sur les ancrages mécanique et chimique.....	166
III. Etude du vieillissement des dépôts.....	167
IV. Conclusion.....	169

Introduction

Introduction générale

L'utilisation du di-hydrogène comme vecteur énergétique, notamment dans les piles à combustibles, est considérée par certains comme une perspective prometteuse en termes économique et environnemental. Ainsi, les constructeurs automobiles prévoient pour 2015 les premières commercialisations de véhicules à hydrogène. Sachant que le parc automobile mondial est de l'ordre du milliard de véhicules, cela nécessiterait une production d'hydrogène de 20 milliards de m³ par an pour alimenter ne serait-ce que 1% des véhicules. D'autres sont au contraire plus mesurés quant au potentiel réel d'une filière « hydrogène-énergie », l'avenir d'une telle filière étant encore conditionné par les résultats de la recherche amont, et impacté de façon significative par les politiques énergétiques des pays industrialisés. N'en déplaise au tenant de la filière « hydrogène-énergie », le marché de l'hydrogène reste donc, encore aujourd'hui, essentiellement lié aux besoins des industries chimiques et pétrochimiques (fabrication de l'ammoniaque pour les engrais, procédés Fisher-Tropsch, désulfuration des essences ...). Ce marché n'en est pas moins en développement constant, en liaison avec la forte croissance économique observée surtout en Asie (Chine, pays de l'Asie du sud-est...).

Depuis plus de 40 ans, Air Liquide est un des leaders mondiaux pour la production d'hydrogène. La quantité d'hydrogène produite par Air Liquide en 2008 par vaporeformage du gaz naturel s'est établie à 7 milliards de m³ pour un chiffre d'affaires de 1,2 milliard d'euros. L'augmentation sensible de la demande conduit Air Liquide non seulement à mettre en route chaque année de nouvelles unités de production partout dans le monde, mais aussi à améliorer la productivité de ses unités existantes (*i.e.* intensification des procédés). C'est dans cette logique que le SPCTS et Air Liquide ont créé en 2005 un laboratoire commun dont la vocation est le développement de matériaux et de systèmes à base de matériaux céramiques afin d'améliorer les technologies actuelles et de développer de nouvelles technologies de production de gaz de synthèse en général et d'hydrogène en particulier. En ce qui concerne notre approche sur la catalyse, le but n'est pas de développer de nouvelles formulations de catalyseurs mais plutôt d'améliorer les performances de ces derniers en contrôlant, à travers le procédé de fabrication, leur microstructure et l'architecture du support auquel ils sont généralement associés. Le laboratoire s'appuie sur une volonté commune de pilotage de la stratégie de recherche dans la durée entre Air Liquide et le SPCTS, tout en consolidant durablement un savoir-faire français de haut niveau. Au-delà, il s'agit aussi de transférer de façon concrète et rapide les travaux académiques vers l'industrie, de suivre au plus prêt, d'interpréter et d'anticiper les évolutions technologiques sur le sujet dans un contexte de forte concurrence internationale.

Cette thèse CIFRE entre dans les thématiques du laboratoire commun SPCTS / Air Liquide. Elle s'inscrit dans le cadre d'un projet FUI (Fonds Unique Interministériel) d'envergure intitulé LokiR (*Low Oxydation Kinetic Reactor*). LokiR vise à remplacer le cœur des unités actuelles de vaporeformage, constitué de tubes en alliage réfractaire remplis de catalyseurs, par un échangeur-réacteur à plaques céramiques ou métalliques renfermant un réseau de canaux millimétriques architecturés en 3D. Les gains espérés sont de plusieurs ordres :

- Des gains énergétiques à travers une meilleure gestion des transferts thermiques,
- Des gains de productivité de part un temps de contact des réactifs sur le catalyseur de deux ordres de grandeur inférieur à celui mis en œuvre dans les unités actuelles,
- Des gains sur les dépenses d'exploitation (i.e. OPEX),
- Des gains sur le dimensionnement des unités.

Ce travail de thèse se concentre sur l'étude et la fabrication de l'échangeur-réacteur céramique (i.e. le contenant) et sa fonctionnalisation à l'aide de catalyseurs spécifiquement optimisés (i.e. le contenu).

Le chapitre I vise à établir les limites des unités actuelles de vaporeformage du gaz naturel et les défis auxquels doit répondre l'échangeur-réacteur à plaques. La présentation du design modulaire de l'échangeur-réacteur met en avant le potentiel de cette architecture.

Le chapitre II présente l'étude thermodynamique et expérimentale ayant abouti au choix du matériau céramique constitutif du corps du réacteur et ayant confirmé le support de la phase active du catalyseur. Les critères de choix retenus sont la stabilité dans les conditions du vaporeformage (pression partielle en vapeur d'eau élevée, température de 900°C) et le compromis coût/performances.

Les chapitres III et IV s'attachent respectivement à décrire la technologie de fabrication des plaques élémentaires de l'échangeur-réacteur et les méthodes d'assemblage de ces plaques mises au point pour réaliser le corps du dispositif. Dans ces deux chapitres à visées plutôt technologiques, une part importante est faite à la problématique du *scale-up* des procédés pour la fabrication de prototypes de dimensions semi-industrielles (jusqu'à 350x120x8 mm³).

Les chapitres V et VI se concentrent sur le développement amont de catalyseurs spécifiquement optimisés pour l'échangeur-réacteur. Le chapitre V présente ainsi la synthèse, par une voie inspirée du sol-gel, d'un support de phase active ultra-divisé. Le chapitre VI montre comment l'ultra-division de ce support favorise l'ancrage mécanique des particules actives augmentant d'autant la stabilité microstructurale en conditions opératoires, et donc potentiellement le niveau de performances.

Chapitre I

CHP I – Production d’hydrogène : Potentiels et défis

I. Utilisations industrielles de l’hydrogène.....	11
II. Les procédés de synthèse d’hydrogène	12
A. L’électrolyse de l’eau.....	12
B. Le vaporeformage du méthane	12
C. La gazéification du charbon	12
D. Les autres procédés de synthèse.....	12
III. Synthèse d’hydrogène par SMR (<i>Steam Methane Reforming</i>)....	13
IV. Limites des installations industrielles	16
A. Influence de la pression totale, du ratio S/C (H ₂ O/CH ₄) et de la température.....	16
B. Les pertes de charges.....	17
C. Le transfert thermique	18
D. La durée de vie des tubes du réacteur	19
E. La désactivation des catalyseurs.....	20
V. Intérêt des échangeurs-réacteurs microstructurés.....	21
A. Le rapport surface sur volume.....	21
B. Transferts thermique et massique	21
VI. Quelques exemples de réalisations de microréacteurs.....	22
A. Méthodes de fabrication	22
1. Les méthodes d’usinage.....	22
2. Lithographie à partir d’une source de rayons X.....	23
3. Stéréolithographie couplée à l’injection basse pression	23
4. Coulage en bande et thermocompression	24
B. Application au vaporeformage.....	24
VII. Catalyseurs : principe et limites actuelles pour une application dans un microréacteur	25
A. La catalyse hétérogène	25
B. Les catalyseurs pour la réaction de vaporeformage du méthane.....	27
C. Les phénomènes de désactivation des catalyseurs.....	27
1. Phénomènes d’empoisonnement ou d’adsorption préférentielle	27
2. Frittage de l’oxyde support.....	28
3. Coalescence de la phase active	29

D. Perspectives de développement	32
VIII. Présentation de l'échangeur-réacteur LokiR	32
IX. Intérêt technico économique d'un tel réacteur.....	35
A. Les outils utilisés	35
B. Les paramètres optimisés	35
C. Dimensionnement de deux unités industrielles possibles.....	36
D. Evaluation des gains potentiels.....	37
X. Objectifs de la thèse.....	37

I. Utilisations industrielles de l'hydrogène

Si l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique se limite aujourd'hui principalement au domaine spatial, sa production et sa consommation sont chaque jour plus importantes dans les industries chimiques, pétrochimiques et dans le raffinage des hydrocarbures.

Cinq grands procédés utilisent l'hydrogène comme matière première pour la synthèse de composés à une échelle industrielle [1, 2] :

- La synthèse de l'ammoniac,
- La synthèse du méthanol,
- Le procédé Fisher-Tropsch (FT),
- Les procédés d'hydrotraitement (*Hydrodésulfurisation, Hydrodénitrogenation...*),
- Les procédés d'hydrocraquage.

La synthèse d'ammoniac consomme la moitié des ressources en hydrogène. Le second grand consommateur d'hydrogène est l'industrie pétrolière. L'hydrogène carburant utilisé dans l'industrie spatiale ne représente qu'environ 1% de la consommation annuelle globale (Figure 1).

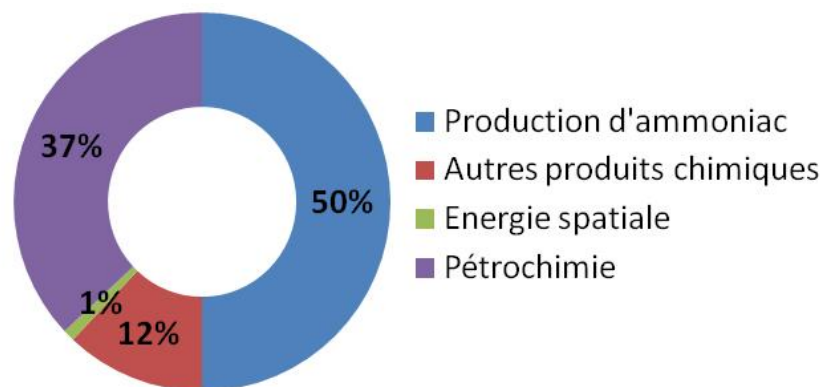


Figure 1 : Répartition de la consommation mondiale d'hydrogène [3].

Avec la prise de conscience actuelle des problèmes environnementaux, la production d'hydrogène devrait fortement augmenter pour accompagner la croissance mondiale. De plus, les investissements importants réalisés dans le développement des piles à combustibles devraient permettre l'émergence d'une filière hydrogène énergie.

L'hydrogène n'étant pas naturellement présent sous forme gazeuse sur terre, il convient de le synthétiser. Tous les procédés de synthèse reposent sur le même principe : extraire l'hydrogène atomique de composés pour ensuite le recombinaison en dihydrogène.

II. Les procédés de synthèse d'hydrogène

L'hydrogène peut être synthétisé à partir de ressources fossiles (gaz naturel, charbon), de ressources renouvelables (biomasse) ou par électrolyse de l'eau.

A. L'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est un procédé électrochimique qui sépare la molécule d'eau en hydrogène et oxygène à partir d'énergie électrique. Le coût de ce procédé est lié au coût du kWh d'électricité. Le rendement des électrolyseurs commerciaux est compris entre 55% et 75%. L'amélioration des rendements passe par le développement d'Électrolyseur Haute Température (EHT) qui fonctionnent comme des piles à combustible en mode inversé. Une autre voie possible pour réduire le coût du procédé serait d'utiliser les périodes creuses de production des centrales nucléaires. Dans tous les cas, avec ce procédé, le coût de 1000 m³ d'hydrogène (1 gigajoule) est supérieur à 20 € [4].

B. Le vaporeformage du méthane

Ce procédé est largement majoritaire pour la production d'hydrogène. Toutes les grandes unités de production d'hydrogène utilisent cette technologie. Le vaporeformage du méthane ou *Steam Methane Reforming* (SMR) permet d'atteindre des rendements compris entre 80% et 85% dans les unités de grande échelle (hors compression de l'hydrogène). Le coût de 1000 m³ d'hydrogène (1 gigajoule) par cette méthode est d'environ 4 € [4].

C. La gazéification du charbon

Le produit de la gazéification du charbon [5] est un mélange gazeux contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone (qui peut être converti en CO₂ par la réaction de « *water gas shift* »), du dioxyde de carbone et du méthane. Bien que mûre, cette technologie reste moins compétitive que le vaporeformage du méthane. Le surcoût est occasionné par la consommation électrique du gazéifieur, ainsi que par l'oxygène nécessaire à la réaction. Au final, 1000 m³ d'hydrogène (1 gigajoule) produit par cette technique revient entre 5 et 7 € [4]. Toutefois, cette technologie devrait se développer en Chine et aux États-Unis en relation avec l'élévation prévisible du prix du gaz naturel et leurs énormes réserves de charbon.

D. Les autres procédés de synthèse

Les autres procédés sont l'oxydation partielle du gaz naturel [6, 7] et la décomposition thermique de l'eau à partir d'énergie solaire [8]. L'hydrogène peut aussi être produit en

grande quantité au cours de procédés de synthèse pétrochimique. Le vaporeformage du naphta en est le meilleur exemple [9].

Au final, même si l'application définit le procédé de production, les procédés les plus économiques sont logiquement les plus répandus. De la Figure 2 ressort que le vaporeformage du méthane est le procédé industriel majoritaire pour la production d'hydrogène.

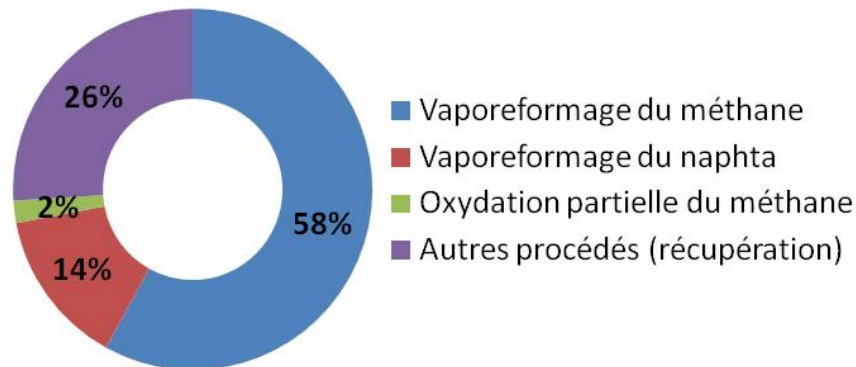


Figure 2 : Les principaux procédés pétrochimiques producteurs d'hydrogène dans le monde (source IFP).

La société Air Liquide, leader mondial des gaz pour l'industrie, la santé et l'environnement possède une centaine d'unités de production d'hydrogène (dont 38 unités de grandes tailles). Le procédé de vaporeformage du méthane est celui présentant le plus d'intérêt pour Air Liquide. Le chiffre d'affaire de la branche hydrogène / monoxyde de carbone (syngas) est d'environ 1 milliard d'euros (2010).

III. Synthèse d'hydrogène par SMR (*Steam Methane Reforming*)

Le vaporeformage du méthane (Équation 1) est une réaction très endothermique. Le procédé est donc énergivore. Afin d'améliorer la cinétique de réaction à basse température des catalyseurs à base de nickel (Ni) sont couramment utilisés [10]. La réaction peut alors avoir lieu à partir de 600°C, sous 25-30 atm, avec des rendements significatifs.



Le schéma de principe du procédé (Figure 3) présente l'ensemble des étapes entre l'entrée des réactifs et la sortie des produits.

Le gaz naturel est une matière première qui contient des éléments soufrés, du méthane (CH₄) et d'autres hydrocarbures gazeux (éthane, butane, propane) en faibles quantités. Le soufre étant un poison pour les catalyseurs utilisés, le gaz naturel est tout d'abord admis

dans une unité de désulfuration. Les catalyseurs utilisés pour la désulfuration sont majoritairement à base d'oxyde de zinc (ZnO). Le soufre est piégé par réaction avec l'oxyde de zinc pour former un sulfure de zinc (ZnS) [11].

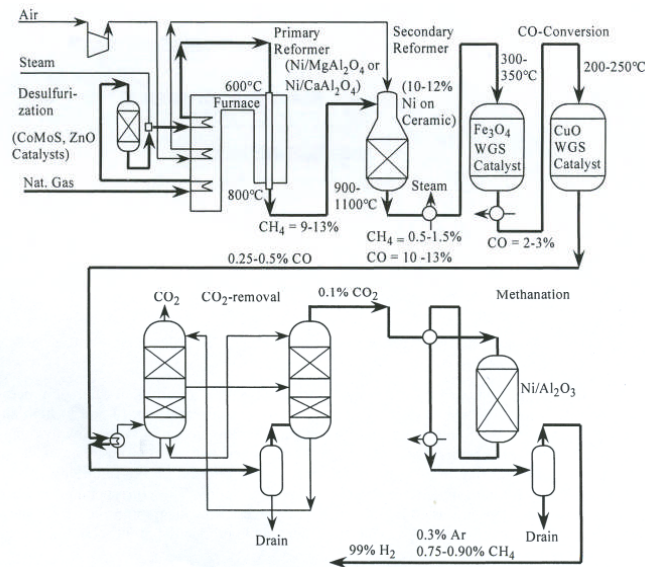


Figure 3 : Diagramme du procédé de vaporeformage du gaz naturel. Conditions opératoires admises pour le reformeur : $P_{H_2O}/P_{CH_4} = 2,5-4$, $T_{\text{sortie}} = 900-1000^\circ\text{C}$, $P_{\text{sortie}} = 20-30 \text{ atm}$ [12].

Avant d'entrer dans le reformeur principal (*Primary Reformer*, Figure 3), le gaz naturel purifié du soufre est mélangé à la vapeur d'eau et passe en général à travers un pré-reformeur (non-schématisé sur la Figure 3), afin d'initier la réaction de vaporeformage en convertissant les hydrocarbures possédant plus de deux atomes de carbone. Le pré-reformeur est également un réacteur tampon, rempli d'une charge catalytique considérée comme sacrificielle. Ce catalyseur est volontairement chargé en nickel afin de piéger tout résidu soufré ayant échappé à l'unité de désulfuration.

Le mélange gazeux réactif contient 2,5 à 4 moles d'eau par mole de méthane. Il est préchauffé à 450°C - 650°C avant d'entrer dans le reformeur principal qui convertit une grande partie des hydrocarbures en hydrogène. Le système de chauffe est optimisé pour limiter les pertes thermiques. Le procédé présente un rendement énergétique de près de 80% [13]. Les réacteurs se présentent sous la forme de tubes métalliques, composés d'un alliage réfractaire, d'une hauteur moyenne d'environ 10 m pour un diamètre de l'ordre de 10 cm. Ces tubes verticaux sont placés en parallèle et sont regroupés par dizaines voire centaines dans des fours généralement chauffés par combustion d'un mélange contenant du gaz naturel. Des échangeurs thermiques sont utilisés pour récupérer la chaleur du gaz en

sortie des réacteurs. Cette chaleur sert en partie à la production de vapeur et à la préchauffe du mélange gazeux réactif.

Le caractère endothermique de la réaction fait chuter à 600°C la température du lit catalytique en tête de réacteur. Ainsi, la longueur des réacteurs tubulaires est principalement justifiée par l'échange thermique.

Il est possible de diminuer la taille des installations en augmentant la température d'entrée du mélange réactif, mais on prend alors le risque de craquer thermiquement les réactifs hydrocarbonés et ainsi de produire du coke dans le préchauffeur. Si, comme schématisé Figure 3, le mélange présente encore une forte teneur en méthane en sortie du premier reformeur, il convient de terminer la réaction dans un reformeur secondaire (*Secondary Reformer*, Figure 3).

En sortie du reformeur secondaire, le mélange gazeux en provenance des différents réacteurs tubulaires est rassemblé dans un collecteur en béton réfractaire. Il est ensuite refroidi brutalement aux environs de 350°C, car le mélange H₂/CO est très corrosif pour les métaux. Le produit de la réaction appelé syngas contient majoritairement de l'hydrogène (85%), du méthane (0,5-1,5%) et un mélange de monoxyde de carbone (10-13%) et de dioxyde de carbone (5%).

Afin d'abattre la teneur en CO, ce mélange gazeux passe par deux unités de réaction du gaz à l'eau (*Water Gas Shift WGS*, Figure 3). La réaction du gaz à l'eau permet de convertir le CO en CO₂ et H₂ (Équation 2).



Afin de fournir la molécule de di-hydrogène au client, il faut débarrasser le gaz du dioxyde de carbone (*CO₂ removal unit*, Figure 3) par des procédés d'adsorption physique (de type *Pressure Swing Adsorption, PSA*) ou chimique (sur charbons). Enfin, le gaz riche en hydrogène peut être débarrassé des dernières traces de CO par une unité de méthanation (*Methanation*, Figure 3). En sortie du procédé, un gaz contenant plus de 99% d'hydrogène est produit et comprimé à environ 100 bars. Il peut dans ces conditions être directement acheminé par *pipes* aux clients (raffineries par exemple). La vue en 3 dimensions d'une unité de SMR est présentée Figure 4.

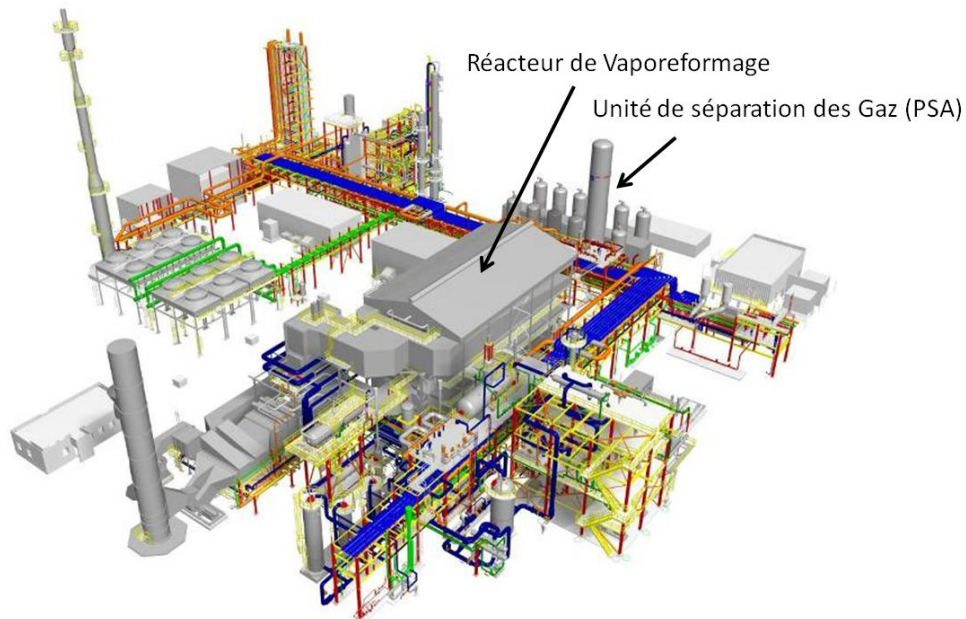


Figure 4 : Vue en 3 dimensions d'une usine de vaporeformage du méthane de capacité 130 000 Nm³/h d'hydrogène (Air Liquide).

IV. Limites des installations industrielles

Les unités industrielles de vaporeformage (Figure 4) du gaz naturel ont connu un essor à partir des années 60 et la technologie de vaporeformage est aujourd'hui mûre.

Les unités de vaporeformage se doivent d'être les plus fiables possibles. Elles sont conçues pour fonctionner pendant une durée moyenne de 10 ans. Tout arrêt prématuré entraîne la rupture de la chaîne d'approvisionnement des clients (l'hydrogène n'est pas stocké et alimente en temps réel le procédé client), ce qui est sanctionné par des pénalités financières très lourdes. Les limites du procédé de vaporeformage du méthane vont être présentées ci-après.

A. Influence de la pression totale, du ratio S/C (H₂O/CH₄) et de la température

Les graphiques Figure 5 montrent l'évolution de la composition du mélange à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour différents ratio H₂O/CH₄ (*Steam/Carbon*, S/C) et différentes pressions totales. Le taux de conversion du méthane augmente avec la température et le ratio S/C et diminue lorsque la pression totale augmente. Le procédé étant soumis à des contraintes extérieures (imposées par les clients), il n'est pas économiquement rentable de se placer aux conditions thermodynamiques idéales, c'est-à-dire à pression atmosphérique. Ce choix est dicté par la nécessité des clients d'avoir un hydrogène sous une pression de 99 atm pour leurs procédés. La compression d'un gaz étant très énergivore, il est plus rentable d'effectuer la réaction de vaporeformage sous pression

(30 atm) que de compresser l'hydrogène de la pression atmosphérique à 99 atm. En ce qui concerne le ratio S/C, il est compris entre 2 et 4 dans les unités industrielles. Cette valeur est le résultat d'un compromis entre productivité et pureté de l'hydrogène désiré.

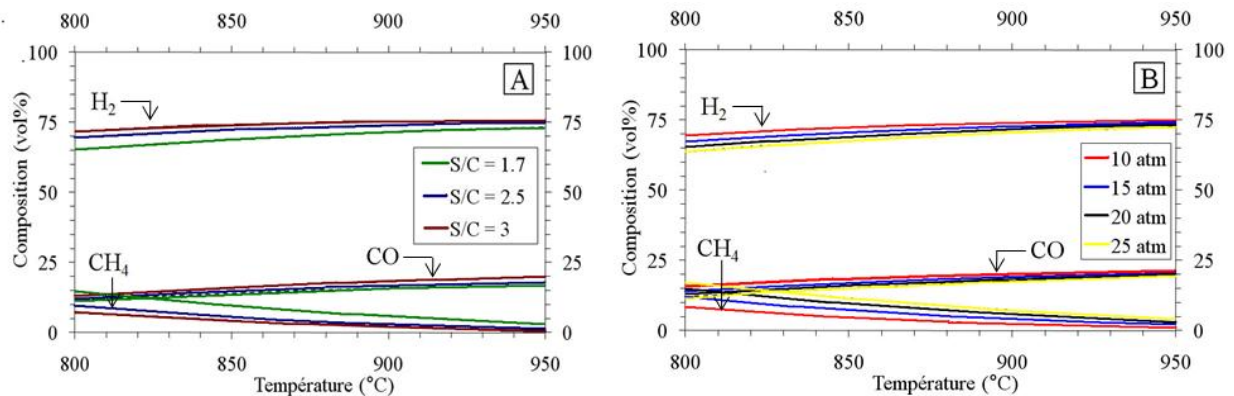


Figure 5 : Compositions gazeuses à l'équilibre thermodynamique la réaction de vaporeformage du méthane selon le ratio H_2O/CH_4 (S/C) (A) et la pression totale (B). Paramètres utilisés : A ($P=20$ atm) et B ($H_2O/CH_4=1,7$) [14].

B. Les pertes de charges

Le procédé utilise des réacteurs tubulaires placés en parallèle, et chauffés uniformément à l'aide de brûleurs. Les réacteurs tubulaires ont un faible diamètre (environ 10 cm), sont longs d'une dizaine de mètres, et sont remplis avec des catalyseurs ayant la forme de barillettes possédant un ou plusieurs trous tels que ceux présentés Figure 6.



Figure 6 : Un catalyseur type pour le vaporeformage du gaz naturel, le catalyseur Süd Chemie G90B.

Les catalyseurs utilisés présentent un faible diamètre afin de maximiser la surface géométrique développée par le lit catalytique, favorisant ainsi la conversion du méthane. En contre-partie, ces catalyseurs offrent une résistance à la circulation des gaz réactifs d'autant plus importante que leur taille est petite.

Les pertes de charge qui en résultent peuvent être contrôlées, mais elles restent inhérentes au principe même du procédé. La perte de charge se traduit par une baisse de pression entre l'entrée et la sortie du tube (Figure 7). Les débits gazeux sont plus importants en sortie qu'en entrée de tube car les produits de la réaction de vaporeformage ($CH_4+H_2O = 3H_2+CO$) occupent un volume plus important que les réactifs d'après la loi des gaz parfaits.

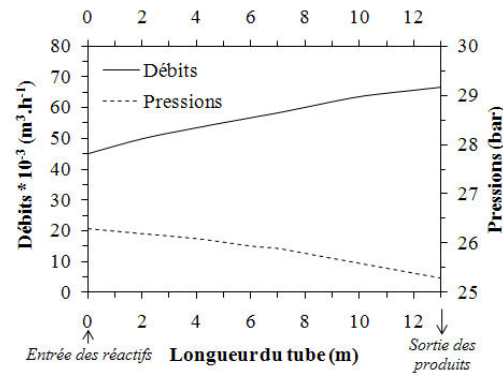


Figure 7 : Variations de débits et de pressions le long d'un réacteur tubulaire. Procédé industriel de vaporeformage du gaz naturel [14].

Des inhomogénéités d'empilement des catalyseurs lors du garnissage des réacteurs peuvent accentuer les pertes de charges.

La perte de charge dans un tube est certes un paramètre important, mais au delà il faut aussi contrôler la différence de perte de charge entre la centaine de tubes mis en parallèle dans une unité industrielle. Elle doit être comprise dans une fourchette de plus ou moins 3%. Dans le cas contraire, les différentiels de pertes de charges entraînent des différentiels de température et de débits gazeux entre les tubes qui conduisent au vieillissement prématuré de certains d'entre eux.

C. Le transfert thermique

Dans une unité de production SMR, les transferts thermiques s'opèrent principalement à 4 endroits. La Figure 8 met en valeur l'efficacité de ces transferts à travers les gradients thermiques mesurés aux endroits clés d'un tube d'une unité SMR industrielle :

- Un transfert radiatif entre les flammes, les réfractaires du four et les tubes. Ce transfert est optimisé et régenté par une problématique économique.
- Un transfert purement conductif dans l'épaisseur des tubes (plusieurs centimètres). Il est limité à la conductivité thermique des tubes en alliages réfractaires, typiquement $30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 900°C .
- Un transfert convectif entre la paroi interne des tubes et le gaz. Le long des parois, le contact entre les barillets catalytiques et le tube est ponctuel. La porosité tend localement vers 100% en périphérie du lit catalytique, ce qui à pour effet d'augmenter la vitesse des gaz aux parois créant une couche isolante. Ce phénomène est le plus limitant du point de vue du transfert thermique.
- Le transfert thermique au sein du lit catalytique est principalement convectif, l'échange étant favorisé par la turbulence de l'écoulement. Le gradient thermique entre le cœur du lit et sa périphérie est faible au regard des autres gradients de l'installation.

La réaction étant endothermique, la chaleur n'est pas consommée uniformément le long du tube. La plus grande partie de la chaleur est consommée en entrée des tubes, là où la majorité du méthane est convertie (Figure 8).

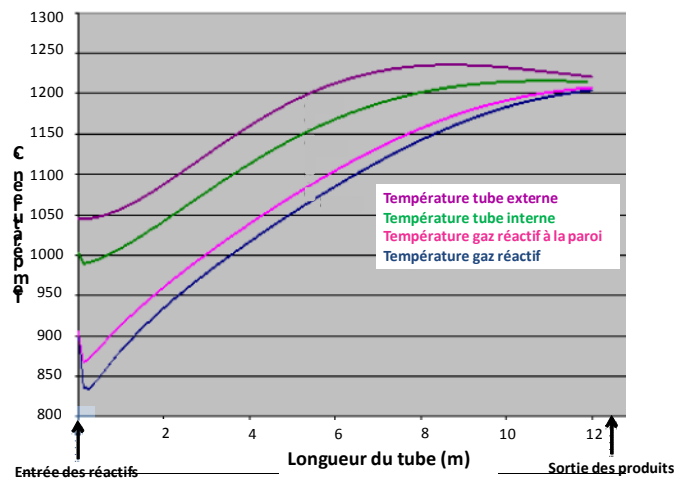


Figure 8 : Températures mesurées sur un banc d'essai de vaporeformage du méthane équipé de thermocouples permettant de connaître les gradients thermiques entre l'extérieur et l'intérieur des tubes, entre la paroi intérieure des tubes et le gaz à la paroi et entre le gaz à la paroi et au centre du lit catalytique [15].

D. La durée de vie des tubes du réacteur

Le coût des tubes en alliage métallique réfractaire est non négligeable pour une unité SMR. C'est pourquoi, la durée de vie initialement prévue pour les réacteurs tubulaires est de 10 ans. Cette durée n'est pas toujours atteinte en raison d'un vieillissement prématuré des tubes lié aux problèmes de surchauffe (Figure 9). On voit ainsi qu'une augmentation de la température de peau de seulement 15°C peut diminuer la durée de vie d'un tube de près de 5 ans.

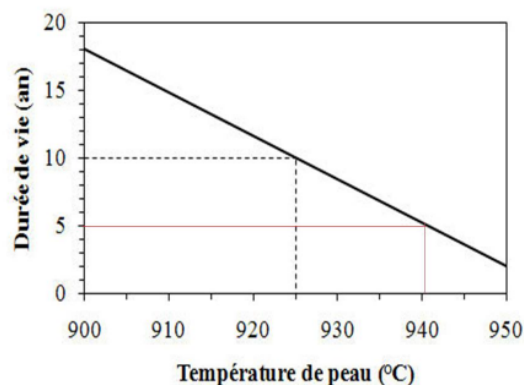


Figure 9 : Approximation de la durée de vie des réacteurs tubulaires de SMR en fonction de la température de peau [16].

L'autre origine du vieillissement prématuré des tubes est l'apparition de points chauds [16] résultant d'un empilement aléatoire des barillets catalytiques lors du remplissage des tubes. Les inhomogénéités de remplissage conduisent à la création de cavités plus ou moins fermées au sein du lit catalytique. Dans ces cavités, la vitesse des gaz peut être réduite. Il en résulte une surchauffe localisée qui peut atteindre entre 30°C et 50°C selon la taille de la cavité. Si ces cavités se trouvent localisées à la paroi des tubes, les conséquences peuvent être catastrophiques. De faibles gradients thermiques peuvent entraîner la fissuration des tubes. Un certain nombre de techniques de remplissage ont été mises au point pour optimiser les empilements des barillets catalytiques et éviter l'apparition de points chauds.

E. La désactivation des catalyseurs

Le procédé de vaporeformage peut également perdre en efficacité si la charge catalytique se désactive. Il existe plusieurs causes à la désactivation des catalyseurs. De nombreuses études portent sur ce sujet [17-20]. Les principales causes recensées sont :

- ✓ l'empoisonnement des catalyseurs,
- ✓ la formation de coke (à la surface des particules actives),
- ✓ les dégradations thermiques telles que le frittage du support ou de la phase active,
- ✓ la réaction de la phase active avec le support ou avec la phase gazeuse.

Les principales causes de désactivation des catalyseurs utilisés dans le procédé de vaporeformage sont l'empoisonnement et la formation de coke [17-21]. Ces phénomènes chimiques peuvent être contrôlés par l'emploi de matériaux adaptés dans des atmosphères contrôlées. Les problématiques liées aux catalyseurs seront étudiées en détail dans le paragraphe VII p.25.

En conclusion, il existe deux origines à la limitation des performances du procédé industriel de vaporeformage :

- ✓ conceptuelle (pertes de charges, transferts thermiques)
- ✓ catalytique (désactivation)

La compréhension des limites du procédé de vaporeformage a servi de base de réflexion au développement d'un échangeur-réacteur microstructuré. Le rendement du procédé SMR est aujourd'hui limité par le design des unités (transferts thermiques, pertes de charges), ce qui impose des temps de contact longs (de l'ordre de la seconde) pour permettre à la réaction de s'effectuer.

V. Intérêt des échangeurs-réacteurs microstructurés

La réalisation d'un échangeur-réacteur s'inscrit dans une logique d'intensification de procédé. Moulijn *et Al.* [22] ont défini l'intensification de procédé comme le développement de nouveaux appareils ou techniques qui, comparés aux procédés références, apportent des améliorations conséquentes.

Les échangeurs-réacteurs sont au cœur d'un nombre croissant d'études. Depuis une dizaine d'années, plusieurs articles de revue [23-25] mettent en valeur le potentiel de ces systèmes. Dans le cas du procédé de vaporeformage du méthane, remplacer le réacteur tubulaire actuel par un échangeur-réacteur à plaques microstructurés permettrait d'augmenter le rapport surface/volume, d'optimiser les transferts de chaleur et de masse, de minimiser les pertes de charges, et enfin de réduire à terme la taille et le coût opérationnel d'une usine.

A. Le rapport surface sur volume

Le rapport surface sur volume justifie à lui seul l'intérêt porté aux échangeurs-réacteurs microstructurés. Prenons l'exemple d'un tube classique d'une usine SMR (0,1 m de diamètre - 10 m de hauteur). Il contient 12 250 barillets (de même géométrie que ceux présentés Figure 6 p.17) en considérant une compacité « optimiste » de 74% (empilement hexagonal compact). Après calcul, cela représente une surface développée de 17 m². Cette même surface peut être développée dans un réacteur constitué de tubes rectilignes de 1 mm de diamètre séparés les uns des autres par une paroi de 500 μm répartis dans un volume de 0,2 x 0,2 x 0,42 m³. Si l'on compare le rapport surface sur volume dans les deux cas, il est de 217 m²/m³ pour le tube alors qu'il est de 1011 m²/m³ pour le réacteur. Ce paramètre est à la base de l'ensemble des gains possibles (transfert thermique, transfert massique...).

Le design géométrique du réacteur et de la section des canaux commandent l'ensemble des autres paramètres (pertes de charges, temps de contact, transferts thermiques...). Des études de design ont permis la modélisation de structures dont le rapport surface/volume allait jusqu'à 30 000 m²/m³ [26].

B. Transferts thermique et massique

L'avantage majeur des systèmes développant une grande surface dans un petit volume vient des gains réalisables aux niveaux des transferts (thermique et massique). Les grandeurs caractéristiques passent de l'échelle centimétrique à l'échelle millimétrique, voire micrométrique. Cela permet d'améliorer le transfert d'énergie par simple limitation des gradients.

Le nombre de Reynolds, pour un mélange gazeux (50% H₂O / 50% CH₄) à 900°C et 20 bar ayant une vitesse de 1 m.s⁻¹ dans un réacteur fictif dont la taille des canaux serait d'environ 1

mm, est 1000. Cette approximation étant proche des conditions de fonctionnement souhaitées, il est légitime de considérer le régime de fonctionnement des microréacteurs comme laminaire ($Re < 2000$). Les transferts thermique et massique sont donc limités par les phénomènes de diffusion. L'effet d'échelle (grandeur caractéristique micrométrique) rend possible la réaction SMR en écoulement laminaire alors qu'un écoulement turbulent est nécessaire dans les réacteurs tubulaires classiques.

De nombreuses modélisations assistées par ordinateur ont prouvé les excellents transferts thermiques au sein d'architectures microstructurées [27, 28].

En revanche, en régime laminaire, le transfert massique peut devenir le facteur limitant. Un compromis est à trouver pour permettre la diffusion de matière jusqu'aux parois du réacteur, ce qui à l'échelle micrométrique est tout à fait envisageable même pour des débits importants.

VI. Quelques exemples de réalisations de microréacteurs

Le nombre d'études relatives aux microréacteurs a « explosé » depuis dix ans. Une centaine de brevets a été recensée dans le domaine des microréacteurs et de l'ingénierie des procédés associés [29]. Une synthèse des méthodes de fabrication de ces microréacteurs, suivie des premiers résultats catalytiques obtenus dans la communauté scientifique, sont présentés dans ce paragraphe.

A. Méthodes de fabrication

1. Les méthodes d'usinage

Les avantages offerts par le laser permettent l'usinage de pièces massives. La durée du *pulse* laser permet soit de fondre une surface (*pulse* long), soit de vaporiser le matériau (*pulse* court) [30]. Les lasers les plus utilisés dans la microfabrication sont le laser à dioxyde de carbone (CO_2), le laser YAG (Yttrium Aluminium Garnet) dopé Nd et le laser à excimère. La précision de l'usinage est autour de la dizaine de micromètres. Cette technique peut être utilisée pour usiner un grand nombre de matériaux différents.

Une autre méthode d'usinage consiste à contrôler une décharge électrique entre une électrode et un substrat conducteur afin d'éroder sa surface [31].

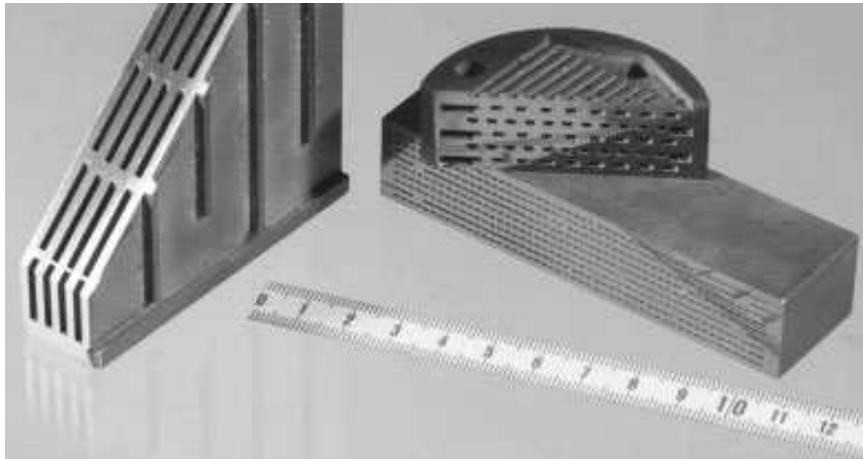


Figure 10 : Exemple de réacteurs en SiC usinés par plaques élémentaires ensuite assemblées à 1700°C [32].

2. Lithographie à partir d'une source de rayons X

Une méthode de fabrication de pièces avec une précision micrométrique a été développée en s'inspirant du procédé LIGA (*Lithographie, Galvanik und Abformung*) [33]. L'élaboration de pièces s'effectue en 3 étapes. L'exposition d'une plaque de résine en PMMA à une source cohérente de rayons X permet de réaliser un moule. La mise en forme est ensuite réalisée par injection d'une suspension contenant une poudre céramique sous 30 MPa dans ce moule. Les pièces sont ensuite frittées. La Figure 11 présente des exemples de pièces en alumine obtenues par cette méthode.

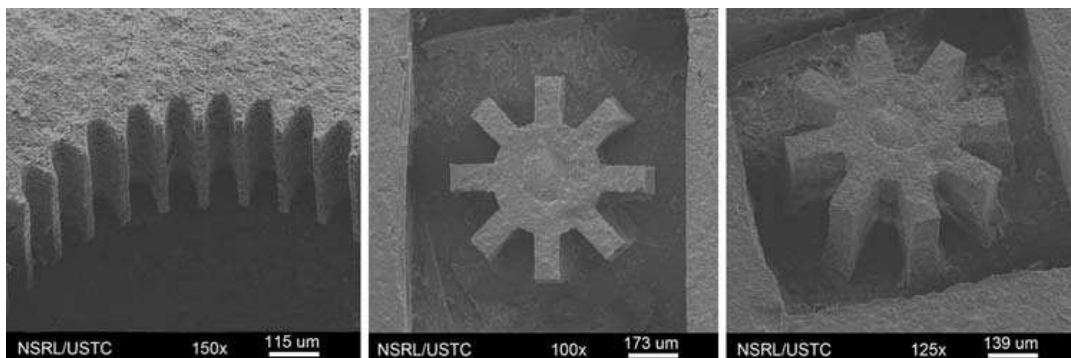


Figure 11 : Pièces en alumine obtenues par le procédé utilisant la lithographie RX [33].

3. Stéréolithographie couplée à l'injection basse pression

La stéréolithographie repose sur la photopolymérisation sous rayonnement UV d'une résine organique. Cette technique utilisée pour la fabrication de moules, couplée au procédé d'injection basse pression, a permis de réaliser des microréacteurs [34, 35]. Des exemples de microréacteurs en alumine obtenus avec cette méthode sont présentés Figure 12.

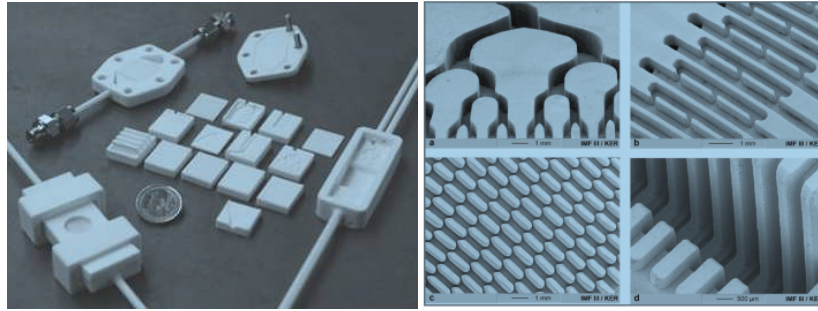


Figure 12 : Microréacteurs en alumine réalisés par injection basse pression dans un moule élaboré par stéréolithographie [34, 36].

4. Coulage en bande et thermocompression

Une technique de mise en forme utilisant le coulage en bande et la découpe laser a été développée [37]. L'assemblage est assuré par thermo-compression. Un schéma de principe de la méthode est proposé ci-dessous.

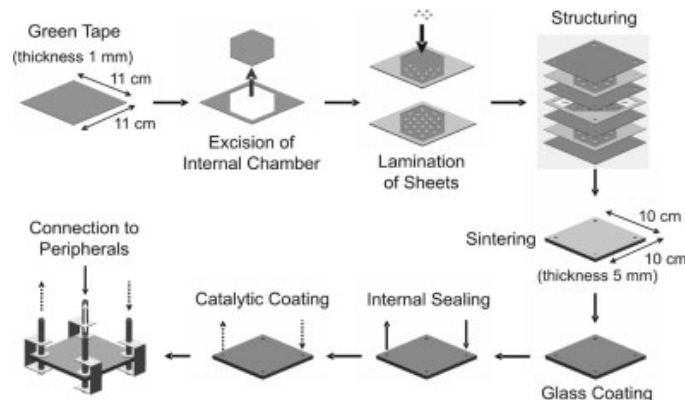


Figure 13 : Schéma de principe d'élaboration d'un microréacteur par coulage en bande [37].

B. Application au vaporeformage

Actuellement, dans les unités de production SMR, le temps de contact des réactifs à la surface des catalyseurs est de l'ordre de la seconde. Les microréacteurs, en favorisant les transferts thermiques, offrent la possibilité de diminuer le temps de contact nécessaire à la réaction. Il est ainsi possible d'être à l'équilibre thermodynamique du point de vue de la conversion du méthane pour des temps de contact de l'ordre de la milliseconde [38, 39]. Des essais sur 100 heures ont montré la stabilité de la réaction de vaporeformage du méthane pour des temps de contact de 27 ms à 900°C [40]. La Figure 14 montre que dans une architecture type microréacteur, le catalyseur devient le paramètre limitant les performances. Le catalyseur S2 permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique pour la réaction de vaporeformage contrairement au catalyseur S1 pour des temps de contact aussi courts (27 ms). La surface métallique développée par le catalyseur S2 est plus importante que celle de S1. Le développement d'un échangeur-réacteur doit donc se faire conjointement avec la

formulation de catalyseurs associés, les catalyseurs commerciaux classiques n'étant pas destinés à atteindre de tels niveaux de performances (ici 27 ms). Le paramètre clé sera la surface métallique disponible pour la réaction. Il faudra donc disperser des particules actives les plus petites possibles sur des supports céramiques de surfaces spécifiques élevées et stables à haute température (900°C).

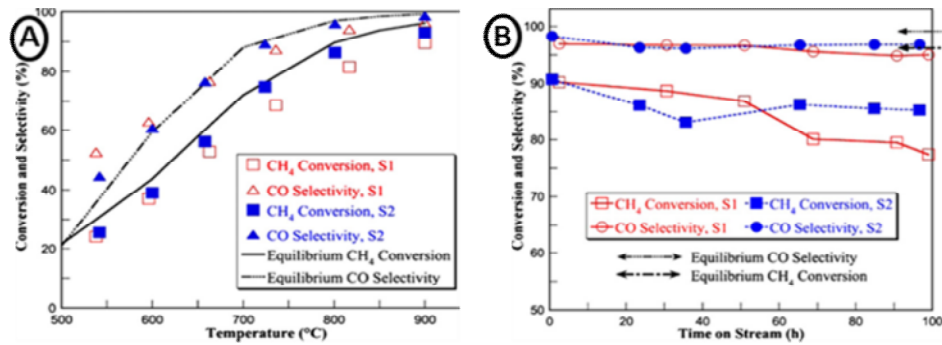


Figure 14 : Evolution de la conversion de CH₄ et de la sélectivité en CO pour deux catalyseurs S1 et S2 en fonction (A) de la température et (B) de la durée de l'expérimentation (S/C=1, 1atm, 27 ms de temps de contact) [40].

VII. Catalyseurs : principe et limites actuelles pour une application dans un échangeur-réacteur

L'intensification du procédé de vaporeformage du méthane doit se faire conjointement avec le développement d'un catalyseur adapté au niveau de performances imposées par l'architecture 3D de l'échangeur-réacteur. La réduction du temps nécessaire à la réaction (de la seconde à la centaine de millisecondes) n'est utile que si les performances intrinsèques du catalyseur permettent d'atteindre un tel niveau de performances.

Dans ce paragraphe, un rappel sur les principes généraux de la catalyse hétérogène, complété par une étude des catalyseurs commerciaux utilisés pour la réaction de vaporeformage, mettra en évidence les points clés pour améliorer les performances des catalyseurs.

A. La catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est indispensable à de nombreuses applications dans les industries chimiques, alimentaires, pharmaceutiques, automobiles et pétrochimiques. Elle génère un chiffre d'affaires mondial supérieur à 10 milliards d'euros par an [41-43]. La notion d'hétérogénéité traduit la réaction d'une phase liquide ou gazeuse sur un catalyseur à l'état solide.

Un catalyseur est par définition un matériau qui convertit des réactifs en produits à travers des cycles répétés et ininterrompus de phases élémentaires. Le catalyseur participe à la

conversion en retournant à son état d'origine à la fin de chaque cycle durant toute sa durée de vie. Un catalyseur modifie la cinétique de réaction sans en changer la thermodynamique. Un catalyseur est composé de particules actives à la surface desquelles aura lieu la réaction. Ces particules sont dispersées sur un support stable dans les conditions de fonctionnement du procédé (Figure 15).

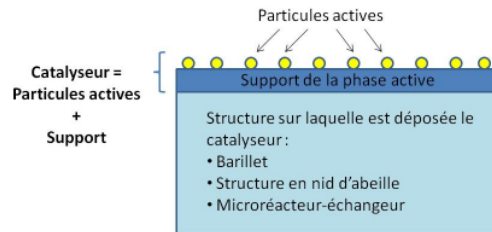


Figure 15 : Éléments constitutifs et définition d'un catalyseur.

Les étapes principales d'une réaction de catalyse hétérogène sont exposées sur la Figure 16 [43]. Un gaz composé de molécules A traverse un lit catalytique pour réagir en surface du catalyseur et former un gaz d'espèces B.

Les étapes élémentaires sont :

1. Transport du réactif A (diffusion en volume), à travers une couche de gaz, jusqu'à la surface externe du catalyseur
2. Diffusion de l'espèce A (diffusion en volume ou moléculaire (Knüdsen)), à travers le réseau poreux du catalyseur, jusqu'à la surface catalytique
3. Adsorption de l'espèce A sur la surface catalytique
4. Réaction de A pour former B sur les sites catalytiques présents sur la surface du catalyseur
5. Désorption du produit B de la surface
6. Diffusion de l'espèce B à travers le réseau poreux
7. Transport du produit B (diffusion en volume) de la surface externe du catalyseur, à travers la couche de gaz, jusqu'au flux de gaz.

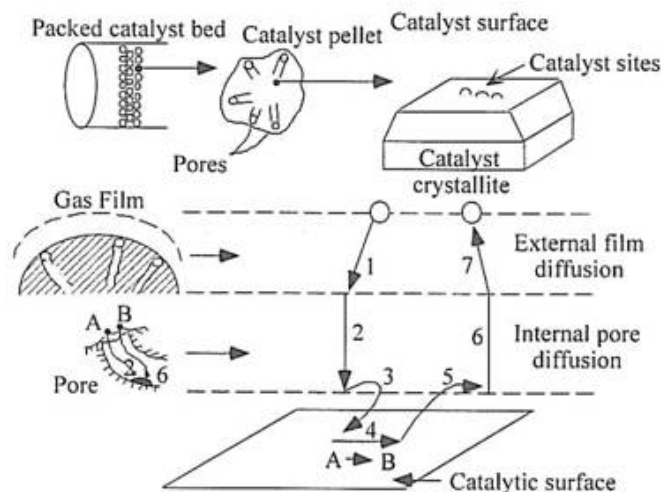


Figure 16 : Ensemble des étapes élémentaires d'une réaction de catalyse hétérogène [43].

B. Les catalyseurs pour la réaction de vaporeformage du méthane

Dans le cas de la réaction de vaporeformage, les catalyseurs les plus utilisés sont composés de particules de nickel dispersées sur un support réfractaire à base d'alumine dopée par du calcium (CaAl_4O_7 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) ou du magnésium (MgAl_2O_4).

Le rôle du catalyseur est double [11]. Les molécules d'hydrocarbures sont adsorbées et dissociées sur les sites métalliques, alors que l'eau est adsorbée sur les sites oxydes métalliques [44]. L'eau adsorbée peut alors migrer jusqu'aux sites actifs métalliques pour réagir avec les hydrocarbures dissociés [45].

Le nickel n'est pas le métal le plus actif pour la réaction de vaporeformage, mais il présente un rapport activité catalytique/coût très compétitif. Il est en moyenne 3000 fois moins cher que le rhodium, métal le plus actif pour la réaction de vaporeformage (Tableau 1) [46].

	Rh	Ru	Ni ^b	Ir	Pd	Pt
Activités comparées^a	1,6	1,4	1	0,7	0,6	0,5

a : Activités comparées pour des catalyseurs supportés sur silice (SiO_2). Conditions opératoires : ratio molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$ à 500°C , $0,1\text{ MPa}$.

b : Les activités sont normalisées par rapport à celle du Ni.

Tableau 1 : Activités comparées de quelques métaux dans la réaction de vaporeformage du méthane [46].

Afin de bien appréhender les performances d'un catalyseur, il est important d'étudier ses caractéristiques avant et après une période d'utilisation.

C. Les phénomènes de désactivation des catalyseurs

Les phénomènes de désactivation peuvent être séparés en trois groupes : le frittage du support oxyde, la coalescence des particules actives et l'empoisonnement du catalyseur.

1. Phénomènes d'empoisonnement ou d'adsorption préférentielle

Les principales causes de désactivation des catalyseurs utilisés dans le procédé de vaporeformage sont l'empoisonnement et la formation de coke [17-21]. L'empoisonnement est dû à la présence d'atomes ou de molécules qui s'adsorbent de manière irréversible sur les sites actifs. Dans le cas du vaporeformage du méthane, le nickel en surface des catalyseurs peut être empoisonné par le soufre présent dans le gaz naturel. Le catalyseur empoisonné est rendu inutilisable et doit être changé. C'est pourquoi le gaz naturel est purifié avant son entrée dans le reformeur principal (Figure 3 p.14). L'utilisation d'un pré-

reformeur permet également dans certains cas de limiter l’empoisonnement du lit catalytique du reformeur principal.

La formation de coke intervient quant à elle sur les sites acides du support de la phase active (CaAl_4O_7 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ou MgAl_2O_4) [13, 17-20]. Une solution consiste à augmenter le ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ afin de s’assurer que le carbone ne puisse thermodynamiquement pas être formé dans ces conditions.

Les problèmes d’empoisonnement sont aujourd’hui connus et des solutions existent pour limiter leur apparition.

2. Frittage de l’oxyde support

Une diminution importante de la surface spécifique du support après utilisation (Tableau 2) est couramment observée, quel que soit le catalyseur commercial utilisé.

Catalyseurs commerciaux		Nature du support (Surface spécifique, $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
A	Frais	MgAl_2O_4 (19)
	R67-7H Usagé	(8,1)
B	Frais	$\text{CaAl}_4\text{O}_7 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (23)
	57-49 Usagé	(2,0)
C	Frais	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} / \text{Al}_2\text{O}_3$ (9)
	G90-B Usagé	(2,9)

Tableau 2 : Caractéristiques des catalyseurs frais et usagés déterminées par adsorption d’azote (BET) [47].

L’écroulement de surface spécifique traduit une déstructuration de la surface du support par frittage (perte de porosité, augmentation de la taille des grains).

L’impact sur l’activité du catalyseur est indirect. Les particules de Ni présentes sur le support peuvent être piégées dans le support pendant le frittage et devenir inaccessibles au mélange gazeux réactif. De plus, la perte de surface spécifique limite le nombre de joints de grains. Les particules métalliques peuvent donc se déplacer sur de plus grandes distances sans rencontrer de barrières. La désactivation est alors due à la coalescence des particules de Ni.

3. Coalescence de la phase active

Les performances catalytiques sont directement liées au nombre de sites actifs disponibles à la surface du support. La taille des sites métalliques des catalyseurs commerciaux a été caractérisée par chimisorption d'hydrogène (Tableau 3). L'impact du vieillissement sur les catalyseurs est quantifié à travers l'évolution de trois paramètres liés : l'état de dispersion de la phase active, la surface développée et le diamètre moyen des particules métalliques.

Les catalyseurs ont été classés suivant leur activité [47], $A > B > C$. Cet ordre est valable pour les catalyseurs frais comme pour les catalyseurs usagés (vieillis dans des unités industrielles de vaporeformage). La surface métallique développée est le paramètre décisif pour l'activité catalytique. Elle représente la quantité disponible de sites actifs.

L'activité des catalyseurs diminue fortement après utilisation en conditions réelles. Sous conditions opératoires, les particules de Ni coalescent et leur taille moyenne augmente d'un facteur variant de 3,5 à 20. L'impact est d'autant plus important que les particules initiales sont petites (*i.e.* que leur énergie de surface est grande).

Catalyseurs commerciaux (Nature du support)		Quantité Ni	Dispersion Ni	Surface Ni	Taille Ni
		% _{massique} /masse oxyde	%	m ² .g ⁻¹	nm
A (MgAl ₂ O ₄)	Frais		4,8	32,0	21
	Usagés	13	0,2	1,5	460
R67-7H					

B (CaAl ₄ O ₇ /Al ₂ O ₃)	Frais		1,5	9,8	69
	Usagés	18	0,1	0,8	869
57-49					

C (CaAl ₁₂ O ₁₉ /Al ₂ O ₃)	Frais		0,7	4,4	154
	Usagés	14	0,2	0,2	541
G90-B					

Tableau 3 : Caractéristiques des catalyseurs frais et usagés déterminées par chimisorption d'hydrogène [47].

L'analyse en microscopie MEB-FEG (Figure 17) du catalyseur C avant et après utilisation conforte les résultats du Tableau 3. Le nickel se présente sous la forme de particules

isodiamétriques (*i.e.* proches de sphères) de contraste chimique plus clair que le support oxyde. Ce catalyseur est celui qui présente la plus faible désactivation par coalescence de la phase active après utilisation. C'est aussi celui qui avait les particules initiales les plus volumineuses (*i.e.* 154 nm).

La coalescence des particules actives est le mécanisme de désactivation qui impacte le plus l'activité catalytique.

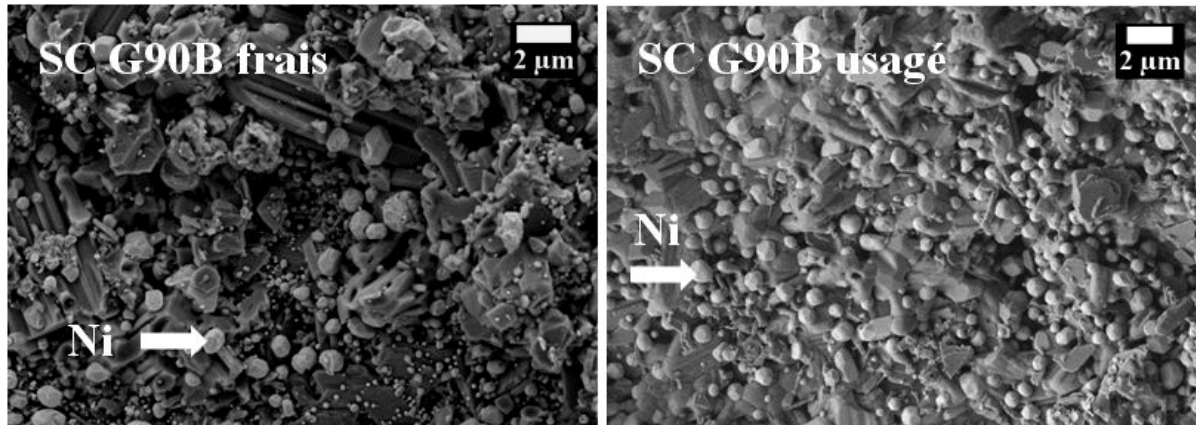


Figure 17 : Micrographies MEB-FEG de la surface d'un catalyseur Ni/CaAl₁₂O₁₉ avant et après utilisation dans la réaction de vaporeformage.

De nombreux auteurs ont étudié les facteurs influençant la coalescence des particules métalliques en catalyse hétérogène [17-20, 48]. On considère ici la coalescence des particules de nickel, en s'attachant plus particulièrement au cas des catalyseurs supportés utilisés dans la réaction de vaporeformage du méthane [21, 49-58]. La coalescence des particules métalliques obéit aux mécanismes suivants : la coalescence par migration de particules et la coalescence par migration d'atomes également appelée mûrissement d'Ostwald (Figure 18).

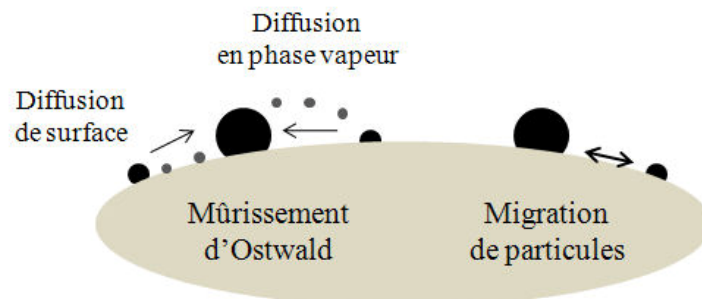


Figure 18 : Les mécanismes de coalescence de particules métalliques pour les catalyseurs supportés.

Le mécanisme de migration intervient lorsque l'énergie apportée aux clusters métalliques est supérieure à la force d'attraction exercée par le support oxyde. La collision de deux clusters

métalliques est suivie par la coalescence de ces derniers. Le mécanisme de mûrissement d'Ostwald fait intervenir, quant à lui, la migration d'atomes en provenance des petites particules vers les plus grosses. Ce transport atomique se produit généralement par diffusion à la surface du support. A températures élevées, on considère cependant que la pression de vapeur du métal est suffisante pour permettre la diffusion atomique en phase vapeur.

De manière générale, la désactivation par coalescence des particules métalliques dépend principalement de la température. D'autres paramètres interviennent également, comme les interactions entre le métal et le support. Les particules métalliques migrent d'autant plus facilement que leur accroche sur le support est faible. La coalescence par mûrissement d'Ostwald a pour force motrice la différence d'énergie de surface entre petites et grosses particules. L'énergie de surface est proportionnelle à l'inverse du rayon des particules. Cette énergie est donc plus élevée dans le cas des petites particules, qui ont tendance à disparaître, au profit des plus grosses, dans le but de minimiser leur énergie de surface.

Le phénomène de coalescence est directement lié à la température et dépend donc des métaux considérés. Ainsi, il est courant en catalyse hétérogène, de considérer deux températures seuils pour la coalescence des métaux : les températures de Tamman et de Hüttig (Équation 3 et Équation 4).

$$\text{Équation 3 : } T_{\text{Hüttig}} = 0,3 T_{\text{fusion}}$$

$$\text{Équation 4 : } T_{\text{Tamman}} = 0,5 T_{\text{fusion}}$$

La température de Tamman indique la température pour laquelle tout atome d'une particule métallique devient mobile en surface du support. La température de Hüttig indique la température à partir de laquelle les atomes localisés sur des défauts de surface deviennent mobiles. Ces températures sont proportionnelles à la température de fusion des métaux considérés. Plus le métal est réfractaire, plus la température permettant la mobilité des atomes dudit métal est élevée.

Le catalyseur se désactive par coalescence des particules de nickel dans les premières heures de fonctionnement [55]. Il a été montré que la taille des particules de Ni après coalescence dépend peu de la dispersion initiale [55].

La composition de l'atmosphère influence la cinétique de coalescence : la présence de vapeur d'eau est, dans notre cas, un paramètre déterminant [48, 57]. Il a notamment été montré qu'en présence de vapeur d'eau, des dimères de nickel type $\text{Ni}_2\text{-OH}$ se forment en surface des particules de nickel [21, 57]. Ces hydroxydes forment des espèces volatiles dans les conditions de vaporeformage du méthane favorisant une coalescence par diffusion en phase vapeur. La présence d'éléments dopants comme le potassium, habituellement utilisé pour limiter la formation de coke, augmente la cinétique de coalescence du Ni. Les poisons comme le soufre ont un effet similaire, bien que moins marqué [56].

Il existe des modèles prédictifs permettant d'appréhender la cinétique et l'amplitude de la coalescence en fonction des paramètres initiaux [48, 54, 58].

D. Perspectives de développement

La connaissance des problématiques des réacteurs industriels de vaporeformage du méthane impose de développer, en parallèle de l'échangeur-réacteur (*i.e.* le contenu), des catalyseurs aux performances accrues (*i.e.* le contenant).

La première piste d'amélioration concerne l'utilisation du rhodium à la place du nickel. L'activité catalytique du rhodium est supérieure à celle du nickel (Tableau 1 p.27) et il est surtout plus réfractaire que ce dernier (Figure 19).

	T_{HUTTIG}	T_{TAMMAN}	T_{FUSION}
Nickel	436°C	727°C	1455°C
Rhodium	589°C	982°C	1964°C

Figure 19 : Caractère plus réfractaire du rhodium par rapport au nickel [19].

L'utilisation du rhodium est indissociable de la considération de son coût. Les quantités de nickel couramment utilisées, de l'ordre de 15% massique par rapport à la masse du support, ne sont pas transposables pour le rhodium. Une quantité de rhodium 3000 fois plus faible en masse permettrait de rester économiquement compétitif.

Dans ce contexte, l'objectif visé est la stabilisation sous conditions opératoires de particules de rhodium finement divisées sur un support oxyde. Pour développer une surface métallique maximale tout en réduisant la masse de métal, il faut diminuer la taille élémentaire des cristallites métalliques à quelques nanomètres. La problématique « catalyseur » fera l'objet d'une étude poussée (Chapitre V et VI). Elle viendra après l'exposé de la réalisation de l'échangeur-réacteur (Chapitre III et IV).

VIII. Présentation de l'échangeur-réacteur LokiR

Une collaboration entre le LRGP (Laboratoire des Réactions et Génie des Procédés) de Nancy et le CRCD (Centre de Recherche Claude Delorme) de l'Air Liquide a permis de fixer le design de l'échangeur-réacteur. Le réacteur proposé est un échangeur à plaques composé de modules élémentaires de 5 plaques (Figure 20). Il suffit de mettre un certain nombre de modules élémentaires en série pour construire un réacteur, puis de mettre les réacteurs en parallèle pour fournir la quantité d'hydrogène souhaitée.

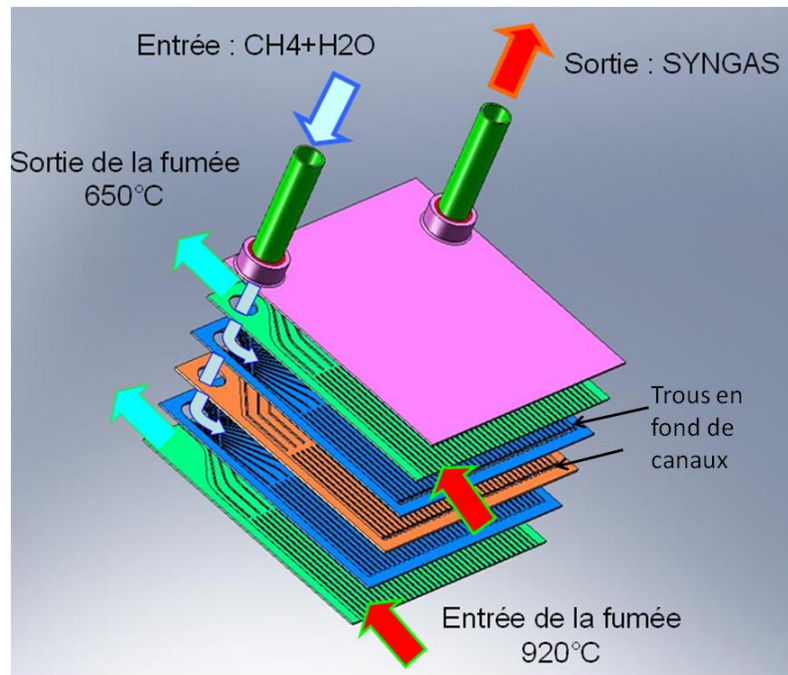


Figure 20 : Schéma de principe d'un module élémentaire de l'échangeur-réacteur.

Un module élémentaire comporte deux plaques d'échange thermique où circulent des fumées (plaques vertes), entourant deux plaques réactionnelles (plaques bleues), entourant elles-mêmes une plaque d'échange thermique où circule le gaz de synthèse ou SYNGAS produit (plaque orange). Le transfert de chaleur nécessaire à la réaction de reformage repose sur des transferts thermiques convectifs et conductifs.

La plaque d'échange thermique sur laquelle circule le gaz de synthèse (plaque orange) et la plaque réactionnelle supérieure (plaque bleue) sont perforées en fond de canaux afin de permettre le passage du gaz de synthèse à contre courant permettant de récupérer in situ de la chaleur (Figure 21).

Les plaques réactionnelles (bleues) sont composées de deux zones. Dans la première zone, dite de distribution, le mélange gaz naturel et vapeur d'eau reçoit de la chaleur provenant à la fois des plaques fumées (vertes) mais aussi de la plaque échange dédiée au refroidissement du syngas (orange) jusqu'à une température suffisante pour amorcer le reformage. Dans la deuxième zone dite réactionnelle, le mélange mis en contact avec le catalyseur réagit à la surface des microcanaux et produit le SYNGAS. Un schéma simplifié du fonctionnement d'un module élémentaire est présenté Figure 21.

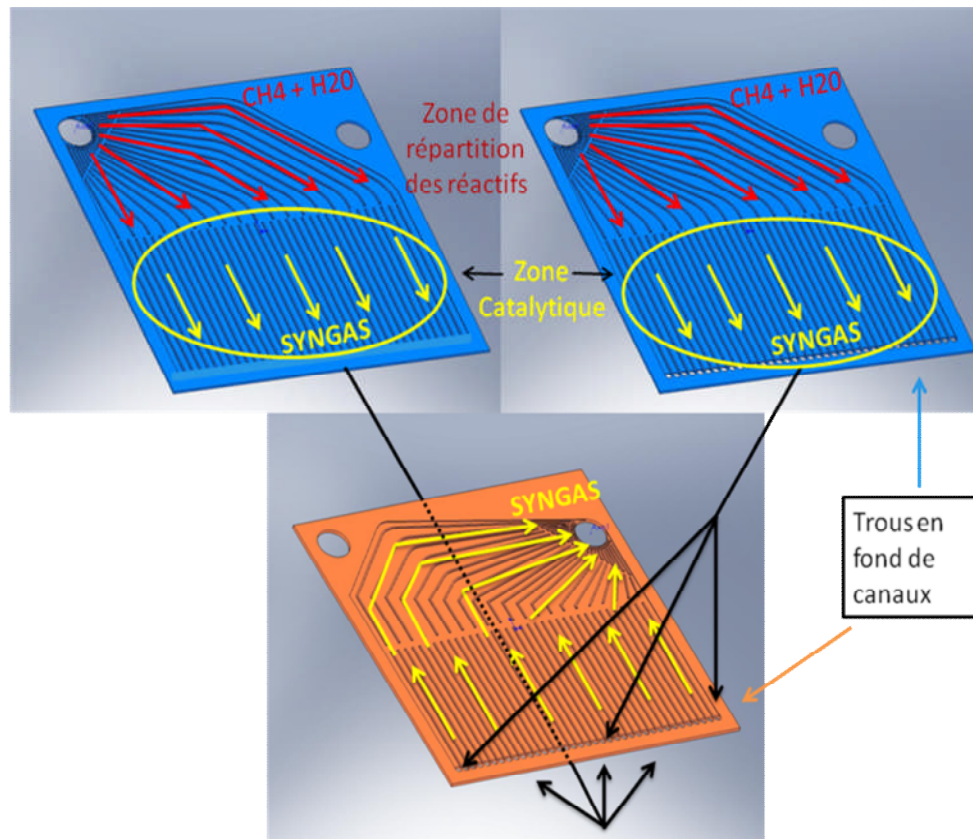


Figure 21 : Identification et visualisation du chemin suivi par les gaz entre leur entrée sur une plaque réaction (bleue) et leur évacuation sur une plaque d'échange thermique (orange) avec mise en évidence du flux en contre-courant.

Les gains énergétiques possibles résultent des échanges de chaleur optimisés. En effet, dans un réacteur tubulaire classique, la chaleur emmagasinée par le gaz de synthèse lors du refroidissement brutal de 850°C à 350°C en sortie du reformeur principal est perdue (Figure 3, p.14). Dans le cas de l'échangeur-réacteur, le gaz de synthèse repart à contre-courant. Il y a donc un transfert thermique entre le gaz de synthèse et le mélange gaz naturel/vapeur d'eau arrivant à plus faible température.

Le design de principe est le résultat de simulations numériques menées conjointement par le LRGP et Air Liquide à partir de considérations thermodynamiques et cinétiques. Ces simulations ne sont pas décrites ici, mais elles ont constitué le point de départ de nos travaux de recherche. Un axe de la thèse vise la fabrication d'un module élémentaire d'échangeur-réacteur sur une base céramique.

Plusieurs échangeurs-réacteurs ont été dimensionnés. Une démonstration de faisabilité sur un module élémentaire constitué de 4 plaques de 100x100 mm² sera faite à l'échelle laboratoire. Puis, on réalisera un module dit ETR constitué de 10 modules élémentaires avec des plaques de 350x120 mm². Ce module doit être placé à terme dans un pilote semi-industriel pour la réalisation de tests catalytiques (Chapitre III et IV).

IX. Intérêt technico-économique d'un tel réacteur

A. Les outils utilisés

Le logiciel Hysys® de la société Aspen Tech a permis de simuler chaque étape du procédé de production d'hydrogène et ainsi d'évaluer leurs interactions en intégrant l'échangeur-réacteur dans le procédé global.

L'échangeur-réacteur est schématisé par une partie échangeur de chaleur où le mélange gaz naturel /eau est amené à une température suffisante pour amorcer la réaction et par une partie réacteur où a lieu la réaction de vaporeformage.

La principale hypothèse liée à l'utilisation du logiciel Hysys® est de considérer seulement des équilibres thermodynamiques pour chaque réaction (pré-reformage, reformage et réaction de *Water Gas Shift*).

Ensuite, l'utilisation du logiciel Muse® de la société Aspen Tech a permis de simuler le design d'échangeur de chaleur à plaques dont les canaux sont microstructurés. Ce logiciel a été utilisé pour valider les conditions opératoires de l'échangeur-réacteur proposées par la simulation sous Hysys®.

B. Les paramètres optimisés

Notre objectif est de produire la molécule d'hydrogène avec une consommation minimale de gaz naturel et une production de vapeur correspondant aux besoins du procédé. Aujourd'hui, de la vapeur d'eau est générée dans des proportions importantes lors du refroidissement brutal du gaz en sortie de réacteur afin d'éviter le phénomène dit de *metal dusting*. Le *metal dusting* est une corrosion sévère des alliages métalliques qui apparaît entre 350°C et 850°C dans des atmosphères sursaturées en éléments carbonés. Cette vapeur produite à perte pourrait être évitée dans le cas d'un échangeur-réacteur en céramique.

Le schéma du procédé est présenté Figure 22 avec les températures à atteindre en entrée et sortie de chaque étape ainsi que les contraintes à respecter.

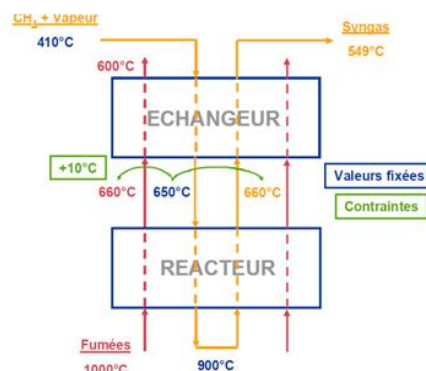


Figure 22 : Contraintes imposées à l'échangeur-réacteur.

Dans l'échangeur-réacteur, la chaleur nécessaire à la réaction de reformage est apportée par le gaz de synthèse et les fumées. La température d'entrée des fumées est limitée à 1000°C.

Afin d'assurer le bon fonctionnement de l'échange thermique dans le réacteur, il est nécessaire que la température des gaz en sortie de la zone réactionnelle soit supérieure d'au moins 10°C au mélange réactionnel en entrée.

Les températures en entrée et en sortie de la zone réactionnelle sont donc fixées. L'apport de chaleur de ces gaz est contrôlé par le débit. Comme le gaz de synthèse a un débit fixé, seuls la consommation de gaz naturel, le débit et la température de préchauffe de l'air de combustion peuvent être optimisés pour apporter la chaleur nécessaire au reformage. La gestion des flux est un équilibre complexe nécessitant une parfaite connaissance du procédé.

C. Dimensionnement de deux unités industrielles

Les schémas de production d'hydrogène avec le principe d'échangeur-réacteur ont été adaptés pour s'intégrer à deux types d'usines : 130 000 Nm³/h qui représente une unité standard type « *large industry* » (Figure 23) et 270 Nm³/h qui représente une unité standard type « *on site* » (Figure 24).

Nombre d'échangeurs en parallèle	105		
Longueur	0.824 m		
Largeur	0.624 m		
Profondeur	0.48 m		
Poids	103 T		
En céramique			
Plaques	réactionnelles	Du gaz de synthèse	Des fumées
Nombre de plaques	120	60	120
Hauteur d'une plaque	2.2 mm		
Parois entre les canaux	0.6 mm		
Dimension des canaux			
Hauteur	1.6 mm	1.6 mm	1.6 mm
Largeur	2.0 mm	2.7 mm	9.5 mm
Type	ondulé	ondulé	droit

Figure 23 : Design préliminaire de l'échangeur-réacteur « *Large industry* ».

Nombre d'échangeurs en parallèle	1		
Longueur	0.424 m		
Largeur	0.324 m		
Profondeur	0.4 m		
Poids	218 kg		
En alumine			
Plaques	réactionnelles	Du gaz de synthèse	Des fumées
Nombre de plaques	100	50	100
Hauteur d'une plaque	2.2 mm		
Parois entre les canaux	0.6 mm		
Dimension des canaux			
Hauteur	1.6 mm	1.6 mm	1.6 mm
Largeur	2.0 mm	2.7 mm	5.3 mm
Type	ondulé	ondulé	droite

Figure 24 : Design préliminaire de l'échangeur-réacteur « *on site* ».

A travers le dimensionnement de 2 unités de production aux capacités bien différentes, il apparaît que l'utilisation d'un échangeur-réacteur dans une usine « *large industry* » nécessite la mise en parallèle de 105 réacteurs céramiques d'une dimension conséquente (824x624x480 mm³).

A contrario, une production limitée à 270 Nm³/h dite « *on site* » pourrait être assurée par un seul réacteur de dimension réduite (424x324x400 mm³).

Le dimensionnement a permis d'avoir une idée des gains potentiels apportés par cette nouvelle technologie.

D. Evaluation des gains potentiels

L'intégration d'un échangeur-réacteur doit permettre une diminution de 10% de la consommation de gaz naturel associée à un gain compris entre 7% et 9% sur les coûts opératoires pour les températures de fonctionnement envisagées (économies réalisées à travers la non production de vapeur d'eau pour refroidir le syngas).

L'approche utilisée pour calculer l'ensemble des coûts opératoires repose sur des schémas procédés basés sur l'expérience des ingénieurs d'Air Liquide. Les paramètres opératoires attendus ainsi que les différentes hypothèses réalisées pour pouvoir effectuer les simulations sous Hysys® pourront être vérifiés lorsque le modèle définitif de l'échangeur-réacteur sera validé par des mesures effectuées sur un micropilote cinétique mis en place au Centre de Recherche Claude Delorme (CRCD).

Toutefois, le potentiel du concept est avéré et justifie totalement le travail de thèse demandé.

X. Objectifs de la thèse

La fabrication d'un module élémentaire d'échangeur-réacteur en céramique pour la réaction de SMR nécessite d'aborder trois problématiques. La résolution de ces problématiques correspond aux objectifs de la thèse décrits en détails dans les cinq prochains chapitres :

- ✓ **Sélection du matériau céramique constitutif du corps de l'échangeur-réacteur.**
Ce matériau doit être stable à la fois dans les conditions sévères du SMR, températures et pressions élevées (environ 900°C, 30 atm), atmosphère humide très corrosive (majoritairement CH₄/H₂O/H₂/CO/CO₂), mais aussi dans une atmosphère oxydante à 1000°C composée de fumées de combustion. La sélection du matériau sera effectuée sur des bases théoriques (*i.e.* équilibre thermodynamique) et expérimentales (*i.e.* tests de corrosion).

- ✓ **Fabrication de plaques élémentaires céramiques** à l'échelle du laboratoire (100x100x1,6 mm³) **et détermination d'une stratégie d'assemblage pour l'obtention d'un module élémentaire** prototype. La stratégie d'assemblage doit garantir l'intégrité mécanique du module et son étanchéité en conditions opératoires.
- ✓ **Formulation et développement de nouveaux catalyseurs adaptés aux échangeurs-réacteurs.** D'une part, ces catalyseurs doivent présenter des performances et une stabilité satisfaisantes dans les conditions de fonctionnement des échangeurs-réacteurs et en particulier pour des temps de contact très courts (typiquement inférieurs à 100 ms). D'autre part, les catalyseurs doivent pouvoir être déposés aisément à la surface des microcanaux des échangeurs-réacteurs, ces microcanaux constituant un réseau 3D relativement complexe.

Au-delà des aspects techniques, s'agissant d'un programme à visée industrielle directe à court ou moyen terme, les aspects de coût et de sécurité de fonctionnement revêtent une importance non négligeable. Ces aspects ne sont pas abordés en détails dans notre document mais ils sont bien entendu sous-jacents à tous les développements matériaux et procédés.

Références bibliographiques

1. Bartholomew, C.H. and R.J. Farrauto, *Chapter 6. Fundamentals of industrial catalytic Processes*, Chapman & Hall, Kluwer Academic Publisher, London, 1997: p. p 371-464.
2. Bartholomew, C.H. and R.J. Farrauto, *Chapter 9. Fundamentals of industrial catalytic Processes*, Chapman & Hall, Kluwer Academic Publisher, London, 1997: p. p 635-689.
3. http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/fiche_2_2c.pdf, I.i.c.I.F.
4. Simbolotti, G., *IEA Energy Technology Essentials - Hydrogen Production and Distribution*, in www.iea.org/textbase/techno/essentials.htm. 2007.
5. Radovic, L.R., ed. *Handbook of Heterogeneous Catalysis. 13.19. Catalysis in Coal and Carbon Gasification*, . ed. H.K. G. Ertl, F. Schüth and J. Weitkamp Pub. Wiley VCH. Vol. 6 : p. 3037-3045. 2008.
6. Remans, T.J., G. Jenzer, and A. Hoek, *Handbook of Heterogeneous Catalysis. 13.19. Catalysis in Coal and Carbon Gasification* eds. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp Pub. Wiley VCH, 2008. **6 : p. 2996-2999**.
7. Pena, M.A., J.P. Gómez, and J.L.G. Fierro, *New catalytic routes for syngas and hydrogen production*. Applied Catalysis A: General, 1996. **144**(1-2): p. 7-57.
8. Perkins, C. and A.W. Weimer, *Likely near-term solar-thermal water splitting technologies*. International Journal of Hydrogen Energy, 2004. **29**(15): p. 1587-1599.
9. Bartholomew, C.H. and R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. Petroleum Refining and Processing*. Pub. Wiley-Interscience, 2007 p. 674-682.
10. Rostrup-Nielsen, J.R., *Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons*. Journal of Catalysis, 1973. **31 (2)**: p. 173-199.
11. Bartholomew, C.H. and R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. Hydrogen production and Synthesis Gas*. 2nd ed., Wiley-Interscience, 2007: p. 342-382.
12. Bartholomew, C.H. and R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. Hydrogen production and Synthesis Gas*. 2007. **p. 342-382**.
13. Rostrup-Nielsen, J.R., *Handbook of Heterogeneous Catalysis. 13.11 Steam Reforming*. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp ed. Published at Wiley VCH, 2008. **vol. 6**: p. 2882-2905.
14. Gary, D., *Equilibre thermodynamique de la réaction de vaporeformage du methane*. Données internes, Air Liquide CRCO, 2005.
15. Cornillac.M, *Données internes Air Liquide*. 2010.
16. *High precision catalyst loading*. Nitrogen+Syngas, July-August 2009(n°300): p. 37-41.
17. Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1-2): p. 17-60.
18. Bartholomew, C.H. and R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. Chapter 5: Catalyst Deactivation: Causes, Mechanisms and Treatments*. 2nd ed., Wiley-Interscience, 2006: p. 260.
19. Moulijn, J.A., A.E. Van Diepen, and F. Kapteijn, *Catalyst deactivation: Is it predictable? What to do?* Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1-2): p. 3-16.
20. Moulijn, J.A., A.E.v. Diepen, and F. Kapteijn, *Handbook of Heterogeneous Catalysis. 7.1 Activity loss*. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp ed. Published at Wiley VCH, 2008. **vol. 4**: p. 1828-1872.
21. Sehested, J., *Four challenges for nickel steam-reforming catalysts*. Catalysis Today, 2006. **111**(1-2): p. 103-110.
22. Moulijn, J.A., et al., *Process intensification and process systems engineering: A friendly symbiosis*. Computers & Chemical Engineering, 2008. **32**(1-2): p. 3-11.
23. Gavriilidis, A., et al., *Technology and applications of microengineered reactors*. Chemical Engineering Research and Design, 2002. **80**(1): p. 3-30.

24. Wörz, O., et al., *Microreactors, a new efficient tool for optimum reactor design*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**(3): p. 1029-1033.
25. Mills, P.L., D.J. Quiram, and J.F. Ryley, *Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions - A perspective on recent developments and emerging technologies*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(24): p. 6992-7010.
26. Brandner, J.J., et al., *Concepts and realization of microstructure heat exchangers for enhanced heat transfer*. Experimental Thermal and Fluid Science, 2006. **30**(8): p. 801-809.
27. Goldstein, R.J., et al., *Heat transfer--A review of 2004 literature*. International Journal of Heat and Mass Transfer. **53**(21-22): p. 4343-4396.
28. Goldstein, R.J., et al., *Heat transfer--A review of 2005 literature*. International Journal of Heat and Mass Transfer. **53**(21-22): p. 4397-4447.
29. Hessel, V., Knobloch C., Löwe H., *Review on Patents in Microreactor and Micro Process Engineering*. Recent Patent on chemical Engineering, 2008. **1**: p. 1-16.
30. Madou, M., *Fundamentals of Microfabrication*. Pub.C.Press., 1997.
31. Richter, T., Ehrfeld W., Wolf A., Gruber, H. and Wörz, *Fabrication of microreactor components by electro discharge machining*. Proc. 1st Int Conf on Microreaction Technology, 1997: p. 158-168.
32. Meschke, F., et al., *Hermetic gas-tight ceramic microreactors*. Chemical Engineering and Technology, 2005. **28**(4): p. 465-473.
33. Wang, J., et al., *Fabrication of ceramic microcomponents and microreactor for the steam reforming of ethanol*. Microsystem Technologies, 2008. **14**(9-11): p. 1245-1249.
34. Knitter, R., et al., *Microfabrication of ceramic microreactors*. Microsystem Technologies, 2001. **7**(3): p. 85-90.
35. Alm, B., R. Knitter, and J. Haußelt, *Development of a ceramic micro heat exchanger design, construction, and testing*. Chemical Engineering and Technology, 2005. **28**(12): p. 1554-1560.
36. Knitter, R., et al., *Ceramic microstructures and potential applications*. Microsystem Technologies, 1996. **2**(3): p. 135-138.
37. Schmitt, C., et al., *Ceramic plate heat exchanger for heterogeneous gas-phase reactions*. Chemical Engineering and Technology, 2005. **28**(3): p. 337-343.
38. Tonkovich, A.L.Y., et al., *From seconds to milliseconds to microseconds through tailored microchannel reactor design of a steam methane reformer*. Catalysis Today, 2007. **120**(1): p. 21-29.
39. Stefanidis, G.D. and D.G. Vlachos, *Millisecond methane steam reforming via process and catalyst intensification*. Chemical Engineering and Technology, 2008. **31**(8): p. 1201-1209.
40. Johnson, B.R., et al., *Engineered SMR catalysts based on hydrothermally stable, porous, ceramic supports for microchannel reactors*. Catalysis Today, 2007. **120**(1): p. 54-62.
41. J.M. thomas, W.J.T., ed. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. 1997, VCH, Weinheim
42. I. Chorkendorff, J.W.N., ed. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2003, Wiley-VHC.
43. R.J. Farrauto, C.H.B., ed. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 1997, Chapman & Hall.
44. Duprez, D., et al., *Steam dealkylation of aromatic hydrocarbons. II. Role of the support and kinetic pathway of oxygenated species in toluene steam dealkylation over group VIII metal catalysts*. Journal of Catalysis, 1982. **75**(1): p. 151-163.
45. Rostrup-Nielsen, J.R., J. Sehested, and J.K. Narskov, *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming*, in *Advances in Catalysis*. 2002. p. 65-139.
46. Rostrup-Nielsen, J.R., *Catalytic Steam Reforming*. Catalysis : Science and Technology, 1984. **5**: p. 1-117.
47. Rosetti, V., *Catalysts for H₂ production*. PhD thesis, University of Bologna, 2006.

48. Bartholomew, C.H., *Sintering kinetics of supported metals: new perspectives from a unifying GPLE treatment*. Applied Catalysis A, General, 1993. **107**(1): p. 1-57.
49. Bartholomew, C.H., R.B. Pannell, and R.W. Fowler, *Sintering of alumina-supported nickel and nickel bimetallic methanation catalysts in H₂/H₂O atmospheres*. Journal of Catalysis, 1983. **79**(1): p. 34-46.
50. Bartholomew, C.H. and W.L. Sorensen, *Sintering kinetics of silica- and alumina-supported nickel in hydrogen atmosphere*. Journal of Catalysis, 1983. **81**(1): p. 131-141.
51. Christensen, K.O., et al., *Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming*. Applied Catalysis A: General, 2006. **314**(1): p. 9-22.
52. Rasmussen, F.B., et al., *Sintering of Ni/Al₂O₃ catalysts studied by anomalous small angle X-ray scattering*. Applied Catalysis A: General, 2004. **267**(1-2): p. 165-173.
53. Richardson, J.T. and J.G. Crump, *Crystallite size distributions of sintered nickel catalysts*. Journal of Catalysis, 1979. **57**(3): p. 417-425.
54. Sehested, J., *Sintering of nickel steam-reforming catalysts*. Journal of Catalysis, 2003. **217**(2): p. 417-426.
55. Sehested, J., et al., *Sintering of nickel steam-reforming catalysts on MgAl₂O₄ spinel supports*. Journal of Catalysis, 2001. **197**(1): p. 200-209.
56. Sehested, J., J.A.P. Gelten, and S. Helveg, *Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants*. Applied Catalysis A: General, 2006. **309**(2): p. 237-246.
57. Sehested, J., et al., *Sintering of nickel steam-reforming catalysts: Effects of temperature and steam and hydrogen pressures*. Journal of Catalysis, 2004. **223**(2): p. 432-443.
58. Teixeira, A.C.S.C. and R. Giudici, *Deactivation of steam reforming catalysts by sintering: Experiments and simulation*. Chemical Engineering Science, 1999. **54**(15-16): p. 3609-3618.

Chapitre II

CHP II – Sélection de matériaux stables sous conditions SMR

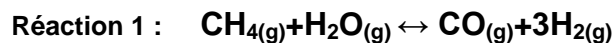
I. Synthèse bibliographique sur la stabilité des matériaux	43
A. Les céramiques oxydes.....	43
B. Les céramiques non-oxydes.....	46
C. Conclusions	47
II. Etude thermodynamique	48
A. Méthodologie	48
1. Présentation de la base de données COACH.....	49
2. Conditions de fonctionnement du microréacteur côté oxydant (i.e. échangeur)	49
3. Conditions de fonctionnement du microréacteur côté réducteur (i.e. vaporeformage)	49
4. Calcul de la variance des systèmes.....	50
a) Côté échangeur	50
b) Côté reformeur	51
B. Stabilité thermodynamique des matériaux céramiques sous conditions opératoires côtés reformeur et échangeur.....	51
1. Définition des conditions initiales	51
2. Stabilité de la phase Al_2O_3	52
a) Côté reformeur	52
b) Côté échangeur	53
3. Stabilité de la phase $Y_3Al_5O_{12}$	54
a) Côté reformeur	54
b) Côté échangeur	54
4. Stabilité de la phase Al_2TiO_5	55
5. Stabilité de la phase spinelle $MgAl_2O_4$	55
III. Etude cinétique	56
IV. Conclusion	57

Le choix du matériau constitutif du corps de l'échangeur-réacteur est de première importance. Le microréacteur doit fonctionner en continu à haute température (> 900°C) dans une atmosphère extrêmement corrosive sur de longues périodes (plusieurs années). Les alliages métalliques réfractaires (type HAYNES ou INCONEL) ne peuvent pas résister à la corrosion sur le long terme dans ce type d'atmosphère sans être protégés par un dépôt céramique. En ce qui concerne les échanges thermiques, propriété importante pour la fonction échangeur, les céramiques, bien que de conductivité modeste, environ $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, assurent un transfert thermique suffisant en régime continu [1, 2].

Une synthèse bibliographique a donc été menée afin d'identifier les céramiques susceptibles de résister à l'atmosphère SMR particulièrement corrosive. Une simulation thermodynamique a ensuite été effectuée avec le logiciel GEMINI sur les matériaux candidats. Cette simulation a permis de vérifier la stabilité des matériaux sélectionnés dans les conditions de fonctionnement de l'échangeur-réacteur.

I. Synthèse bibliographique sur la stabilité des matériaux

Les gaz en présence à 900°C dans un réacteur de vaporeformage du méthane sont principalement : H_2 , CO , CO_2 , H_2O et CH_4 . La pression partielle de vapeur d'eau dans le cas du vaporeformage (Réaction 1) est importante ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \text{ atm}$ pour une $P_{\text{totale}} = 30 \text{ atm}$).



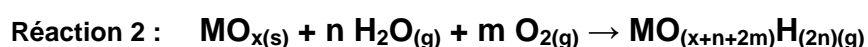
Les conditions hautement corrosives pour les matériaux sont en grande partie dues à la présence de cette vapeur d'eau à haute température.

L'origine des mécanismes d'instabilités a été établie et mesurée par Elizabeth Opila [3-12] pour le compte de la NASA dans le cadre d'études sur la stabilité des matériaux aux hautes températures (>900°C) dans des atmosphères oxydantes (O_2 , H_2O ...) pour des applications dans les turbines à gaz, les échangeurs de chaleur, les incinérateurs...

Le mécanisme de corrosion dépend bien évidemment de la nature du matériau céramique : oxydes (alumine, zircone...) ou non oxydes (carbures, nitrures...).

A. Les céramiques oxydes

L'interaction entre la vapeur d'eau et un oxyde à haute température conduit à la formation d'espèces hydroxydes volatiles (Réaction 2, M = élément métallique).



Le phénomène limitant la volatilisation n'est pas la vitesse de formation de l'espèce hydroxyde gazeuse, mais le transport de cette espèce au sein de la couche de gaz laminaire de vitesse v (m/s) (Figure 1). Un régime turbulent génère donc une volatilisation supérieure.

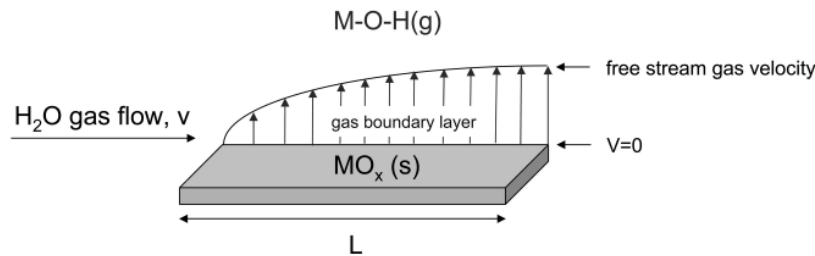


Figure 1 : Schéma de principe de la volatilisation d'un oxyde métallique (MO_x) par la formation d'un hydroxyde gazeux ($M-O-H_{(g)}$) à travers une couche limite gazeuse laminaire [12].

Il est admis que pour une pression partielle de l'hydroxyde supérieure à 10^{-6} atm à l'équilibre thermodynamique, la perte de matériau par volatilisation devient problématique pour des applications longues durées [12, 13]. Cette valeur, déterminée par E. Opila, est retenue comme référence dans la littérature. Cette pression partielle de 10^{-6} atm est atteinte à une température d'autant plus faible que la pression totale et la pression partielle en vapeur d'eau sont élevées (Tableau 1).

Pression totale	1 atm	1 atm	10 atm
Pression partielle	10^{-2} atm H_2O	10^{-1} atm H_2O	1 atm H_2O
SiO_2	1575 °C	1370°C	967°C
Al_2O_3	2050°C	1864°C	1375°C

Tableau 1 : Températures maximales d'utilisation d'oxydes d'aluminium et de silicium calculées pour une pression partielle de toutes les espèces volatiles égale à 10^{-6} atm [12].

Une synthèse bibliographique a permis de définir les oxydes susceptibles d'être utilisés dans les conditions SMR [14-29]. Ces oxydes référencés dans la littérature sont l'alumine (Al_2O_3), la mullite ($3Al_2O_3-2SiO_2$), le zircon ($ZrSiO_4$), le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), la zircone stabilisée à l'yttrium (Y-TZP) et le titanate d'aluminium (Al_2TiO_5).

La Figure 2 permet de hiérarchiser la résistance à la corrosion de ces différents oxydes. Le titanate d'aluminium, absent de ce graphique, à une cinétique de corrosion du même ordre de grandeur que la mullite [28]. A 1200°C, dans une atmosphère riche en vapeur d'eau, aucun de ces oxydes ne présentent de perte de masse après 130 heures [30]. C'est seulement à partir d'une température de 1450°C que la majorité de ces oxydes présentent une cinétique de corrosion significative.

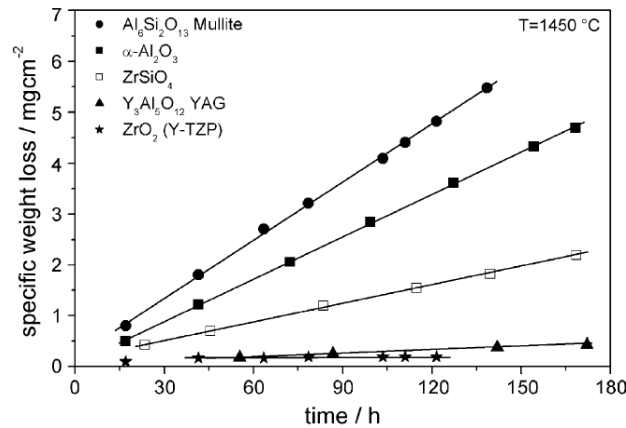


Figure 2 : Cinétique de corrosion sous un flux gazeux de 100 m.s⁻¹ à 1450°C (P_{H₂O}=0,24 atm pour une P_{totale}= 1atm) pour différents oxydes [30].

La Figure 3 présente plus spécifiquement l'évolution de la cinétique de corrosion de l'alumine pour une même atmosphère riche en vapeur d'eau, dans le domaine de température (1300°C-1500°C). La cinétique de corrosion n'est pas linéaire avec la température mais exponentielle. Ce caractère exponentiel est valable pour la plupart des oxydes qui répondent à la loi d'Arrhenius (Équation 1).

$$\text{Équation 1 : } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

avec k, constante de vitesse, T température en K, R constante des gaz parfait, et E_a énergie d'activation (kJ.mol⁻¹).

La corrosion de la plupart des oxydes sous conditions hydrothermales est thermo-activée.

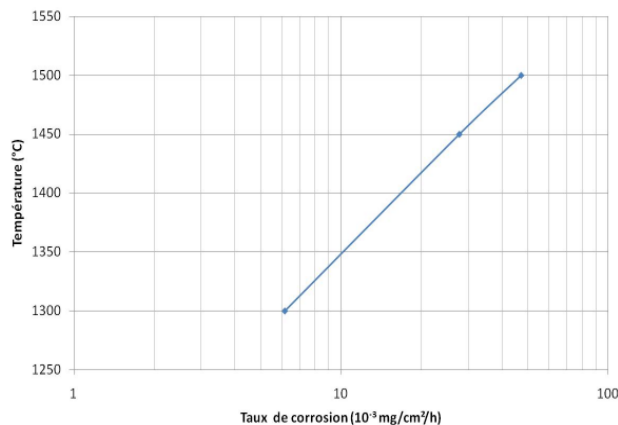


Figure 3 : Cinétique de corrosion de l'alumine alpha en fonction de la température (P_{H₂O}=0,24 atm pour P_{totale}= 1atm) pour un flux gazeux de 100 m.s⁻¹ [17, 20].

Même si le réacteur doit fonctionner autour de 900°C sous une pression partielle de vapeur d'eau de 21,6 atm pour une pression totale de 31 atm, soit dans des conditions assez éloignées de celles utilisées pour les données expérimentales des Figure 2 et Figure 3, les

oxydes cités précédemment semblent être de bons candidats pour notre application. Nous le vérifierons par la suite dans le paragraphe II (p.48) avec des calculs thermodynamiques.

B. Les céramiques non-oxydes

Les céramiques non oxydes sont en règle générale utilisées pour des applications structurales. Ces matériaux, qui regroupent entre autres les carbures, tel SiC, et les nitrures, tel Si₃N₄, possèdent en effet de bonnes propriétés thermo-mécaniques (Tableau 2), associées dans le cas particulier du SiC à une excellente conductivité thermique. Les céramiques non oxydes sont donc en théorie intéressantes pour une utilisation en tant que matériaux constitutifs du corps d'un échangeur-réacteur.

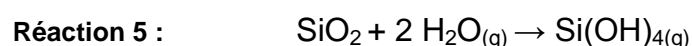
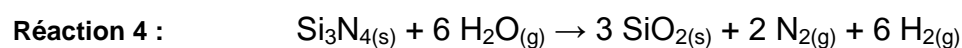
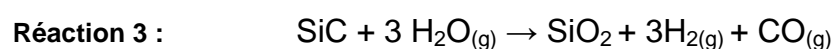
	Céramiques Oxydes			Céramiques Non Oxydes	
	Alumine Al ₂ O ₃	Mullite Al ₂ Si ₂ O ₁₃	Zircone ZrO ₂	Carbure Silicium (SiC)	Nitrure de Silicium (Si ₃ N ₄)
Point de fusion (°C)	2050	1880	2700	Sublimation 2700°C	Décomposition à partir de 1700°C
Masse volumique (g/cm ³)	3,98	2,8	5,9	3,2	3,2
Résistance mécanique en flexion à 20°C (Mpa)	300-350	150-200	800-900	500-600	500-800
Dilatation thermique de 20 à 1000°C (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	8-9	5-6	10-11	4-5	3,1
Conductivité thermique à 20°C (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	26-35	3-5	2,2-3,2	63-155	15-40
Résistance au choc thermique (°C)	300	300	300	450	750

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques de deux céramiques non oxydes (SiC et Si₃N₄) par rapport aux céramiques oxydes.

Notre synthèse bibliographique se concentre plus spécifiquement sur le comportement à la corrosion, à haute température et sous conditions hydrothermales, de deux candidats potentiels : le SiC et le Si₃N₄.

Le mécanisme de corrosion se produit, dans le cas de ces deux céramiques non oxydes, en deux étapes. Tout d'abord, il se produit une oxydation de la surface du matériau par la vapeur d'eau. Ensuite, comme dans le cas des céramiques oxydes, des hydroxydes volatiles sont créés par réaction de la vapeur d'eau avec l'oxyde.

Le mécanisme d'oxydation est représenté par la Réaction 3 pour le carbure de silicium et par la Réaction 4 pour le nitrure de silicium. Le mécanisme de formation de l'espèce hydroxyde volatile est le même pour ces deux matériaux (Réaction 5).



La Figure 4 met en avant l'influence du caractère oxydant de l'atmosphère sur le taux de corrosion du carbure de silicium. Une atmosphère résultant d'une combustion en excès d'air (*rich-burn*) avec un ratio air/combustible compris entre 1,2 et 1,8 pour laquelle la pression partielle en vapeur d'eau est importante génère un taux de corrosion plus important qu'une atmosphère résultant d'une combustion en défaut d'air (*lean-burn*) avec un ratio air/combustible d'environ 0,6.

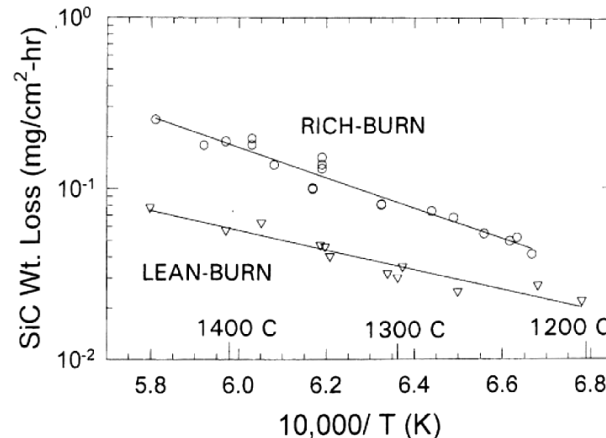


Figure 4 : Influence du caractère oxydant de l'atmosphère sur le taux de corrosion du SiC [6].

Les céramiques non oxydes à base de silicium forment une couche de silice en surface. La silice sous condition hydrothermale atteint des taux de corrosion non négligeables (pression partielle supérieure à 10^{-6} atm) à des températures faibles (environ 950°C). Dans une atmosphère contenant 10% molaire de vapeur d'eau, le taux de corrosion de la silice à 1450°C est de 0,25 mg par cm^2 et par heure [6], soit un ordre de grandeur au dessus de celui de l'alumine (0,03 mg par cm^2 et par heure) dans les mêmes conditions (d'après la Figure 2).

Les céramiques non oxydes à base de silicium ne peuvent donc pas être utilisées pour la réaction de vaporeformage du méthane en dépit de propriétés thermomécaniques intéressantes.

C. Conclusions

Le comportement des céramiques en atmosphère SMR est gouverné par quelques grands principes qui permettent de prédire leurs évolutions :

- Logiquement, plus la pression partielle en vapeur d'eau est élevée, plus le taux de corrosion est important,
- La température a un impact exponentiel croissant sur le taux de corrosion.

La nécessité de choisir un matériau à la fois résistant à la corrosion, mais aussi adapté à la réalisation d'un échangeur-réacteur monolithique, limite pour des raisons technico-économiques les candidats potentiels à six oxydes : l'alumine (Al_2O_3), la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3$ -

2SiO₂), le zircon (ZrSiO₄), la zircone stabilisée à l'yttrium (Y-TZP), le titanate d'aluminium (Al₂TiO₅) et le YAG « Yttrium Aluminium Garnet » (Y₃Al₅O₁₂).

Le paragraphe suivant présente les prévisions thermodynamiques de la stabilité chimique de ces oxydes dans les conditions de fonctionnement d'un échangeur-réacteur. La stabilité des oxydes a été vérifiée pour les deux atmosphères en présence au sein d'un réacteur. L'atmosphère réductrice, où a lieu la réaction de vaporeformage, et l'atmosphère oxydante constituée de fumées de combustion qui apporte la chaleur permettant la réaction endothermique de vaporeformage.

II. Etude thermodynamique

A. Méthodologie

Le logiciel GEMINI [31] repose sur le principe de minimisation de l'énergie libre G, appelée aussi énergie de Gibbs, d'un système multiconstitué et polyphasé à pression constante. GEMINI permet de déterminer l'état d'équilibre thermodynamique d'un système.

$$\text{Équation 2 : } G = \sum_{i=1}^v x_i \mu_i$$

Dans l'Équation 2, x_i correspond à la fraction molaire de l'espèce i , μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i et v correspond au nombre total d'espèces chimiques prises en compte dans le calcul.

Une autre expression de G est donnée dans l'Équation 3 où H est l'enthalpie, T la température et S l'entropie du système.

$$\text{Équation 3 : } G(\text{sys}) = H_{\text{sys}} - TS_{\text{sys}}$$

A température (T) et pression (P) constantes, toute réaction chimique ne peut progresser que si l'enthalpie libre $G_{T,P}(\text{sys})$ du système réactionnel diminue. Lorsque $G_{T,P}(\text{sys})$ atteint un minimum le système est à l'équilibre (Équation 4).

$$\text{Équation 4 : } \Delta G_{T,P}(\text{sys}) = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} < 0$$

Le logiciel GEMINI utilise un algorithme de « recherche directe » basée sur une technique d'optimisation adaptée au cas des équilibres chimiques. La valeur minimale de $G_{T,P}(\text{sys})$ est recherchée en tenant compte de deux contraintes :

- Le bilan de matière doit être conservé,
- La quantité de chacune des espèces doit être non négative.

L'algorithme divise l'espace en N points correspondant à l'ensemble des combinaisons entre quantités des différentes espèces chimiques qui satisfont les deux contraintes énoncées

précédemment. Dans cet espace, il existe une valeur de $G_{T,P}(\text{sys})$ en N_1 inférieure à $G_{T,P}(\text{sys})$ en N pour tout N différent de N_1 . L'algorithme effectue alors un déplacement du point N au point N_1 . Chaque succès obtenu est alors pris comme point de départ jusqu'à l'identification finale de la valeur minimale de $G_{T,P}(\text{sys})$.

1. Présentation de la base de données COACH

Le logiciel GEMINI utilise la base de données COACH (COmputer Aided CHemistry) [32] qui fournit les données thermodynamiques de chaque phase (chaleur spécifique, chaleur latente, enthalpie, entropie de formation...). GEMINI calcule ensuite les fractions molaires et les pressions partielles de chaque constituant formé dans son état d'équilibre.

Une espèce gazeuse sera prise en compte dans l'exploitation des résultats uniquement si sa pression partielle à l'équilibre est supérieure à 10^{-9} atm.

2. Conditions de fonctionnement du microréacteur côté oxydant (i.e. échangeur)

Dans un microréacteur, l'énergie nécessaire à la réaction endothermique de vaporeformage est apportée par un mélange gazeux sous une pression de 1,5 atm. La composition du mélange gazeux et les températures envisagées sont présentées dans le Tableau 3.

Température (°C)	1000	1100	1200
Flux de gaz ($10^3 \text{ Nm}^3/\text{h}$)	706,9	545,7	434,7
	Composition molaire (%)		
N_2	69,5	67,8	65,8
O_2	11,0	9,8	8,4
Ar	0,8	0,8	0,8
CO_2	8,7	10,5	12,5
H_2O	10,0	11,1	12,5

Tableau 3 : Composition molaire (%) des gaz côté oxydant du microréacteur en fonction des différentes températures envisagées.

Il faut maintenant évaluer la composition de l'atmosphère côté réducteur, qui correspond à la partie échangeur en contact avec les réactifs.

3. Conditions de fonctionnement du microréacteur côté réducteur (i.e. vaporeformage)

Air Liquide exploitant de nombreux reformeurs de gaz naturel a fourni la composition en gaz de l'atmosphère à considérer du côté réactif du microréacteur (Tableau 4). La réaction de reformage fortement endothermique ($\Delta H_{298}^\circ = 206 \text{ kJ/mol}$) se produit à haute température (650-900°C) et sous pression ($\approx 31 \text{ atm}$).

	Gaz entrants
Température (°C)	650
Pression (atm)	31,3
Flux de gaz ($10^3 \text{Nm}^3/\text{h}$)	192,0
	Composition molaire (%)
H ₂	4,851
CO	0,024
CO ₂	1,882
H ₂ O	69,653
N ₂	0,460
CH ₄	23,011

Tableau 4 : Composition molaire des gaz de reformage.

Les compositions molaires pour les deux atmosphères étant maintenant établies, il reste à déterminer la variance des deux systèmes présents au sein d'un échangeur-réacteur (un système côté reformeur et un autre côté échangeur).

4. Calcul de la variance des systèmes

La variance d'un système est définie comme le nombre de paramètres intensifs indépendants qui caractérisent l'état d'équilibre du système.

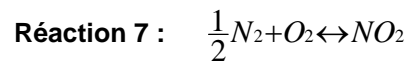
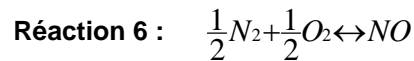
Les différentes réactions chimiques se produisant entre les espèces gazeuses permettent de calculer la variance, selon l'Équation 5 :

$$\text{Équation 5 : } v = (C - R) + 2 - \varphi$$

où C correspond aux nombres de constituants, R aux nombres de réactions chimiques liant les constituants, 2 correspond aux paramètres intensifs fixés (ici la température et la pression) et φ correspond aux nombres de phases présentes dans le système. Dans les deux systèmes (reformeur et échangeur), la seule phase présente est la phase gazeuse.

a) Côté échangeur

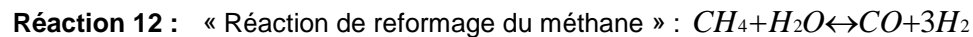
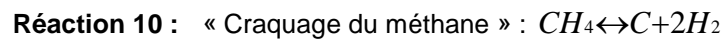
Si l'on considère dans un premier temps l'échangeur de chaleur, les réactions chimiques liant les différentes espèces gazeuses (N₂, O₂, Ar, CO₂, H₂O) entraînent la formation de monoxyde d'azote, de dioxyde d'azote, de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Donc, quatre réactions chimiques lient les espèces gazeuses présentes dans le système de départ (Réaction 6 à Réaction 9).



La variance du système est donc égale à $(5-4)+2-1=2$. Deux paramètres intensifs (température et pression) doivent être fixés pour atteindre l'équilibre du système.

b) Côté reformeur

Dans le procédé industriel de reformage du méthane, les six espèces gazeuses présentes (H_2 , CO , CO_2 , H_2O , N_2 , CH_4) peuvent réagir selon quatre réactions chimiques :



Par conséquent, la variance du système est égale à $(6-4)+2-1=3$. Trois paramètres intensifs (température, pression et rapport molaire vapeur d'eau/carbone ou S/C (*steam/carbon*)) déterminent l'équilibre du système. Dans le cas du réacteur, le rapport S/C est égal à 3 (Tableau 4).

B. Stabilité thermodynamique des matériaux céramiques sous conditions opératoires côtés reformeur et échangeur

Les calculs thermodynamiques ont été effectués sur les différents oxydes céramiques mentionnés au Paragraphe I.C (p.47).

1. Définition des conditions initiales

Les équilibres thermodynamiques ont été calculés dans des conditions isobares et isothermes, sur une gamme de température allant de 650°C à 1200°C pour le côté reformeur et de 1000°C à 1200°C pour le côté échangeur de chaleur (fumées). Ces plages de température ont permis de déterminer pour chaque matériau leurs températures d'utilisation maximales.

La phase solide (céramique) doit être en excès par rapport aux espèces gazeuses ($n=100$ mol) de manière à éviter sa décomposition totale dans le cas de la création d'une espèce volatile.

Les pressions partielles initiales des espèces gazeuses sont données dans le Tableau 5. Ces valeurs sont calculées à partir des valeurs de composition molaire des gaz côté reformeur (Tableau 4) et côté fumées (Tableau 3) selon l'Équation 6 :

$$\text{Équation 6 : } P_i = \frac{n_i}{n_t} \times P_t$$

avec n_i le nombre de moles de l'espèce i , n_t le nombre de moles total et P_t la pression totale dans le système (égale à 31 atm pour le côté reformeur et 1,5 atm pour le côté échangeur).

	Pression partielle (atm)							
	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	N ₂	CH ₄	Ar	O ₂
Reformeur	1,506	0,007	0,584	21,618	0,143	7,142		
Fumée			0,187	0,187	0,987		0,012	0,126

Tableau 5 : Pressions partielles initiales des gaz.

2. Stabilité de la phase Al₂O₃

Pour le système Al-H-C-N-O, la base de données COACH répertorie plus de 1000 composés dans tous les états de la matière.

Les principales phases (solide ou gaz) susceptibles de se former ont été prises en compte dans les calculs : Al₂O₃(s) corindon, AlO₂(g), Al₂O(g), Al₂O₂(g), Al(OH)₂(g), AlH(g), AlH₂(g), AlH₃(g), AlH₃(s)...

Un composé cité dans la littérature [11], Al(OH)₃(g), a été ajouté à la base de donnée COACH. Ses données thermodynamiques (C_p , $\Delta_f H^\circ(298,15K)$ et $\Delta_s H^\circ(298,15K)$) ont été extraites d'études précédentes [33].

a) Côté reformeur

Selon les critères de stabilité établis par Opila *et. al.* [12, 13], l'alumine est un oxyde stable dans les conditions industrielles de SMR jusqu'à 1115°C. Au delà de cette température, la phase hydroxyde, Al(OH)₂(g) est formée avec une pression partielle supérieure à 10⁻⁶ atm (Figure 5). L'espèce hydroxyde Al(OH)₂(g) est favorisée vis-à-vis de Al(OH)₃(g) par la stabilisation du degré d'oxydation +II de l'ion aluminium sous atmosphère réductrice.

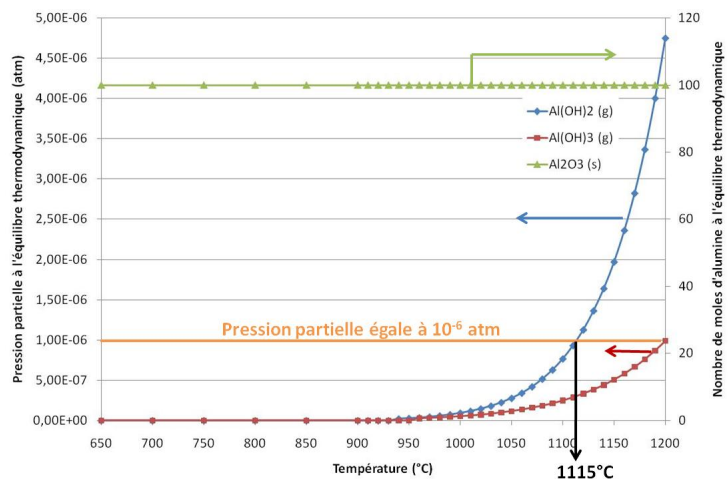


Figure 5: Evolution en fonction de la température de la pression partielle à l'équilibre des espèces gazeuses (axe de gauche) côté réducteur et du nombre de moles à l'équilibre de la phase alumine (axe de droite).

b) Côté échangeur

Après avoir vérifié la stabilité de l'alumine côté reformeur, il faut aussi vérifier sa stabilité côté échange thermique où le matériau est en contact avec les fumées.

L'alumine côté fumées est stable jusqu'à 1200°C (Figure 6). Il faut monter jusqu'à 1350°C pour que la phase volatile Al(OH)₃ (g) atteigne une pression partielle égale à 10⁻⁶ atm. Cette phase est favorisée par la stabilisation de l'ion aluminium sous un degré d'oxydation +III dans une atmosphère oxydante.

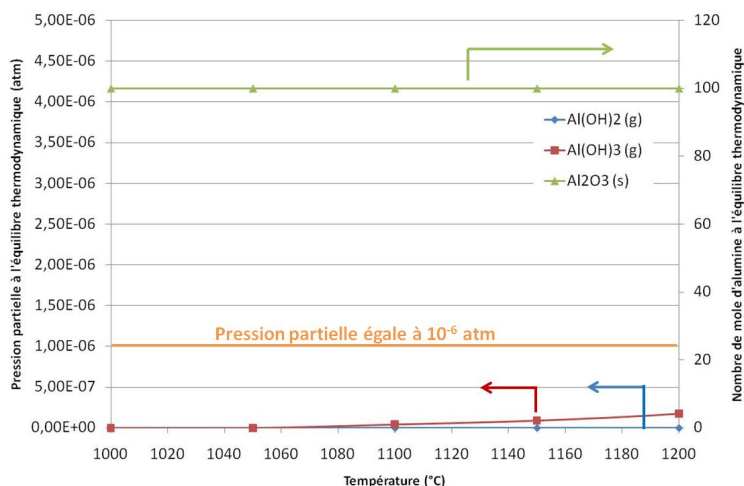


Figure 6: Evolution en fonction de la température de la pression partielle à l'équilibre des espèces gazeuses (axe de gauche) côté oxydant et du nombre de moles à l'équilibre de la phase alumine (axe de droite).

En conclusion, l'alumine est stable jusqu'à 1100°C côté réducteur et 1350°C côté oxydant en se basant sur le critère d'une pression partielle en espèces volatiles inférieure à 10⁻⁶ atm.

3. Stabilité de la phase $Y_3Al_5O_{12}$

a) Côté reformeur

La phase YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) est stable dans les conditions de fonctionnement du reformeur jusqu'à 1200°C (Figure 7). Il faut monter jusqu'à 1430°C pour que l'espèce $Al(OH)_2(g)$ atteigne la valeur de pression partielle de 10^{-6} atm. Les températures de formation de $Al(OH)_3(g)$ et $Al(OH)_2(g)$ sont supérieures d'environ 200°C à ce qui a été calculé pour la phase alumine.

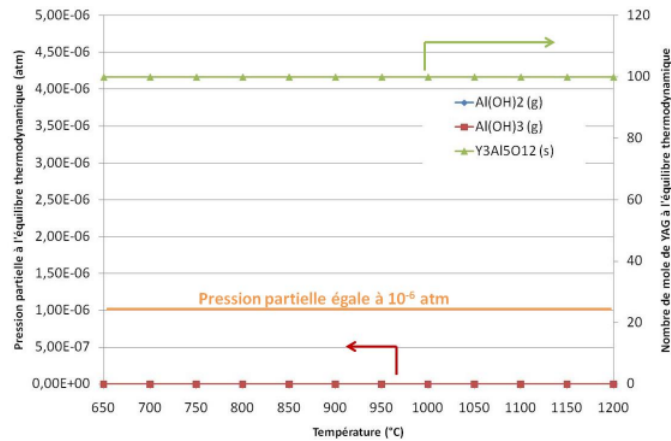


Figure 7: Evolution en fonction de la température de la pression partielle à l'équilibre des espèces gazeuses (axe de gauche) côté réducteur et du nombre de moles à l'équilibre de la phase YAG (axe de droite).

b) Côté échangeur

La phase $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) est logiquement plus stable côté oxydant que côté réducteur (Figure 8). Une simulation jusqu'à 1500°C montre que les pressions partielles des phases volatiles $Al(OH)_3(g)$ et $Al(OH)_2(g)$ restent largement inférieures à 10^{-6} atm.

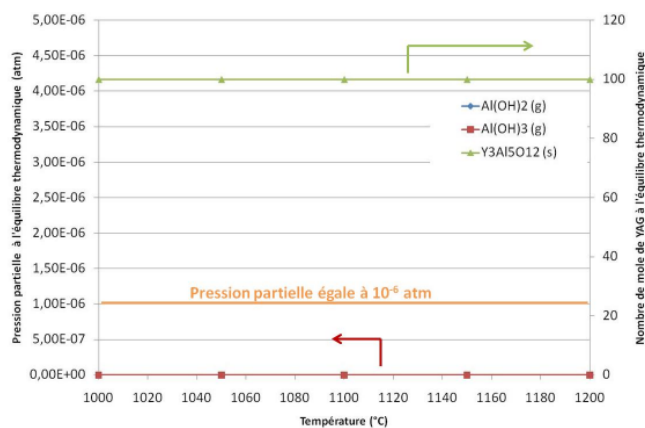


Figure 8 : Evolution en fonction de la température de la pression partielle à l'équilibre des espèces gazeuses (axe de gauche) avec contrôle du nombre de moles à l'équilibre de la phase YAG (axe de droite).

En conclusion, le matériau $Y_3Al_5O_{12}$ est utilisable dans un microréacteur SMR jusqu'à 1430°C côté réducteur et plus de 1500°C côté oxydant.

4. Stabilité de la phase Al_2TiO_5

Les calculs effectués sur le composé Al_2TiO_5 dans les conditions de SMR ont montré l'instabilité de ce composé, caractérisée par sa décomposition en oxyde de titane (rutile) et alumine sous sa forme alpha à 923°C (Figure 9), en accord avec les données de la littérature [34]. Il n'a pas pu être fait de simulation sur la résistance à la corrosion de l'oxyde de titane car les données thermodynamiques ((C_p , $\Delta_f H^\circ(298,15K)$, $\Delta_s H^\circ(298,15K)$) sur les hydroxydes de titane n'ont pas été déterminées dans la littérature.

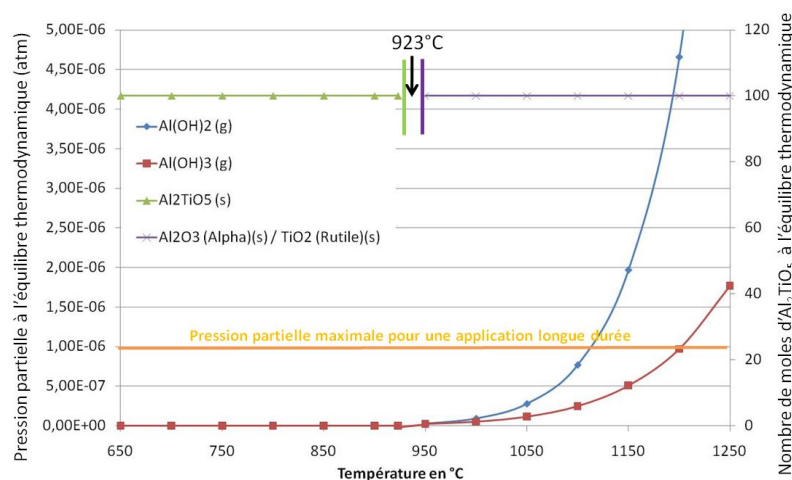


Figure 9 : Evolution en fonction de la température de la pression partielle à l'équilibre des espèces gazeuses (axe de gauche) et du nombre de moles à l'équilibre de la phase Al_2TiO_5 (axe de droite).

Les composés en Al_2TiO_5 ont une résistance mécanique peu élevée de part la présence de microfissures développées suite à la grande différence des coefficients d'expansion thermique le long des différents axes cristallographiques. De plus, la décomposition en alumine alpha et en rutile à 923°C rend ce matériau inexploitable pour l'application industrielle visée.

5. Stabilité de la phase spinelle $MgAl_2O_4$

L'échangeur-réacteur présente une architecture 3D constituée de canaux à l'intérieur desquels doit être déposé un catalyseur. Les catalyseurs industriels classiques sont composés d'un oxyde support sur lequel est dispersé une ou plusieurs phases actives (particules métalliques). Les supports oxydes classiquement utilisés pour la réaction de vaporeformage sont, la cérine (CeO_2), la zircone (ZrO_2), l'alumine (Al_2O_3) et le spinelle ($MgAl_2O_4$). La phase spinelle $MgAl_2O_4$ possède des propriétés physico-chimiques

intéressantes comme support catalytique. Ce point précis sera développé dans les chapitre V et VI.

La stabilité de cet oxyde doit donc également faire l'objet d'une étude thermodynamique pour évaluer sa tenue en tant que support de catalyseur SMR.

Les calculs thermodynamiques effectués sur le matériau spinelle $MgAl_2O_4$ ont montré la formation des phases hydroxydes $Al(OH)_3(g)$ et $Al(OH)_2(g)$. Au vu des résultats (Figure 10), le spinelle $MgAl_2O_4$ est stable sous conditions SMR jusqu'à $1112^\circ C$ pour des applications longues durées.

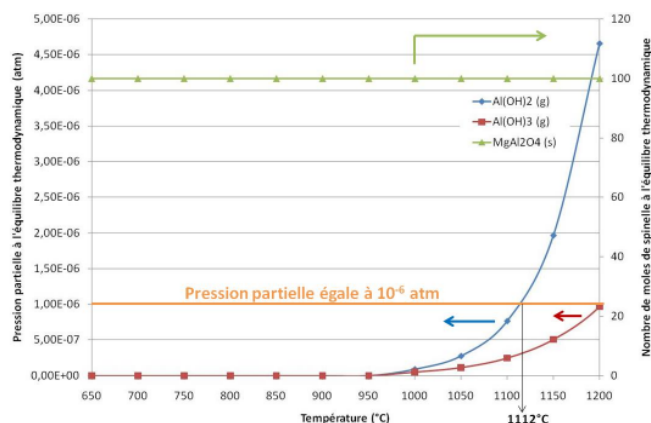


Figure 10 : Evolution en fonction de la température de la pression partielle à l'équilibre des espèces gazeuses (axe de gauche) côté réducteur et du nombre de moles à l'équilibre de la phase spinelle $MgAl_2O_4$ (axe de droite).

III. Etude cinétique

Quatre échantillons d'alumine ont été vieillis deux fois 20 jours sous condition hydrothermale (ratio molaire $H_2O:N_2 = 3:1$) à $950^\circ C$. L'évolution de la masse pour chacun des échantillons est présentée Figure 11. Aucune perte de masse n'est observée quels que soit les échantillons et la durée des tests.

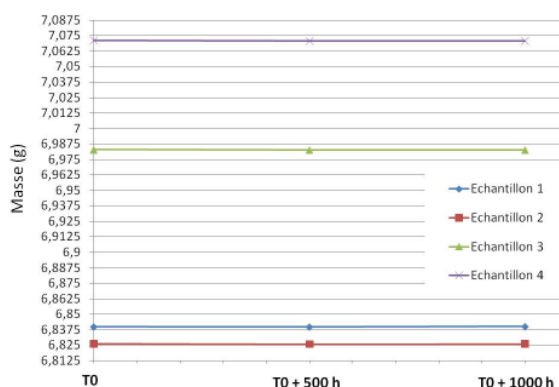


Figure 11 : Evolution de la masse d'échantillons vieillis jusqu'à 1000 heures sous conditions hydrothermales à $950^\circ C$ (ratio molaire $N_2:H_2O= 1:3$).

Ce résultat valide expérimentalement la stabilité thermodynamique de l'alumine dans une atmosphère riche en vapeur d'eau à 950°C et conforte les calculs thermodynamiques. L'alumine a été le seul matériau testé expérimentalement car son rapport coût/performance offre les meilleures garanties pour le procédé.

IV. Conclusion

Le cahier des charges établi au sein de l'équipe Génération Chimique des Gaz du centre de recherche Claude Delorme d'Air liquide a permis de choisir le meilleur matériau d'un point de vue coût/performance. Les modèles développés à partir des logiciels Hysis® et Muse® ont permis de fixer les températures de fonctionnement entre 900 et 950°C côté « réformeur », et entre 950°C et 1050°C côté « échangeur thermique ».

Le Tableau 6 résume les principaux résultats obtenus à partir des prévisions thermodynamiques effectuées pour connaître la stabilité des matériaux testés dans les deux atmosphères présentes dans l'échangeur-réacteur.

Il apparaît que tous les matériaux (à l'exception du titanate d'aluminium) sont stables dans les conditions définies dans le cahier des charges. Le choix du matériau se fera donc sur des bases technico-économiques couplant les paramètres : disponibilité, aptitude à la mise en forme et comportement au frittage.

	Etude de la stabilité d'un matériau vis-à-vis des deux atmosphères				
	Côté échangeur		Côté reformeur		
Al ₂ O ₃ (Alpha)	Al(OH) ₃ (g)		Al(OH) ₂ (g)		
	T (°C) 1350	P (atm) 1.10 ⁻⁶	T (°C) 1115	P (atm) 1.10 ⁻⁶	
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Al(OH) ₃ (g)		Al(OH) ₂ (g)		
	T (°C) 1500	P (atm) < 1.10 ⁻⁶	T (°C) 1430	P (atm) 1.10 ⁻⁶	
Al ₂ TiO ₅	Al(OH) ₃ (g)		Al(OH) ₂ (g)		Changement de phase (formation TiO ₂ et Al ₂ O ₃) T(°C) 923
	T (°C) ----	P (atm) ----	T (°C) ----	P (atm) ----	
MgAl ₂ O ₄	Al(OH) ₃ (g)		Al(OH) ₂ (g)		
	T (°C) ----	P (atm) ----	T (°C) 1112	P (atm) 1.10 ⁻⁶	

Tableau 6 : Température (T) et pression partielle à l'équilibre (P) de formation d'espèces solides ou volatiles pour les composés céramiques Al₂O₃, MgAl₂O₄, Y₃Al₅O₁₂ (YAG) et Al₂TiO₅, soumis à des atmosphères corrosives lors du fonctionnement de l'échangeur-réacteur.

Le YAG (Y₃Al₅O₁₂) est le matériau céramique le plus stable parmi tous ceux étudiés, mais les conditions de frittage de ce matériau (1700°C sous vide) rendent difficile la réalisation d'échangeurs-réacteurs massifs d'un point de vue industriel. En outre, le coût du YAG est nettement plus important que celui de l'alumine par exemple.

La stabilité thermodynamique des phases zircon et zircon n'a pas pu être vérifiée par calcul puisque les données thermodynamiques des phases hydroxydes relatives à ces composés ne sont pas disponibles dans la littérature [30]. Toutefois, leur stabilité a été vérifiée expérimentalement [30] (Figure 2 p. 45). Selon ces résultats, le zircon devrait se situer, en terme de résistance à la corrosion, entre l'alumine et le YAG et la zircon devrait présenter une résistance à la corrosion du même ordre que le YAG.

Après réflexion, l'alumine sous sa phase alpha a été choisie pour la réalisation de l'échangeur-réacteur massif. En effet, la mise en forme de structures complexes en alumine par le procédé de stéréolithographie est maîtrisée par l'entreprise en charge de la réalisation des réacteurs industriels (3DCeram). Enfin, sa disponibilité et son coût en font une matière première intéressante pour notre application.

L'étude a aussi permis de valider la stabilité du spinelle $MgAl_2O_4$ comme support de catalyseur possible dans nos conditions opératoires.

Une étude cinétique expérimentale de la corrosion de l'alumine dans un environnement chargé en vapeur d'eau à 950°C a confirmé la très faible cinétique de corrosion de ce matériau sous conditions hydrothermales.

Il aurait pu être intéressant de réaliser une étude expérimentale de corrosion du spinelle $MgAl_2O_4$, toutefois son utilisation commerciale comme support de catalyseur industriel pour la réaction de vaporeformage et les résultats thermodynamiques nous font admettre sa stabilité.

Références Bibliographiques :

1. Mills, P.L., D.J. Quiram, and J.F. Ryley, *Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions - A perspective on recent developments and emerging technologies*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(24): p. 6992-7010.
2. Gavriilidis, A., et al., *Technology and applications of microengineered reactors*. Chemical Engineering Research and Design, 2002. **80**(1): p. 3-30.
3. Opila, E.J. and Q.N. Nguyen, *Oxidation of chemically-vapor-deposited silicon carbide in carbon dioxide*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(7): p. 1949-1952.
4. Opila, E.J., *Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(3): p. 625-636.
5. Opila, E.J., et al., *SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions: II. Thermodynamics and gaseous-diffusion model*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(7): p. 1826-1834.
6. Robinson, R.C. and J.L. Smialek, *SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions: I. Experimental results and empirical model*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(7): p. 1817-1825.
7. Opila, E.J., Robinson, R.C., *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry 2, The oxidation rate of SiC in high pressure water vapor environments*. 2000: Oak Ridge National Laboratory.
8. Opila, E.J., *Paralinear oxidation of SiC and Si₃N₄ in combustion environments* 2000.
9. Opila, E.J., *Water vapor effects on high-temperature oxidation and volatilization of ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(8): p. 1237.
10. Opila, E.J., *Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(8): p. 1238-1248.
11. Opila, E.J. and D.L. Myers, *Alumina volatility in water vapor at elevated temperatures*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(9): p. 1701-1705.
12. Opila, E.J., et al., *Predicting oxide stability in high-temperature water vapor*. J.O.M Institute, 2006. **58**(1): p. 22-28.
13. Opila, E.J., N.S. Jacobson, *Fundamentals aspects of high Temperature Corrosion*. D.A Shores ed. Vol. p 269-280. 1997: Journal de Physique IV, Colloque C9, Supplément au journal de Physique 111, Vol.3.
14. O'Leary, J.R., R.G. Kunz, and T.R. Von Alten. *Selective Catalytic Reduction (SCR) Performance in Steam-Methane Reformer Service: The Chromium Problem*. in *NPRA Environmental Conference Papers*. 2002. New Orleans, LA.
15. Waku, Y., et al., *A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1,873 K*. Nature, 1997. **389**(6646): p. 49-52.
16. Ueno, S., et al., *Corrosion behavior of Al₂O₃ in static state water vapor environment at high temperature*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(21): p. 6627-6629.
17. Fritsch, M. and H. Klemm, *The water vapor hot gas corrosion of MGC materials with Al₂O₃ as a phase constituent in a combustion atmosphere*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(12): p. 2353-2358.
18. Yuri, I. and T. Hisamatsu. *Recession rate prediction for ceramic materials in combustion gas flow*. in *American Society of Mechanical Engineers, International Gas Turbine Institute, Turbo Expo (Publication) IGTI*. 2003. Atlanta, GA.
19. Beguin, B., E. Garbowski, and M. Primet, *Stabilization of alumina toward thermal sintering by silicon addition*. Journal of Catalysis, 1991. **127**(2): p. 595-604.
20. Fritsch, M. and H. Klemm. *The water-vapour hot gas corrosion behavior of Al₂O₃-Y₂O₃ materials, Y₂SiO₅ and Y₃Al₅O₁₂-coated alumina in a combustion environment*. in *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2006. Cocoa Beach, FL: Advanced Ceramic Coatings and Interfaces - 30th International Conference on Advanced Ceramics and Composites.
21. More, K.L., et al. *The high-temperature stability of an oxide/oxide composite at high water-vapor pressure*. in *Proceedings of the ASME Turbo Expo*. 2005. Reno-Tahoe, NV.

22. Lee, K.N., et al., *Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(8): p. 1299-1306.
23. Ueno, S., T. Ohji, and H.T. Lin, *Corrosion and recession of mullite in water vapor environment*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(2): p. 431-435.
24. Ueno, S., H.T. Lin, and T. Ohji, *Corrosion and recession mechanism of Lu₂Si₂O₇/mullite eutectic*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(12): p. 2359-2361.
25. Ueno, S., T. Ohji, and H.T. Lin, *Corrosion and recession behavior of zircon in water vapor environment at high temperature*. Corrosion Science, 2007. **49**(3): p. 1162-1171.
26. Ueno, S., T. Ohji, and H.T. Lin, *Recession behavior of Yb₂Si₂O₇ phase under high speed steam jet at high temperatures*. Corrosion Science, 2008. **50**(1): p. 178-182.
27. Ueno, S., et al., *High-temperature water vapor corrosion behavior of Lu₄Hf₃O₁₂ phase*. Ceramics International, 2004. **30**(6): p. 865-867.
28. Ueno, S., et al., *High temperature water vapor corrosion behavior of titanium aluminate (Al₂TiO₅)*. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan, 2003. **111**(1299): p. 860-862.
29. Ueno, S., et al., *Corrosion and oxidation behavior of ASiO₄ (A=Ti, Zr and Hf) and silicon nitride with an HfSiO₄ environmental barrier coating*. Journal of Ceramic Processing Research, 2005. **6**(1): p. 81-84.
30. Fritsch, M., et al., *Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(16): p. 3557-3565.
31. GEMINI, *Thermochemical Scientific Software, Thermodata, INPG, CNRS*. 2003.
32. COACH, *Thermochemical Databank Software, Thermodata, INPG, CNRS*. 2003.
33. Allendorf, M.D., et al., *BAC-G2 predictions of thermochemistry for gas-phase aluminum compounds*. Journal of physical chemistry A, 2002. **106**(11): p. 2629-2640.
34. Nagano, M., et al., *Sintering behavior of Al₂TiO₅ base ceramics and their thermal properties*. Ceramics International, 1999. **25**(8): p. 681-687.

Chapitre III

CHP III – Construction des plaques de l'échangeur-réacteur

I. Introduction	62
II. Présentation du procédé de stéréolithographie	64
A. Principe général.....	64
B. Elaboration de pièces céramiques par stéréolithographie	65
C. Pâtes céramiques.....	66
1. Le système photopolymérisable	66
2. Le photo-amorceur	66
3. La charge minérale.....	67
D. Stéréolithographie	69
E. Traitement thermique	70
1. Le déliantage.....	71
2. Le frittage	72
III. Réalisation des plaques unitaires.....	76
A. Plaques taille laboratoire	76
B. Plaques taille ETR	77
IV. Conclusion	79

I. Introduction

Avant d'étudier le procédé de mise en forme choisi pour fabriquer les plaques unitaires de l'échangeur-réacteur, nous rappelons Figure 1 le design des plaques à réaliser et Figure 2 les différents procédés couramment utilisés pour la mise en forme des céramiques. Ces procédés peuvent être regroupés en différentes familles en fonction de leurs aptitudes pour la fabrication de l'échangeur-réacteur.

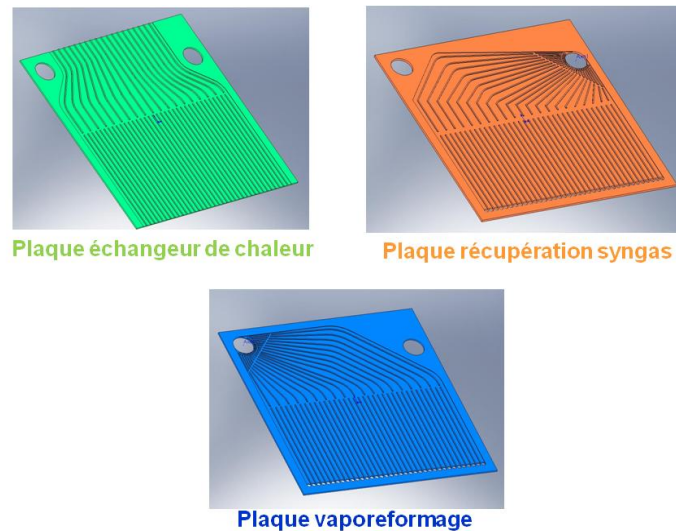


Figure 1 : Rappel sur le design des plaques de l'échangeur réacteur.

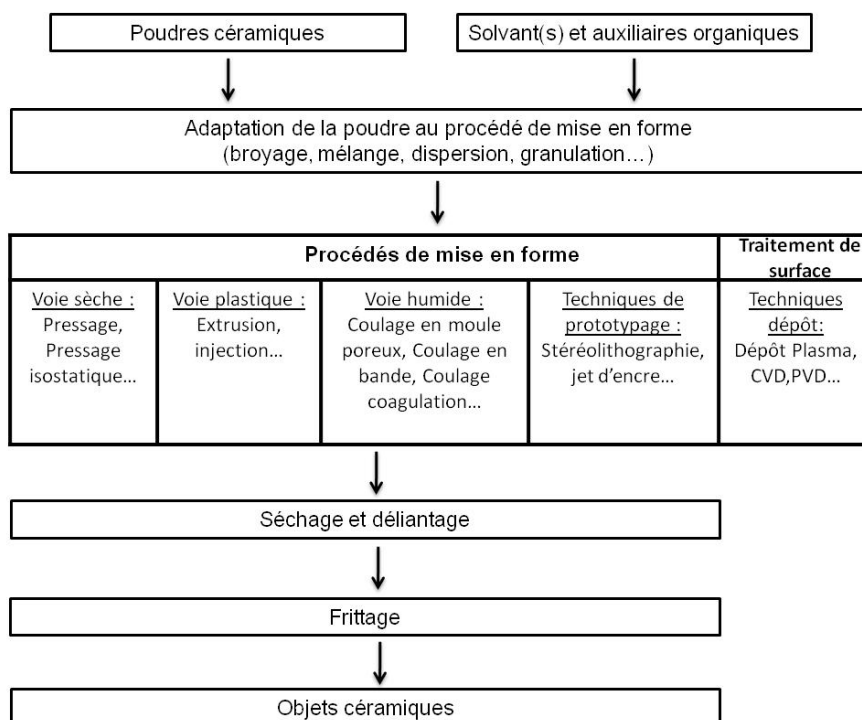


Figure 2 : Les principales familles de procédés d'élaboration d'une pièce céramique [1].

Les procédés par voie sèche :

Les procédés de mise en forme par voie sèche sont principalement limités aux techniques de pressage d'une poudre céramique. Les deux types de pressage les plus communs sont le pressage unidirectionnel simple effet ou double effet (avec ou sans matrice flottante) et le pressage isostatique. Ces procédés ne permettent pas en pratique la fabrication directe des plaques unitaires de l'échangeur-réacteur. Celles-ci ont en effet une architecture 3D plus ou moins complexe en fonction de la position qu'elles occupent dans le dispositif final (taille et forme des canaux, trous débouchants - Cf. Figure 1). En revanche, la fabrication de plaques parallélépipédiques simples, usinées *a posteriori* en cru ou après préfrittage, est imaginable. Cette solution a été testée avec succès mais nous ne l'avons pas retenue car les coûts d'usinage sont incompatibles avec l'application industrielle visée.

Les procédés par voie plastique :

Les procédés par voie plastique sont essentiellement l'injection et l'extrusion. Ces procédés sont employés dans l'industrie pour la fabrication de pièces à des cadences élevées. L'extrusion est ainsi le procédé « phare » pour la fabrication de supports de catalyseurs à structure en nid d'abeilles pour les pots catalytiques automobiles [2]. Dans notre cas, l'extrusion est éliminée, de fait, par le design complexe des plaques de l'échangeur-réacteur à fabriquer. Quant à l'injection, elle pourrait être éventuellement adaptée à la réalisation de certaines des plaques, mais avec peu de flexibilité, sachant qu'à chaque design de plaques doit être associé un moule d'injection spécifique.

Les procédés par voie humide :

Les procédés par voie humide reposent sur la préparation d'une suspension céramique stable. Ils sont généralement accompagnés d'une étape supplémentaire de séchage avant le frittage. Les principales méthodes de coulage sont le coulage en moule poreux, le coulage sous pression, le coulage en bande, le coulage-coagulation et la gélification. Ils ne peuvent pas être utilisés pour les plaques pour des raisons de tenue mécanique en cru.

Autres procédés céramiques spécifiques :

Les techniques de prototypage rapide sont généralement réservées à la fabrication de petites séries de pièces 3D aux formes complexes. Ces techniques donnent la possibilité de réaliser des pièces à partir de fichiers CAO. Ainsi les modifications de design n'entraînent aucun surcoût significatif.

Les principaux procédés de prototypage sont :

- ✓ Les procédés de strato-conception qui reposent sur le laminage de couches successives de bandes céramiques préalablement découpées. L'empilement de ces couches permet de réaliser l'objet en 3D.
- ✓ Les procédés par dépôt d'une encre céramique (jet d'encre)

- ✓ La technologie de stéréolithographie qui consiste à polymériser par UV une pâte constituée d'une résine photo-polymérisable, d'un photo-initiateur et d'une poudre céramique. La réalisation de pièces en 3D s'effectue par empilement de couches polymérisées d'une centaine de μm .

Il apparaît qu'aucune des méthodes de mise en forme classiquement utilisées dans l'industrie céramique ne permet la fabrication, en un seul bloc, de l'échangeur-réacteur. En effet, l'architecture 3D du dispositif est complexe avec un réseau de canaux interconnectés de taille millimétrique dont certains sont non débouchants. La solution consiste donc à réaliser l'échangeur-réacteur en deux étapes. Une étape de mise en forme des plaques unitaires, suivie d'une étape d'assemblage de ces plaques.

La technique de mise en forme par stéréolithographie a été retenue pour la fabrication des plaques unitaires, qui rappelons le, ont un design différent en fonction de leur positionnement dans le dispositif. La stéréolithographie apporte un maximum de flexibilité du point de vue design, la réalisation d'une pièce se faisant à partir d'un fichier CAO. Le design est libre d'évoluer en fonction des résultats d'avancement d'autres études, menées en parallèle de la nôtre dans le cadre du programme LokiR, notamment celles du LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés) relatives à la modélisation cinétique et thermique du comportement des échangeurs-réacteurs en fonction de leurs dimensions et de leurs architectures.

II. Présentation du procédé de stéréolithographie

A. Principe général

La technique de prototypage rapide utilisée dans ce projet a été développée par la société 3DCeram (Figure 3). Elle est basée sur la technologie *Optoform* mise au point par Allanic *et al.*[3]. Un système de raclage de type *doctor blade* [4] est utilisé pour étaler une pâte céramique photo-polymérisable (particules céramiques dispersées dans une résine photosensible) sous forme d'une couche d'épaisseur contrôlée. Un laser, piloté par une tête galvanométrique pilotée à partir de la géométrie à réaliser (fichier .stl), vient ensuite insoler la zone désirée dans chaque couche. Après insolation, la zone polymérisée est consolidée.

La présence d'une poudre céramique dans le mélange diffuse une partie du rayonnement laser, ce qui limite l'épaisseur polymérisée typiquement à une centaine de microns. La pénétration du laser est réglée sur une épaisseur légèrement supérieure à celle de la couche à polymériser (*i.e.* « sur-polymérisation ») pour assurer la cohésion avec la couche sous-jacente déjà polymérisée. La construction d'une pièce se fait par empilement successif de ces couches polymérisées, la partie non polymérisée étant éliminée au final par lavage à l'aide de solvants (éthanol par exemple). Il est à noter que le lavage n'est possible que si les

zones à laver sont débouchantes. C'est une des limitations de la technique de stéréolithographie qui ne permet pas d'obtenir des cavités fermées.

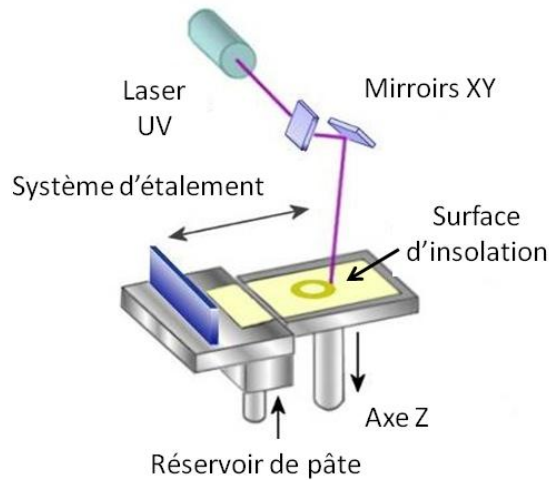


Figure 3 : Principe du procédé de stéréolithographie *Optoform* [5].

B. Elaboration de pièces céramiques par stéréolithographie

La réalisation d'une pièce par stéréolithographie nécessite la maîtrise de trois étapes clés (Figure 4).

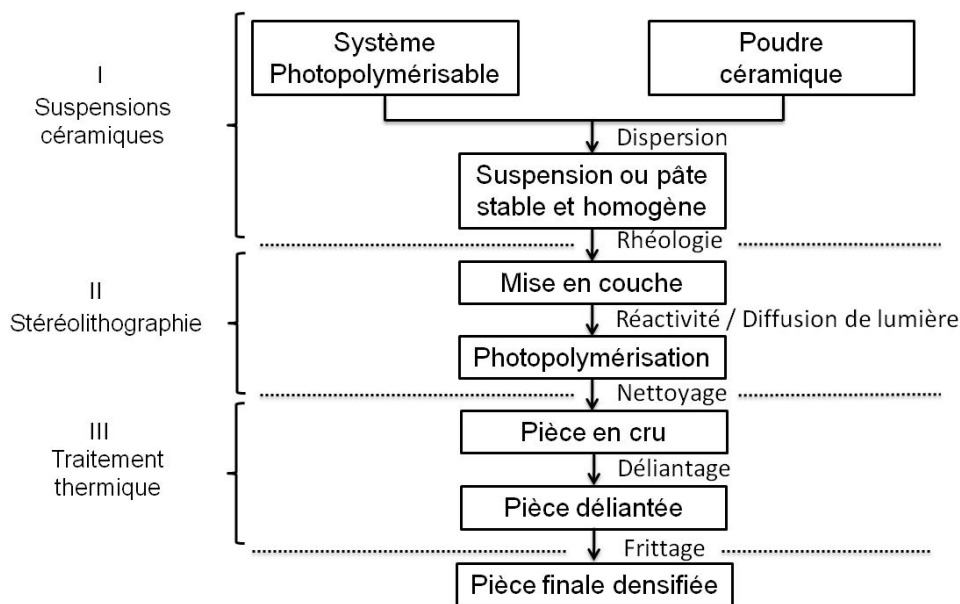


Figure 4 : Etapes d'élaboration de pièces céramiques par stéréolithographie.

La première étape consiste à obtenir une pâte céramique présentant une bonne dispersion de la charge céramique dans la résine, une bonne stabilité et une rhéologie adaptée à la mise en couche. La seconde étape est le contrôle de l'épaisseur polymérisée (E_p) et de la largeur polymérisée (L_p). Enfin, la dernière étape consiste à donner à la pièce ses propriétés finales après deux traitements thermiques, un déliantage et un frittage.

C. Pâtes céramiques

Une pâte de stéréolithographie consiste en une dispersion de particules céramiques dans un système photopolymérisable (monomère/oligomère + photo-amorceur).

1. Le système photopolymérisable

Le système photopolymérisable est composé d'un PolyEther Acrylate à Amine Modifiée (PEAAM). Les PEAAM sont caractérisés par une réactivité élevée, principalement due à la fonction acrylate et à l'addition de groupements amines [6] (Figure 5). Cette famille d'acrylates se caractérise par sa faible viscosité (70 mPa.s à 25°C).

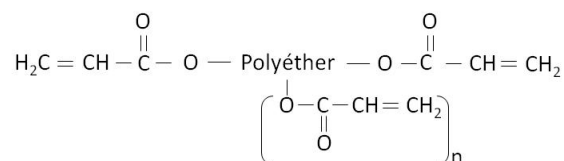


Figure 5 : Formule type d'un polyéther acrylate.

L'oligomère PEAAM utilisé (Tableau 1) offre un bon compromis entre réactivité (caractérisée par l'épaisseur de polymérisation) et viscosité permettant de répondre aux spécificités de la machine de stéréolithographie.

Densité	1,15
Masse molaire (g/mol)	700
Viscosité à 25°C (mPa.s)	70
Indice de réfraction	1,488
Tg (°C)	24
Oligomère (%)	100

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques de la résine PEAAM utilisée.

2. Le photo-amorceur

Le photo-amorceur retenu [6] est le 2,2-Diméthoxy-1,2-diphényléthan-1-one (DMPA), commercialisé sous le nom d'Irgacure® 651 (Figure 6).

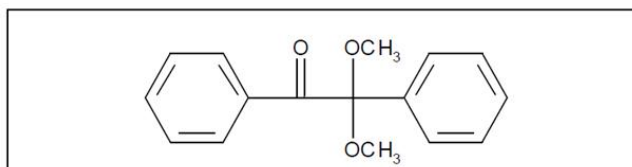


Figure 6 : Structure chimique de l'Irgacure® 651.

L'Irgacure® 651 est une cétone aromatique qui subit une coupure homolytique C-C lors de l'exposition aux rayons UV. Deux fragments radicalaires sont alors formés avec un radical

benzoyle connu pour sa grande réactivité [7]. Un maximum d'absorption est observé dans l'intervalle de longueur d'onde 220-380 nm. La longueur d'onde d'absorption est fonction de la concentration en photo-amorceur (Figure 7). Il est donc nécessaire d'ajuster la concentration en photo-amorceur pour l'adapter au laser argon ion de longueur d'onde 353 nm de la machine.

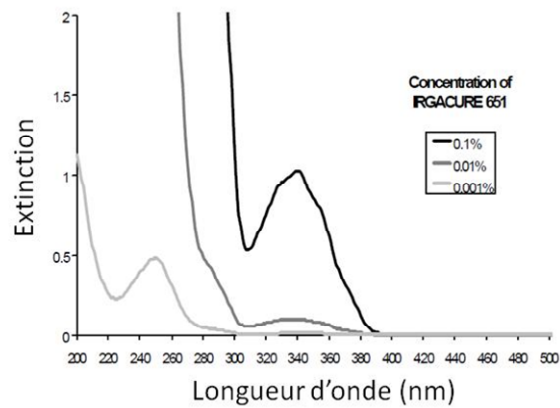


Figure 7 : Spectre d'absorption en % dans l'acétonitrile [8].

3. La charge minérale

La transposition du procédé de stéréolithographie, initialement mis au point sur des résines pures, vers la mise en forme de matériaux céramiques a été initiée au début des années 90 avec les travaux d'Halloran *et al.* (Etats-Unis) [9].

Pour l'élaboration de l'échangeur-réacteur, une alumine α de la société Martinswerk référencée MARTOXID[®]MR32 a été retenue. Dans un premier temps, les caractéristiques physico-chimiques de cette alumine vont être présentées.

Cette alumine a une pureté chimique de 99,8%. Les principales impuretés sont les oxydes de sodium (Na_2O , 0,1%), de calcium (CaO , 0,05%), de fer (Fe_2O_3 , 0,03%) et de silicium (SiO_2 , 0,06%).

La photographie MEB de la poudre brute montre des agglomérats de grains élémentaires d'environ 2 μm (Figure 8).

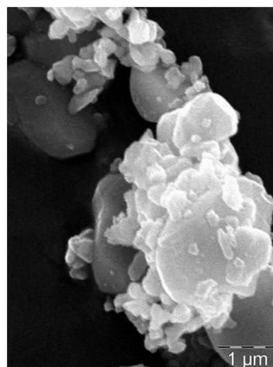


Figure 8 : Photographie MEB de la poudre MR 32 commerciale.

Une étape de désagglomération au broyeur planétaire (Figure 9) est nécessaire pour obtenir une granulométrie satisfaisante, garantissant un bon état de dispersion dans la résine photopolymérisable et une rhéologie adaptée à la mise en couche lors du procédé de stéréolithographie. La désagglomération assure aussi la reproductibilité et l'homogénéité des propriétés des pièces, aussi bien en cru qu'après consolidation par frittage.

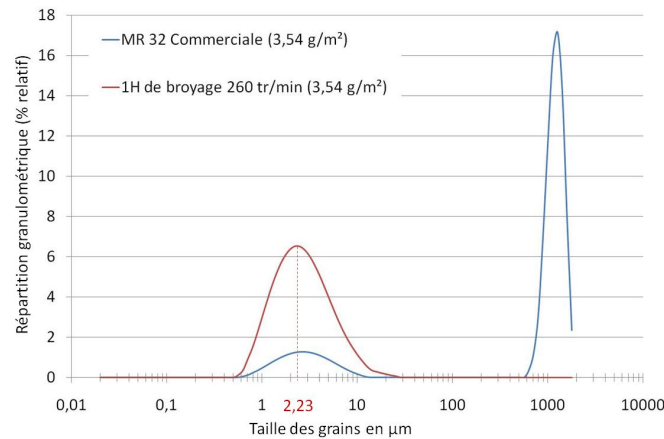


Figure 9 : Evolution de la granulométrie de la poudre d'alumine MR32 après un broyage planétaire (1 heure avec un taux de poudre de 45% volumique).

Après broyage planétaire, la distribution granulométrique de la poudre d'alumine α est centrée sur 2,23 μm avec une surface spécifique de 3,54 g/m^2 . Notons que si le diamètre moyen évolue, la surface spécifique reste constante, indiquant qu'il s'agit d'une désagglomération.

La distribution granulométrique de la poudre et la forme des grains influencent la rhéologie de la pâte et donc la quantité de poudre qu'il est possible d'introduire dans le système photopolymérisable. Plus les grains ont un diamètre faible, plus la surface développée est importante et moins il est possible de charger une suspension. Toutefois, plus les grains sont volumineux et plus il est difficile de densifier une pièce lors de l'étape de frittage à une température donnée.

Dans notre cas, il a été réalisé des pâtes chargées à plus de 60% en volume de poudre MR 32 désagglomérée avec un comportement rhéologique présenté Figure 10. Le rhéomètre TA instrument ARG2 était monté en géométrie cône/plan (angle de 2°). Le comportement rhéofluidifiant de cette pâte est recherché. Ce comportement est caractérisé par une diminution de la viscosité sous l'effet d'un gradient de cisaillement imposé dans notre cas par le système de lames de type *doctor blade*.

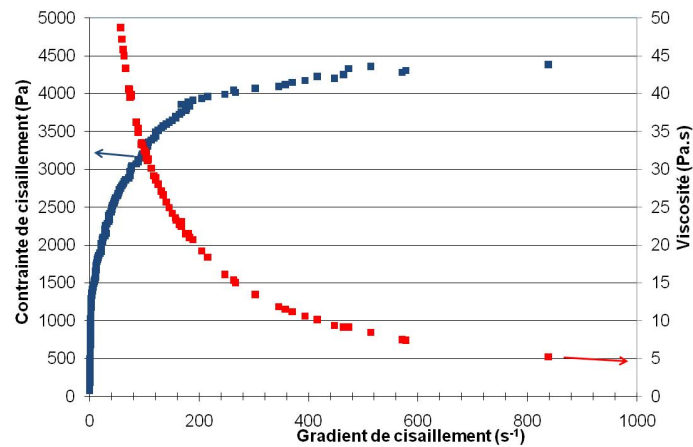


Figure 10 : Rhéogramme de la pâte chargée en alumine MR32 (60% en volume) pour le procédé de stéréolithographie.

L'obtention d'une pâte possédant les propriétés requises permet l'étalement de couches homogènes et d'épaisseur constante sur la surface d'insolation. L'étape suivante est gouvernée par l'interaction laser / système photopolymérisable (Oligomère + Photoamorceur + Poudre d'alumine) et constitue le cœur du procédé de mise en forme.

D. Stéréolithographie

La section du faisceau laser est un disque avec une répartition d'intensité en gaussienne. Lors du balayage vectoriel de la surface du système photosensible, le taux de réticulation de la zone polymérisée varie avec la distance au centre, ce qui conduit à la formation d'un voxel (pixel volumétrique) polymérisé d'une épaisseur E_p et d'une largeur L_p (Figure 11). Ces deux grandeurs doivent d'être connues et maîtrisées. E_p détermine le nombre de couches à réaliser pour construire une pièce d'épaisseur donnée et L_p fixe la résolution dimensionnelle de la fabrication et doit être minimale.

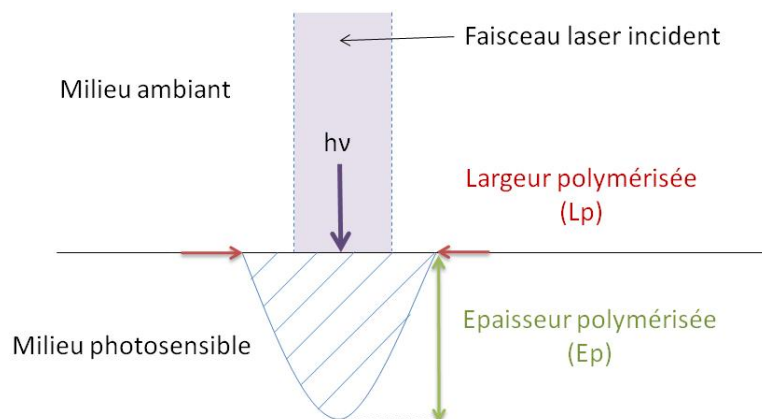


Figure 11 : Schématisation de l'interaction du faisceau laser avec un système photopolymérisable.

L'interaction de la lumière UV avec la résine est gouvernée par le phénomène d'absorption. L'atténuation de la fluence incidente E_i , avec la profondeur z au sein d'une couche, vérifie la loi de Beer-Lambert (Équation 1).

$$E_z = E_i e^{-\alpha z}$$

Équation 1 :

Où α est propre à la nature du matériau et est appelé coefficient d'extinction. L'énergie critique nécessaire à l'excitation du photo-amorceur et au déclenchement de la réaction de photopolymérisation, E_c (mJ/cm²), détermine l'épaisseur polymérisée E_p (Équation 2).

$$E_p = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \ln\left(\frac{E_i}{E_c}\right) = D_p \ln\left(\frac{E_i}{E_c}\right)$$

Équation 2 :

Où D_p est l'inverse du coefficient d'extinction et est appelé profondeur de pénétration. Les paramètres E_c et D_p dépendent de la nature de la résine, de la concentration en photo-amorceur ainsi que de la concentration et des caractéristiques de l'inhibiteur (poudre minérale). La différence d'indice optique entre le matériau céramique et la résine a une grande influence sur D_p .

Quant à la largeur de polymérisation L_p , aucune expression analytique ne permet rigoureusement sa description. Une formule empirique a été proposée par Jacobs [10] montrant un lien de proportionnalité entre la largeur polymérisée L_p et le diamètre du *spot* laser $2w_0$ (Équation 3).

$$L_p = 2w_0 \sqrt{\frac{E_p}{2D_p}}$$

Équation 3 :

Cette formule montre qu'une augmentation de l'épaisseur polymérisée engendre un accroissement de la largeur polymérisée (donc une diminution de la définition). Il faut donc trouver un compromis entre le temps de mise en forme (via E_p) et la résolution (via L_p).

E. Traitement thermique

Après l'étape de mise en forme, le laser n'a balayé que certaines zones à la surface de chaque couche constituant la pièce. Il faut donc retirer la pâte non polymérisée. Une fois la pièce en cru nettoyée, deux traitements thermiques sont effectués pour obtenir la pièce avec ses dimensions et propriétés finales.

1. Le déliantage

a) Principe

C'est une étape critique du procédé, souvent difficile à maîtriser qui consiste à pyrolyser la phase organique présente au sein de la pièce en cru. L'objectif recherché dans la mise au point des conditions de déliantage est l'élimination de la phase organique dans un minimum de temps avec un impact quasi nul sur la pièce, c'est-à-dire en conservant parfaitement la forme de la pièce sans provoquer le moindre défaut (fissures, éclatements, boursoufflures). Les paramètres du déliantage dépendent non seulement de la nature des organiques, mais aussi de la nature du matériau utilisé (poudre céramique). Cette étape est souvent très consommatrice en énergie et en temps. La vitesse de montée en température est très lente (de l'ordre de $0,1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) de façon à réduire les gradients thermiques au sein de la pièce et à équilibrer les cinétiques de dégradation des organiques et de diffusion des espèces volatiles du cœur vers la surface. Cette montée en température très lente permet d'ouvrir progressivement la porosité. Ce type de déliantage peut être réalisé sous atmosphère contrôlée (typiquement sous azote) pour éviter une combustion exothermique des organiques.

b) Caractérisation d'échantillons stéréolithographiés

Afin de déterminer le cycle de déliantage adapté à notre cas, une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur des échantillons mis en forme par stéréolithographie ($5\times 5\times 5\text{mm}^3$). L'analyse a été effectuée sous air jusqu'à 800°C avec une rampe de montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour accentuer les phénomènes exothermiques (Figure 12). Il apparaît ainsi 3 pics exothermiques correspondant au départ de la phase organique.

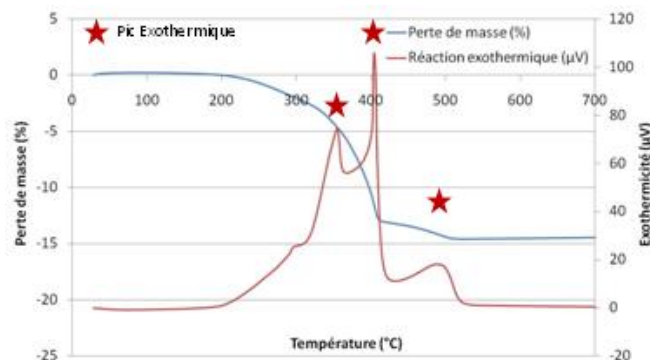


Figure 12 : ATD-ATG sous air d'une pièce mise en forme par stéréolithographie.

Ces résultats nous ont permis d'établir un cycle de déliantage adapté. Ce cycle est présenté Figure 13.

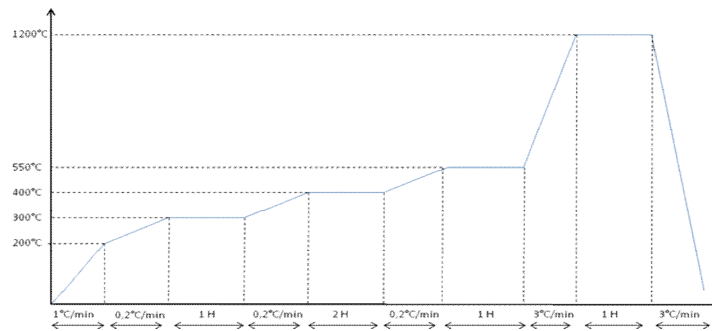


Figure 13 : Cycle de déliantage adapté aux pièces stéréolithographiées.

Le déliantage se fait dans un four « basse température » équipé d'une extraction permettant l'évacuation des résidus de combustion. Ce four est différent du four de frittage à proprement parlé, ce dernier fonctionnant sur une plage de températures plus élevées. Il est donc nécessaire de manipuler les échantillons pour les déplacer du four de déliantage vers le four de frittage. Cette manipulation ne doit pas endommager la pièce déliantée. C'est pourquoi, nous appliquons suite au déliantage, une montée en température jusqu'à 1200°C qui permet de donner une certaine cohésion à l'empilement granulaire par établissement de ponts entre les grains (*i.e.* préfrittage).

2. Le frittage

a) Théorie

Le frittage peut être décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohésif, sous l'action de la chaleur. Le traitement thermique permet de développer des liaisons solides entre les grains du matériau pulvérulent par des mécanismes mettant en jeu le transport d'espèces (atomes ou ions). Selon les mécanismes de transport de matière mis en jeu, le frittage conduira à une simple consolidation granulaire (sans diminution de la surface spécifique) ou à une consolidation accompagnée d'une densification caractérisée par un retrait volumique du matériau.

Le moteur du frittage réside dans la tendance d'un système dispersé à diminuer son énergie superficielle [11]. Pour expliquer ce phénomène, prenons l'exemple d'une mole de cuivre (63.5 g) constituée de grains cubiques de 1 μm de côté, et la même mole de cuivre constituée d'un grain unique. Ces deux systèmes diffèrent par la valeur des aires de leurs interfaces solide-gaz. Le grain unique possède une surface spécifique (surface par unité de masse) plus faible que le système dispersé. A cette diminution de surface dA_{sg} , correspond une diminution d'énergie de la forme $\gamma_{\text{sg}} dA_{\text{sg}}$. Le coefficient de proportionnalité γ_{sg} est appelé tension superficielle (ou énergie superficielle). Il correspond à la quantité d'énergie que le système restitue à l'extérieur quand sa surface diminue. Dans le cas d'une mole de cuivre, le

calcul montre que le système dispersé sous forme de cubes de 1 μm de côté a une énergie superficielle de 58,8 J alors que le grain unique a une énergie de $3.1 \cdot 10^{-3}$ J. Cela démontre à quel point un système massif est plus stable qu'un système dispersé.

Pour abaisser son énergie de surface, un système dispersé peut évoluer dans deux directions (Figure 14) :

- diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz par la diminution du nombre de grains, ce qui correspond à grossissement des grains (mûrissement d'Ostwald) (chemin 1),
- diminution de l'aire des interfaces solide-gaz au profit d'interfaces solide-solide moins énergétiques par le pontage de deux grains (chemin 2). La cohésion et la densité du matériau augmente lors de ce pontage ; c'est le frittage qui s'accompagne d'une densification. Les joints de grains formés représentent encore un excès d'énergie que le système peut éliminer en faisant grossir ses grains avec le déplacement des joints de grains.

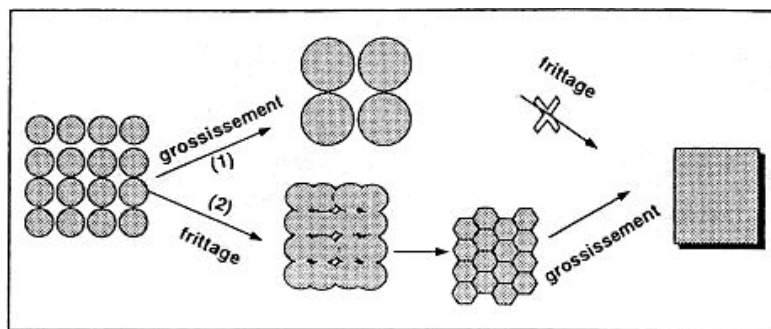


Figure 14 : Les différentes évolutions morphologiques correspondant à une réduction de l'énergie superficielle [12].

Le frittage en phase solide peut être décomposé en trois stades présentés Figure 15. Après déliantage, l'échantillon contient typiquement entre 45 et 50% de porosité. L'opération de frittage a pour but de faire évoluer la densité relative du matériau vers la densité théorique.

Le premier stade du frittage correspond à la formation de liaisons entre les grains (joints de grains). On estime que cette étape se poursuit jusqu'à une densité relative du matériau autour de 65%. Celui-ci présente alors une certaine tenue mécanique.

Le second stade du frittage correspond à l'élimination de la porosité interconnectée et ouverte sur l'extérieur. Cette étape se termine pour une densité relative voisine de 92%. Le matériau est alors considéré comme imperméable.

Enfin, le dernier stade correspond à l'élimination de la porosité fermée avec des pores isolés dans la matrice devenue très cohésive.

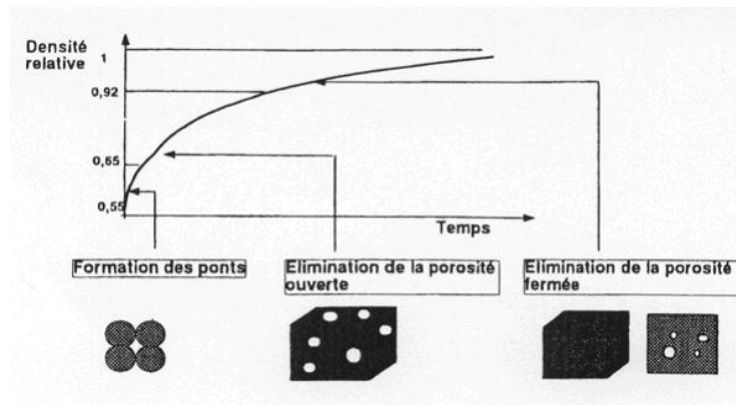


Figure 15 : Les différents stades du frittage en phase solide.

b) Comportement d'échantillons stéréolithographiés au frittage

Afin de caractériser le comportement de notre matériau au cours du frittage, nous avons réalisé une analyse dilatométrique jusqu'à 1730°C sous air. La mesure du retrait est un paramètre essentiel, tout particulièrement pour la réalisation de pièces de grandes dimensions.

Au vu de l'élaboration par strates de 100 µm d'épaisseur au cours du procédé de stéréolithographie, il a été décidé d'étudier les retraits dans l'épaisseur (direction Z) et dans le plan direction XY (la définition de l'espace XYZ est donnée Figure 16).

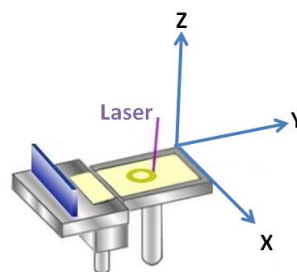


Figure 16 : Définition de l'espace XYZ en fonction du plan de travail du procédé de mise en forme par stéréolithographie.

Le comportement du matériau lors du frittage n'est pas isotrope (Figure 17). Il existe une différence de retrait linéaire d'environ 5% entre les deux directions testées. Le retrait est plus important dans la direction Z. Ceci est le résultat d'une compacité initiale plus faible dans la direction Z, pour rappel les couches sont insolées sur un volume autorisant la réticulation avec la couche inférieure polymérisée, il existe donc une zone interfaciale de moindre compacité. L'origine de cette différence est donc liée au procédé. Il sera très important d'en tenir compte, notamment pour le frittage des plaques unitaires de grandes dimensions ainsi que pour l'assemblage de ces plaques (Chapitre IV).

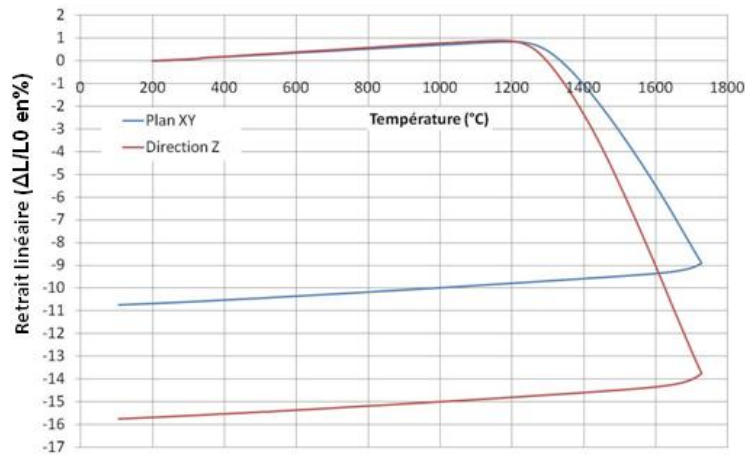


Figure 17 : Analyses dilatométriques effectuées suivant le plan XY et la direction Z sur un échantillon d'alumine élaboré par stéréolithographie puis délianté.

Une poussée d'archimède a été réalisée sur des échantillons frittés à 1730°C pendant 2 heures (rampe de montée 3°C/min et descente à 2°C/min) sous air. Une densité relative supérieure à 96% est visée. Cette valeur cible assure avec certitude la fermeture de la porosité et donc une étanchéité à l'hydrogène sous une pression de 30 bar (conditions opératoires typiques du SMR). La densité relative mesurée est de 97,5%. La microstructure est présentée Figure 18 et révèle une taille moyenne de grains de 8,4 μm avec un écart type de 5 μm (déterminée par analyse d'images avec le programme ImageJ sur 500 grains). Ce cycle de frittage est donc adapté à notre problématique.

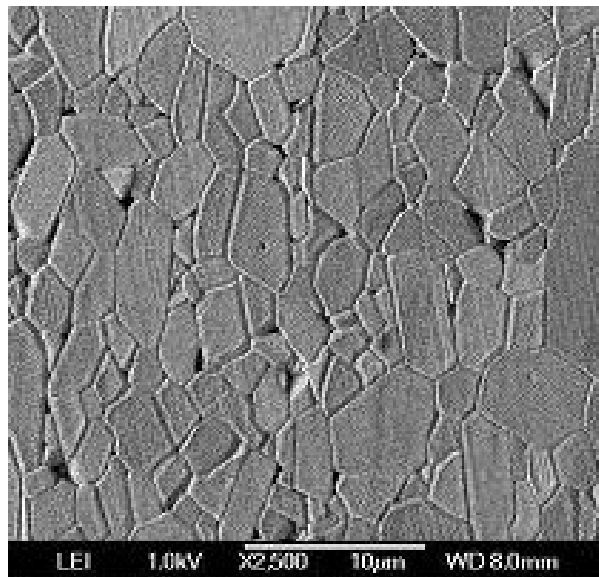


Figure 18 : Microstructure d'une pièce en alumine mise en forme par stéréolithographie, déliantée et frittée 2 heures à 1730°C (montée 3°C/min et descente 2°C/min) sous air.

Avant de réaliser un module, quatre plaques unitaires ont été construites puis déliantées et frittées en suivant les cycles thermiques établis.

III. Réalisation des plaques unitaires

A. Plaques taille laboratoire

Quatre plaques unitaires de dimensions réduites adaptées aux installations du laboratoire ($100 \times 100 \times 2 \text{ mm}^3$) et représentatives du design d'un module élémentaire (chapitre I p.33) ont été fabriquées par stéréolithographie (Figure 19). Les plaques après frittage sont planes et possèdent le design défini dans le cahier des charges.

Malgré tout, une vérification de l'homogénéité de l'empilement granulaire est nécessaire. Tout écart de retrait important au sein même d'une plaque lors du frittage serait une source de fissuration systématique du module assemblé. Une étude dilatométrique selon la direction XY a donc été faite sur 3 zones d'une même plaque de $100 \times 100 \times 2 \text{ mm}^3$ (Figure 20).

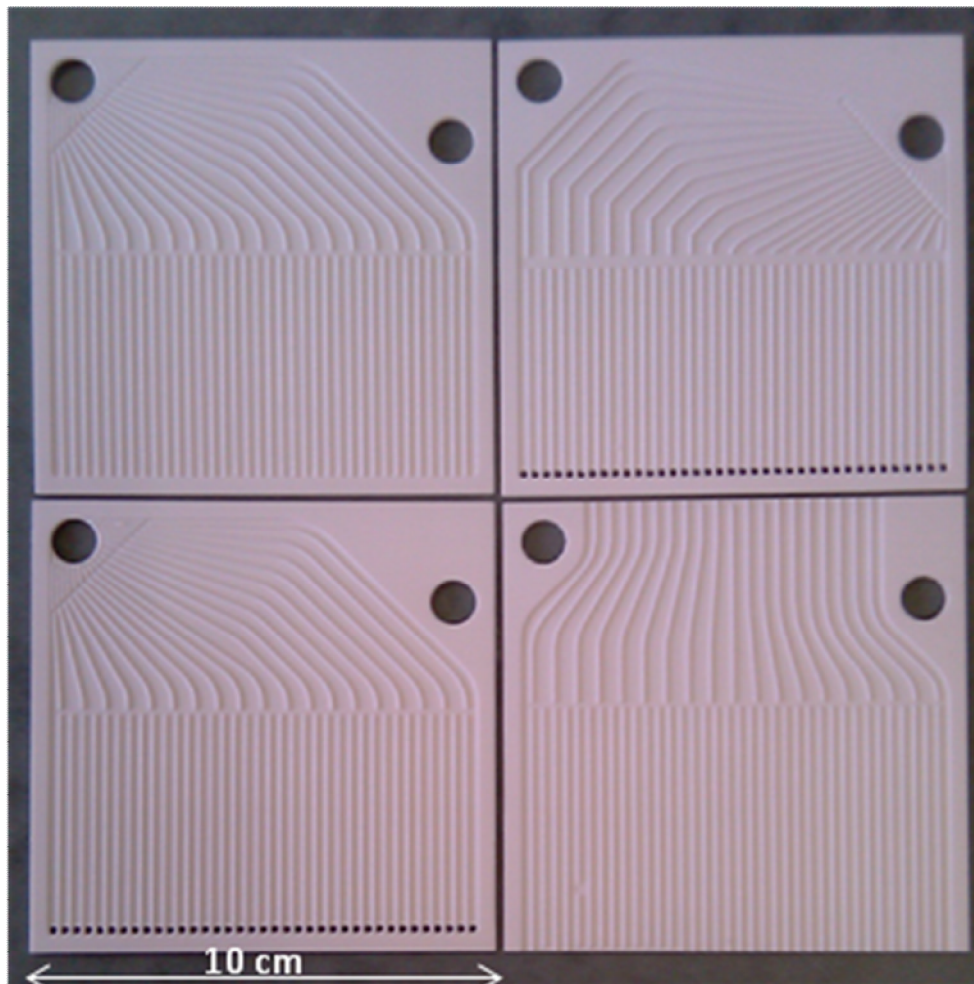


Figure 19 : Démonstration de faisabilité par stéréolithographie de quatre plaques unitaires frittées à 1730°C pendant 2 heures sous air.

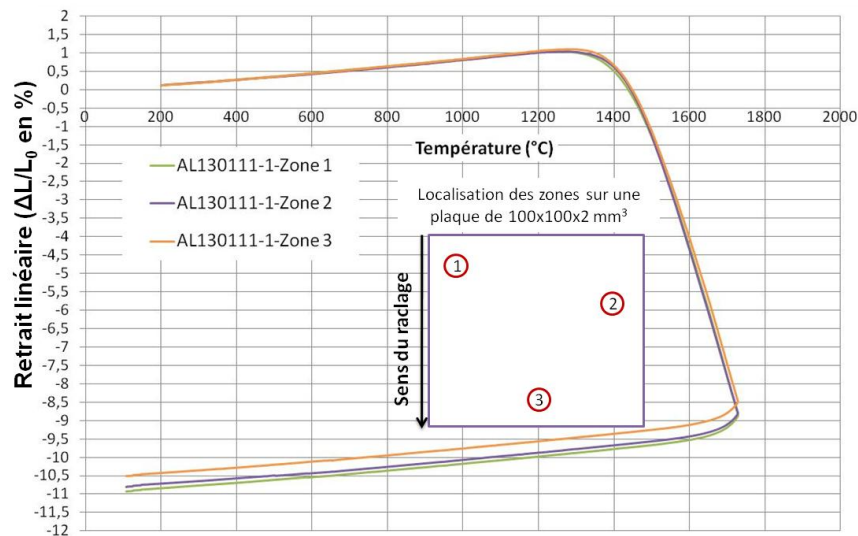


Figure 20 : Etude dilatométrique sur 3 zones d'une plaque de 100x100x2 mm³.

Les courbes présentées Figure 20 permettent de vérifier que le procédé est bien homogène sur les dimensions testées. Un écart de retrait maximum de 0,5% existe entre la zone 1 et la zone 3, ce qui est probablement dû au raclage de la suspension lors de l'étalement qui ne se fait pas sur un volume de pâte constant sur la longueur de la plaque.

Ce point est d'autant plus important que les dimensions du module demandé au final par Air Liquide sont de 350x120x100 mm³. Ce module dit ETR pour « Echangeur Taille Réduite » doit être intégré à un pilote industriel afin d'en évaluer ses performances. L'homogénéité de la microstructure en cru et le comportement en frittage qui en résultent ont donc dû être vérifiés sur ces grandes plaques également.

B. Plaques taille ETR

De la même manière que dans le paragraphe précédent, il a été fabriqué par la société 3DCeram des plaques ETR de dimensions semi-industrielles (Figure 21). De telles dimensions dépassent la surface d'insolation classique de la machine de stéréolithographie Optoform. La surface d'insolation a été augmentée, mais la tête galvanométrique se trouve à travailler dans ses limites, ce qui génère une déformation du tracé laser (reproductible d'une plaque à l'autre). La conséquence de cette déformation est visible Figure 21, les plaques sont légèrement voilées. Dans une optique de démonstration de faisabilité, il n'a pas été jugé nécessaire d'investir dans une nouvelle tête.

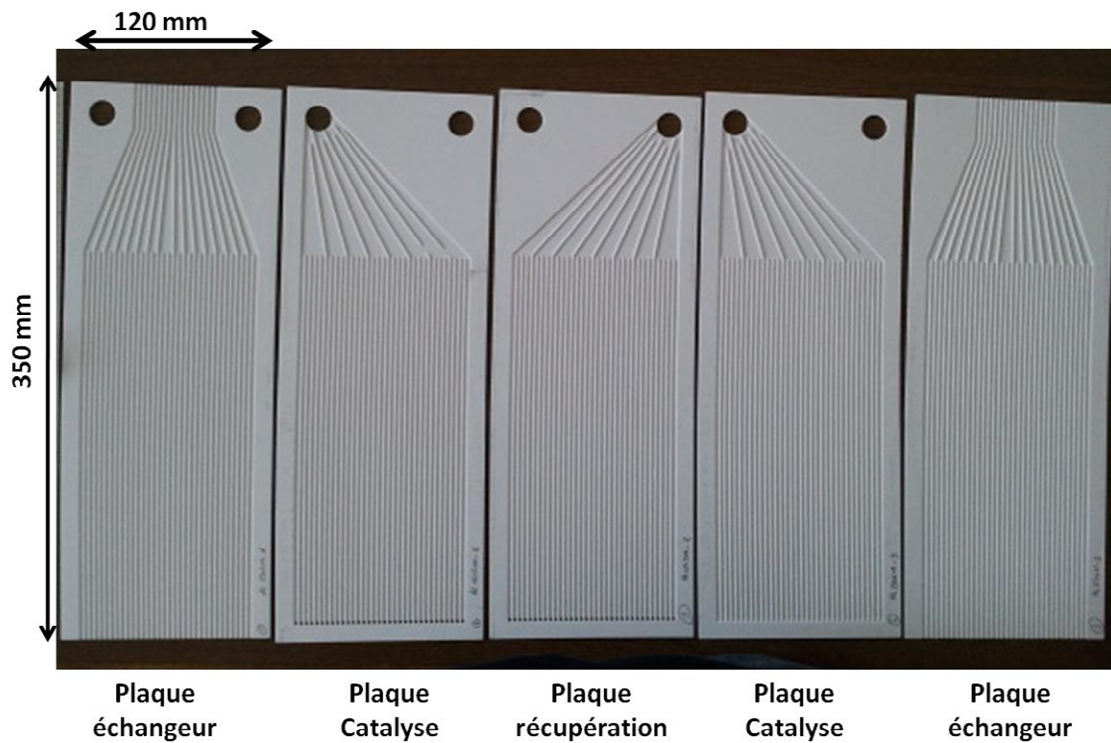


Figure 21 : Démonstration de faisabilité par stéréolithographie des plaques d'un module taille ETR frittées à 1730°C pendant 2 heures sous air.

L'étude dilatométrique (Figure 22) montre que, même sur une plaque de dimension ETR, la différence de retrait maximale relevée est de 0,6%, soit du même ordre de grandeur que pour une plaque de 100x100 mm².

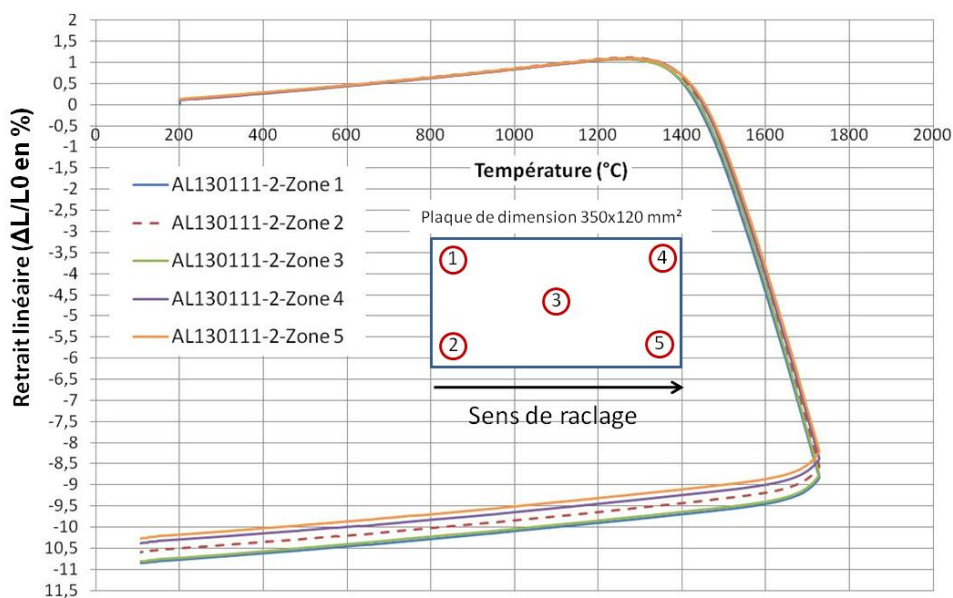


Figure 22 : Etude dilatométrique sur 5 zones représentatives d'une plaque de 350x120x2 mm³.

IV. Conclusion

Le procédé de stéréolithographie choisi pour sa flexibilité autorise une évolution du design aisée et sans surcoût. La compréhension du procédé a permis d'établir les cycles thermiques de déliantage et de frittage. La réalisation de plaques a servi de démonstration de faisabilité de l'échelle laboratoire jusqu'à l'échelle semi-industrielle.

Nous allons maintenant aborder le deuxième point clé dans la réalisation d'un module : le développement d'une technique d'assemblage.

Bibliographie :

1. Fantozzi G., L.G.S., Nièpce J.C., *Science & technologies céramiques*. 2009: GFC.
2. Avila, P., M. Montes, and E.E. Miró, *Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies*. Chemical Engineering Journal, 2005. **109**(1-3): p. 11-36.
3. Allanic A.L, S.P., *Fast three-dimensional modelling method and device, and three-dimensional part obtained by fast three-dimensional modelling*. 2000: French Patent.
4. J., Z., *Doctor blade for applying free-flowing or powdered substances on flat surfaces*. 1990.
5. <http://www.xlim.fr/data/MINACOM/macao/2/Stereo1.gif>. page Internet visitée le 11/03/2011.
6. Aboulatim, Y., *Stéréolithographie des matériaux céramiques : Cinétique de photopolymérisation et interactions rayonnement-matière*, in *Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface* 2008, Université de Limoges.
7. Decker, C., *Polymérisation sous rayonnement UV*. Techniques de l'ingénieur : traité plastique et composites, 2001. **AM 3044**: p. 1-14.
8. http://people.rit.edu/deeemc/courses/0305-676/reference/Imprint/irgacure_651.pdf.
9. Griffith M.L., H.J.W., *Ultraviolet Curable Ceramic Suspensions for Stereolithography of Ceramics* Am. Soc. Mecha. Eng., 1994. **68(2)**: p. 529-34.
10. Jacobs, P.F., *Rapid Prototyping and Manufacturing : Fundamentals of Stereolithography*. 1993, Texas: McGraw-Hill.
11. Bernache-Assollant, D., *le frittage des céramiques et métaux (1ere partie) Le frittage en phase solide*. L'industrie Céramique & verrière, 1997. **N°925**: p. 257-273.
12. Bernache-Assollant, D., *Chimie-physique du frittage*, ed. Forceram. 1993, Paris: Hermes.

Chapitre IV

CHP IV – Assemblage de l'échangeur-réacteur

I. Synthèse bibliographique : méthodes d'assemblage pour la réalisation de pièces céramiques à architecture complexe..... 83

A. Méthodes d'assemblage avec intermédiaire de collage	83
1. Assemblage de céramiques en cru	83
a) Utilisation d'un adhésif comme agent intermédiaire	83
b) Utilisation du liant de la bande comme agent de collage.....	84
2. Assemblage de céramiques frittées	84
a) Utilisation d'un verre	84
b) Utilisation d'une poudre nanométrique.....	84
c) Liaison par réaction-diffusion (LDR).....	84
d) Liaison par une réaction exothermique	85
e) Brasure non réactive.....	85
B. Méthodes d'assemblage sans intermédiaire de collage	86
1. Assemblage de céramiques en cru	86
a) Assemblage sous pression à l'ambiante	86
b) Méthode d'assemblage par coulage en bande.....	86
2. Assemblage de céramiques frittées	87
a) Assemblage superplastique.....	87
C. Conclusions.....	88

II. Assemblage en cru de plaques unitaires stéréolithographiées .. 89

A. Principe général de la méthode	89
B. Présentation du procédé de coulage en bande	89
C. Assemblage dit à « iso-compacité »	90
1. Formulation des bandes et comportement rhéologique	90
2. Protocole d'assemblage	91
3. Résultats	92
a) Visualisation de l'interface	92
b) Réflexion sur la différence de retrait	93
D. Modification du pourcentage volumique de poudre	94
E. Essai d'assemblage de 8 plaques architecturées taille « laboratoire ».....	96

III. Assemblage des plaques unitaires stéréolithographiées frittées

A. Principe général de la méthode	97
---	----

B. Protocole d'assemblage	98
C. Résultats	99
D. Assemblage d'un module de 34 plaques.....	101
IV. Scale-up vers la réalisation d'un réacteur taille ETR	102
A. Essais d'assemblage de plaques ETR	102
B. Evolution de la densité relative des plaques ETR à chaque étape de l'assemblage	103
1. Origine de la fissuration.....	103
2. Modification du cycle de frittage des plaques.....	104
3. Réalisation d'un aplanissement avec le nouveau cycle.....	105
C. Etude des mécanismes responsables de la densification et du grossissement des grains	106
D. Modification de la rampe de température au cours du frittage et validation....	109
E. Réalisation d'un module de 5 plaques taille ETR	110
F. Discussion sur les limites de la méthode	111
V. Conclusions	112

Le principal verrou technologique pour la fabrication de l'échangeur-réacteur est l'assemblage des plaques unitaires. A cet effet, il est nécessaire de développer une méthode d'assemblage capable non seulement d'assurer la cohésion mécanique du système, mais aussi son étanchéité à l'hydrogène sous 30 bar à 900°C dans une atmosphère riche en vapeur d'eau.

I. Synthèse bibliographique : méthodes d'assemblage pour la réalisation de pièces céramiques à architecture complexe

L'émergence de diverses techniques d'assemblage a permis, au cours des dix dernières années, une accélération du développement de structures 3D complexes multi-composants. De nombreuses méthodes d'assemblages ont été mises au point pour des liaisons céramique/métal ou pour des liaisons céramique/céramique. Ces méthodes peuvent être réparties en deux grands groupes. Le premier groupe est constitué des techniques utilisant un intermédiaire d'assemblage (liaison par adhésif, brasage, interphase en verre...). Le second groupe correspond aux méthodes n'utilisant pas d'intermédiaire d'assemblage et est souvent basé sur l'interdiffusion des matériaux mis en regard (co-frittage sous pression ou non).

A. Méthodes d'assemblage avec intermédiaire de collage

Les méthodes utilisant un intermédiaire de collage ont été différenciées dans deux sous-catégories. L'assemblage de pièces céramiques en cru et l'assemblage de céramiques frittées.

1. Assemblage de céramiques en cru

a) Utilisation d'un adhésif comme agent intermédiaire

Cette méthode d'assemblage [1, 2] consiste à joindre deux ou plusieurs bandes obtenues par coulage en bande avec un film polyester adhésif d'environ 12 µm d'épaisseur. L'assemblage est réalisé à température ambiante et sous faible pression. L'utilisation de cette méthode, couplée à un outil de découpe (par exemple laser), permet de réaliser des pièces céramiques de formes complexes.

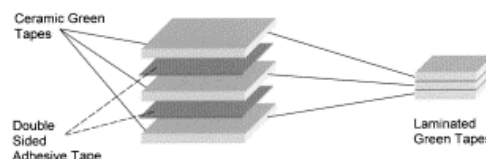


Figure 1 : Fabrication d'un laminé de 3 couches : la couche intermédiaire entre deux bandes en cru est un adhésif.

b) Utilisation du liant de la bande comme agent de collage

A partir de bandes obtenues par coulage de suspensions aqueuses, il a été élaboré un protocole utilisant, comme agent collant, le même liant que celui entrant dans la formulation des bandes. Les surfaces à assembler sont trempées dans de l'eau, puis dans une solution contenant ce liant. Une pression est ensuite exercée à température ambiante. Après traitement thermique, les monolithes ainsi élaborés présentent des interfaces de bonne qualité n'altérant pas les propriétés mécaniques de l'ensemble [3-5].

2. Assemblage de céramiques frittées

a) Utilisation d'un verre

Il existe de nombreux brevets sur des méthodes de scellement céramique par un verre [6-8]. Les applications potentielles sont le scellement de piles à combustible planes ou tubulaires, mais aussi de réacteurs membranaires pour la production de syngas. Le problème avec ce type de solution est la limite en température acceptable (650°- 800°C) liée au Tg du verre.

b) Utilisation d'une poudre nanométrique

Un brevet [9] propose une méthode pour assembler des pièces en alumine polycristalline. L'assemblage repose sur l'utilisation d'une alumine α fine (100 nm), donc très réactive, pour réaliser un assemblage à relativement basse température (*i.e.* 1300°C). Cette alumine est déposée sous forme d'une pâte ou d'une bande.

c) Liaison par réaction-diffusion (LDR)

Les méthodes d'assemblage par réaction-diffusion nécessitent généralement un polissage préalable des surfaces à assembler. Un film métallique (de 1 à 10 μm) est ensuite déposé sur les surfaces à joindre par pulvérisation, dépôt...

Le film métallique peut être un alliage si la céramique contient plusieurs types d'atomes métalliques. La LRD est obtenue par un traitement thermique à une température proche de la température de fusion du métal et peut avoir lieu sous charge et sous atmosphère contrôlée. Lors du ramollissement du film sous l'effet de la température, il y a comblement des aspérités ou porosités de surface, ce qui améliore le contact entre la couche intermédiaire et le matériau à assembler. Puis, des mécanismes de diffusion/dissolution/reprécipitation/réaction/oxydation autorisent la formation de l'interphase désirée.

Un exemple d'assemblage de saphir par un film d'aluminium est exposé dans un brevet [10]. L'oxydation contrôlée de l'aluminium permet de former de l'alumine, mobile dans le film d'aluminium fondu et qui cristallise sur le saphir.

Un assemblage de type brasure est également utilisé [11]. De l'oxyde de bore pur sert de couche intermédiaire à l'assemblage d'une alumine. L'oxyde de bore a été choisi pour son bas point de fusion (450°C) et sa réaction possible avec l'alumine pour former une solution solide stable.

Le Tableau 1 regroupe des matériaux qu'il a été possible d'assembler par LRD.

	AlN	Al ₂ O ₃	SiC	Si ₃ N ₄
Atmosphere at time of joining or heating after joining	Nitrogen or mixture of nitrogen/hydrogen	Oxidizing atmosphere	Carbon monoxide atmosphere	Nitrogen or ammonia atmosphere
Temp. at time of joining or heating after joining	500 to 1000° C.	1000 to 1500° C.	1000 to 1800° C.	1200 to 1400° C.
Pressure at time of joining or heating after joining	1 atm	1 atm	1 atm	1 atm
Transverse rupture strength kg/mm ²	~30	20-50	~50	~40
Heat resistance	same as sintered body	same as sintered body	same as sintered body	same as sintered body

Ceramics	Metal (joining material)	Treatment After Joining
Si ₃ N ₄	Silicon	Nitriding
AlN	Aluminum	Nitriding
SiC	Silicon	Carbonization

Tableau 1 : Propriétés des céramiques assemblées par la méthode de réaction-diffusion (brevet [12]).

d) Liaison par une réaction exothermique

Un assemblage de pièces en SiC [13] a été réalisé avec un mélange de poudres de titane, de carbone et au moins 15% massique de nickel maintenu sous une pression de 20 MPa. L'assemblage est effectué sous argon à 1250°C. A cette température, les trois composés réagissent de manière exothermique pour former une solution solide.

e) Brasure non réactive

Le CEA a mis au point un procédé d'assemblage à base de carbure de silicium par brasage non-réactif, dans lequel les pièces mises en contactes sont chauffées pour faire fondre totalement ou au moins partiellement la composition de brasure. Au refroidissement, la brasure se solidifie en formant un joint moyennement réfractaire. La brasure est un alliage binaire de silicium et de nickel [14].

B. Méthodes d'assemblage sans intermédiaire de collage

1. Assemblage de céramiques en cru

a) Assemblage sous pression à l'ambiante

Une méthode de fabrication de structures céramiques interconnectées en 3 dimensions a été développée à l'Université de Bristol [15]. Une pièce céramique est mise en forme dans un moule après évaporation du solvant d'une suspension composée d'une poudre céramique (alumine) et d'un liant thermoplastique (le polyvinyl butyral (PVB)). La pièce ainsi obtenue est ensuite usinée en cru.

Les pièces usinées sont ensuite assemblées à l'ambiante en mouillant les interfaces avec un solvant, le 1-butanol. Le PVB présente une bonne solubilité dans le 1-butanol. Le 1-butanol a été choisi pour son haut point d'ébullition (117,7°C) et son bas taux d'évaporation. Il y a alors interdiffusion des chaînes polymériques du PVB à l'interface des deux pièces en vis-à-vis. Afin d'améliorer le contact, une pression de l'ordre de 0,25 MPa est appliquée.

L'architecture assemblée est ensuite déliantée (élimination des organiques), puis frittée (densification). Par cette technique, il est possible d'obtenir des interfaces présentant une microstructure homogène et continue entre deux pièces (Figure 24).

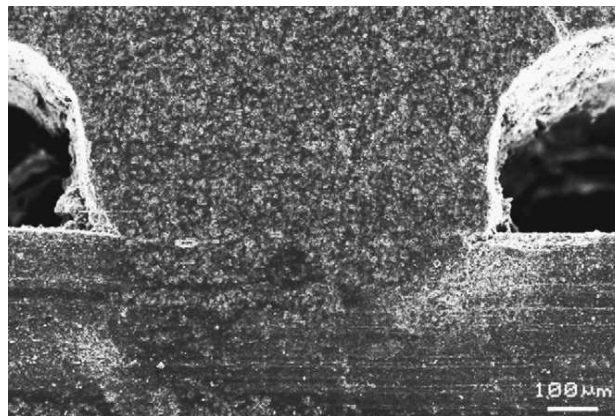


Figure 2 : Photographie MEB de la section d'un assemblage après frittage montrant l'homogénéité de structure entre les composants assemblés [15].

b) Méthode d'assemblage par coulage en bande

Le coulage en bande (*Tape casting*) est un procédé qui permet de mettre en forme des bandes d'épaisseurs contrôlées (typiquement de 50 μm à quelques millimètres). Ce procédé, couplé à une machine de découpe laser, permet de réaliser des formes très variées. Une bande se compose principalement d'une poudre céramique (composé inorganique), d'un liant et d'un plastifiant (composés organiques) qui lui confèrent sa forme, sa cohésion et sa souplesse.

Les techniques d'assemblage qui ont été développées avec le coulage en bande sont principalement la thermo-compression et le laminage par l'intermédiaire de rouleaux.

Thermo-compression :

La cohésion des bandes est apportée par le liant qui est le plus souvent un polymère thermoplastique. En contrôlant la pression appliquée sur un empilement de bandes à une température légèrement supérieure au Tg de la phase organique, il est possible de faire inter-diffuser les chaînes polymériques du liant entre deux bandes et ainsi d'assurer la cohésion.

Dans la littérature, la thermo-compression a beaucoup été étudiée. Les références [16, 17] se concentrent sur les caractéristiques mécaniques d'assemblages réalisés par thermo-compression de bandes alumine/zircone.

Rouleaux rotatifs :

Une méthode d'assemblage de laminés par compression en cru entre des rouleaux a été mise au point par Etre *et al.* [18].

2. Assemblage de céramiques frittées

a) Assemblage superplastique

Des matériaux composites Alumine/Zircone contenant de 0% à 100% de zircone ont été assemblés par déformation superplastique [19]. La déformation superplastique permet l'adaptation des surfaces à joindre. L'assemblage est provoqué par diffusion d'atomes à l'interface. Cette technique requiert des microstructures très fines et des pressions relativement élevées.

Les assemblages obtenus ont été réalisés à 1280°C, 1350°C et 1400°C sous une pression comprise entre 30 et 50 MPa.

Dans notre cas, la microstructure des plaques d'alumine MR32 frittées ne permet vraisemblablement pas un comportement superplastique dans des conditions raisonnables de température et de pression, la taille des grains étant trop importante. Cette méthode d'assemblage n'est donc pas applicable.

C. Conclusions

Les techniques utilisant un intermédiaire d'assemblage représentent la grande majorité des méthodes. Ces techniques sont adaptées pour assembler deux matériaux de natures différentes. Elles permettent d'accommoder les différences de coefficient de dilatation entre deux matériaux (par exemple la liaison entre une céramique et un métal). L'inconvénient majeur de cette famille de techniques d'assemblage vient de l'instabilité thermique et/ou chimique potentielle du système ainsi assemblé. En effet, la couche intermédiaire est souvent d'une nature différente de celle des matériaux à lier, et peut constituer à ce titre un point faible. La sollicitation à haute température sous pression et sous atmosphère humide (H_2 , CO_2 - CO - CH_4 , H_2O) du réacteur Loki-R implique des interfaces parfaites entre les plaques unitaires. L'hétérogénéité du matériau n'est pas souhaitée.

La seconde famille de techniques d'assemblage en cru, sans intermédiaire de collage, repose soit sur la solubilité de la phase organique dans un solvant, soit sur sa capacité à fluer en température. Dans les deux cas, il y a interdiffusion du polymère à l'interface. Les assemblages ainsi réalisés permettent d'obtenir des interfaces avec des microstructures homogènes et de même nature que celle des matériaux à assembler. Dans notre cas, aucun des nombreux solvants testés n'a permis de solubiliser le polymère obtenu par photopolymérisation.

Des mesures par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) sur des échantillons de résines polymérisées ont montré l'absence d'une température de transition vitreuse (T_g) et donc l'incapacité de notre matériau à devenir ductile. La phase organique de notre système appartient à la famille des polymères thermodurcissables.

Dans la littérature, les meilleures microstructures d'assemblages ont été obtenues par interdiffusion d'une phase organique ductile à l'interface. Cette phase ductile absente de notre système a été introduite entre deux pièces à assembler par intercalation d'une bande dont la matrice de mise en forme est un liant thermoplastique. La bande possède donc la capacité de se déformer au dessus de la température de transition vitreuse de la phase organique. Elle est ainsi susceptible d'épouser parfaitement la topologie des surfaces à assembler. Cette bande intermédiaire fabriquée par coulage en bande est chargée avec la même alumine que celle ayant servi à la mise en forme des pièces par stéréolithographie (Alumine MR32).

II. Assemblage en cru de plaques unitaires stéréolithographiées

A. Principe général de la méthode

L'introduction d'une phase ductile chargée en alumine (MR32) à l'interface nous est apparue être une solution satisfaisante.

Nous avons utilisé le procédé du coulage en bande pour fabriquer des bandes d'environ 200 μm d'épaisseur. La phase organique, à base d'un polymère thermoplastique et d'un plastifiant permet un fluage aisé au dessus de sa température de transition vitreuse (T_g) et sous faible charge. Le co-frittage des plaques et des bandes nécessitera d'accorder les retraits au frittage de ces deux éléments constitués de la même alumine.

B. Présentation du procédé de coulage en bande

Des travaux réalisés au laboratoire ont servi de base à la formulation de la première bande [20-23].

La méthode de coulage utilisée est du type « *doctor Blade* » (Figure 3). Une suspension est introduite dans un sabot de coulage mobile constitué d'un réservoir et de deux couteaux dont les hauteurs sont réglables. La suspension est cisailée entre les couteaux mobiles et le support fixe. Le support fixe est constitué d'une plaque de verre revêtue d'un film mylar® siliconé afin de faciliter le décollage de la bande.

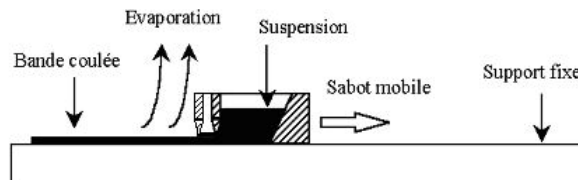


Figure 3: Dispositif de coulage en bande non continu.

La propriété la plus importante d'une suspension est son comportement rhéologique. Un comportement rhéo-fluidifiant est recherché. Ce comportement est caractérisé par une diminution de la viscosité sous l'effet d'un gradient de cisaillement. C'est principalement le liant qui confère ce comportement à la suspension. Lors du cisaillement de la suspension, les chaînes de polymère du liant s'orientent et la viscosité apparente diminue. Immédiatement après le coulage, la viscosité de la suspension s'élève à nouveau, permettant de réduire la mobilité des différents constituants et d'éviter la sédimentation des grains céramiques dans l'épaisseur de la bande, donc d'obtenir une bande en cru homogène.

La vitesse du sabot (v en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et la hauteur des couteaux (e en m) vont déterminer l'épaisseur de la bande en cru. Pour une suspension de comportement Newtonien, ces deux

valeurs sont liées en première approximation au gradient de cisaillement γ (s^{-1}) selon l'Équation 1.

$$\text{Équation 1 : } \gamma = \frac{v}{e}$$

Le séchage de la bande est réalisé en conditions isothermes et en atmosphère confinée et saturée en solvant, de manière à contrôler l'évaporation du solvant.

C. Assemblage dit à « iso-compacité »

La valeur de référence pour caractériser l'état de densification d'une pièce est la compacité. La compacité se définit comme le rapport de la densité mesurée sur la densité théorique (d/d_{th}). La compacité en cru reflète directement la qualité de l'empilement granulaire après mise en forme. En général une compacité en cru maximale est recherchée afin de minimiser les retraits au frittage.

La connaissance de la compacité en cru pour la bande et pour les composants stéréolithographiés à assembler semble donc primordiale. Nous cherchons à accorder cette compacité en cru de façon à co-fritter la bande et les composants au cours d'un même traitement thermique. Au final, il doit être possible d'obtenir une pièce dont l'interface a totalement disparu au profit d'une microstructure homogène et continue.

1. Formulation des bandes et comportement rhéologique

La compacité des pièces en cru élaborées par stéréolithographie est de 62,4%. Cette valeur, mesurée à partir d'échantillons issus de plusieurs fabrications, est considérée comme une constante.

Le Tableau 2 présente la formulation de la bande utilisée pour réaliser le premier essai d'assemblage (compacité de 62,25%). Pour des raisons de confidentialité, les références commerciales des produits utilisés ne seront pas mentionnées.

Le taux de charge massique en poudre tient compte du volume total de la suspension (poudre+phase organique+solvant) tandis que le pourcentage volumique de poudre est calculé après évaporation du solvant.

	Bande 1
Taux de charge massique en poudre MR32 de la suspension	40%
Ratio Liant/plastifiant	0,72
% volumique de poudre dans la bande	62,5%
Compacité	62,25%

Tableau 2 : Formulation type d'une bande de compacité 62,25% à partir de 4 paramètres clés.

La Figure 4 montre le comportement rhéologique de la suspension correspondant à la bande 1. Le rhéomètre ARG2 de TA instrument a été utilisé avec une géométrie cône/plan (angle de 2°).

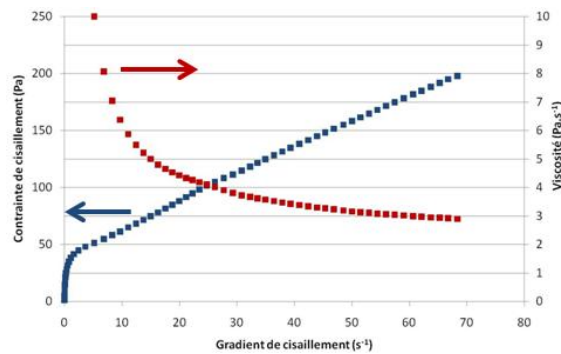


Figure 4 : Rhéogrammes de la bande 1.

En réglant la hauteur des couteaux à 400 μm et la vitesse du sabot sur 0,8 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, la suspension est cisailée avec un gradient de 30 s^{-1} (selon l'Équation 1). La viscosité de la suspension est donc de 3,5 $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$. Avec ces paramètres, nous obtenons des bandes en cru de 240 μm d'épaisseur.

2. Protocole d'assemblage

Une fois la bande coulée et séchée, une machine de découpe laser lui donne la forme de l'interface à assembler. Dans un premier temps, des coupons stéréolithographiés rectangulaires ont été assemblés ($60\times 20\times 1,6 \text{ mm}^3$) selon le protocole présenté Figure 5.

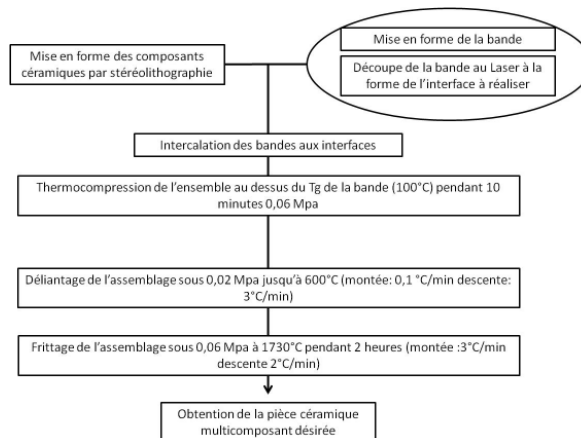


Figure 5 : Protocole d'assemblage de pièces en cru.

La thermocompression sous une faible pression de 0,06 MPa n'augmente pas la compacité en cru des compacts qui serviront à l'étude dilatométrique. Effectivement, la compacité d'une pastille de 30 mm de diamètre composée d'un empilement de 10 pastilles unitaires thermocompressées (épaisseur de 2,4 mm) est identique à la moyenne des compacités des bandes en cru. Il est important de l'avoir vérifié car la thermocompression aurait pu modifier l'état de l'empilement granulaire et donc le retrait au cour du frittage.

3. Résultats

a) Visualisation de l'interface

Un assemblage réalisé avec deux plaques stéréolithographiées de 60x20x1,6 mm³ a été découpé en différentes zones. Elles ont été polies miroir et un gravage thermique des joints de grains a été effectué à 1700°C pendant 10 min avec une rampe de montée et de descente de 10°C/min.

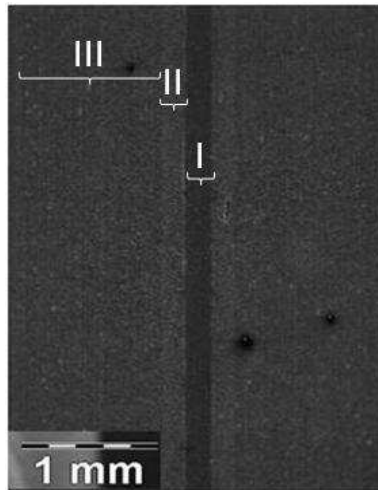


Figure 6 : Photographie MEB (x20) de l'assemblage réalisé.

La photographie Figure 6 prise au Microscope Electronique à Balayage est représentative de l'assemblage obtenu. Trois zones notées I, II et III se distinguent par leurs niveaux de contraste. La zone I, la plus sombre, correspond à la bande. La zone III est constituée du corps des coupons mis en forme par stéréolithographie. Enfin la zone II est intermédiaire entre les coupons et la bande. La densité relative de chacune des zones a été évaluée par analyse d'images à l'aide du programme ImageJ (Figure 7).

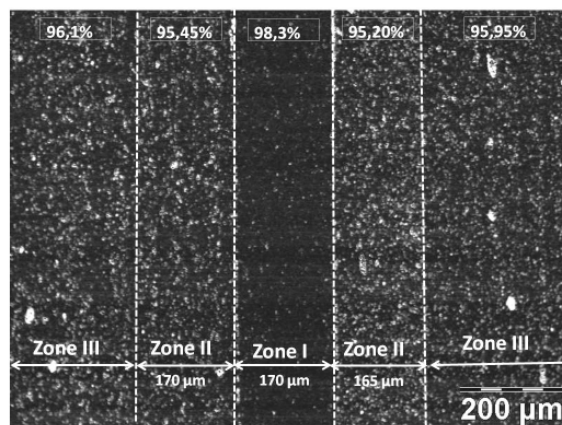


Figure 7 : Densité relative évaluée en fonction de la zone de l'assemblage.

On constate une densité finale très différente entre la bande et les plaques stéréolithographiées.

b) Réflexion sur la différence de retrait

Le retrait d'une pièce au cours du frittage s'opère dans les trois dimensions. On a vu dans le chapitre III que le retrait de pièces stéréolithographiées était anisotrope. Il est de 10,7% dans le plan XY alors qu'il est de 15,8% dans l'épaisseur Z pour un frittage à 1730°C à 6°C/min sans palier.

Les retraits linéaires d'une pastille de 10 disques thermocompressés (30 mm de diamètre et 2,4 mm d'épaisseur) et d'un échantillon stéréolithographié (7 mm de diamètre et 2,2 mm d'épaisseur) ont été mesurés et comparés dans le plan XY définie chapitre III p.74 (Figure 8). La bande prend au cours du frittage un retrait linéaire de 9,1%, contre 10,7% pour les coupons stéréolithographiés. Cette différence va à l'inverse de l'écart de densité mesuré entre la bande et les plaques (les densités en cru sont similaires).

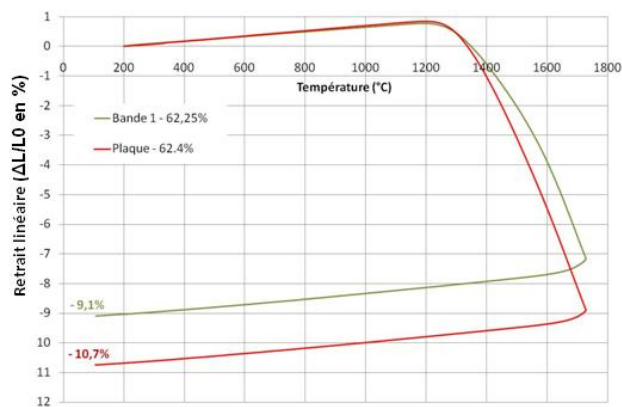


Figure 8 : Analyses dilatométriques d'une bande de compacité 62,25% (9,1% de retrait linéaire) en comparaison du comportement d'un échantillon stéréolithographié référence (10,7% de retrait linéaire) dans la direction XY.

Le retrait de la bande après frittage dans la direction Z a été calculé à partir de la Figure 7. L'épaisseur de la bande après frittage (170 μm) correspond à un retrait linéaire dans l'épaisseur Z de 29,2% par rapport à la bande en cru.

Le Tableau 3 regroupe les valeurs des densités en cru et après frittage ainsi que les retraits linéaires selon le plan XY et l'épaisseur Z pour la bande et les plaques.

	Bande	Plaque
Densité pièce en cru	62,25%	62,4%
Densité pièce frittée	98,3%	96%
Retrait en XY	9,1%	10,7%
Retrait en Z	29,2%	15,8%

Tableau 3 : Evolution de la densité et du retrait (selon une direction) après frittage.

La bande et les plaques ont un retrait linéaire relativement proche dans le plan (9,1% pour 10,7%) ce qui explique l'absence de fissuration aux interfaces. En revanche, le retrait dans l'épaisseur Z, très différent pour la bande (29,2%) et pour les plaques (15,8%), explique la différence de densité après frittage.

Ce comportement montre que le critère initialement choisi comme référence, la compacité en cru, n'est pas suffisant. Le fluage de la bande lors de la montée en température et l'empilement granulaire obtenu après coulage modifient la densification des matériaux. Nous avons donc développé une stratégie consistant à modifier le pourcentage volumique de poudre au sein de la bande pour accorder *a posteriori*, par une approche essais-erreurs, les retraits de la bande intermédiaire et des coupons stéréolithographiés.

D. Modification du pourcentage volumique de poudre

Afin d'abaisser la densité finale des bandes, le taux de charge en alumine a été modifié pour conduire à des bandes dont les compacités en cru varient de 53,9% à 60%. (Tableau 4).

	Bande 2	Bande 3	Bande 4	Bande 5
Taux de charge de la suspension	33%	35%	37%	39%
Ratio Liant/plastifiant	0,72	0,72	0,72	0,72
% volumique de poudre	56%	58%	60%	61,5%
Compacité en cru	53,9%	57,1%	58,4%	60%

Tableau 4 : Compacité des bandes obtenues avec différents taux de charge en alumine MR 32.

Les retraits au frittage des bandes 2 à 5 ont été comparés au retrait d'un échantillon stéréolithographié référence dans le plan XY (Figure 9).

Le comportement au frittage des nouvelles bandes obéit bien à la logique attendue : plus la compacité initiale est élevée, plus le retrait au frittage est faible. Les bandes 2 et 5 se retrouvent de part et d'autre de la courbe correspondant à l'échantillon référence. Un taux de charge intermédiaire (bande 3 et 4) permet un empilement proche de celui rencontré au sein des pièces stéréolithographiées. Au vu des courbes de retraits (Figure 9), la bande 4 semble susceptible d'assurer un bon co-frittage ($\Delta_{\text{retrait}}=0,3\%$).

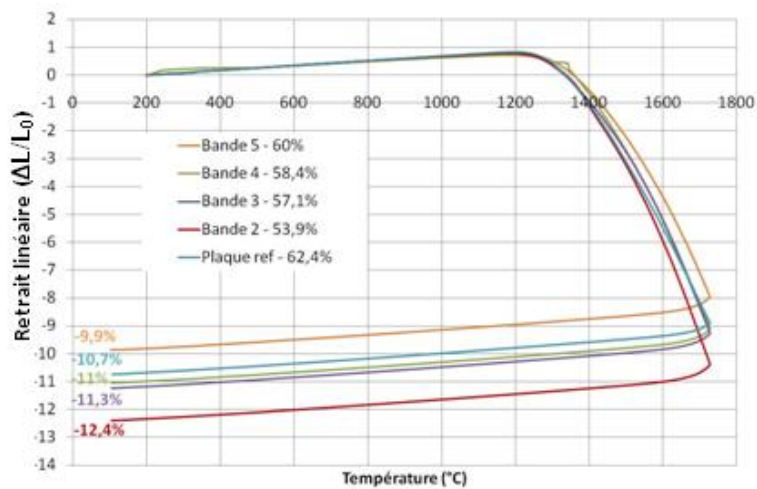


Figure 9 : Analyses dilatométriques du comportement au frittage de bandes de compacité différentes en comparaison du comportement d'un échantillon stéréolithographié référence dans le plan XY.

Un assemblage de deux plaques stéréolithographiées de $60 \times 20 \times 1,6 \text{ mm}^3$ a donc été réalisé avec la bande 4 selon le protocole explicité Figure 5 p.91. La bande 4 a été découpée au laser aux bonnes dimensions. Afin de juger de la qualité des interfaces, des découpes de l'assemblage ont été effectuées en différentes zones. Elles ont été polies miroir et un gravage thermique des joints de grains a été effectué à 1700°C pendant 10 min avec une rampe de montée et de descente de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les images MEB de l'assemblage (Figure 10), réalisé à partir de la bande 4, confirment l'analyse dilatométrique (Figure 9).

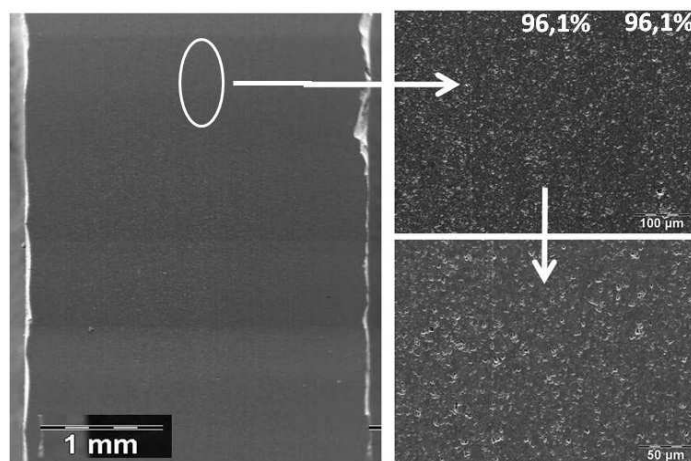


Figure 10 : Visualisation de l'assemblage réalisé avec la bande 4.

La densité de la bande 4 et des plaques dans l'assemblage a été évaluée par analyse d'images sur plus de 1000 grains à l'aide du programme ImageJ. Elles sont identiques et égale à 96,1% de la densité théorique.

Le co-frittage a été réussi avec la bande 4 (Figure 10). La microstructure de l'assemblage dans son ensemble est homogène et continue. Il s'agit d'un résultat très satisfaisant et comparable aux meilleures microstructures d'assemblages décrites dans la littérature.

Le protocole mis au point Figure 5 a donc été validé dans son principe. Avant de tenter un assemblage de taille ETR (350x120x100 mm³), un essai d'assemblage de 8 plaques unitaires architecturées taille « laboratoire » (100x100x2mm³) a été réalisé.

E. Essai d'assemblage de 8 plaques architecturées taille « laboratoire »

Les 8 plaques unitaires ont été assemblées selon le protocole Figure 5 p.91. Le résultat de l'assemblage après frittage est présenté Figure 11.

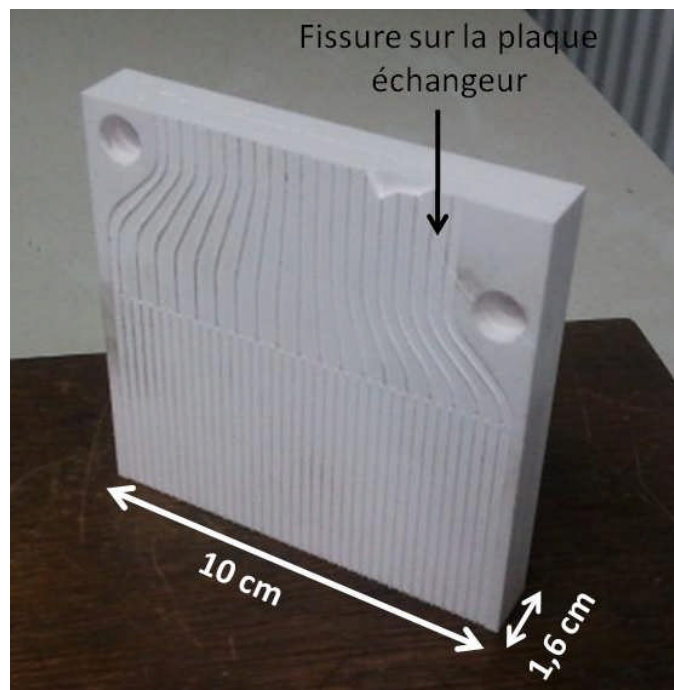


Figure 11 : Module de 8 plaques assemblées en cru selon le protocole décrit Figure 5.

La plaque supérieure de ce module (plaque échangeur thermique) a fissuré au cours du traitement thermique. Ce point précis est révélateur des limites de l'assemblage de pièces en cru. Si une amorce de fissure est présente au sein d'une plaque, elle ne sera révélée/propagée qu'après traitement thermique rendant l'ensemble du module inutilisable. D'un point de vue économique, cette voie d'assemblage présente à ce titre, un risque non négligeable.

En partant de ce constat, il a été décidé d'explorer la possibilité de séparer la mise en forme et le frittage des plaques unitaires de l'assemblage à proprement parlé (*i.e.* assemblage de plaques déjà frittées). Les plaques présentant un défaut sont ainsi éliminées avant assemblage.

III. Assemblage des plaques unitaires stéréolithographiées frittées

A. Principe général de la méthode

Contrairement à la méthode d'assemblage en cru où l'objectif était de réaliser un co-frittage, il faut maintenant formuler une bande dont le retrait au cours du frittage soit minimum. Il s'agit de la formulation de la bande 6 dont les caractéristiques sont comparées à celles de la bande 1 (la plus concentrée réalisée jusqu'à ce point) dans le Tableau 6.

	Bande 1	Bande 6
Taux de charge de la suspension (Poudre+Organiques+Solvant)	40%	46%
Ratio volumique Liant/plastifiant	0,72	0,50
% volumique de poudre dans la bande	62,5%	68,2%
Compacité	62,25%	70,70%

Tableau 5 : Comparaison des caractéristiques des bandes 1 et 6.

Le rhéogramme effectué sur la suspension de la bande 6 (Figure 12) permet de calculer le gradient de cisaillement à appliquer pour assurer un coulage dans les conditions optimales. En réglant la hauteur des couteaux à 400 μm et la vitesse du sabot sur 2 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, la suspension est cisailée avec un gradient de 83 s^{-1} (selon l'Équation 1). La viscosité de la suspension est donc de 1 $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$. Avec ces paramètres, nous obtenons des bandes en cru de 250 μm d'épaisseur.

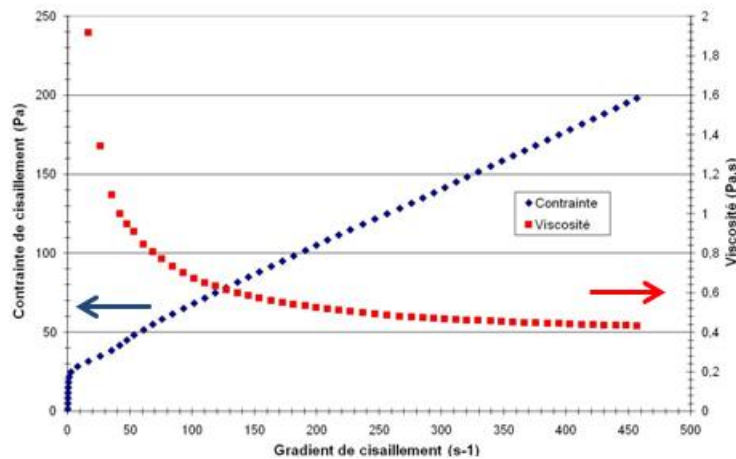


Figure 12 : Rhéogramme de la suspension de la bande 6.

Une mesure dilatométrique nous a permis de mesurer et de comparer le retrait de la bande 6 avec celui de la bande 1 dans le plan XY (Figure 13).

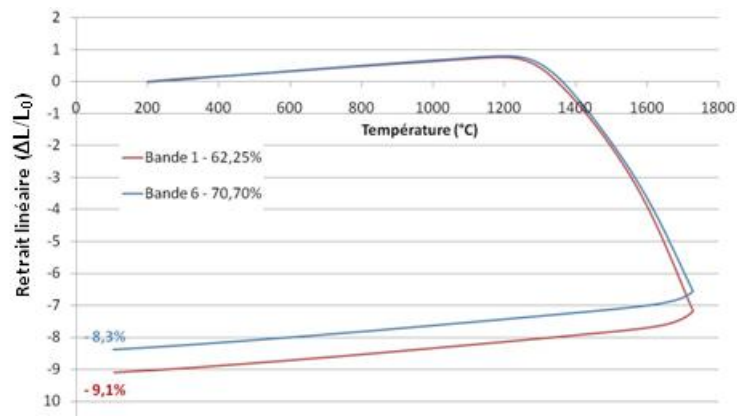


Figure 13 : Minimisation du retrait relatif au frittage entre les bandes 1 et 6 dans le plan XY.

Le retrait relatif entre les bandes 1 et 6 a diminué d'environ 1%. A partir de cette formulation des essais d'assemblage ont été réalisés.

B. Protocole d'assemblage

Le protocole d'assemblage imaginé pour des pièces frittées est présenté Figure 14.

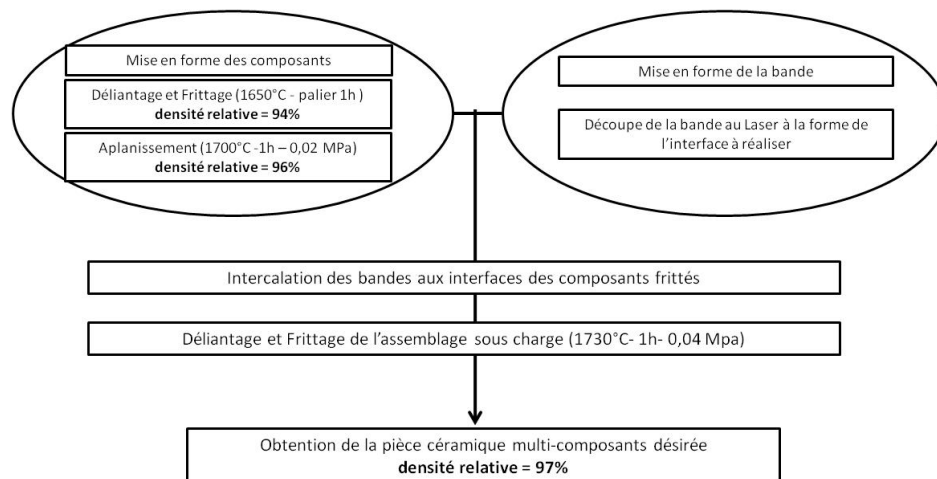


Figure 14 : Protocole expérimental d'assemblage à partir de composants frittés.

Au cours des premiers frittages de plaques unitaires, il est apparu que la planéité n'était pas strictement reproductible d'une plaque à une autre. Or, notre méthode d'assemblage nécessite un contact parfait entre plaques et bandes. Nous avons alors testé la capacité à fluer des plaques frittées à 1650°C/1h, de densité relative égale à 94%. Il est apparu que les plaques d'alumine MR32 commençaient à fluer sous une charge de 0,02 MPa à cette température.

Une étape que nous qualifierons « d'aplanissement » a donc été ajoutée au protocole de fabrication afin d'empiler des plaques planes. Pour commencer, des essais d'assemblage sur des plaques de 100x100x1,6 mm³ ont été effectués.

C. Résultats

Un assemblage de 4 plaques ($100 \times 100 \times 6,4 \text{ mm}^3$) a été réalisé selon le protocole explicité Figure 14. Les modules assemblés de 4 plaques sont présentés Figure 15.

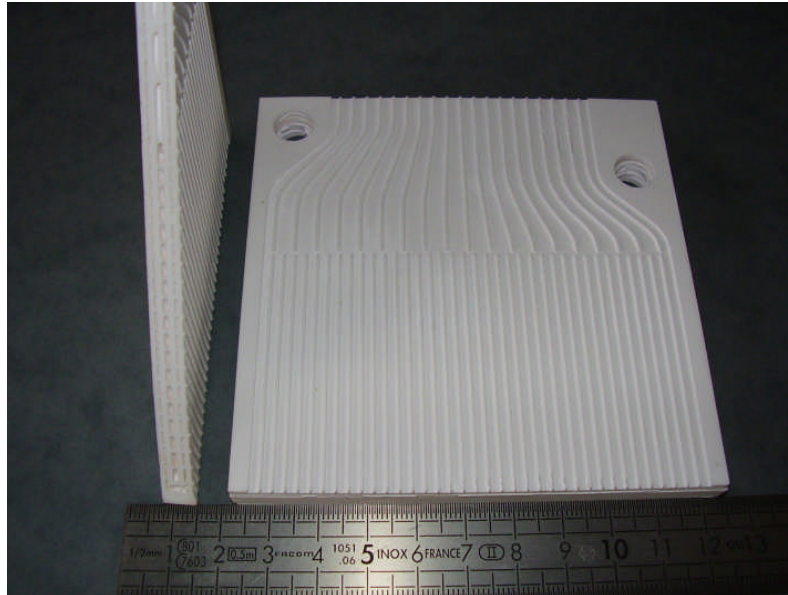


Figure 15: Résultat des premiers essais d'assemblage de plaques initialement frittées.

La qualité des interfaces après une rectification est visible Figure 16.

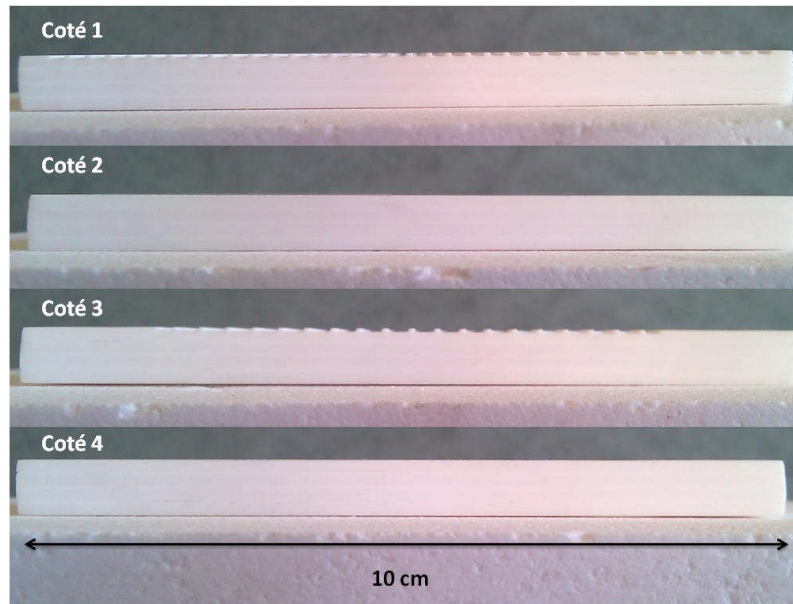


Figure 16 : Visualisation des 4 côtés d'un module de 4 plaques initialement frittées, applanies puis assemblées selon le protocole décrit figure 17.

Des observations MEB des interfaces sont présentées Figure 17 et Figure 18. Deux zones ont été observées, la première représentative des zones massives du réacteur, la deuxième représentative des zones de flux gazeux (canaux).

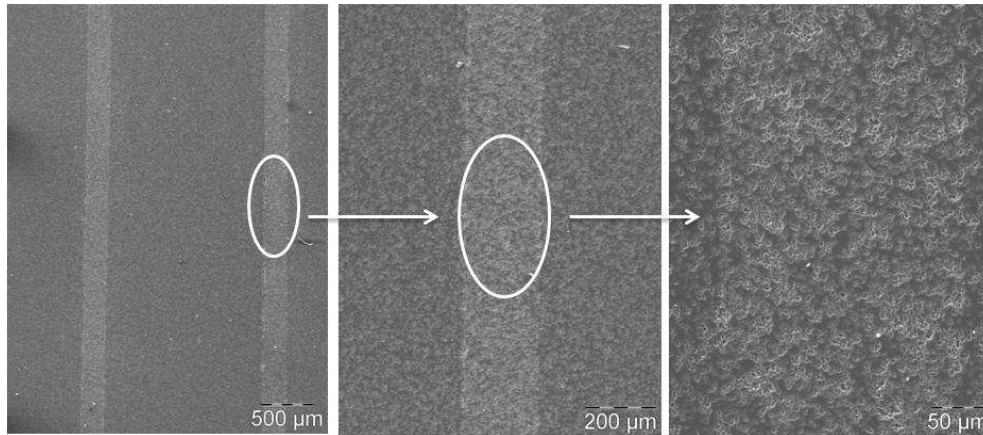


Figure 17 : Interface d'un assemblage dans une partie massive.

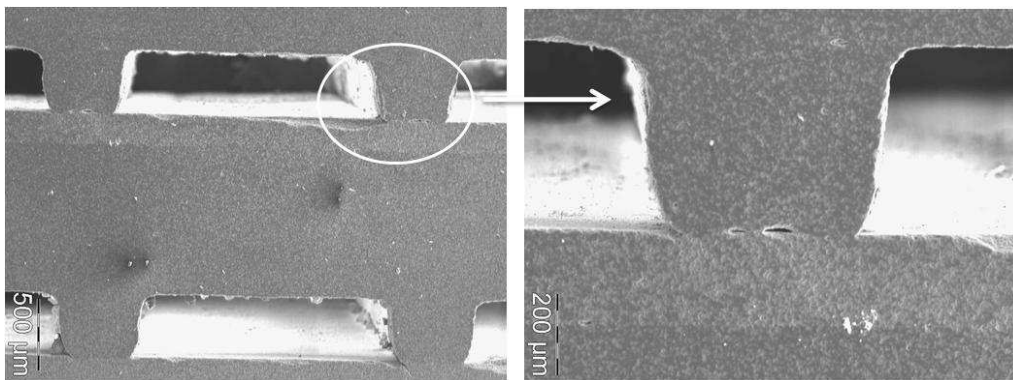


Figure 18 : Interface dans une zone de canaux.

Le contraste entre plaques et bandes sur la Figure 17 suggère une différence de densité et/ou de microstructure. Une analyse d'images sur des photographies prises à différents endroits sur plus de 1000 grains a permis d'évaluer la densité des plaques (96,7%) et de la bande (97%) invalidant l'hypothèse d'une différence de densité (Figure 19).

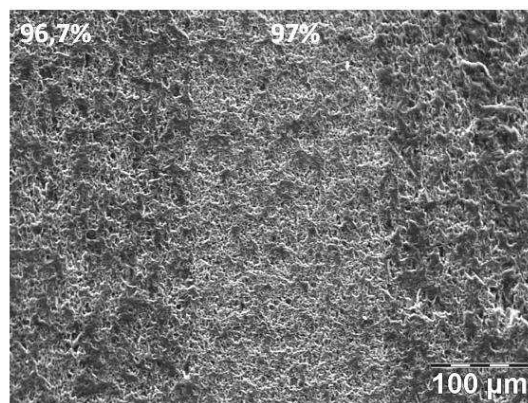


Figure 19 : Evaluation par analyse d'images de la densité de la bande et des plaques pour un assemblage de plaques frittées.

Les plaques ont subi au total 3 traitements thermiques : le premier à 1650°C pour la consolidation, le deuxième à 1700°C sous charge pour l'aplanissement et enfin le dernier à

1730°C sous charge pour l'assemblage. La bande n'a subi, quant à elle, que le dernier cycle thermique. La taille des grains d'alumine au sein de la bande et des plaques est donnée dans le Tableau 6.

	Densité Relative	Taille des grains
Bande (Ecart type)	97% (0,54)	3,2 μm (0,7)
Plaque (Ecart Type)	96,7% (1,20)	17,5 μm (1,1)

Tableau 6 : Densité relative et taille des grains obtenues par analyse d'images sur un assemblage de plaques frittées.

Il apparaît que les grains des plaques ont considérablement grossi au cours des 3 cycles thermiques. Les conséquences de ce grossissement seront détaillées dans le paragraphe IV (p.102) qui abordera le *scale-up* à travers la réalisation d'un réacteur de taille ETR. La densité relative de la bande (97%) est satisfaisante du point de vue de l'étanchéité à l'hydrogène. La différence de taille des grains entre les plaques et la bande explique la différence de contraste observée sur l'image MEB Figure 17 et Figure 19.

D. Assemblage d'un module de 34 plaques

Après avoir validé la méthode sur plusieurs modules élémentaires, un réacteur de 34 plaques a été assemblé selon le protocole Figure 14. Le réacteur est correctement assemblé et les interfaces sont de bonne qualité (Figure 20 et Figure 21).

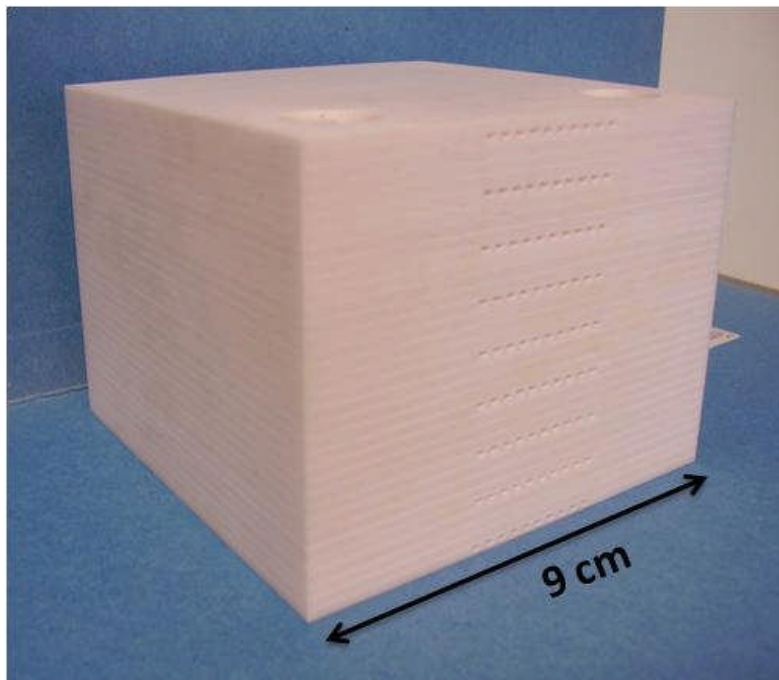


Figure 20 : Vue d'ensemble du réacteur assemblé de 34 plaques (taille laboratoire).

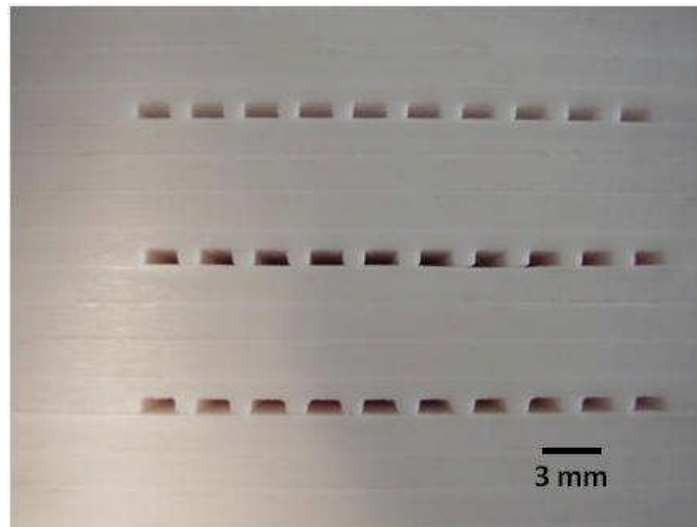


Figure 21 : Grossissement sur les canaux du réacteur de 34 plaques.

L'objectif est maintenant le *scale-up* avec la réalisation de l'assemblage de plaques de taille ETR, un module étant constitué de 50 plaques.

IV. *Scale-up* vers la réalisation d'un réacteur taille ETR

Ce travail a été réalisé conjointement avec l'entreprise 3DCeram, les équipements disponibles au SPCTS ne permettant pas le déliantage et le frittage de plaques de grandes dimensions dites ETR pour Echangeur Taille Réduite ($350 \times 120 \times 1,6 \text{ mm}^3$).

A. Essais d'assemblage de plaques ETR

Dans un premier temps, trois plaques ETR ont été fabriquées par stéréolithographie. Elles ont servi à la réalisation d'un assemblage selon le protocole de la Figure 22.

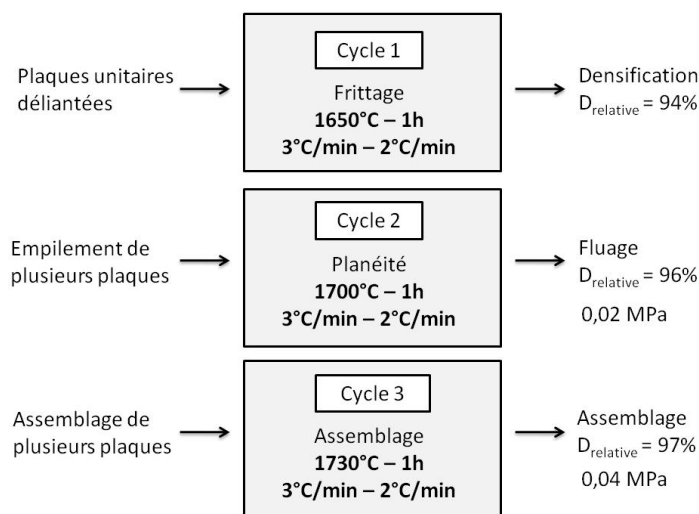


Figure 22 : Rappel des 3 cycles thermiques de l'assemblage à partir de plaques frittées.

Le protocole pour l'assemblage de 34 plaques de dimension $100 \times 100 \times 55 \text{ mm}^3$ n'est pas directement transposable. En particulier, il ne permet pas un aplanissement correct des plaques ETR ($350 \times 120 \times 1,6 \text{ mm}^3$). L'empilement fissure systématiquement au cours du cycle thermique 2 (Figure 23). Nous touchons là à la problématique du *scale-up* en science des procédés céramiques. Il est nécessaire de redéfinir les paramètres du protocole de fabrication.

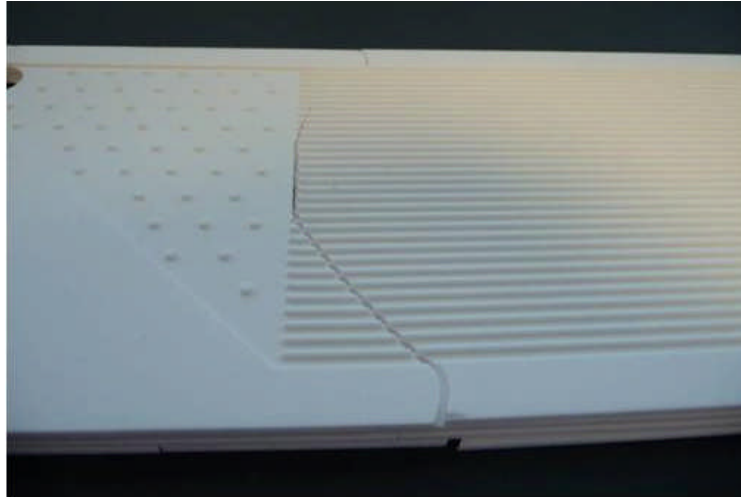


Figure 23 : Visualisation de l'empilement de 3 plaques ETR après l'étape d'aplanissement (cycle thermique 2 – Figure 22).

B. Evolution de la densité relative des plaques ETR à chaque étape de l'assemblage

1. Origine de la fissuration

En étudiant l'évolution de la densité entre chaque cycle thermique, il apparaît que la densité relative des plaques passe de 94% à 96% entre le cycle 1 et le cycle 2.

Une estimation du retrait linéaire des plaques entre chaque étape du protocole d'assemblage a été faite à partir de l'analyse dilatométrique réalisée sur un échantillon de référence mis en forme par stéréolithographie. La procédure suivante a été utilisée : une montée à $6^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1730°C sans palier et une descente à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 24). La mesure a été réalisée sur un dilatomètre SETARAM (Setsys Evolution). Aucun palier n'a été réalisé afin de ne pas entraîner une usure excessive du four en graphite du dilatomètre. Au final, même sans palier, les résultats sont explicites quant à l'origine de la fissuration.

L'évaluation des retraits à 1650°C (8,6%) et 1700°C (9,6%) a été faite en traçant une droite de retour parallèle à celle du refroidissement de l'échantillon fritté à 1730°C . Il s'agit d'une approximation raisonnable du retrait.

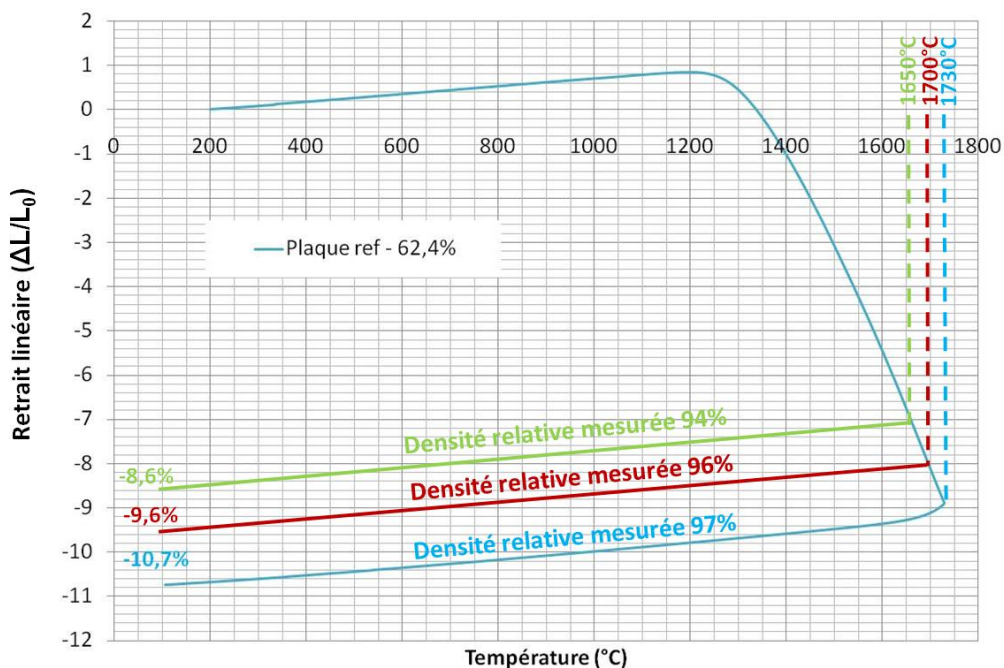


Figure 24 : Estimation des retraits linéaires associés à chaque étape du procédé d'assemblage des plaques frittées (sans palier).

Le retrait linéaire entre le cycle 1 et le cycle 2 est estimée à 1%. Les dimensions finales visées pour les plaques ETR étant de 350x120x1,6 mm³, les plaques en cru, mises en forme par stéréolithographie, sont dimensionnées à 392x134x1,8 mm³. A la fin du frittage (cycle 1) les plaques font donc 358x122x1,65 mm³ et après la phase d'aplanissement (cycle 2) les dimensions passent à 354x121x1,62 mm³. Ces dimensions ont été calculées à partir des retraits constatés Figure 24, ils ne prennent donc pas en compte l'effet du palier d'une heure pour chaque cycle.

Notre approximation considère le retrait comme isotrope et minimise le retrait réel de la plaque. Ainsi le retrait est supérieur à 4 mm selon la direction de la plus grande dimension d'une plaque ETR entre le premier frittage et l'aplanissement. Cette valeur importante explique la fissuration systématique des plaques empilées sous charge pour l'aplanissement (cycle 2) et le frittage final (cycle 3).

L'enjeu est donc de modifier le cycle thermique de manière à ce que les plaques ETR ne prennent plus de retrait dès l'étape d'aplanissement.

2. Modification du cycle de frittage des plaques

Nous n'avons pas pu faire une étude dilatométrique pour déterminer le cycle de frittage permettant d'atteindre le retrait maximum dès le 1^{er} cycle de frittage. Le four du dilatomètre ne peut en effet pas travailler en palier à ces températures. C'est pourquoi nous avons simplement fritté des échantillons à 1700°C (Tableau 7) et à 1730°C (Tableau 8) en faisant

varier le temps de palier de 1 heure à 3 heures. La densité relative des échantillons a ensuite été déterminée par poussée d'Archimède.

Température de frittage	Densité relative
1700°C – 1h	95%
1700°C - 2h	96%
1700°C – 3h	97%

Tableau 7 : Evolution de la densité relative en fonction du temps de palier à 1700°C pour une montée en température à 3°C/min et une descente à 2°C/min.

Température de frittage	Densité relative
1730°C – 1h	97,5%
1730°C - 2h	97,6%
1730°C – 3h	97,8%

Tableau 8 : Evolution de la densité relative en fonction du temps de palier à 1730°C pour une montée en température à 3°C/min et une descente à 2°C/min.

Sur la base de ces données, le frittage des plaques ETR a été effectué à 1730°C pendant 1 heure (avec une montée de 3°C/min et une descente de 2°C/min) avant aplanissement sous charge. Ce choix a été motivé par la nécessité de limiter le temps de palier au minimum, ainsi que la croissance granulaire, tout en assurant un état de densification maximum.

3. Réalisation d'un aplanissement avec le nouveau cycle

Un essai d'aplanissement de deux plaques ETR a été réalisé selon le protocole modifié présenté Figure 25.

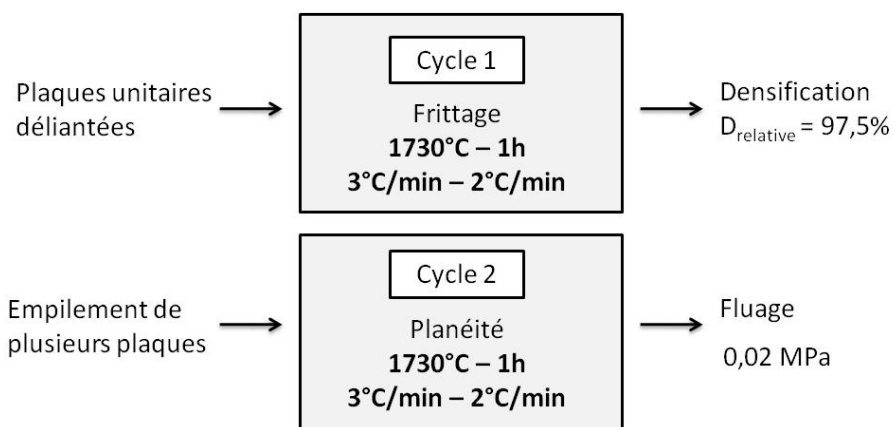


Figure 25 : Modification des cycles thermiques afin de densifier au maximum les plaques après le cycle 1 de frittage et d'éviter les retraits ultérieur pendant l'étape d'aplanissement.

Contrairement au premier protocole, cette fois-ci l'empilement des deux plaques n'a pas fissuré (Figure 26). En revanche, nous avons perdu la capacité de fluage des plaques permettant l'aplanissement.

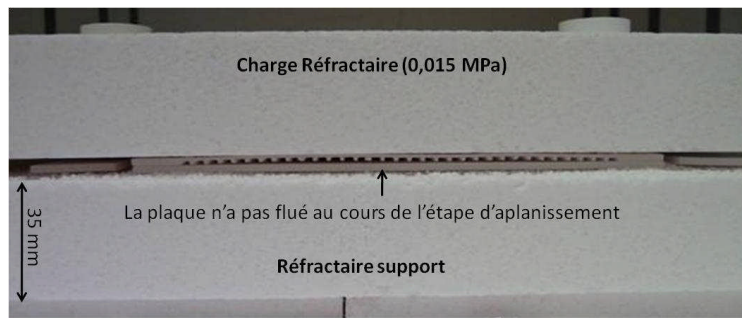


Figure 26 : Photographie de l'empilement de 2 plaques ETR assemblées selon le protocole décrit figure 25.

Le fluage est un phénomène lié, entre autres paramètres, à la taille des grains. Plus les grains sont petits, plus le fluage est important. En outre, les impuretés de la poudre (0,2 m%) ségrègent aux joints de grains. Une phase visqueuse peut se former entre les grains en température permettant leur réarrangement sous l'action d'une contrainte. Nous avons donc mesuré la taille des grains par analyse d'images à partir de photographies MEB sur des coupons après chaque étape de la méthode d'assemblage.

C. Etude des mécanismes responsables de la densification et du grossissement des grains

Pour comprendre la résistance au fluage des plaques, un nouveau paramètre a été étudié : la taille des grains. L'impact de la température sur la taille des grains a été mesuré par analyses d'images sur des échantillons frittés à 1650°C et 1730°C pendant 1 heure avec une montée à 3°C.min⁻¹ (Tableau 9).

Il apparaît clairement qu'un compromis doit être trouvé entre densité maximale et taille des grains. Pour rappel, nous avons présenté le principe du frittage au chapitre 3.

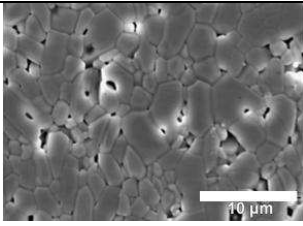
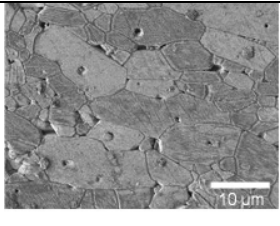
	Essai 1 (1650°C – 1h)	Essai 2 (1730°C – 1h)
Densité des plaques	94%	97,6%
Taille moyenne des grains (Ecart Type)	3 µm (1,2)	8,4 µm (3,4)
Microstructure		

Tableau 9 : Evaluation à partir de la microstructure de la densité relative et de la taille des grains au sein des plaques ETR après deux cycles de frittage différents.

Une étude approfondie des 3 stades de frittage (pontage des grains, densification et grossissement des grains) permet d'expliquer les mécanismes de transport associés à la densification et au grossissement des grains.

On peut représenter deux grains en contact par des sphères adjacentes identiques de rayon r , liées entre elles par un tore cylindrique comportant deux rayons de courbure : le premier x est positif et le second α est négatif (Figure 27).

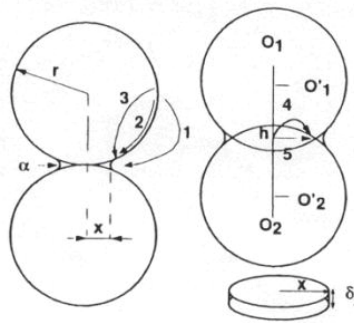


Figure 27 : Représentation schématique de deux grains soudés (h correspond à la distance entre les centres des grains et δ_j est l'épaisseur d'un joint de grains) [24].

La présence de différents rayons de courbure sur les grains induit des gradients de contraintes dans le solide. Ces gradients conduisent à la diffusion de la matière vers la surface concave extérieure du pont en tension (zone de contact entre deux grains). La matière peut provenir de deux sources : la surface des grains ou le centre du joint de grain. Pour chacune de ces sources, différents chemins de diffusion sont envisageables :

- à partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par voie gazeuse selon un processus d'évaporation-diffusion-condensation (chemin 1). Lorsque la matière diffuse le long de la surface du matériau, on parle de diffusion superficielle (chemin 2) et lorsqu'elle diffuse dans le volume du grain, on parle de diffusion volumique (chemin 3).
- à partir du centre du joint de grain, la matière peut diffuser le long du joint de grain (chemin 4) ou dans le volume du grain (chemin 5).

Ces mécanismes de diffusion de la matière n'auront pas les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure du matériau. En effet, la diffusion de la matière par les chemins 1, 2 ou 3 conduit à une simple consolidation du matériau (formation des joints de grains), sans que celui-ci ne change de dimension. On parle de coalescence à densité constante. En revanche, si la matière diffuse par les chemins 4 et 5, le matériau se consolide et se densifie avec un rapprochement des centres des grains.

D'un point de vue cinétique, tous ces mécanismes peuvent intervenir simultanément et donc être responsables de la consolidation et/ou de la densification d'un matériau. La vitesse

globale de formation d'un pont sera limitée par la cinétique la plus lente. Chaque vitesse dépendant de la dimension des grains et de la température, dans certaines conditions de température et de granulométrie, un mécanisme pourra devenir prédominant : en général, la diffusion superficielle (chemin 2) sera favorisée aux faibles granulométries (surfaces spécifiques élevées) et aux faibles températures. Ce résultat impose, pour une microstructure de départ donnée, le choix d'un cycle de température adapté à la microstructure que l'on veut obtenir.

Lorsque la poudre de départ est composée de grains de taille variable, les joints de grains présentent une certaine courbure, qui implique une mise en compression de la matière du côté du petit grain et une mise en tension du côté du gros grain. Ce gradient de contrainte provoque une diffusion de matière depuis les parties en compression vers les parties en tension. La microstructure, en début de frittage, est alors composée d'un réseau en chaîne très poreux (Figure 28). A ce niveau, la coalescence de petits grains peut diminuer l'aptitude au frittage du matériau. En effet, la vitesse de croissance des ponts est inversement proportionnelle à la taille des particules.

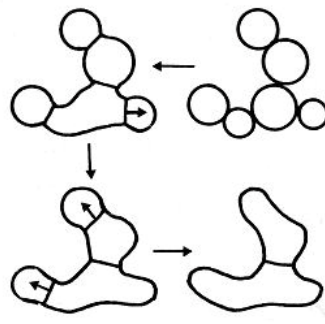


Figure 28 : Structure en chaîne résultant du grossissement des grains en début de frittage [24].

On considère que le stade intermédiaire du frittage est associé à une diminution significative de la porosité totale mais avec une porosité qui reste ouverte et interconnectée. Lorsque la teneur en porosité atteint une valeur inférieure à 8%, celle-ci devient fermée et le dernier stade du frittage est atteint. Le grossissement granulaire devient alors prépondérant en termes de cinétique par rapport à la densification.

Pour rappel, à 1650°C la densité relative est de 94% pour une taille moyenne de grains de 3 μm , donc une configuration à 6% porosité où le grossissement de grains est cinétiquement favorisé, ce qui est confirmé par le frittage à 1730°C où la densité passe à 97,6% et la taille des grains à 8,4 μm .

Une solution pour limiter le grossissement des grains est d'augmenter la rampe de montée en température. On limite ainsi dans la durée les phénomènes de grossissement sans en modifier la cinétique.

D. Modification de la rampe de température au cours du frittage et validation

Au vu des mécanismes de grossissement et afin d'éviter un grossissement anormal des grains, la vitesse de la rampe de montée en température du cycle de frittage a été doublée (de 3°C/min à 6°C/min). Le taux de densification a été mesuré par poussée d'Archimède et la taille des grains obtenue par analyse d'images (Tableau 10).

Cycle 1730°C-1 heure	Taux de densification	Taille des grains (Ecart type)
Vitesse Montée 3°C/min Vitesse Descente 2°C/min	97,6%	8,4 µm (3,4 µm)
Vitesse Montée 6°C/min Vitesse Descente 2°C/min	97,5%	5,4 µm (2,3 µm)

Tableau 10 : Impact de la rampe de montée en température sur le taux de densification et la taille des grains.

La Figure 29 confirme, à travers deux photographies MEB, l'influence de la rampe de montée sur la taille finale des grains.

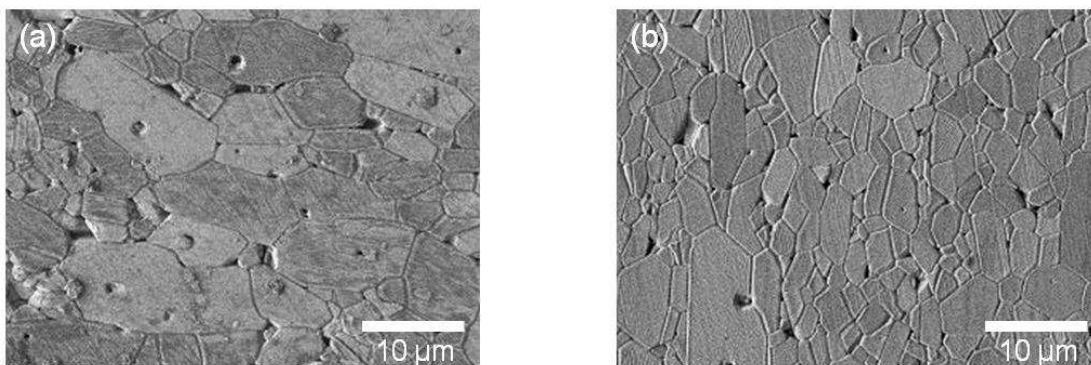


Figure 29 : Comparaison des microstructures pour un frittage à 1730°C pendant 1 heure avec (a) une rampe de montée de 3°C/min et (b) une rampe de montée de 6°C/min (2°C/min en descente).

Un essai d'aplanissement de deux plaques ETR a été effectué avec cette nouvelle rampe de montée en température selon le protocole schématisé Figure 30. Le résultat est présenté Figure 31. Le fluage s'est produit sans occasionner de fissuration. La limitation du grossissement de la taille des grains à travers l'utilisation d'une rampe de montée en température accélérée s'est avérée décisive (conservation d'une densité maximale 97,5% et maintien de l'aptitude au fluage).

Nous pouvons maintenant envisager la réalisation d'un module de 5 plaques de taille ETR.

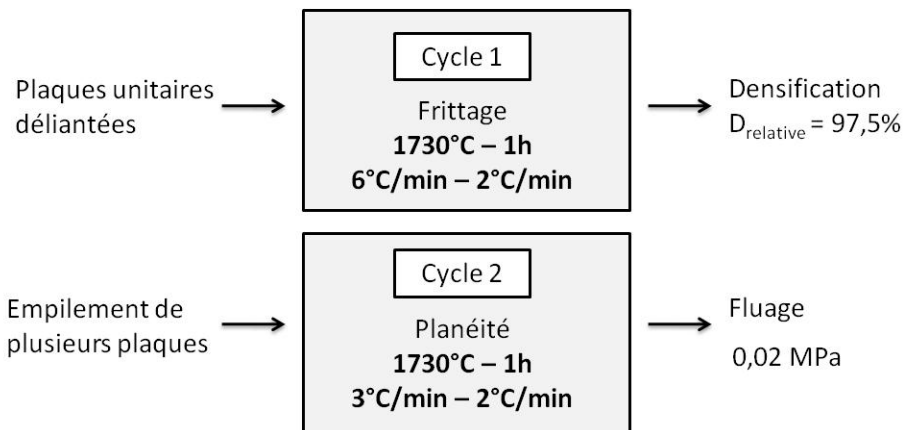


Figure 30 : Modification de la vitesse de montée en température permettant la densification tout en limitant le grossissement de grains.

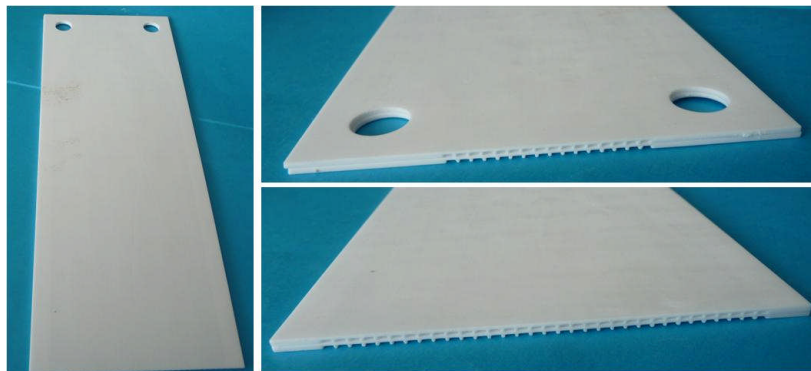


Figure 31 : Aplatissement de 2 plaques de taille ETR.

E. Réalisation d'un module de 5 plaques taille ETR

Finalement, après avoir déterminé le bon compromis entre densification et taille des grains, le protocole (Figure 32) a permis d'assembler un module de 5 plaques de taille ETR.

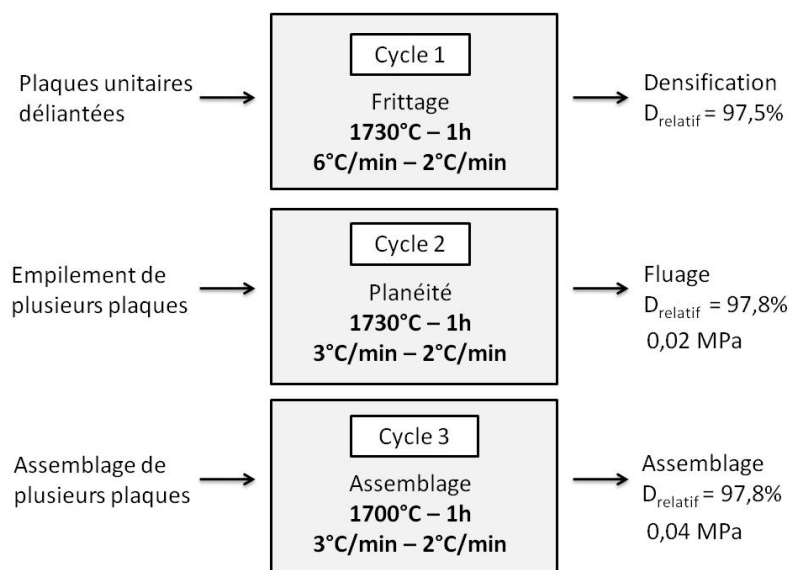


Figure 32 : Protocole final d'assemblage.

La réalisation d'un module élémentaire de 5 plaques de taille ETR valide la faisabilité et l'intérêt de la méthode d'assemblage de plaques frittées (Figure 33).

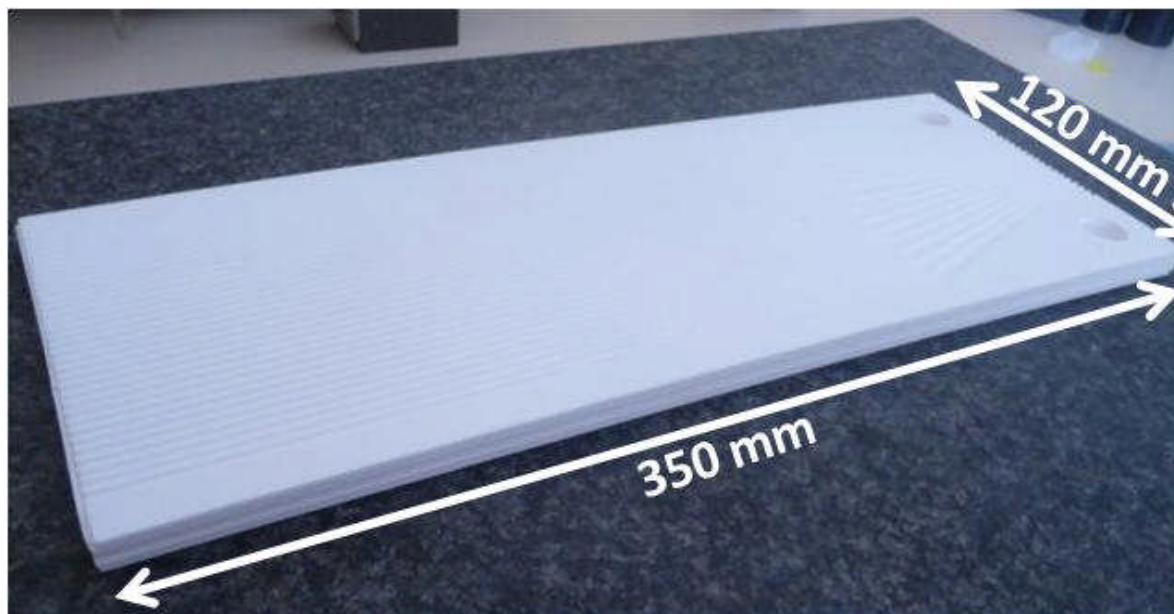


Figure 33 : Résultat d'assemblage d'un module de 5 plaques taille ETR.

A la date de rédaction de ce manuscrit, un module complet de taille ETR (50 plaques) est en cours de fabrication chez 3DCeram.

F. Discussion sur les limites de la méthode

Cette méthode d'assemblage de plaques unitaires frittées a été retenue car elle facilite l'assemblage de plaques de grandes dimensions. L'inconvénient de cette méthode d'assemblage, en dépit de la cohésion mécanique qu'elle procure, vient de la différence de retrait entre les plaques déjà frittées et les bandes en cru qui ne garantit pas avec certitude l'étanchéité. Un traitement supplémentaire sera donc probablement à envisager pour réaliser une telle étanchéité. A ce jour, plusieurs pistes sont explorées. Une première voie d'étanchéification par projection plasma a été testée sans succès, l'alumine n'encaissant pas le choc thermique lors de la phase d'approche de la torche plasma. Une autre piste d'étanchéification par imprégnation d'une poudre nanométrique d'alumine alpha est à l'étude, avec des résultats encourageants.

V. Conclusions

Ce chapitre présente l'ensemble des travaux réalisés sur l'une des problématiques centrales de cette thèse : l'assemblage. La logique de développement mise au point permet de proposer deux nouvelles philosophies d'assemblages répondant à notre problématique.

Une méthode d'assemblage en cru adaptée aux pièces de petites dimensions qui repose sur l'accord des retraits dilatométriques des plaques et des bandes intermédiaires.

Une méthode d'assemblage de pièces frittées où l'on cherche cette fois-ci à minimiser le retrait dilatométrique de la bande intermédiaire.

Du point de vue de la valorisation industrielle, ces deux méthodes ont fait l'objet d'un dépôt de brevet [25].

Au final, le développement a abouti à la réalisation d'un module de 5 plaques de taille ETR, résultat du transfert de technologie du laboratoire vers l'entreprise 3DCeram. Cette partie plus technologique souligne les difficultés associées au *scale-up*.

La réalisation d'un réacteur en alumine de cette dimension constitue une première mondiale.

La démonstration de faisabilité de l'échangeur-réacteur ayant été traitée avec succès, nous allons maintenant étudier sa fonctionnalisation à travers la synthèse de catalyseurs optimisés.

Bibliographie :

1. Roosen, A., *New lamination technique to join ceramic green tapes for the manufacturing of multilayer devices*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(10-11): p. 1993-1996.
2. Piwonski, M.A. and A. Roosen, *Low pressure lamination of ceramic green tapes by gluing at room temperature*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(2): p. 263-270.
3. Gurauskis, J., A.J. Sanchez-Herencia, and C. Baudin, *Joining green ceramic tapes made from water-based slurries by applying low pressures at ambient temperature*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(15): p. 3403-3411.
4. Gurauskis, J., A.J. Sanchez-Herencia, and C. Baudin, *Al₂O₃/Y-TZP and Y-TZP materials fabricated by stacking layers obtained by aqueous tape casting*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(8): p. 1489-1496.
5. Gurauskis, J., A.J. Sanchez-Herencia, and C. Baudin, *Alumina-zirconia layered ceramics fabricated by stacking water processed green ceramic tapes*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 1389-1394.
6. Orso, *Sealing glass-ceramic articles US 4289538*. 1981.
7. Cherukuri, *Glass/ceramic sealing system US5047371*. 1991.
8. Meek, *Ceramic-Glass-Ceramic seal by microwave heating US4,529,857*. 1985.
9. Hegner, *Process for joining Alumina ceramic bodies*. US005954900A, 1999.
10. Han, *Method of joining ceramics: Reaction diffusion-bonding US2006/0162849 A1*. 2006.
11. Lo, P.L., L.S. Chang, and Y.F. Lu, *High strength alumina joints via transient liquid phase bonding*. Ceramics International, 2009. **35**(8): p. 3091-3095.
12. Kohinata, *Method for joining ceramic sintered bodies*. US005451279A, 1995.
13. Rabin, *Method for joining ceramic shapes*. US005139594A, 1992.
14. Chaumat, V. and J.F. Henne, *FR 2957544*. 2011, Commissariat à L'Energie Atomique (CEA).
15. Yin, L., et al., *Fabrication of three-dimensional inter-connective porous ceramics via ceramic green machining and bonding*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(3): p. 531-537.
16. Plucknett, K.P., et al., *Processing of tape-cast laminates prepared from fine alumina/zirconia powders*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(8): p. 2145-2153.
17. Ham-Su, R. and D.S. Wilkinson, *Strength of tape cast and laminated ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(6): p. 1580-1584.
18. Etre, K. and G.R. Castles, *Pressure Fusible Tapes for Multilayers Structures* American Ceramic Society Bulletin, 1972. **51**(5): p. 482-485.
19. Boniecki, M., et al., *Superplastic joining of alumina and zirconia ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 1351-1355.
20. Boch, P., T. Chartier, and M. Huttepain, *Tape Casting of Al₂O₃/ZrO₂ Laminated Composites*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(8): p. c. 191-c. 192.
21. Chartier, T. and T. Rouxel, *Tape-cast Alumina-zirconia Laminates: Processing and Mechanical Properties*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(2-3): p. 299-308.
22. Geffroy, P.M., T. Chartier, and J.F. Silvain, *Preparation by tape casting and hot pressing of copper carbon composites films*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(1): p. 291-299.
23. Bonhomme, C., et al., *Sintering kinetics and oxide ion conduction in Sr-doped apatite-type lanthanum silicates, La₉Sr₁Si₆O_{26.5}*. Solid State Ionics, 2009. **180**(36-39): p. 1593-1598.
24. Bernache-Assollant, D., *le frittage des céramiques et métaux (1ere partie) Le frittage en phase solide*. L'industrie Céramique & verrière, 1997. **N°925**: p. 257-273.

25. Goudalle, S., T.Chartier, P. Del Gallo, F.Rossignol, *Procédé d'assemblage de deux composants céramiques de même composition chimique élémentaire*. 2011: FR n°1155681.

Chapitre V

CHP V – Synthèse d'un support de catalyseur à architecture contrôlée

I. Stratégie	116
II. L'auto-assemblage induit par évaporation	117
A. Le procédé sol-gel.....	117
B. Les matériaux mésoporeux structurés.....	118
1. Principe	118
2. Les différents tensioactifs utilisés.....	119
a) Définition	119
b) Les familles de tensioactifs	120
3. L'Auto-Assemblage Induit par Evaporation	121
a) Mécanisme	121
b) Paramètres influençant la structuration des dépôts.....	122
III. Synthèse d'une phase Spinnelle $MgAl_2O_4$ ultradivisée .	124
A. Protocole de synthèse.....	124
B. Procédés de mise en forme.....	125
1. Dip-coating	125
2. Atomisation.....	126
C. Evolution de la cristallisation et de la texturation avec la température	126
1. Matériau synthétisé à 500°C/4h sous air.....	127
2. Matériau synthétisé à 900°C/4h sous air.....	128
D. Intérêt de l'ultra-division par rapport à un support commercial classique.....	133
E. Evolution de la texturation après vieillissement hydrothermal.....	133
1. Etude du vieillissement d'un dépôt de spinelle ultradivisé calciné à 900°C/4h sous air	133
2. Etude du vieillissement d'une poudre atomisée de spinelle ultradivisée calcinée à 900°C/4h sous air	135
a) Evolution de la surface spécifique.....	135
b) Visualisation de la poudre à partir de photographies TEM	136
3. Comparaison avec le vieillissement d'une poudre commerciale de phase spinelle $MgAl_2O_4$ du fournisseur Sasol.....	138
IV. Conclusion.....	139

Les catalyseurs commerciaux utilisés dans les unités SMR ont été présentés au Chapitre I (pages 25 à 32). Leur limitation principale vient de l'évolution de leur microstructure sous conditions opératoires et se traduit par une chute de la surface spécifique du support et par une coalescence des particules actives ancrées sur ce support. Cette coalescence entraîne une diminution du nombre de sites actifs disponibles pour la réaction. Ce point particulier ne pose pas de problème dans les usines exploitées actuellement car le temps de contact pour réaliser la réaction est de l'ordre de la seconde. En revanche, l'utilisation d'un échangeur-réacteur 3D doit permettre d'abaisser ce temps de contact à une centaine de millisecondes. Ce saut technologique impose donc le développement de catalyseurs à propriétés améliorées en termes d'activité et de stabilité.

Pour atteindre cet objectif, le choix du métal constitutif des particules actives a été arrêté sur le rhodium. En effet, ce dernier est un des métaux actifs vis-à-vis de la réaction de SMR les plus réfractaires. Cette réfractarité, bien supérieure à celle du nickel couramment employé, limitera de ce fait le phénomène de coalescence en conditions opératoires. Quant au support oxyde, l'étude sur la stabilité des matériaux présentée au chapitre 2 a montré que la phase spinelle $MgAl_2O_4$ est thermodynamiquement stable dans les conditions SMR. De plus, ce matériau est déjà référencé commercialement comme support de catalyseurs SMR.

Nous avons donc choisi, dans un premier temps, de synthétiser un support $MgAl_2O_4$ plus performant que ceux utilisés dans l'industrie du vaporeformage en terme de résistance au vieillissement. Ce support accueillera *a posteriori* les particules actives de Rh nanométriques (Chapitre VI).

I. Stratégie

Le verrou technologique que nous devons lever est le suivant : comment stabiliser des particules métalliques nanométriques sur un support oxyde ($MgAl_2O_4$) ?

La première idée qui vient à l'esprit pour augmenter la surface métallique développée sur un support oxyde est d'augmenter la surface de ce support au maximum. Toutefois, il a été constaté que les supports oxydes commerciaux subissent un abattement de la surface spécifique après vieillissement (Tableau 1). Ainsi, des supports développant des surfaces spécifiques de plusieurs dizaines de m^2/g finissent, après vieillissement, en dessous de $10 m^2/g$. Les particules métalliques dispersées sur de tels supports sont alors sujettes à l'encapsulation et à la coalescence.

Le support est donc un point clé pour l'optimisation des catalyseurs. L'élaboration de supports de catalyseur ayant une grande surface spécifique n'est intéressante que si le support reste stable dans les conditions opératoires. La réaction de vaporeformage est l'une

des plus contraignantes qui existe en catalyse hétérogène car elle associe hautes températures et fortes pressions partielles de vapeur d'eau. Ceci exacerbe généralement les mécanismes de transport de matière et donc le frittage.

Désignation	Composition (% massique)	Quantité de métal (% massique)	Surface spécifique (m ² /g)	
			« Frais »	« Vieilli »
ESC100 ^a	100% CeO ₂	0	77 ^e	1,4 ^f
JM625 ^b	70% CeO ₂ -30% ZrO ₂	2,25 (Pd)	-	3,8 ^g
DSCI ^c	73% CeO ₂ -27% ZrO ₂	0	88 ^e	6,5 ^g
CZ3 ^d	70% CeO ₂ -30% ZrO ₂	0	75 ^e	7,1 ^g
ESC25 ^a	25% CeO ₂ -75% ZrO ₂	0	63 ^e	5,0 ^g

^a Engelhard

^b Catalyseur JohnsonMatthey

^c Degussa

^d Rhodia

^e Calciné à 600°C

^f Vieillissement atmosphère réductrice 1150°C

^g Vieillissement atmosphère réductrice 1050°C

Tableau 1 : Evolution de la surface spécifique de supports commerciaux après vieillissement [1].

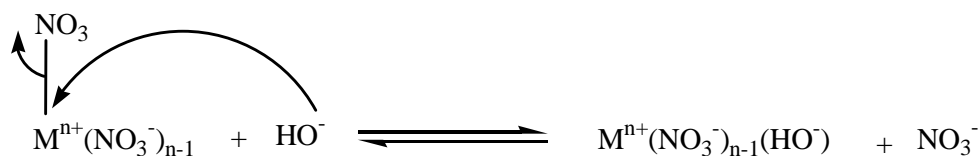
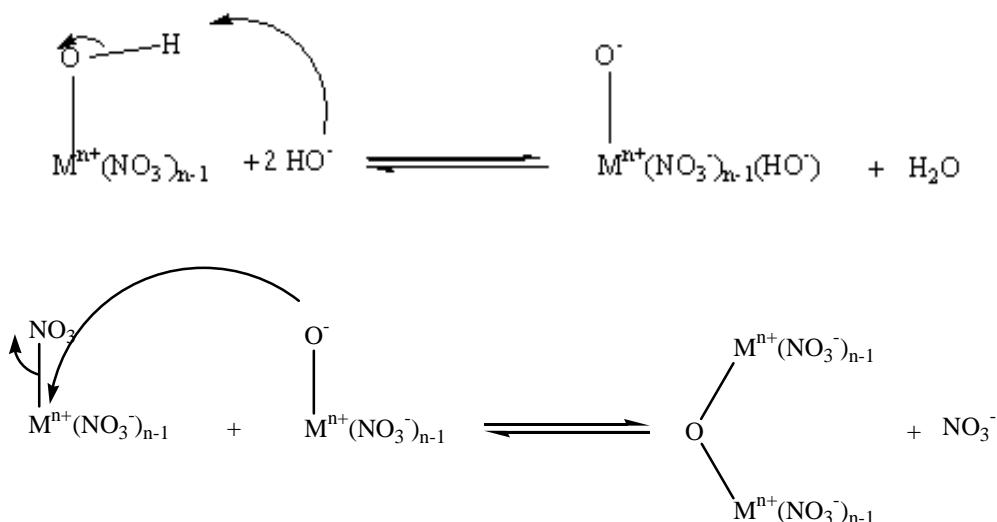
Nous sommes parvenus à synthétiser à l'aide du procédé sol-gel, en texturant la matière par auto-assemblage induit par évaporation, un support de phase spinelle ultra-divisé dont l'abatement de surface après vieillissement est limité en comparaison avec un support commercial classique.

II. L'auto-assemblage induit par évaporation

A. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel consiste à former un réseau inorganique à partir d'une solution de précurseurs inorganiques dans un solvant, par voie douce, c'est-à-dire dans des conditions normales de température et de pression. Au cours de la polymérisation, le système de départ, une suspension colloïdale appelée sol, constituée d'oligomères dont la taille varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, devient de plus en plus visqueuse jusqu'à la percolation caractérisée par l'obtention d'un gel. Ce gel peut être défini comme un squelette solide continu renfermant une phase liquide.

Dans notre cas, des sels de nitrates de magnésium et d'aluminium, précurseurs du spinelle, sont mélangés dans des proportions stœchiométriques (Mg/Al, 1:2 molaires) avec un surfactant dans une solution eau/éthanol. Ces précurseurs sont ensuite partiellement hydrolysés par ajout d'une solution d'ammoniaque (NH₄⁺+OH⁻). Un mécanisme possible pour les réactions d'hydrolyse et de condensation est détaillé ci-après, Mⁿ⁺ représentant le cation Mg²⁺ ou le cation Al³⁺ (Figure 1 et Figure 2).


Figure 1 : Réaction d'hydrolyse d'un nitrate métallique

Figure 2 : Réaction de condensation en deux étapes

La condensation libère donc des molécules d'eau ainsi que des ions nitrates. Les réactions d'hydrolyse et de condensation se déroulent généralement de manière simultanée. La synthèse des matériaux par voie sol-gel est contrôlée par la cinétique de ces réactions, et donc par les conditions de réaction (nature du solvant, pH, présence d'additifs, concentration de la solution, température, quantité d'eau...).

B. Les matériaux mésoporeux structurés

1. Principe

Les matériaux inorganiques obtenus par voie sol-gel sont des matériaux poreux dont le diamètre des pores est aléatoire (taille moyenne, distribution). Des chercheurs de la société Mobil ont montré en 1992 qu'il était possible de synthétiser des matériaux dont la porosité est non seulement monodisperse mais aussi organisée de manière périodique dans une matrice inorganique amorphe [2]. De tels matériaux, dits mésoporeux structurés, présentent de nombreux avantages : le diamètre des pores peut être ajusté de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. Ils possèdent des surfaces spécifiques très importantes (jusqu'à 1000 m²/g), et ce d'autant plus que la porosité est interconnectée. Les mécanismes de synthèse admis sont présentés Figure 3.

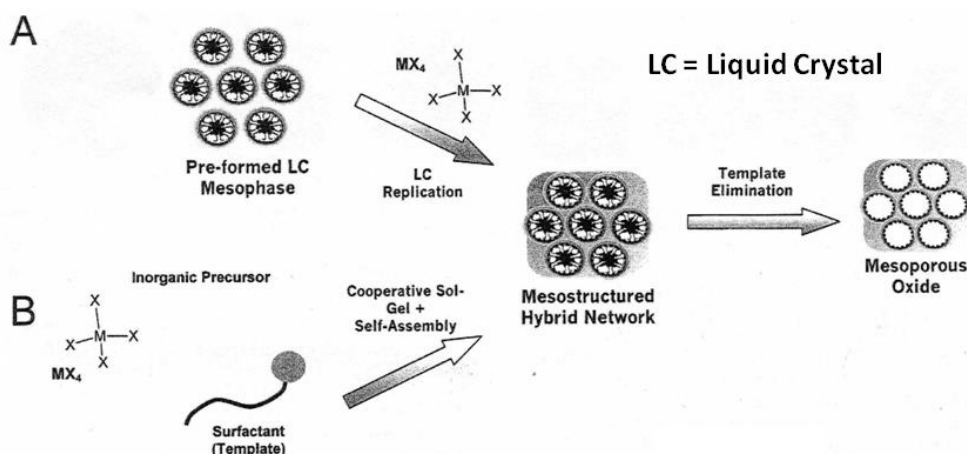


Figure 3 : Principes et mécanismes de synthèse d'un oxyde mésoporeux [3]

Le premier mécanisme proposé consiste à introduire, dans une solution contenant déjà des micelles formées de tensioactif, le précurseur inorganique. Celui-ci vient se condenser autour des micelles constituant le cristal liquide (Voie A sur la Figure 3). Le second mécanisme (Voie B) est une synchronisation coopérative de la synthèse du réseau inorganique avec la formation des micelles, ce mécanisme est communément appelé auto-assemblage. Au final, il y a formation d'un gel contenant les micelles. Une calcination permet l'élimination du tensioactif ce qui libère la porosité tout en apportant l'énergie nécessaire à la synthèse de l'oxyde désiré.

2. Les différents tensioactifs utilisés

a) Définition

Un tensioactif est une molécule qui contient une tête hydrophile et une queue hydrophobe. En raison de ce caractère amphiphile, les tensioactifs peuvent s'arranger en réseaux supramoléculaires.

Le tensioactif gouverne l'arrangement de la porosité. Il est possible, avec un même tensioactif, d'obtenir différents types d'arrangements [4]. Des exemples d'arrangements possibles sont présentés Figure 4.

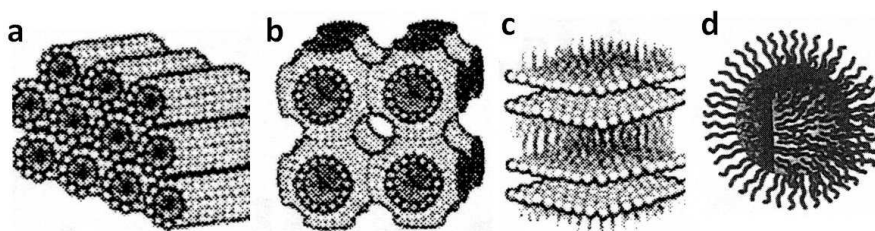


Figure 4 : Structures observées pour des matériaux mésostructurés obtenus avec le CTAB (Cetyl TrimethylAmmonium Bromide) : (a) hexagonale 2D ; (b) cubique, (c) lamellaire (d) sphérique [4]

A faible concentration, le tensioactif est présent sous forme de molécules libres en solution. Lorsque la concentration atteint la « concentration micellaire critique » (cmc), les molécules individuelles de tensioactif s'organisent en micelles. En fonction de la concentration en surfactant et de la température de synthèse, il est possible d'obtenir une structure hexagonale 2D, système à une dimension de pores cylindriques arrangés de manière hexagonale, ou bien une structure cubique, c'est-à-dire un système 3D bicontinué de pores, ou encore une structure lamellaire, qui correspond à un système 2D de feuillets d'oxyde métallique intercalés entre deux couches de tensioactif. Cette dernière structure est toutefois d'un moindre intérêt car lorsque le tensioactif est éliminé, la structure s'effondre. Pour chacun de ces agencements, on observe un arrangement périodique des pores, avec des murs inorganiques amorphes.

b) Les familles de tensioactifs

Les tensioactifs présentent une large gamme de taille, forme, fonctionnalité et charge. Ils sont classés selon la chimie et la charge de leur tête :

- Tensioactif anionique : le groupe hydrophile porte une charge négative (sulfates, sulfonates, phosphates et acides carboxyliques [5])
- Tensioactif cationique : le groupe hydrophile porte une charge positive (sels d'alkylammonium, sels de céthyléthylpiperidinium et sels bi-chaînes (dialkyl-diméthylammonium)[5])
- Tensioactif non ionique ou neutre : le groupe hydrophile n'est pas chargé (amines primaires [6] et les copolymères à blocs [7])

Dans notre cas, nous avons utilisé en tant que tensioactif, un copolymère tribloc : le Pluronic® F 127.

Ce copolymère fait partie de la famille des copolymères à blocs constitués de chaînes de poly(oxyde)d'alkylène. Un exemple est le copolymère $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$, constitué par l'enchaînement de polyoxyde d'éthylène (EO), hydrophile (situé aux deux extrémités) et d'un enchaînement de polyoxyde de propylène (PO) dans sa partie centrale, hydrophobe. Le diagramme de phase du Pluronic F127 de formule chimique $H(OCH_2CH_2)_{106}(OCH_2CHCH_3)_{70}(OCH_2CH_2)_{106}OH$ dans l'eau est présenté Figure 5. Comme les tensioactifs cationiques, les copolymères triblocs forment des mésophases organisées dans l'eau.

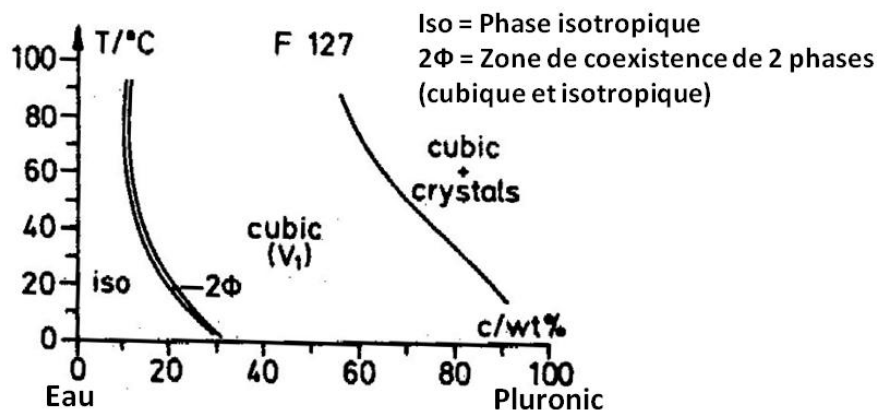


Figure 5 : Diagramme de phase dans l'eau du copolymère Pluronic F127 [8].

Lorsque l'alcool (typiquement de l'éthanol) est ajouté au mélange, des micelles cylindriques peuvent également se former. Ainsi, selon la concentration en alcool, on peut aussi bien obtenir des phases cubiques que 2D hexagonales. Les micelles obtenues avec ce type de tensioactif sont constituées d'un cœur hydrophobe de blocs PPO, entouré d'une couronne hydrophile de blocs PEO.

Les copolymères triblocs étant de taille plus importante que les tensioactifs cationiques, les pores formés dans le matériau sont plus gros, généralement compris entre 3,5 et 10 nm, selon le copolymère utilisé (théoriquement de 5,4 nm pour le Pluronic F127) [9].

3. L'Auto-Assemblage Induit par Evaporation

L'auto-assemblage peut être défini comme l'organisation spontanée de la matière grâce à des interactions non covalentes (telles que les liaisons hydrogène, les forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des interactions π - π ...) sans intervention externe [4].

a) Mécanisme

Le mécanisme d'Auto-Assemblage Induit par Evaporation (E.I.S.A. : Evaporation-Induced Self-Assembly) est présenté de manière schématique à la Figure 6.

Le sol initial contient une solution homogène de nitrate métallique et de tensioactif dans un solvant eau/éthanol (rapport massique 0,82), avec $C_{\text{initial}} \ll \text{cmc}$ (C est la concentration en tensioactif). Le sol est déposé par exemple par le procédé de *dip-coating* sur un substrat plan. L'évaporation préférentielle de l'alcool concentre le dépôt en eau et en espèces non volatiles, à savoir les nitrates métalliques et le tensioactif. Ainsi, l'évaporation induit la formation des micelles. Les sels de nitrates également hydrophiles condensent autour des micelles pour former le réseau final.

Ce mécanisme induit par l'évaporation de l'alcool s'amorce à l'interface dépôt/air pour ensuite se propager vers l'intérieur du dépôt.

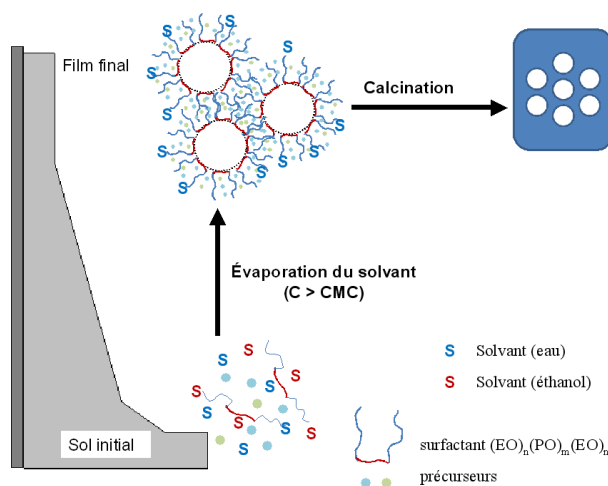


Figure 6 : Mécanisme d'auto-assemblage par E.I.S.A.

b) Paramètres influençant la structuration des dépôts

La bonne structuration des dépôts, et donc l'obtention de matériaux mésoporeux très bien organisés, dépend de plusieurs paramètres [10]. Ces paramètres peuvent être scindés en deux groupes : les paramètres intrinsèques et les paramètres extrinsèques (Tableau 2).

Paramètres intrinsèques	Paramètres extrinsèques
Rapport massique [Tensioactif] / [M^{n+}]	Épaisseur de la couche
Rapport massique [H_2O] / [M^{n+}]	Humidité relative de l'atmosphère
Rapport massique [EtOH] / [M^{n+}]	Température
Rapport massique [Ammoniaque] / [M^{n+}]	
Durée de vieillissement du sol	

Tableau 2 : Liste non exhaustive de paramètres pouvant influencer la structuration des dépôts.

Les paramètres intrinsèques ont une influence directe sur la structuration des micelles mais aussi sur la vitesse de l'hydrolyse/condensation des nitrates métalliques comme nous l'avons vu précédemment.

En ce qui concerne les paramètres extrinsèques, l'épaisseur de la couche est à la fois liée aux caractéristiques de la solution et au procédé de mise en œuvre. Quoi qu'il en soit, le procédé E.I.S.A. étant gouverné par l'évaporation de la phase volatile, la structuration se propage de la surface vers le substrat. Il existe donc une épaisseur au-delà de laquelle toute la couche ne sera pas structurée correctement. En effet, le mécanisme E.I.S.A. est une compétition entre la condensation du réseau inorganique et son organisation autour des micelles de tensioactif. Si la couche déposée est trop épaisse, les nitrates métalliques proches du substrat condensent avant la structuration des micelles, cette partie du dépôt ne sera donc pas structurée.

Un autre paramètre extrinsèque majeur est l'humidité relative de l'atmosphère qui influence l'évaporation de la phase volatile et l'équilibre de la réaction de condensation. Concernant l'évaporation, Cagnol *et al.* ont montré qu'à faible humidité (RH=20%), l'eau et l'éthanol s'évaporent en même temps, laissant une couche de faible épaisseur [11].

Lorsque l'humidité relative est plus importante, il apparaît une évaporation préférentielle de l'éthanol qui retarde l'évaporation totale et conduit à une couche plus épaisse.

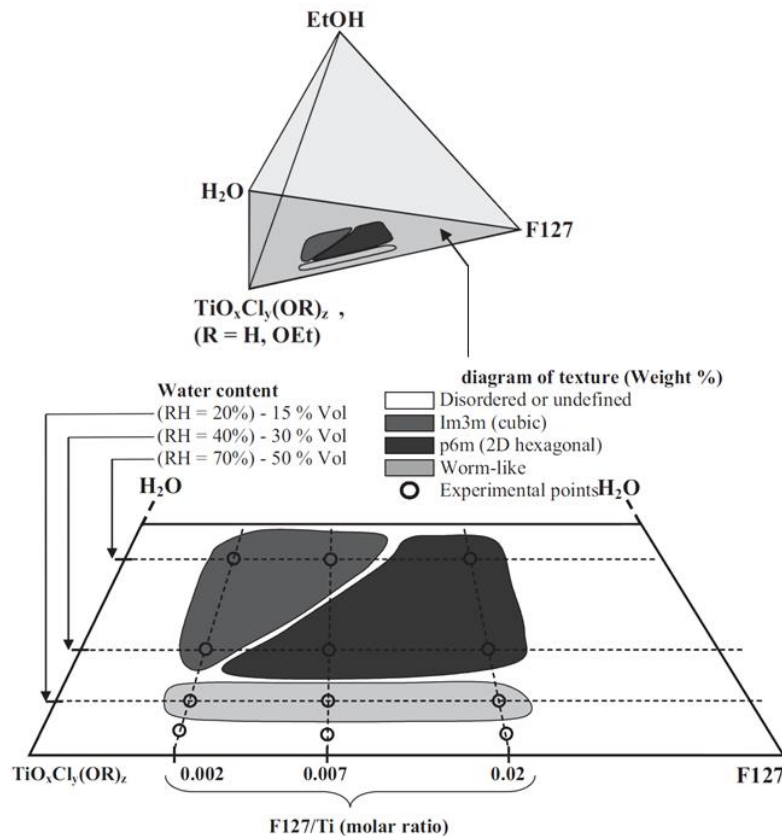


Figure 7 : Diagramme de phase des structures obtenues par E.I.S.A. pour un système F127/TiO_xCl_y(OH)_z déposé par *dip-coating* [12].

Le diagramme Figure 7 relatif à des films mésostructurés avec du F127 montre que l'hygrométrie influence l'équilibre de la réaction de condensation et l'arrangement de la mésophase. Aux faibles humidités, le réseau inorganique se rigidifie avant même que la phase micellaire ait eu le temps de s'auto-assembler, ce qui induit une mauvaise structuration. Dans l'idéal, il faut que les nitrates se condensent en même temps que les micelles forment de grands domaines organisés.

III. Synthèse d'une phase Spinnelle $MgAl_2O_4$ ultradivisée

A. Protocole de synthèse

Les sels de nitrates d'aluminium ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) et de magnésium ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) de la société ACROS sont purs à plus de 99%. La solution d'ammoniaque fournie par VWR est concentrée à 28%. Enfin, l'éthanol absolu (>99,5%) vient de la société MERCK. La stœchiométrie du mélange aqueux de nitrates de magnésium et d'aluminium est contrôlée par ICP « Inductively Coupled Plasma » afin de garantir la stœchiométrie désirée, ici deux ions aluminium pour un ion magnésium. Les rapports molaires entre les différents constituants sont précisés dans le Tableau 3.

$n_{H_2O}/n_{nitrates}$	111
$n_{EtOH}/n_{nitrates}$	38
$n_{F127}/n_{nitrates}$	$6,7 \times 10^{-3}$
n_{F127}/n_{H_2O}	$6,0 \times 10^{-6}$

Tableau 3 : Rapports molaires entre les différents constituants d'un sol.

Le mode opératoire de la synthèse d'un sol est décrit Figure 8.

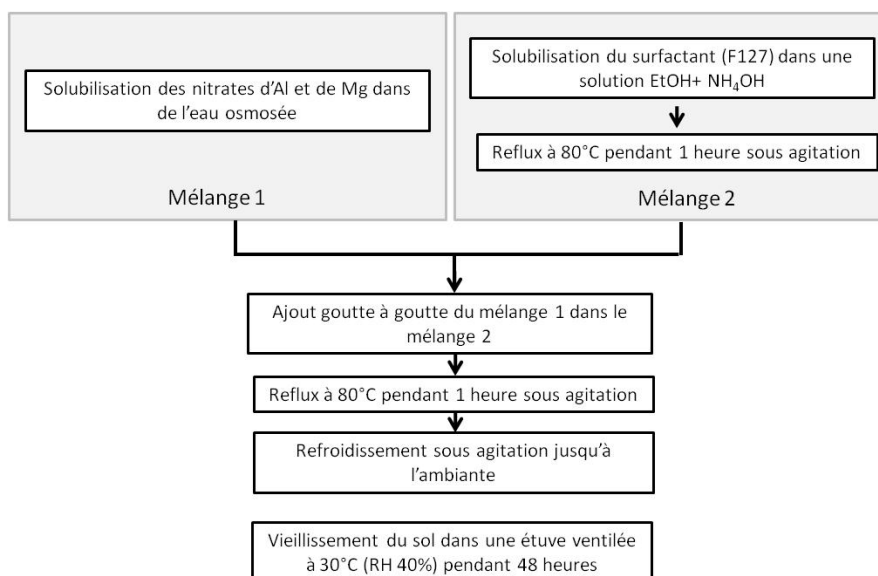


Figure 8 : Mode opératoire de la synthèse d'un sol.

La première étape consiste à solubiliser le surfactant dans une solution contenant de l'éthanol absolu et de l'ammoniaque. Le mélange est ensuite chauffé à reflux à 80°C pendant 1h. Puis, la solution aqueuse de nitrates préalablement préparée est ajoutée goutte à goutte au mélange. Le tout est chauffé à reflux pendant 1h à 80°C, puis refroidi sous agitation magnétique jusqu'à la température ambiante.

Le sol est ensuite soit *dip-coaté* sur un substrat en alumine, soit atomisé. Le *dip-coating* est tout à fait adapté au *design* de l'échangeur-réacteur constitué de canaux internes.

L'atomisation permet d'obtenir de la poudre ce qui facilite certaines caractérisations comme la mesure de la surface spécifique ou l'identification de l'état cristallin par diffraction des rayons X.

B. Procédés de mise en forme

1. Dip-coating

Le *dip-coating* (ou trempage) consiste à plonger un substrat dans le sol et à le retirer à vitesse constante (Figure 9). Les substrats utilisés dans le cadre de notre étude sont des plaques en alumine mises en forme par stéréolithographie et frittées à 1700°C pendant 1h30 sous air.

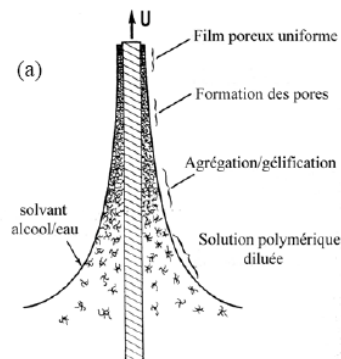


Figure 9 : Méthode de *dip-coating* [13].

Lors du tirage, le mouvement du substrat entraîne le liquide formant une couche de surface. Cette couche se divise en deux. La partie interne se déplace avec le substrat alors que la partie externe retombe dans le récipient. Les espèces polymériques diluées dans le sol de départ vont se concentrer à la surface du substrat par écoulement du solvant et évaporation rapide, conduisant aux réactions de condensation. Il en résulte une forte augmentation de la viscosité. Lorsque celle-ci devient suffisamment importante pour que le réseau solide formé résiste à l'écoulement sous l'effet de la gravité, un gel est obtenu et un film mince est alors déposé sur le substrat.

Il est possible d'estimer l'épaisseur e du dépôt obtenu en fonction de la viscosité du sol et de la vitesse de tirage v (Relation 1).

$$\text{Relation 1 : } e \propto \kappa v^{2/3}$$

avec κ constante de dépôt dépendante de la viscosité et de la densité du sol, ainsi que de la tension de surface liquide-vapeur. Plus la vitesse de tirage est élevée, plus l'épaisseur du dépôt est importante.

Les substrats *dip-coatés* sont ensuite étuvés à 30°C sous un taux d'humidité relative de 40% pendant quelques heures afin de maintenir les conditions d'évaporation constante d'une synthèse à l'autre. Un gel est alors formé.

2. Atomisation

La technique d'atomisation permet de transformer le sol en granules sèches (Figure 10).

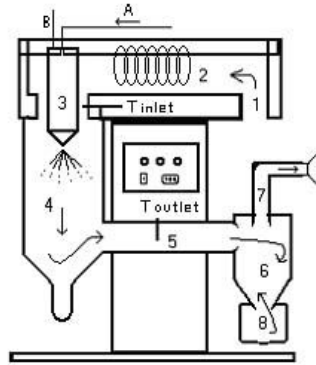


Figure 10 : Schéma du principe de l'atomisation.

Le principe repose sur la pulvérisation en fines gouttelettes du sol (3), dans une enceinte cylindrique verticale (4) au contact d'un courant d'air chaud (2) afin d'évaporer le solvant. La poudre obtenue est entraînée par le flux d'air chaud (5) jusqu'à un cyclone (6) qui va séparer l'air (7) de la poudre (8).

L'appareil utilisé dans le cadre de notre étude est un modèle commercial de référence « 190 Mini Spray Dryer » de marque Büchi.

C. Evolution de la cristallisation et de la texturation avec la température

Un sol, synthétisé selon le protocole opératoire Figure 8, a été atomisé. Une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée en température sur la poudre obtenue de 500 à 1100°C (Figure 11). La poudre est amorphe jusqu'à 750°C, température à partir de laquelle commence à apparaître les premiers pics de diffraction de la phase spinelle $MgAl_2O_4$. L'observation morphologique du matériau se fera donc à 500°C pour observer la texturation de la phase amorphe et à 900°C afin de visualiser l'impact de la cristallisation sur l'organisation structurale.

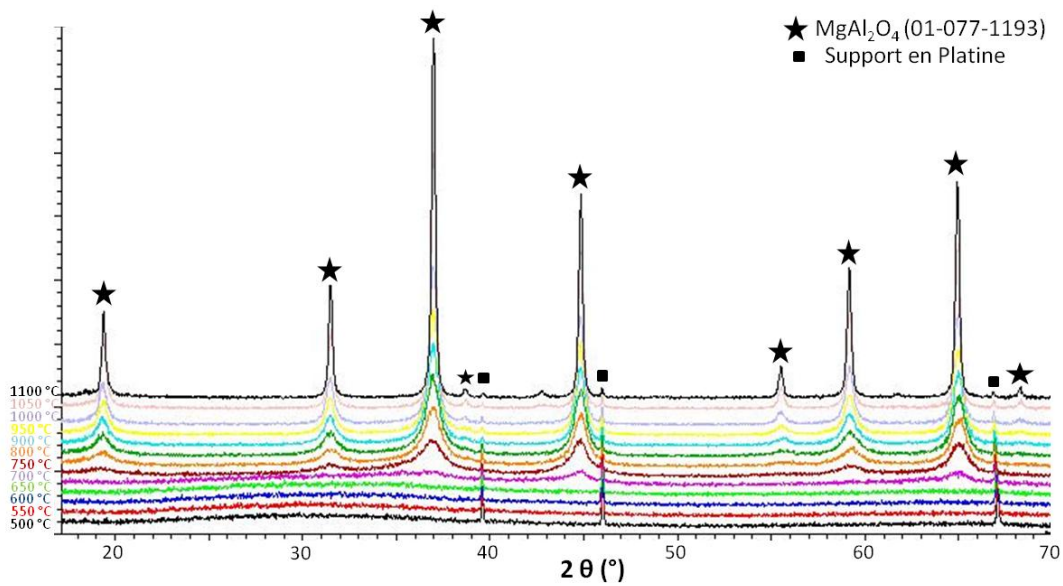


Figure 11 : Spectre de diffraction des rayons X en température d'une poudre atomisée.

1. Matériau synthétisé à 500°C/4h sous air

Un sol *dip-coaté* sur un substrat en saphir monocristallin poli miroir a été calciné sous air à 500°C pendant 4h, avec une vitesse de montée en température de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les images AFM réalisées sur une surface de 500 nm^2 (Figure 12) ainsi que les micrographies MEB-FEG (Figure 13) révèlent la formation d'un dépôt mésostructuré. Il s'agit d'une mésostucturation classique constituée d'un réseau de pores distribués au sein d'un squelette continu de phase amorphe de spinelle. Le réseau de pores constitue un arrangement hexagonal 2D.

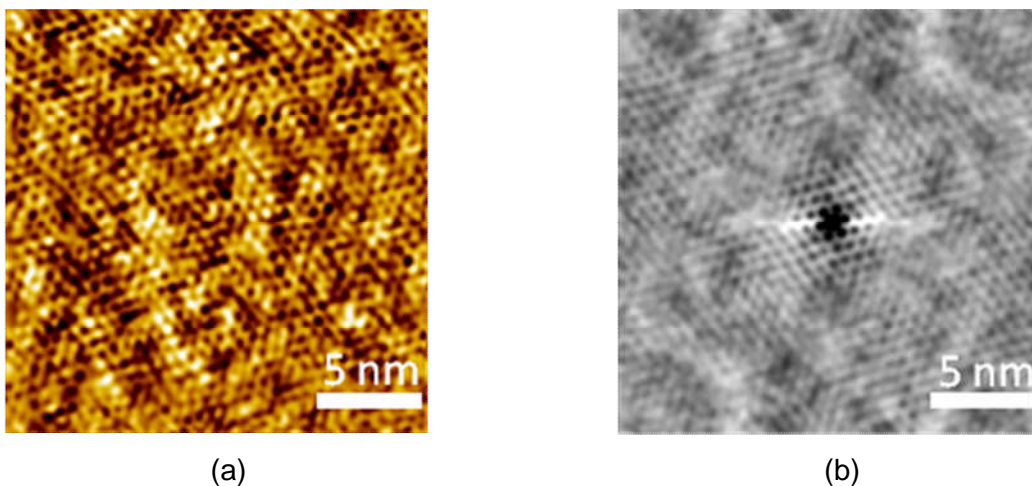


Figure 12 : Images AFM du dépôt calciné à 500°C sur substrat saphir. (a) image brute de topographie et (b) image d'auto-corrélation correspondante.

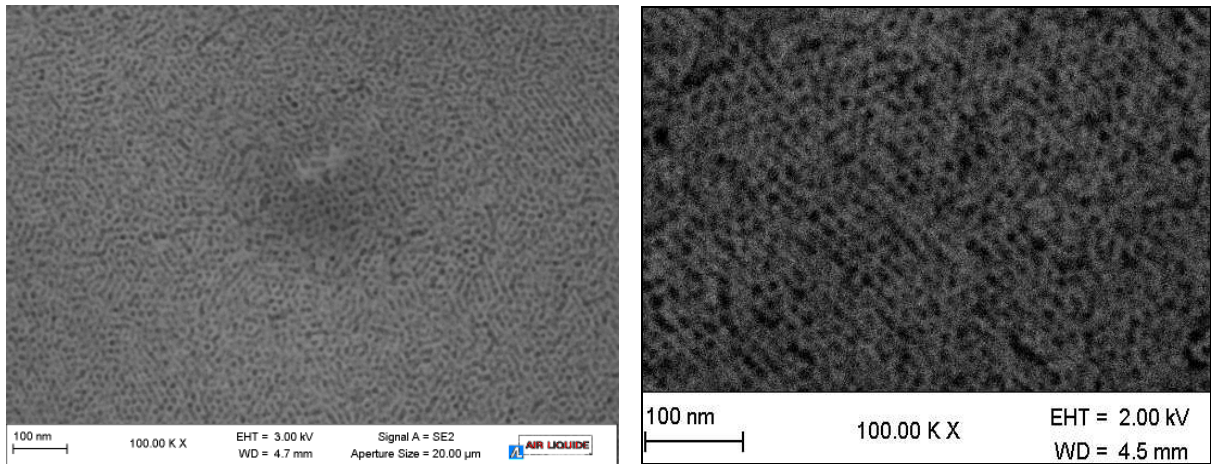


Figure 13 : Micrographies MEB-FEG du dépôt calciné à 500°C/4h sous air sur substrat saphir.

Toutefois, au vu de l'application visée, cette température de calcination est trop faible. C'est pourquoi un autre dépôt a été calciné à 900°C pendant 4 heures, avec une vitesse de montée et de descente en température de 1°C.min⁻¹.

2. Matériau synthétisé à 900°C/4h sous air

A cette température, la phase spinelle ($MgAl_2O_4$) est bien cristallisée (Figure 14). La cristallisation détruit la mésostructuration du dépôt entraînant une désorganisation locale de la porosité. Il en résulte un dépôt ultra-divisé et très poreux constitué de particules quasi sphériques en contact ponctuel les unes avec les autres (Figure 15). Ces particules affichent une distribution granulométrique très resserrée centrée sur une dizaine de nanomètres (12 nm).

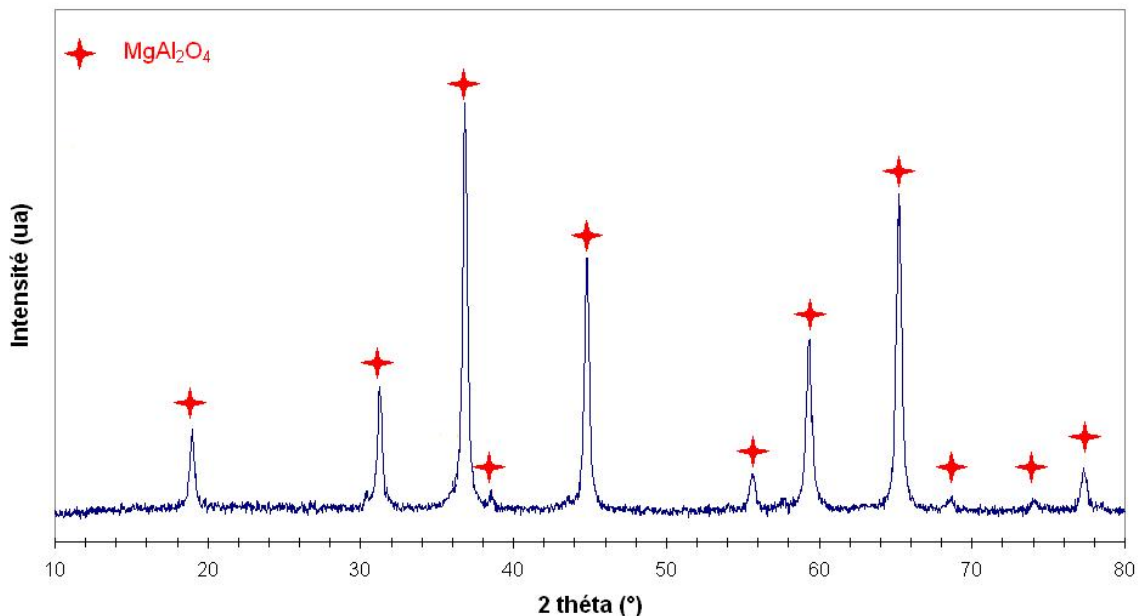


Figure 14 : Diffractogramme des rayons X réalisé sur la poudre atomisée puis calcinée à 900°C/4h

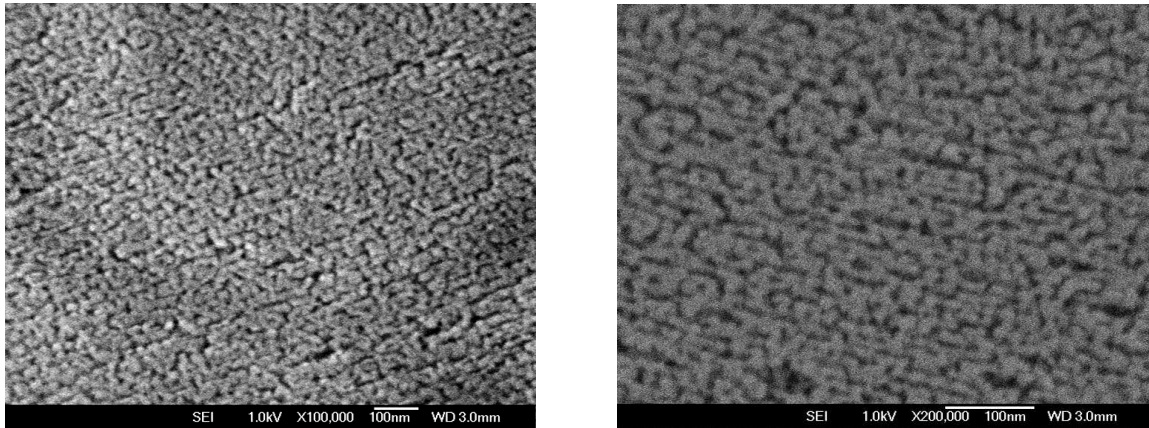


Figure 15: Micrographies MEB-FEG du dépôt calciné à 900°C/4h sous air sur substrat saphir.

La taille moyenne des cristallites de spinelle a été évaluée à partir d'un diagramme de diffraction des rayons X à l'aide de la formule de Scherrer (Équation 1) qui relie la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à la taille des cristallites.

$$\text{Équation 1 : } D = 0.9 * \frac{\lambda}{\beta * \cos \theta}$$

Avec D (nm) la taille des cristallites, $\lambda = 0.15408$ nm (la raie $K\alpha$ du cuivre,) β la largeur à mi-hauteur des pics (radian) et enfin θ l'angle de diffraction (radian).

Pour cette étude spécifique, le dépôt a été réalisé sur un saphir monocristallin puis calciné à 900°C/4h sous air, ce qui a permis d'annuler la contribution du support sur le signal diffracté. Au vu de l'épaisseur du dépôt, un temps d'exposition relativement long (3,5 jours) et un faisceau de faible intensité (500 coups) ont été nécessaires pour obtenir un signal exploitable (Figure 16). La décroissance de l'intensité observée au faible angle correspond à la diffusion du faisceau par l'air.

Le diamètre moyen calculé d'une cristallite élémentaire est de 12 nm. Ce diamètre correspond à celui des particules élémentaires observées en microscopie électronique à balayage et suggère que les particules élémentaires sont monocristallines.

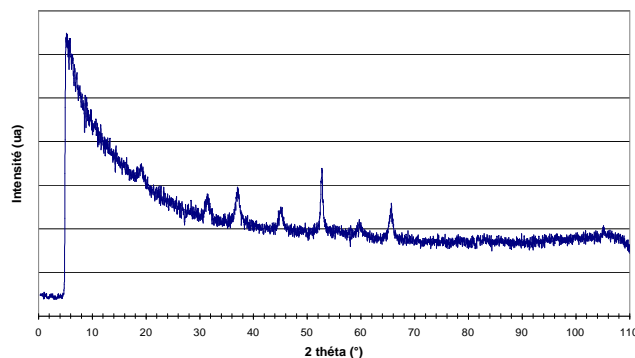


Figure 16 : Diffractogramme des rayons x réalisé sur un dépôt de phase spinelle sur substrat saphir

L'atomisation du sol, suivie d'une calcination à 900°C pendant 4h sous air, produit des granules sphériques de diamètre compris entre 100 nm et 2 µm (Figure 17). La microstructure de cette poudre est identique à celle obtenue sur le dépôt, à savoir une microstructure ultra-divisée et poreuse avec une taille de cristallites du même ordre de grandeur.

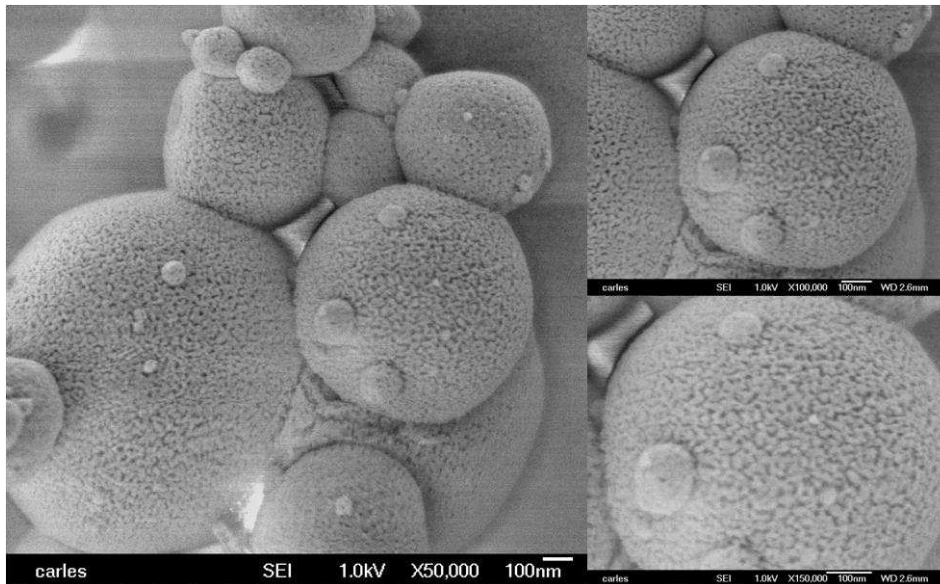


Figure 17 : Micrographies MEB-FEG de la poudre obtenue par atomisation du sol et calcinée sous air à 900°C pendant 4h.

Une analyse BET (Brunauer Emmett Teller) et BJH (Barrett Joyner Halenda) de cette poudre effectuée sur un appareil de physisorption ASAP 2020 micromeritics conduit à une mesure de surface spécifique de 77 m²/g. Les allures des isothermes d'adsorption et de désorption présentées Figure 18 sont révélatrices des caractéristiques texturales du matériau étudié. L'hystérésis est caractéristique des matériaux mésoporeux pour lesquels se produit une condensation capillaire d'azote dans la porosité entraînant une différence entre la pression relative d'adsorption et de désorption.

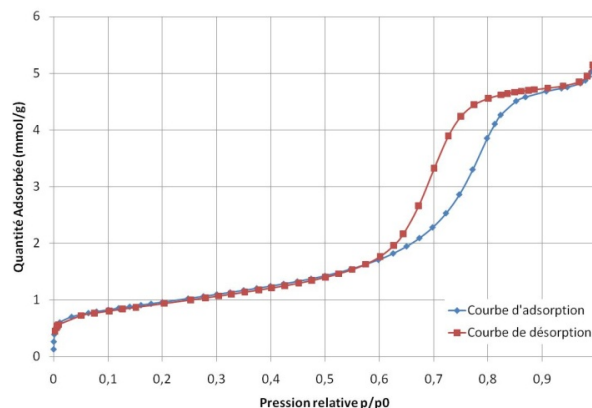


Figure 18 : Isothermes linéaires d'adsorption et de désorption d'azote sur une poudre atomisée de spinelle MgAl₂O₄ calcinée 4 heures à 900°C (77m²/g) sous air.

La distribution de la porosité est centrée sur 6,5 nm pour un volume poreux maximum de 0,8 cm³/g (Figure 19).

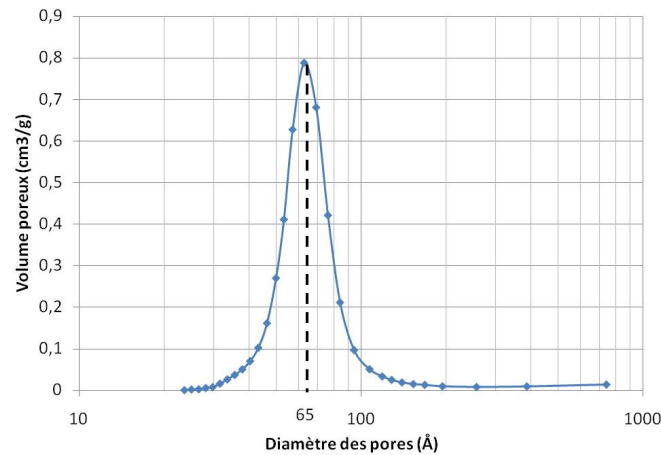


Figure 19 : Distribution de la porosité sur la poudre atomisée d'AlMg calcinée 4 heures à 900°C sous air (77m²/g).

Après avoir défini la taille et la répartition de la porosité, les clichés de microscopie électronique en transmission (JEOL 2100) nous ont permis de vérifier que les cristallites de spinelle étaient en fait des monocristaux quasi-sphériques de diamètres voisin de 10 nm orientés de manière aléatoire (Figure 20, Figure 21 et Figure 22).

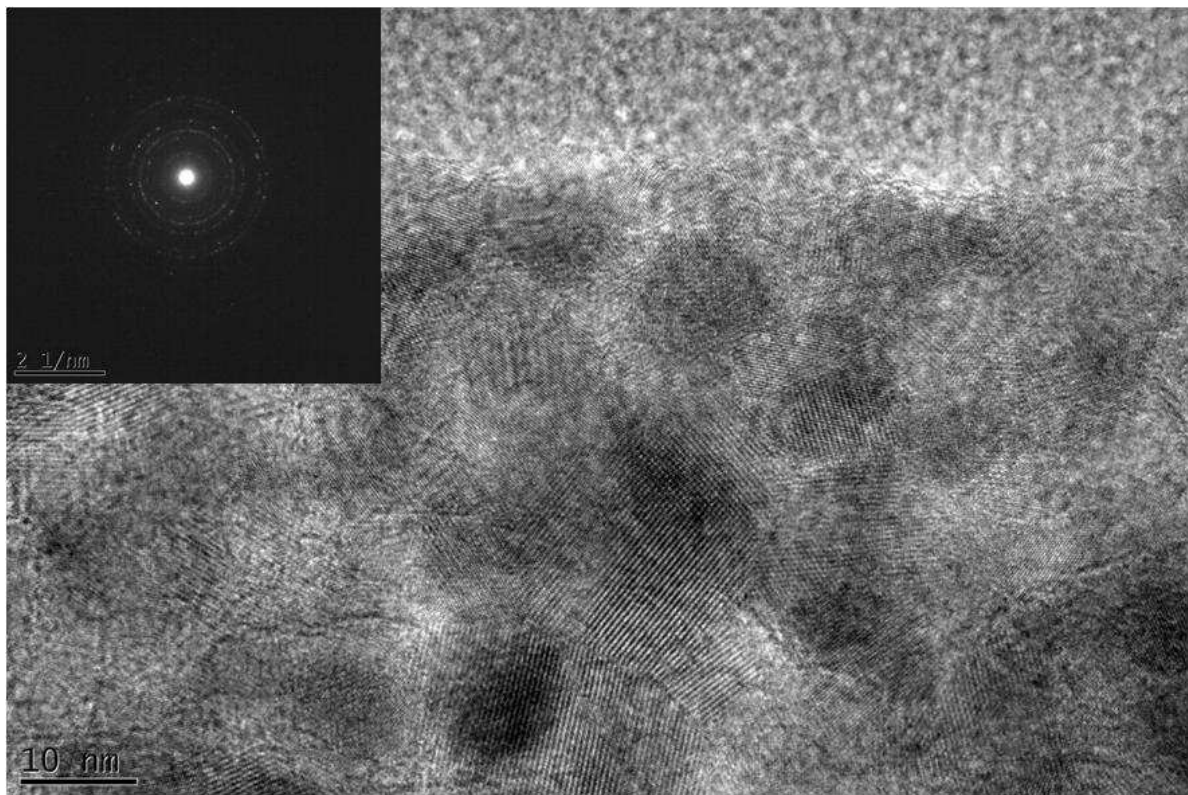


Figure 20 : Photographie MET réalisée sur une poudre de spinelle atomisée calcinée à 900°C/4h sous air conduisant à une ultradivision de la matière.

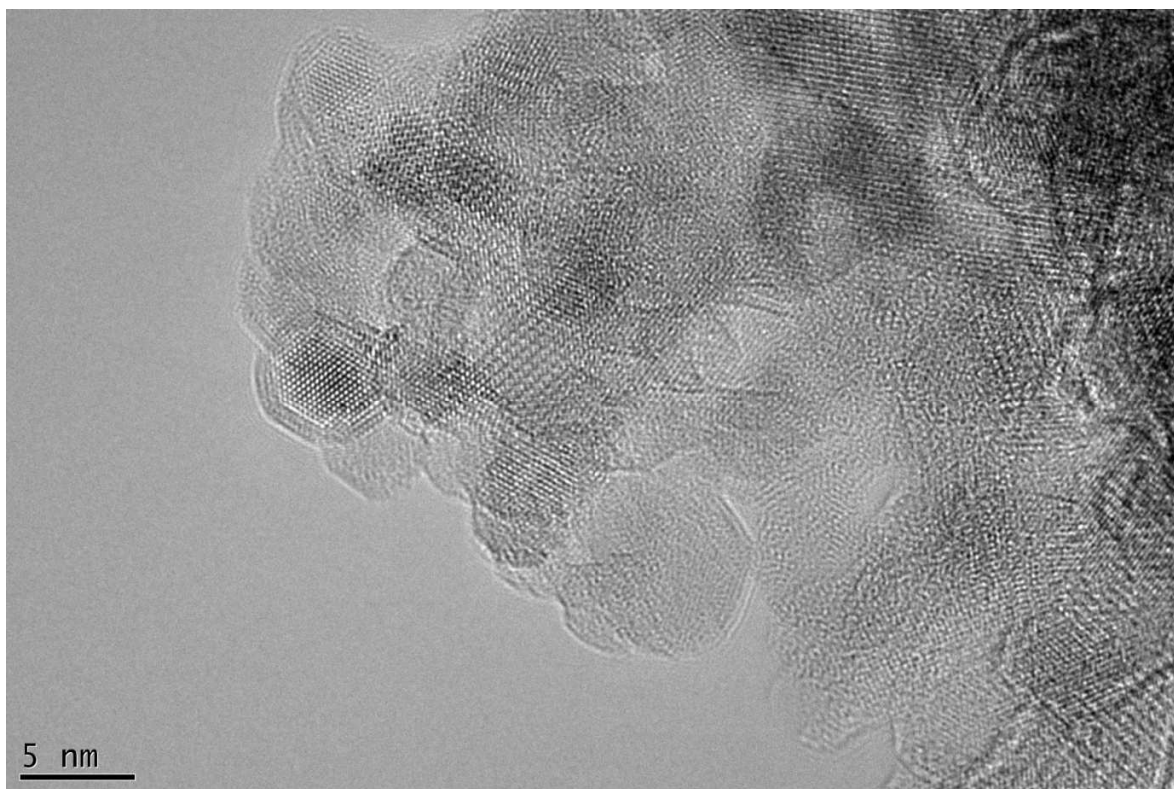


Figure 21 : Photographie MET réalisée sur une poudre de spinelle ultra divisée calciné à 900°C pendant 4 heures.

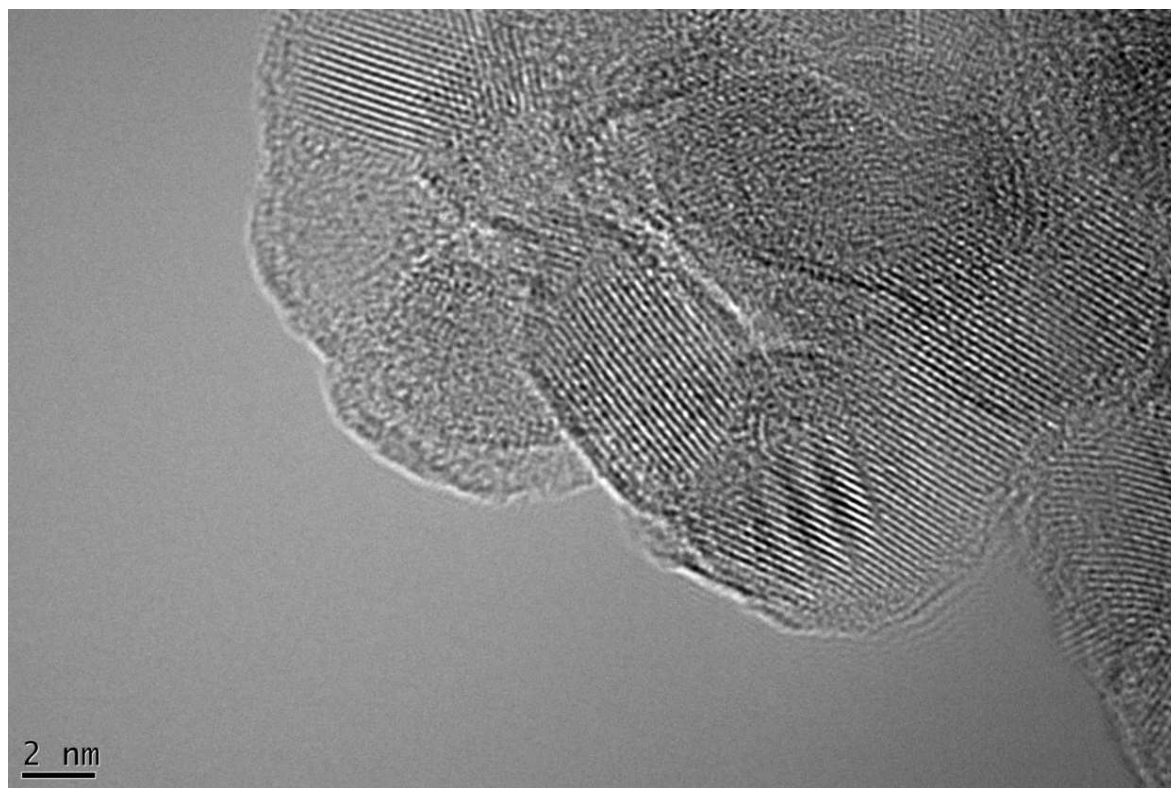


Figure 22 : Photographie MET réalisée sur une poudre de spinelle ultra divisée calcinée à 900°C pendant 4 heures

Nous allons maintenant justifier l'intérêt d'un tel support en le comparant à une poudre de spinelle commerciale de même phase cristalline ($MgAl_2O_4$).

D. Intérêt de l'ultra-division par rapport à un support commercial classique

La texturation particulière que nous avons qualifiée d'ultra-division présente des caractéristiques morphologiques très intéressantes pour une application comme support de catalyseur.

La morphologie de cette poudre ($77 \text{ m}^2/\text{g}$) a été comparée avec celle d'une poudre de phase spinelle de nom commercial Puralox MG30, fournie par Sasol (Figure 23) qui présente une surface spécifique de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ (après une attrition de 4 heures à 1200 tr/min).

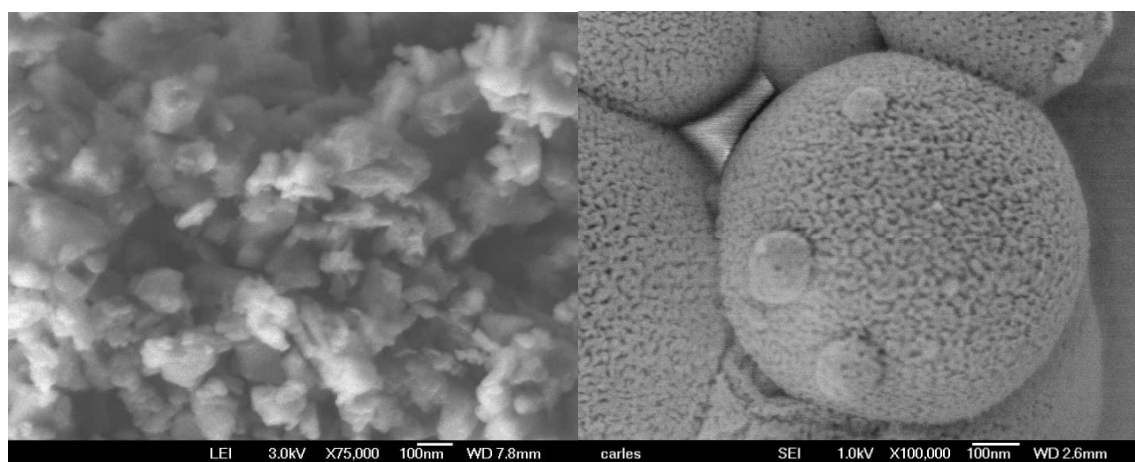


Figure 23 : Micrographie MEB-FEG, à gauche une poudre de phase spinelle $MgAl_2O_4$ commerciale Puralox MG30 (fournie par Sasol puis attritée) et à droite une poudre synthétisée par atomisation d'un sol et calcinée à $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ sous air.

La comparaison des deux poudres Figure 23 met en évidence la particularité texturale de notre support. Les particules de la poudre commerciale ne sont pas sphériques et leur distribution granulométrique large est favorable à un abatement de la surface spécifique lors du vieillissement sous conditions hydrothermales.

E. Evolution de la texturation après vieillissement hydrothermal

1. Etude du vieillissement d'un dépôt de spinelle ultradivisé calciné à $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ sous air

Les films minces obtenus par *dip-coating* du sol sur un substrat, ainsi que la poudre obtenue par atomisation du sol, ont été vieillis sous conditions hydrothermales, à savoir une température de 900°C pendant 120 heures sous une atmosphère riche en vapeur d'eau (le rapport molaire vapeur d'eau sur azote de 3 est proche de celui rencontré dans les unités de production SMR).

La microstructure ultra-divisée des dépôts préalablement calcinés à 900°C/4h sous air évolue peu au cours du vieillissement hydrothermal (Figure 24). La très grande homogénéité de taille, de morphologie et de composition chimique, ainsi que l'ultra-division (i.e. nombre limité de contacts entre particules), limitent considérablement les gradients locaux de potentiel chimique qui constituent la force motrice de la migration des espèces responsable du frittage. De plus, dans ce cas précis des dépôts, le frittage est contraint par le substrat en alumine.

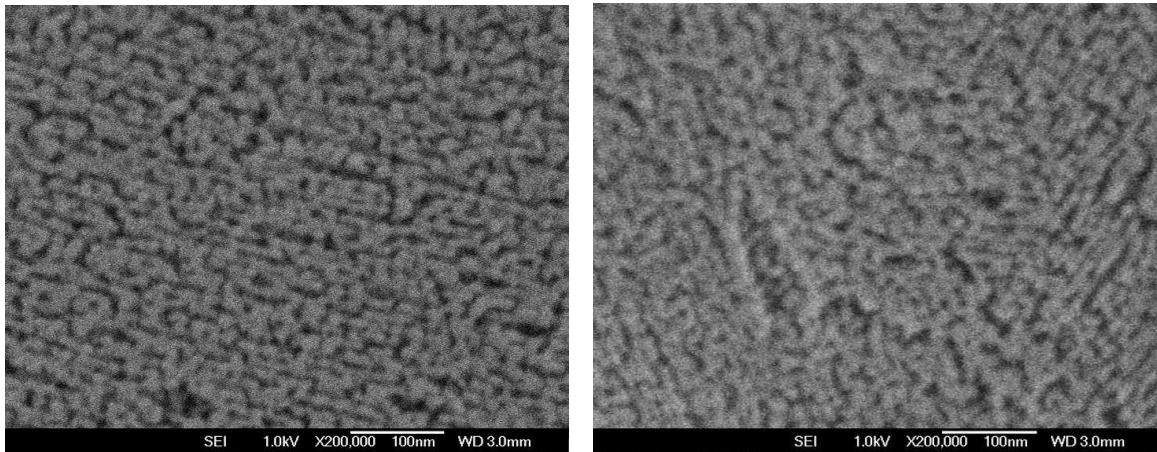


Figure 24 : Micrographies MEB-FEG avant (à gauche) et après (à droite) vieillissement (120 h à 900°C) d'un dépôt sous conditions hydrothermales.

La taille des particules (formule de Scherrer) évolue peu et passe en moyenne de 12 nm à 14 nm après vieillissement (Figure 25).

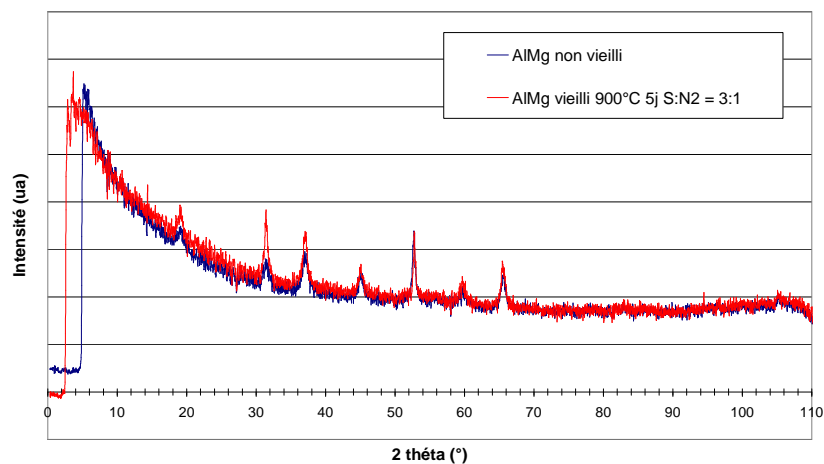


Figure 25 : Diffractogramme des rayons X réalisé sur le dépôt de phase spinelle vieilli (courbe rouge) et comparaison avec le diffractogramme du dépôt non vieilli (courbe bleue).

Il apparaît donc que le support spinelle déposé par *dip-coating* est stable sous condition hydrothermale, mais qu'en-est-il de la poudre atomisée ?

2. Etude du vieillissement d'une poudre atomisée de spinelle ultradivisée calcinée à 900°C/4h sous air

a) Evolution de la surface spécifique

La mesure de la surface spécifique après vieillissement ne pouvant pas être réalisée sur des dépôts qui font de 200 à 300 nm d'épaisseur, une poudre atomisée (Figure 23) a été vieillie 120 heures dans les mêmes conditions que les dépôts. Les résultats obtenus rendent compte d'une chute de la surface spécifique (de 77 à 29 m²/g). Ce résultat est en contradiction avec l'évaluation de la taille des cristallites déterminées à partir du diffractogramme (Figure 25). L'analyse des courbes isothermes avant et après vieillissement Figure 26 montre un décalage vers les hautes pressions, ce qui rend compte d'un accroissement de la taille des pores vérifié sur la Figure 27.

L'évolution du dépôt en conditions hydrothermales n'est donc manifestement pas identique à celle de la poudre. Cette différence s'explique probablement par le fait que sous la forme d'un dépôt, le frittage est contraint par le substrat sous-jacent.

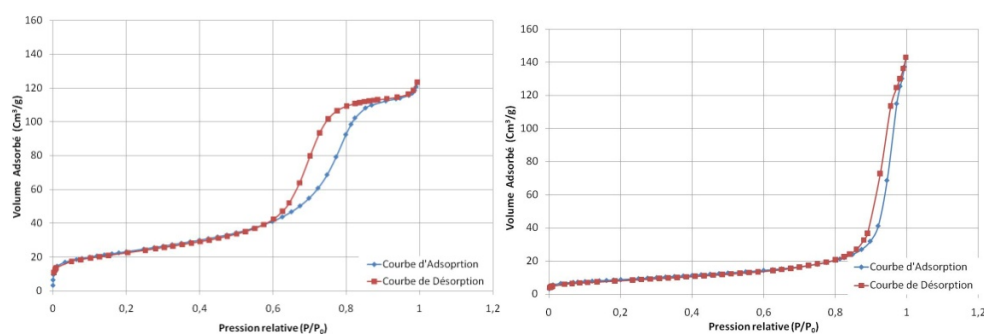


Figure 26 : Isothermes linéaires d'adsorption et de désorption sur une poudre atomisée de phase spinelle MgAl₂O₄ frais à gauche (77m²/g) et vieillie à droite (29 m²/g).

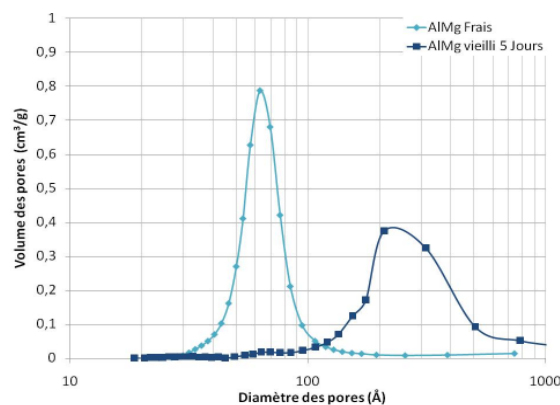


Figure 27: Comparaison de la distribution des pores entre une poudre de spinelle MgAl₂O₄ avant et après vieillissement (poudre atomisée).

Afin de visualiser l'évolution de la poudre en conditions opératoires, nous allons comparer les photographies MET de cette même poudre avant et après vieillissement hydrothermal.

b) Visualisation de la poudre à partir de photographies TEM

Les diffractogrammes des rayons X réalisés sur une même poudre avant et après vieillissement hydrothermal (120 heures à 900°C H₂O/N₂ : 3/1 molaire) ont été normalisés par rapport au pic de plus forte intensité (ici pic 100 à 37°). Ils sont présentés Figure 28. Les spectres sont quasi identiques avant et après vieillissement. Le rétrécissement des pics après vieillissement traduit l'augmentation de la taille des cristallites.

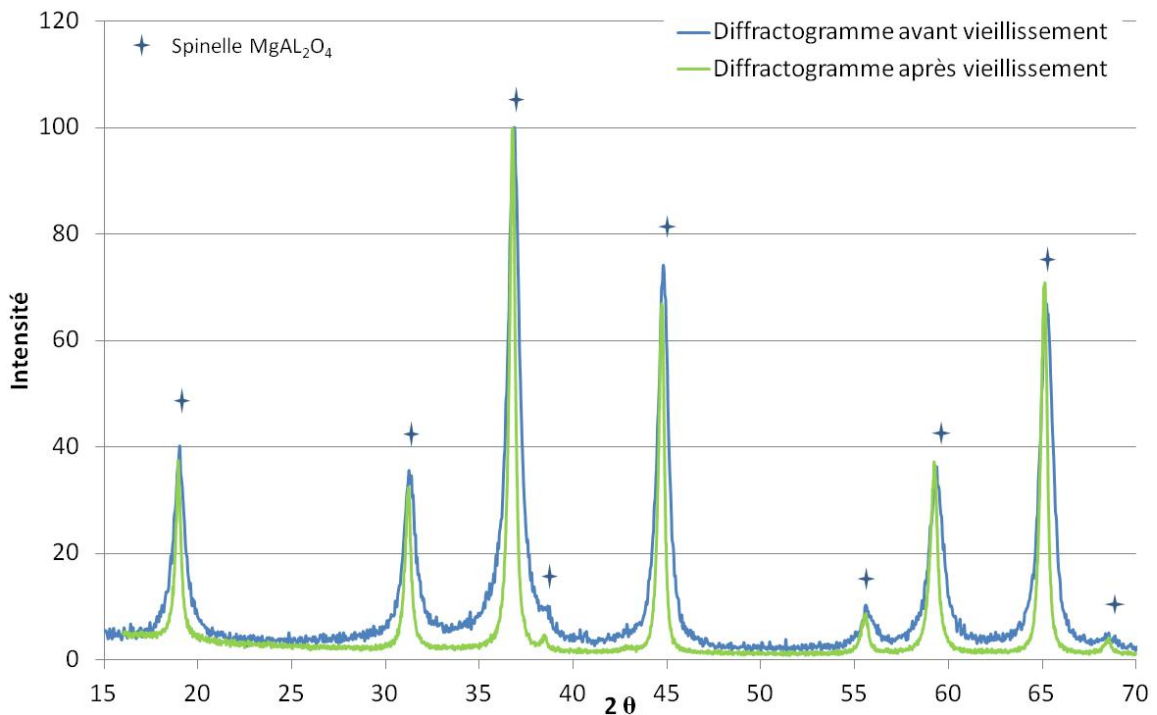


Figure 28 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X réalisés sur une même poudre de spinelle atomisée avant et après vieillissement hydrothermal (120 h à 900°C)

Les photographies MET réalisées sur la poudre avant et après vieillissement hydrothermal (Figure 29 et Figure 30) justifient l'abaissement de surface spécifique mesuré préalablement. Les cristallites avant vieillissement (Figure 29) sont quasisphériques et ont un diamètre d'environ 10 nm. Elles sont déjà bien cristallisées, de même taille et désorientées les unes par rapport aux autres.

Après vieillissement (Figure 30), le diamètre des cristallites passe à environ 20 nm. Il est à noter l'apparition de surfaces facettées (marches atomiques), résultat d'une minimisation de l'énergie de surface des particules initiales à faible rayon de courbure.

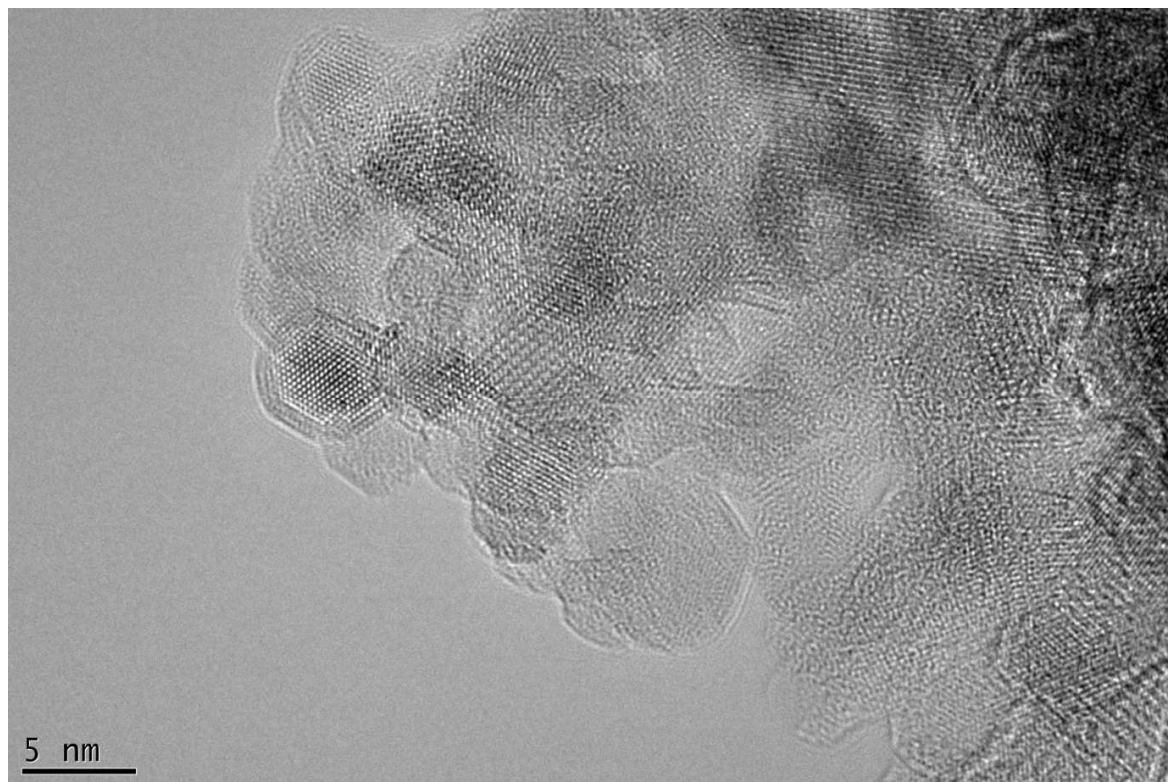


Figure 29 : Photographie MET réalisée sur une poudre de spinelle ultra divisée calcinée à 900°C.

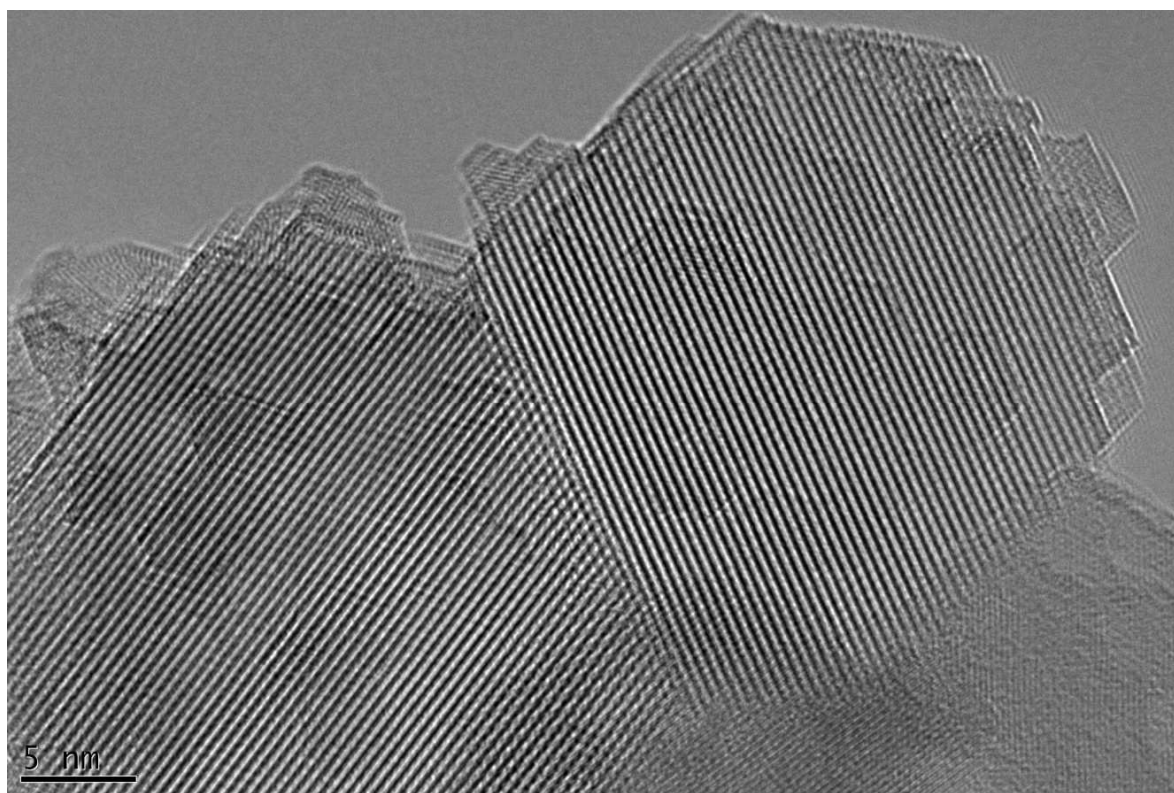


Figure 30 : Photographie MET réalisée sur une poudre de spinelle ultradivisée calcinée à 900°C et vieillie 120 heures à 900°C dans une atmosphère riche en vapeur d'eau (H_2O/N_2 : 3/1 molaire).

Ce support de spinelle semble prometteur et répond aux nombreux critères émis quant à la définition d'un bon support de catalyseurs :

- Il est composé de particules élémentaires monocristallines, de taille nanométrique quasi-identique et relativement stable sous conditions hydrothermales.
- Il est ultra-divisé et les particules sont facétées après vieillissement. Ces deux caractéristiques seront favorables, *a posteriori*, pour assurer l'ancrage mécanique des particules métalliques actives. Le grand nombre de facettes observées localement est une conséquence indirecte de la sphéricité des particules élémentaires après synthèse.

La porosité importante et interconnectée devrait faciliter l'accès des réactifs aux particules catalytiques, y compris dans le volume. Le rhodium étant onéreux, il est très important d'un point de vue économique qu'un maximum de particules actives soit accessible. En d'autres termes, ceci est un moyen indirect de limiter la charge en rhodium et donc le coût des catalyseurs.

3. Comparaison avec le vieillissement d'une poudre commerciale de phase spinelle $MgAl_2O_4$ du fournisseur Sasol

L'étude du vieillissement sous conditions hydrothermales d'une poudre de phase spinelle $MgAl_2O_4$ de la société Sasol (poudre de référence MG30) montre un abattement de la surface spécifique de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ à $11,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figure 31).

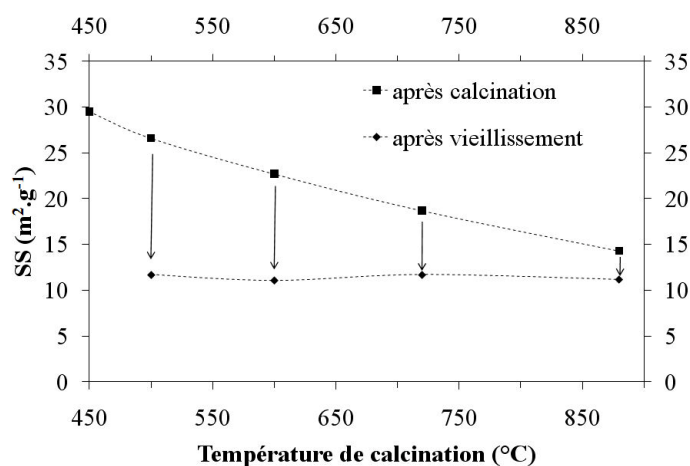


Figure 31 : Surface spécifique d'une poudre de spinelle commerciale Sasol MG30 attritée après calcination sous air (500°C, 600°C, 720°C et 880°C) et vieillissement sous atmosphère mixte H_2O/N_2 (ratio molaire 3 :1) à 900°C pendant 5 jours [14].

Notre support ultradivisé, sous sa forme poudre atomisée, après vieillissement à 900°C sous conditions hydrothermales, présente une surface spécifique 3 fois supérieure à la poudre Sasol. Ce seul point justifie le potentiel de notre nouveau support, sachant que l'abattement de la surface spécifique de notre support sous forme de dépôt sera encore plus limité.

IV. Conclusion

Nous avons synthétisé un nouveau type de support de catalyseurs adapté aux conditions SMR (haute températures et atmosphère riche en vapeur d'eau). Ce support a été obtenu en « détournant » le procédé d'auto-assemblage induit par évaporation, non pas pour ordonner la matière poreuse, mais pour la diviser de façon très homogène à l'échelle nanométrique [15]. Il en résulte un support constitué de particules élémentaires monocristallines de phase spinelle $MgAl_2O_4$ dont l'évolution de la surface spécifique mesurée sur un lit de poudre atomisée montre un abattement de 77 m^2/g à 29 m^2/g après vieillissement. Malgré cet abattement, la surface développée après vieillissement est 3 fois supérieure à celle d'une poudre de spinelle commerciale de référence.

L'intérêt de notre support ne se limite pas seulement à la surface spécifique développée et à sa relative stabilité. Son autre particularité est l'ultra-division, résultat d'une organisation 3D de cristallites isodiamétriques en contact ponctuel ou *quasi* ponctuel les unes avec les autres et réparties dans une structure dont les pores ont un diamètre voisin de celui des cristallites. Cette architecture originale est en théorie tout à fait adaptée pour limiter les phénomènes de coalescence des particules métalliques actives dispersées sur un tel support. En effet, même si ces particules métalliques possèdent une certaine mobilité à la surface d'une cristallite (*i.e.* une énergie leur permettant de passer les barrières de potentiel générées par les facettes), elles pourront difficilement migrer d'une cristallite à une autre, compte tenu de l'ultradivision. En toute logique, la coalescence de particules métalliques actives, ancrées mécaniquement, voire également chimiquement [14] sur un tel support, devrait donc être limitée. C'est ce que nous allons nous efforcer de démontrer dans le chapitre VI.

Ce type de support aux propriétés de stabilité intéressantes a fait l'objet de deux brevets, le premier comme support de catalyseurs pour la réaction de vaporeformage du gaz naturel [15] et le deuxième comme support de catalyseur de dispositifs d'épuration des gaz d'échappement de moteurs thermiques (pots catalytiques) [16].

Bibliographie :

1. Graham, G.W., et al., *High-Temperature-Aging-Induced Encapsulation of Metal Particles by Support Materials: Comparative Results for Pt, Pd, and Rh on Cerium-Zirconium Mixed Oxides*. Journal of Catalysis, 1999. **182**(1): p. 228-233.
2. Kresge, *Synthetic mesoporous crystalline material* 1992.
3. Soler-Illia, G.J.D.A.A., et al., *Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures*. Chemical Reviews, 2002. **102**(11): p. 4093-4138.
4. Brinker, C.J., et al., *Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructure Made Easy* Advanced Materials, 1999. **11**.
5. Huo, Q., et al., *Organisation of organic molecules with Inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays*. Chem. Mater., 1994. **6**: p. 1176-1191.
6. Tanev, P.T. and T.J. Pinnavaia, *A neutral templating route to mesoporous molecular sieves*. Science, 1995. **267**(5199): p. 865-867.
7. Kruk, M., et al., *Characterization of the porous structure of SBA-15*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(7): p. 1961-1968.
8. Wanka, G., H. Hoffmann, and W. Ulbricht, *Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions*. Macromolecules, 1994. **27**(15): p. 4145-4159.
9. Grosso, D., et al., *Two-dimensional hexagonal mesoporous silica thin films prepared from block copolymers: Detailed characterization and formation mechanism*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(5): p. 1848-1856.
10. Cagnol, F., *Films minces mésostructurés minéraux ou hybrides à base de silice : élaboration, caractérisation, mécanismes*. 2004, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie-Paris 6.
11. Grosso, D., et al., *Phase transformations involved during silica, modified silica, and non-silica mesoporous-organized thin films deposition. The role of evaporation*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2003, Elsevier. p. 281-284.
12. Grosso, D., et al., *Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(4): p. 309-322.
13. Bachelet, R., *Couches minces d'oxydes élaborées par voies sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post -dépôt*. 2006, Thèse de l'Université de Limoges.
14. Faure, R., *Elaboration de catalyseurs supportés à architecture multiéchelles contrôlées pour les procédés de vaporeformage*. 2010, Thèse de l'Université de Limoges. p. 247.
15. Goudalle, S., C.Bonhomme, T.Chartier, P. Del Gallo, R.Faure, F.Rossignol, *Support céramique catalytique présentant une micro-structure contrôlée* 2010: FR n°1060629.
16. Goudalle, S., C.Bonhomme, T.Chartier, P. Del Gallo, R.Faure, F.Rossignol, *Dispositif d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur thermique comprenant un support céramique catalytique comprenant un arrangement de cristallites sensiblement identiques*. 2011: FR n°1155683.

Chapitre VI

CHP VI - Optimisation des catalyseurs

I. Contraintes et objectifs	142
A. Rappels théoriques sur la réaction de SMR	142
B. Nature de la phase active.....	144
C. Interactions spécifiques entre le support et la phase active.....	144
D. Influence de la taille des particules de rhodium sur l'activité catalytique.....	145
II. Voies de synthèse des catalyseurs	146
A. Synthèse classique par imprégnation d'une poudre support commerciale par un précurseur de Rh : catalyseur industriel optimisé.....	147
B. Synthèse d'un catalyseur constitué d'un support ultradivisé obtenu par voie « sol gel » puis post-imprégné par un précurseur de Rh.....	150
1. Protocole	150
a) Synthèse	150
b) Conditions de réduction	151
c) Conditions de vieillissement.....	151
2. Caractérisation des catalyseurs 1Rh+AlMg, 5Rh+AlMg et 10Rh+AlMg	152
a) Diffraction des rayons X.....	152
b) Evolution de la surface spécifique.....	153
c) Evolution de la taille des particules de rhodium après vieillissement.....	154
3. Discussion sur l'ancrage mécanique.....	156
C. Synthèse d'un catalyseur en une seule étape (voie « sol gel » dite <i>one pot</i>) à partir des précurseurs du support et de la phase active	160
1. Protocole	160
a) Synthèse	160
b) Cycles de réduction et de vieillissement	162
2. Caractérisation des catalyseurs 1RhAlMg, 5RhAlMg et 10 RhAlMg.....	162
a) Diffraction des rayons X.....	162
b) Evolution de la surface spécifique.....	163
c) Evolution de la taille des particules de rhodium après vieillissement.....	164
3. Discussion sur les ancrages mécanique et chimique	166
III. Etude du vieillissement des dépôts.....	167
IV. Conclusion	169

Dans une logique d'intensification de ses procédés industriels de SMR, Air Liquide développe une stratégie de recherche visant à améliorer à la fois le contenant (*i.e.* le corps du réacteur) et le contenu (*i.e.* la charge catalytique). Le challenge consiste notamment à contrôler la micro(nano)structure de la charge catalytique à travers une maîtrise parfaite de toutes les étapes de son élaboration. Cette maîtrise est une condition *sine qua non* à l'atteinte des objectifs de performances et de stabilité des dispositifs catalytiques.

I. Contraintes et objectifs

A. Rappels théoriques sur la réaction de SMR

J.K. Norskov *et al.* ont récemment proposé, pour la réaction de vaporeformage SMR, les mécanismes réactionnels présentés Figure 1.

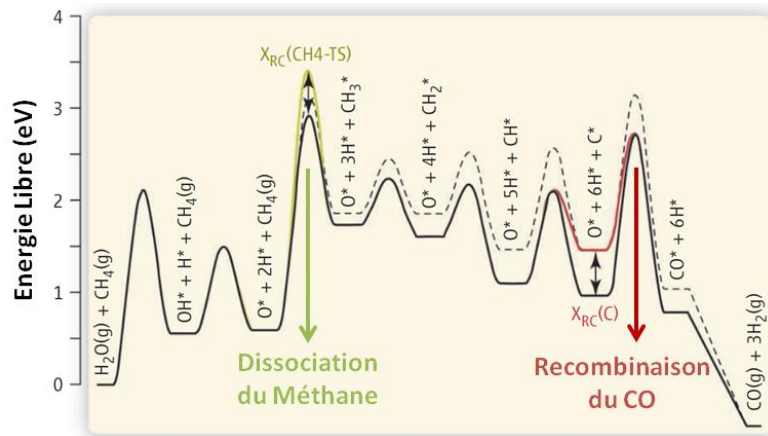


Figure 1 : Evolution de l'énergie libre pour les différentes étapes élémentaires de la réaction de vaporeformage du méthane sur une particule de ruthénium [1].

Les énergies libres associées aux différentes réactions élémentaires intervenant lors du vaporeformage du méthane (SMR) permettent d'identifier deux étapes limitantes : la dissociation du méthane et la recombinaison en surface d'atomes de carbone et d'oxygène en monoxyde de carbone [2-4].

Pour le premier de ces mécanismes limitants, il apparaît que la dissociation d'une molécule de méthane CH_4 nécessite de casser une liaison σ , phénomène se produisant en surface d'un seul atome [5]. La barrière énergétique de la réaction diminue d'autant plus que l'atome a une coordinence faible, c'est-à-dire qu'il est situé sur une arête ou un sommet. Il semble donc logique d'essayer de stabiliser des clusters d'atomes les plus petits possibles pour maximiser le nombre d'atomes dans ces deux positions privilégiées. La figure 2 met bien en évidence la proportion importante d'atomes en positions « arête et sommet » par rapport aux atomes en position « terrasse » pour un cluster métallique (ici de Rh) d'une dimension de l'ordre du nanomètre.

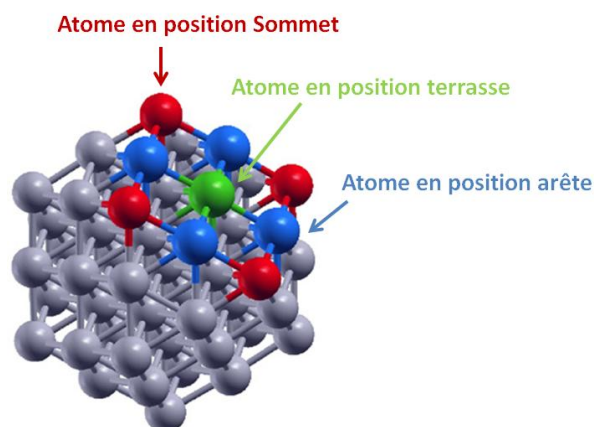


Figure 2 : Nanoparticule octaédrique de rhodium (55 atomes soit environ 1 nm de diamètre équivalent) [6].

Le deuxième mécanisme, la recombinaison du carbone et de l'oxygène en monoxyde de carbone, a plutôt tendance à se produire sur des atomes situés sur des terrasses (haute barrière énergétique) [7, 8]. Contrairement aux liaisons σ des molécules CH_4 , il a été établi que la dissociation et l'association de molécules diatomiques composées de liaisons π (CO , N_2 , $\text{NO}\dots$) se produit préférentiellement sur des sites géométriques incluant 5, 6 ou 7 atomes (Figure 3). Van Hardeveld et Hartog ont prédit que la densité de tels sites était maximale pour des nanoparticules de métal comprises entre 1,8 et 2,5 nm. Ces auteurs ont nommé ces sites B_5 [9].

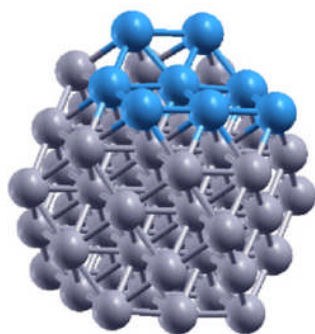


Figure 3 : Nanoparticule de rhodium de 1 nm (55 atomes) avec mise en évidence d'un site B_5 .

Notons que la stabilisation des nanoparticules métalliques de la phase active est problématique, et à ce titre représente un enjeu majeur. En effet, les liaisons entre les particules métalliques de la phase active et le support sont, en règle générale, énergétiquement faibles. Ceci favorise leur mobilité et donc leur coalescence (mûrissement d'Ostwald, diffusion atomique de surface). Cette mobilité est tout particulièrement importante pour les particules de petites tailles, qui sont aussi celles offrant potentiellement les meilleures performances catalytiques. Il est donc nécessaire de développer des stratégies

d'élaboration des catalyseurs qui permettent de générer des microstructures favorables à l'ancrage des nanoparticules de la phase active.

B. Nature de la phase active

Historiquement, le nickel est le métal référence des catalyseurs utilisés pour la réaction de SMR [10, 11]. Toutefois, des métaux nobles tels que le rhodium, le platine, le palladium ou encore le ruthénium possèdent des activités catalytiques supérieures au nickel [4]. Ils sont par ailleurs moins susceptibles de se désactiver chimiquement. Enfin, ils présentent un caractère plus réfractaire que le nickel. Leur emploi limiterait donc la désactivation des catalyseurs par coalescence thermo-activée de la phase active. Nous avons décidé d'utiliser le rhodium, métal noble à la fois le plus actif mais aussi le plus réfractaire. Les températures de Tamman et Hüttig exposées Tableau 1 sont définies au chapitre I p 31.

Composé	T _{fusion} (°C)	T _{Tamman} (°C)	T _{Hüttig} (°C)
Rh	1964	982	589
Pd	1555	778	466
Pt	1768	884	530
Ni	1455	727	436

Tableau 1 : Principaux métaux actifs pour la réaction SMR.

C. Interactions spécifiques entre le support et la phase active

Nous avons identifié deux types d'ancrages, mécanique et chimique. Un ancrage mécanique peut être obtenu en utilisant un support présentant une porosité du même ordre de grandeur en taille que les particules de la phase active. Les supports mésoporeux préparés par voie sol-gel sont de bons candidats avec leur réseau de nanopores interconnectés permettant au mélange gazeux réactif d'accéder à la phase active dans l'ensemble du volume du catalyseur.

Un ancrage chimique peut aussi être réalisé en développant une interphase entre la phase active et le support. Cette interphase se forme en général par réaction entre le métal et le support. Ainsi, pour le nickel, la coalescence est limitée par la nature de l'oxyde support La₂O₃ [12, 13] ou par ajout de MgO [13, 14] avec formation d'une solution solide qui limite la coalescence de particules. Dans le cas des métaux nobles comme le rhodium, des supports CeO₂ ou CeZrO₂ sont utilisés [15, 16], notamment pour les catalyseurs de dépollution automobile [17, 18]. Néanmoins, une interaction trop forte avec la particule active peut conduire à l'encapsulation de la phase active [19, 20]. Un compromis consiste à utiliser des supports plus stables thermiquement, développant des interactions plus modérées avec les

métaux nobles, comme MgAl_2O_4 ou MgO [14, 21, 22] même si cela n'est pas optimum en termes d'ancrage chimique.

D. Influence de la taille des particules de rhodium sur l'activité catalytique

Nous venons de nous intéresser à la nature du métal et à sa liaison avec le support. Maintenant, nous allons étudier l'impact de la taille des particules sur l'activité catalytique.

Comme nous l'avons vu précédemment, le mécanisme élémentaire limitant la réaction de vaporeformage est la dissociation des molécules de méthane en surface des atomes de rhodium se produisant préférentiellement sur certaines positions d'atomes. Des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont permis d'accéder aux valeurs des énergies d'activation de cette réaction sur les atomes de rhodium. Ainsi l'énergie d'activation pour un atome situé sur une terrasse est de 60 kJ/mol et est comprise entre 30 et 60 kJ/mol pour un atome situé sur une marche ou sur un sommet [7, 23]. Toutefois, à 500°C, il faut ajouter environ 100 kJ/mol dus à la perte d'entropie associée à l'adsorption du méthane. Ainsi la barrière énergétique s'établit au minimum à 130 kJ/mol. En comparaison, l'énergie d'activation de la recombinaison des atomes de carbone et d'oxygène en monoxyde de carbone se situe dans les mêmes conditions autour de 90 kJ/mol [24]. Il est donc primordial de faciliter la dissociation des molécules de méthane.

Au vu de ces résultats, on peut logiquement penser que la stabilisation de nanoparticules actives présentant un diamètre le plus petit possible permet d'augmenter l'activité du catalyseur. Ceci n'est pas strictement vérifié. En effet, il a été constaté que la désactivation de catalyseurs augmentait fortement lorsque les particules de rhodium avaient un diamètre inférieur à 2,5 nm.

Deux phénomènes peuvent expliquer cette désactivation. Le premier bien connu est le *coking*. Lorsque les particules de rhodium ont un diamètre inférieur à 2,5 nm, le mécanisme de recombinaison C-O entre en compétition avec la recombinaison C-C. En effet, les particules métalliques de très faibles tailles présentent de nombreux sites à faible barrière énergétique sur des marches ou des arêtes favorisant d'autant la dissociation des molécules de méthane. Leur concentration en surface augmente et favorise le dépôt de carbone. Ce phénomène peut être limité en augmentant le ratio *steam* sur *carbon* (S/C). Mais ce faisant, on accentue le deuxième phénomène de désactivation : l'oxydation superficielle des particules de rhodium.

Une étude [25] a montré qu'en dessous de 2,5 nm les particules de rhodium étaient complètement oxydées sous condition SMR, et ce phénomène est d'autant plus important que le diamètre des particules de rhodium diminue.

La taille optimale des particules de rhodium pour favoriser la réaction de vaporeformage est donc comprise entre 3 et 4 nm.

Nos recherches se sont inscrites dans cette philosophie. Elles ont consisté à développer de nouveaux catalyseurs à performances et stabilité améliorées, en contrôlant l'ancrage et la dispersion de la phase active sur un support ultradivisé stable sous conditions SMR. Les études portent sur la préparation de catalyseurs Rhodium/MgAl₂O₄ selon :

- (i) Une voie d'élaboration classique d'imprégnation d'une poudre commerciale de spinelle.
- (ii) Une voie d'élaboration en deux étapes, inspirée de la voie classique, avec tout d'abord une synthèse inspirée du « sol gel » d'un support de spinelle ultradivisé (à texturation contrôlée) puis l'imprégnation de ce support par un précurseur de la phase active.
- (iii) Une voie de synthèse originale, en une seule étape dite *one pot*, par une voie inspirée du « sol-gel », en mélangeant les précurseurs de la phase active et du support.

II. Voies de synthèse des catalyseurs

La voie généralement privilégiée pour stabiliser des particules actives est de créer une affinité chimique entre le support oxyde et les atomes métalliques [26]. Une publication récente de l'entreprise Toyota [27] montre comment des particules de rhodium ayant coalescé jusqu'à 150 nm sur un support en cérite zircon, peuvent être redispersées par affinité chimique sous forme de clusters d'environ 3 nm selon la nature de l'atmosphère. L'inconvénient de ce genre de système est qu'il n'empêche pas la coalescence mais donne la possibilité de redisperser un système aggloméré. Il nous a semblé plus judicieux de focaliser nos efforts sur la limitation *ab initio* de la coalescence des nanoparticules de rhodium plutôt que sur leur redispersion (*i.e.* approche Toyota).

Dans une étude précédente réalisée au laboratoire [28], un catalyseur a été élaboré selon la méthode de synthèse la plus utilisée dans l'industrie : l'imprégnation d'une poudre commerciale par un nitrate métallique en voie liquide. Ce catalyseur fera office de référence pour quantifier les éventuelles améliorations apportées par le développement des deux nouveaux catalyseurs par des voies inspirées du « sol-gel ».

A. Synthèse classique par imprégnation d'une poudre support commerciale par un précurseur de Rh : catalyseur industriel optimisé

Une poudre d'aluminate de magnésium de phase spinelle et de composition $MgAl_2O_4$, disponible commercialement sous la référence Puralox® MG30 (Sasol Germany GmbH, Hamburg, Germany), a été utilisée comme support pour la synthèse du catalyseur référence. Cette poudre préalablement attritée 4 heures à 1200 tr/min (figure 4) est imprégnée par des sels de nitrates de rhodium dihydrates (Umicore, Belgique), de composition $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ à hauteur de 20% massique en Rh.

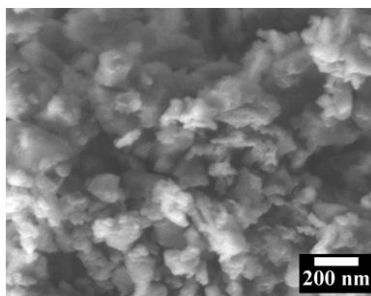


Figure 4 : Image MEB de la poudre de spinelle Puralox® MG30 attritée [28].

La poudre imprégnée est ensuite calcinée sous air pendant 4 heures (vitesse de montée en température $1^{\circ}C \cdot min^{-1}$) à une température minimale de $450^{\circ}C$ afin d'éliminer les nitrates provenant des précurseurs utilisés. Cette température a été établie sur la base d'une analyse ATD-ATG d'un catalyseur comportant 20% massique de rhodium supporté sur spinelle après imprégnation et séchage (figure 5).

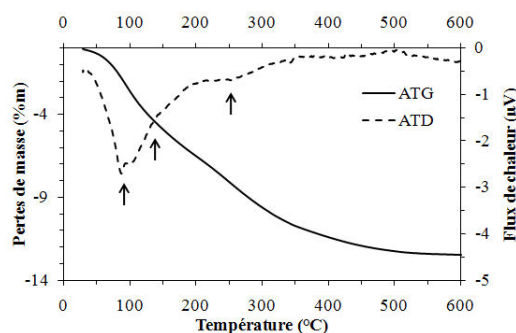


Figure 5 : Détermination de la température de décomposition des nitrates par ATD-ATG [28].

Une analyse XPS a permis, à travers l'évaluation des valeurs d'énergie de liaisons du Rh, de déterminer la nature de l'oxyde de rhodium formé en surface du support en fonction de la température de calcination (de $450^{\circ}C$ à $1150^{\circ}C$ sous air). Les résultats de cette étude sont résumés Figure 6.

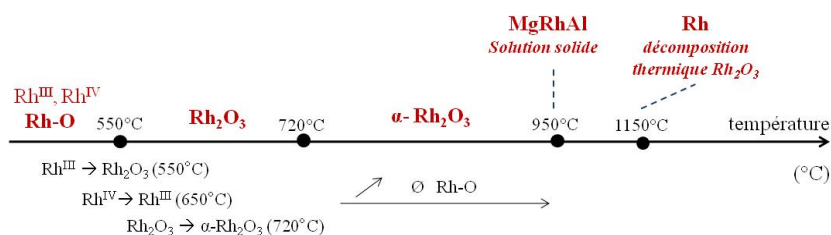


Figure 6 : Évolution de la nature de l'oxyde de rhodium formé en fonction de la température de calcination du catalyseur [28].

A basse température de calcination, l'oxyde de rhodium formé est amorphe. Augmenter la température de calcination au-delà de 720°C permet d'obtenir un oxyde de rhodium cristallin α - Rh_2O_3 , voire même de créer à partir de 950°C une solution solide avec le support. Il est à noter que l'augmentation de la température de calcination entre 720°C et 950°C conduit à un accroissement de la taille des particules α - Rh_2O_3 , et donc de la taille des particules de Rh après réduction.

Les températures de réduction sous 5%Ar/ H_2 déterminées par analyses TPR (*Temperature Programmed Reduction*) reflètent directement la nature de la liaison rhodium/spinelle en fonction de la température de calcination (Figure 7). Dans le cas d'une calcination à 450°C, la réduction est totale à 400°C, tandis qu'elle n'est que partielle pour le catalyseur calciné à 950°C et réduit à 1000°C dans les mêmes conditions atmosphériques.

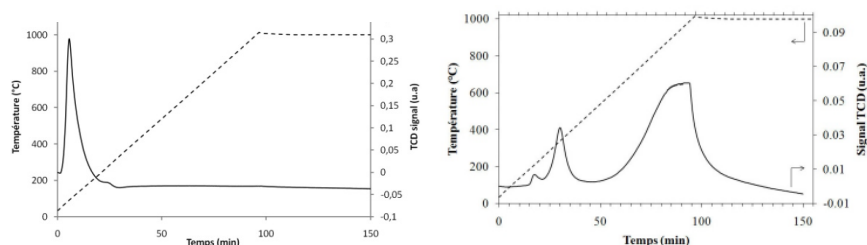


Figure 7 : Analyses TPR du catalyseur 20% massique de rhodium sur une poudre puralox commerciale MgAl_2O_4 calciné à 450°C (à gauche) et calciné à 950°C (à droite) sous 5% H_2 /Ar jusqu'à 1000°C [28].

Ainsi, en comparant la taille des particules de rhodium de chacun de ces catalyseurs après réduction, il apparaît qu'elles font respectivement environ 2,6 nm de diamètre pour le catalyseur calciné et réduit à 450°C et environ 25 nm pour le catalyseur calciné à 950°C et réduit à 1000°C (Figure 8). La nomenclature utilisée Figure 8 se lit de la manière suivante : 20 correspond au pourcentage de rhodium par rapport à la masse spinelle, RhS indique la nature du catalyseur (il s'agit ici de particules de rhodium dispersées sur un support spinelle) et 450 ou 950 correspond à la température en degré Celsius de calcination du catalyseur.

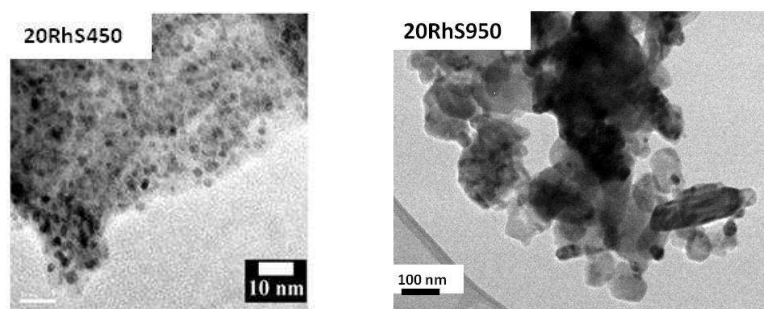


Figure 8 : Comparaison, après réduction (450°C 4h sous 3% H_2 /Ar), de la taille des particules de rhodium.

Une mesure du diamètre des particules de rhodium, basée sur l'analyse quantitative d'images MET (ImageJ) a été effectuée sur une population d'environ 50 particules correspondant à un catalyseur calciné sous air à 450°C, réduit sous 3% H_2 /Ar à 450°C et vieilli sous conditions hydrothermales à 900°C pendant 5 jours (Figure 9).

Les particules de rhodium coalescent par diffusion sur les grains de spinelle de taille micrométrique. Le diamètre des particules de rhodium se stabilise ainsi autour de 20 nm après vieillissement.



Figure 9 : Evolution de la population moyenne de taille des particules de Rh d'un catalyseur référence calciné à 450°C puis réduit (450°C 4h sous 3% H_2 /Ar) et après vieillissement (900°C H_2O/N_2 : 3/1 molaire pendant 5 jours).

Ce catalyseur référence va être comparé aux catalyseurs utilisant le support $MgAl_2O_4$ ultradivisé décrit dans le chapitre V.

B. Synthèse d'un catalyseur constitué d'un support ultradivisé obtenu par voie « sol gel » puis post-imprégné par un précurseur de Rh

1. Protocole

a) Synthèse

Dans un premier temps, un sol est synthétisé à partir des précurseurs de spinelle selon le protocole présenté au chapitre V (Figure 8 et Tableau 3, p.124). Les sels de nitrates d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de la Société ACROS sont purs à plus de 99%. La solution d'ammoniacque fournie par VWR est concentrée à 28%. Enfin, l'éthanol absolu (pureté >99,5%) provient de la Société MERCK. Les détails des proportions de chacun des composants et le protocole sont fournis au chapitre V.

Ce sol est ensuite atomisé et les granules micrométriques obtenus sont calcinés à 900°C sous air pendant 4 heures. La poudre ultradivisée résultante possède une surface spécifique de 77 m²/g et une taille des pores internes centrée sur 31 nm (Figure 10). Cette poudre est ensuite imprégnée avec trois taux massiques de rhodium (1, 5 et 10%).

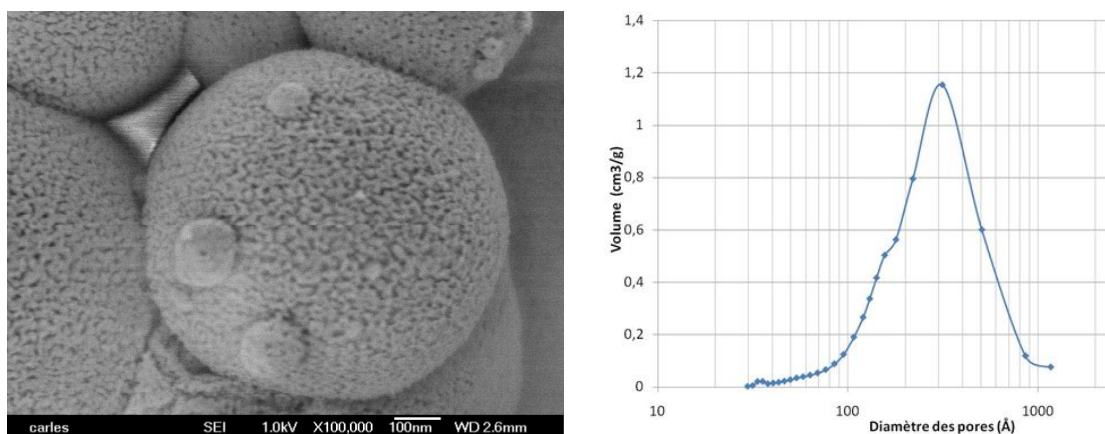


Figure 10 : Visualisation au MEB d'un granule de spinelle atomisé (à gauche) et distribution du diamètre des pores internes (à droite).

La solution aqueuse de nitrates de rhodium mélangée à la poudre de spinelle est évaporée sous agitation magnétique sur une plaque chauffante à 100°C.

La poudre, une fois imprégnée, est calcinée sous air pendant 4 heures (vitesse de montée en température de 1°C.min⁻¹) à une température de 450°C afin d'éliminer les nitrates provenant des précurseurs utilisés.

Les catalyseurs ainsi synthétisés seront nommés 1Rh+AlMg, 5Rh+AlMg et 10Rh+AlMg.

b) Conditions de réduction

Le cycle de réduction que nous avons choisi correspond à une rampe de montée jusqu'à 900°C pendant 4 heures et descente à 1°C.min⁻¹, le tout sous 3%H₂/Ar. Ce cycle sera le même pour le catalyseur voie « *one pot* » dans le paragraphe C p.160. La température de 900°C a été fixée comme limite supérieure plausible dans le cadre d'une utilisation industrielle du catalyseur. Quant au gaz réducteur (3%H₂/Ar), la proportion en hydrogène correspond au maximum que nous puissions utiliser au laboratoire pour des raisons de sécurité.

Une TPR (Figure 11) a été effectuée sur le catalyseur 10 Rh+AlMg pour vérifier l'état de la réduction après un tel cycle. Le gaz réducteur utilisé est de l'argon hydrogéné à 5% (montée à 10°C.min⁻¹ jusqu'à 900°C pendant 4 heures). L'appareillage utilisé est un Autochem II 2920 de chez Micromeritics.

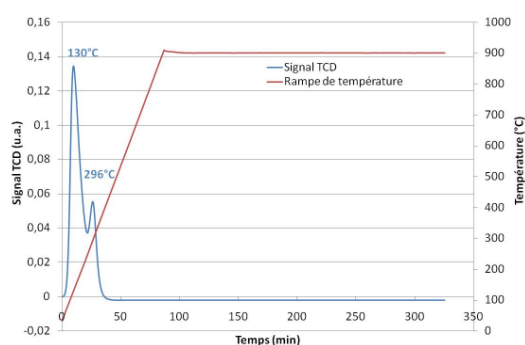


Figure 11 : Analyse TPR réalisée sur le catalyseur 10Rh+AlMg.

En règle générale, la température de réduction varie avec la stœchiométrie des oxydes, le degré d'oxydation des métaux oxydés, la nature cristallographique des oxydes ainsi qu'avec la taille des particules réduites. D'après les résultats présentés Figure 6 p.148, le premier pic à 130°C est dû à la réduction de Rh^{III}-O amorphe et le pic à 296°C à la réduction de Rh^{IV}-O amorphe.

c) Conditions de vieillissement

La présence de vapeur d'eau associée à la température élevée, dans le procédé de vaporeformage, est la principale cause de désactivation par coalescence des particules métalliques. Les catalyseurs préparés précédemment, *i.e.* 1Rh+AlMg, 5Rh+AlMg et 10Rh+AlMg, ont été vieillis en présence de vapeur d'eau, à 900°C pendant 5 jours (120 heures). L'expérience d'Air Liquide dans l'exploitation d'unités de production a montré qu'après 5 jours, les systèmes catalytiques se trouvaient dans leur état d'équilibre. Une représentation schématique du montage utilisé est donnée Figure 12 :

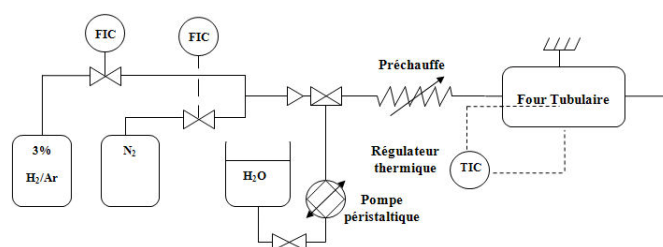


Figure 12 : Schéma du banc de réduction et de vieillissement des supports et des phases actives [28].

Ce banc de vieillissement a été conçu au laboratoire. Il permet de travailler avec un mélange de gaz (azote et/ou argon hydrogéné), jusqu'à des températures de 1000°C. Les débits de gaz sont contrôlés par des débitmètres à bille. Pour les vieillissements en conditions hydrothermales, on choisit un mélange eau/azote dans un ratio molaire H_2O/N_2 3 :1. Le débit total de gaz est fixé de telle sorte que le volume du four tubulaire est renouvelé une fois toutes les trente secondes. Le mélange gaz+eau est préchauffé à 100°C avant d'entrer dans le four tubulaire.

2. Caractérisation des catalyseurs 1Rh+AlMg, 5Rh+AlMg et 10Rh+AlMg

Chaque catalyseur a été caractérisé après synthèse, réduction et vieillissement. Les outils de caractérisation utilisés ont été la diffraction des rayons X (Bruker D8), la physisorption (ASAP2020 Micromeritics, BET et BJH) et la microscopie en transmission (MET JEOL 2100F). Ces outils ont permis d'identifier la nature des phases cristallines, l'évolution de la surface spécifique et de la microstructure.

a) Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes réalisés après chaque étape (synthèse, réduction, vieillissement) sont présentés Figure 13. Pour 5Rh+AlMg et 10Rh+AlMg, ces diffractogrammes mettent bien en évidence l'apparition de rhodium cristallin après réduction. La TPR Figure 11 montre effectivement que de tels catalyseurs sont complètement réduits après le cycle de réduction. Par ailleurs, les spectres de diffraction (en particulier les intensités relatives des différentes raies du spinelle $MgAl_2O_4$) évoluent peu entre les étapes de réduction et de vieillissement. En revanche, la largeur des pics des spectres après vieillissement est systématiquement plus faible. Ceci est la conséquence d'un frittage des cristallites de spinelle.

Il est à noter que le rhodium ne diffracte pas pour le catalyseur 1Rh+AlMg. Ceci est tout à fait logique car le seuil de détection d'une phase aux rayons X est de quelques % massiques.

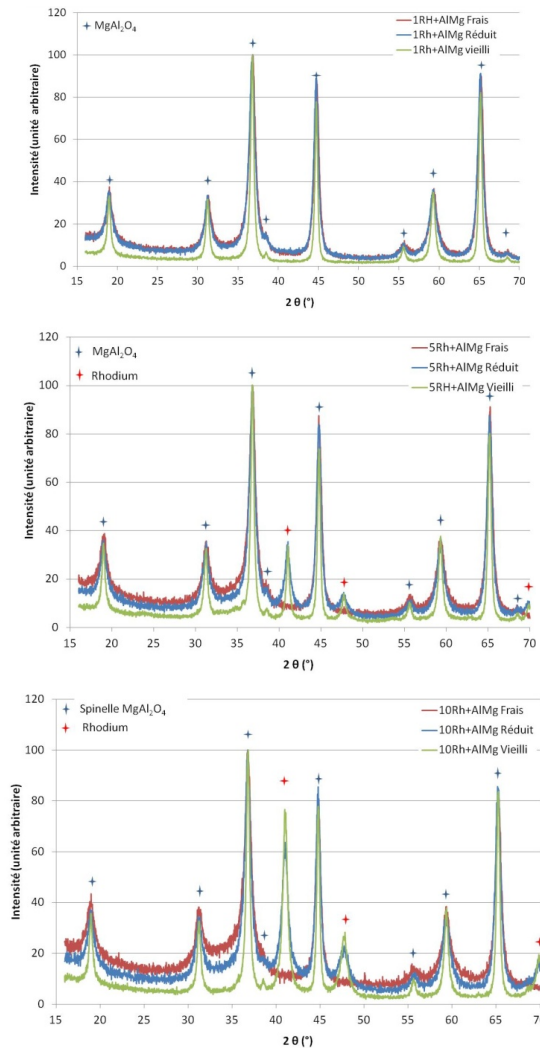


Figure 13 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs (1%, 5% et 10%) à chaque étape du procédé.

Maintenant, nous allons caractériser l'évolution de la surface spécifique pour chacun de ces catalyseurs.

b) Evolution de la surface spécifique

L'évolution de la surface spécifique des catalyseurs (Tableau 2) a été évaluée après chaque étape du procédé. Les résultats obtenus sont cohérents. L'abattement de surface spécifique est comparable pour les trois catalyseurs avec une surface spécifique qui se stabilise autour de 30 m²/g après vieillissement. Pour rappel, le support ultradivisé de spinelle vieilli présenté au chapitre V voyait sa surface spécifique passer de 79 m²/g à 29 m²/g. La présence de rhodium n'entraîne donc aucune modification de comportement de ce point de vue. De plus, il est à noter qu'une poudre support commerciale Puralox vieilli possède une surface spécifique 3 fois inférieure, à savoir de l'ordre de 10 m²/g. La stabilisation d'une poudre dans

les mêmes conditions avec une surface développée 3 fois supérieure est déjà un bon résultat.

	1Rh+AlMg			5Rh+AlMg			10Rh+AlMg			Support ultradivisé	Poudre commerciale	
	Frais	Réduit	Vieilli	Frais	Réduit	Vieilli	Frais	Réduit	Vieilli	Frais	Attritée	Vieilli
Surface spécifique (m ² /g)	91,9	82,2	32,2	99,2	77,6	31,5	106,1	76,1	31,4	85,3	30	10
Taille moyenne des pores (nm)	31,2	30,6	53,4	32,1	29,7	51,7	31,3	31,8	45,5	31,3	-	-
Volume poreux moyen (cm ³ /g)	1,05	1,09	1,12	0,97	0,83	0,95	0,79	0,83	0,74	1,15	-	-

Tableau 2 : Caractérisation de l'évolution de la surface spécifique (mesures BET et BJH) des catalyseurs à chaque étape du procédé.

Nous allons maintenant commenter l'évolution des microstructures après vieillissement pour chacun des catalyseurs.

c) Evolution de la taille des particules de rhodium après vieillissement

L'évolution de la microstructure a été observée au microscope électronique à transmission. Le microscope JEOL 2100F est équipé d'un détecteur annulaire à grand angle permettant des observations en champ sombre. Ce mode est particulièrement adapté à la visualisation des particules de rhodium car la définition de l'image est liée au contraste chimique des éléments observés. Le numéro atomique du rhodium (45) est éloigné du numéro atomique des atomes constitutifs du support spinelle, l'aluminium (13), le magnésium (12) et l'oxygène (8).

Les microstructures des catalyseurs obtenues sont présentées après réduction et après vieillissement.

On constate une excellente dispersion après réduction des particules de rhodium à la surface du support (Figure 14). Après vieillissement, les particules de rhodium ont certes légèrement coalescé, mais elles conservent une distribution en taille resserrée. Ceci semble suggérer que le support ultradivisé limite la coalescence des particules. Dans le cas contraire, les particules de rhodium auraient affiché une hétérogénéité de taille bien supérieure. Ce point précis sera discuté dans le paragraphe 3 p.156.

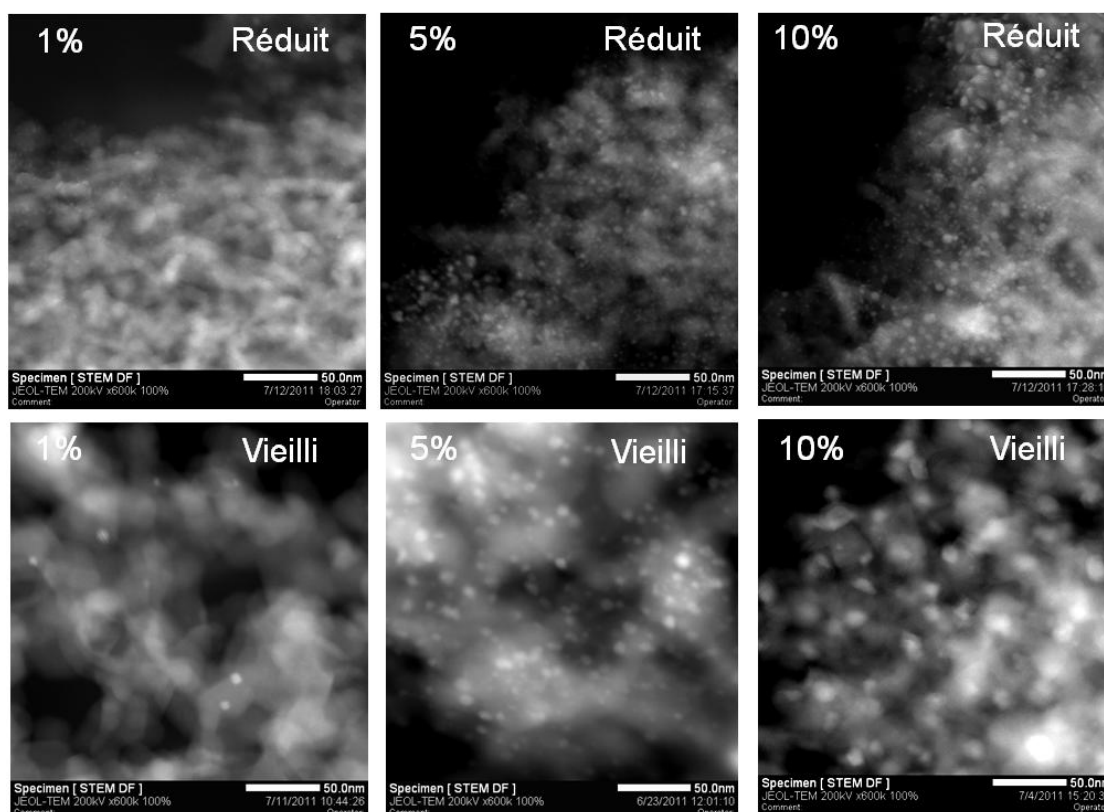


Figure 14 : Impact du vieillissement sur la dispersion et la taille des particules de rhodium pour 1Rh+AlMg, 5Rh+AlMg et 10Rh+AlMg.

Avec cette approche de synthèse, seule la texturation du support peut limiter la coalescence des particules. Une étude basée sur l'analyse d'images (à partir du programme ImageJ) a été réalisée pour quantifier la répartition en taille des particules de Rh (Figure 15). Les résultats présentés correspondent à des analyses effectuées sur des populations d'au moins 50 particules.

Le Tableau 3 présente pour chaque catalyseur (1Rh+AlMg, 5Rh+AlMg et 10Rh+AlMg) la taille mesurée pour les particules.

	1%		5%		10%	
	Réduit	Vieilli	Réduit	Vieilli	Réduit	Vieilli
Moyenne (nm)	2	7,3	2,99	8,32	3,4	13,46
Ecart Type (nm)	0,5	2,94	1,86	4,15	1,56	4,97

Tableau 3: Evolution de la taille des particules en fonction du taux initial de rhodium.

La taille des particules, même si elle augmente avec le taux de rhodium, n'est pas proportionnelle à ce dernier. Ceci confirme que notre support agit favorablement sur la dispersion sous conditions SMR.

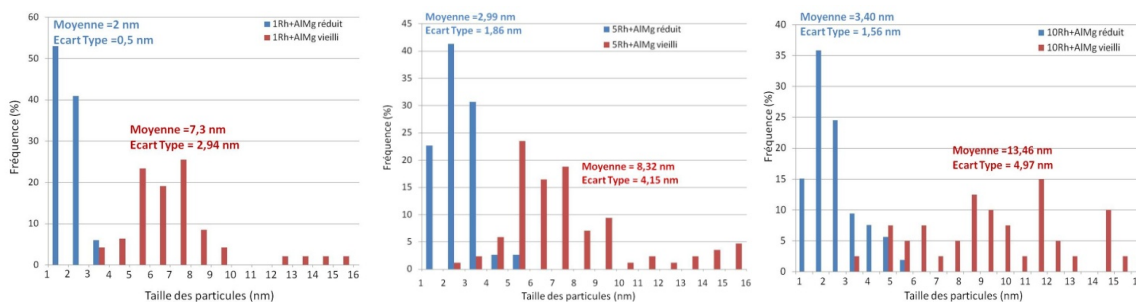


Figure 15 : Distribution de taille des particules de rhodium pour les catalyseurs 1Rh+AlMg, 5Rh+AlMg et 10Rh+AlMg réduits et vieillis.

3. Discussion sur l'ancrage mécanique

En comparant le catalyseur référence présenté au paragraphe II A p.147 (20% massique de rhodium) et le catalyseur 10Rh+AlMg (10% massique de rhodium) après un vieillissement de 5 jours, on s'aperçoit que la coalescence du rhodium est limitée par l'utilisation du support ultradivisé (Figure 16). Ainsi, même si le taux de rhodium n'est pas strictement identique, la distribution granulométrique resserrée dans le cas du catalyseur utilisant le support ultradivisé démontre un blocage mécanique des particules.

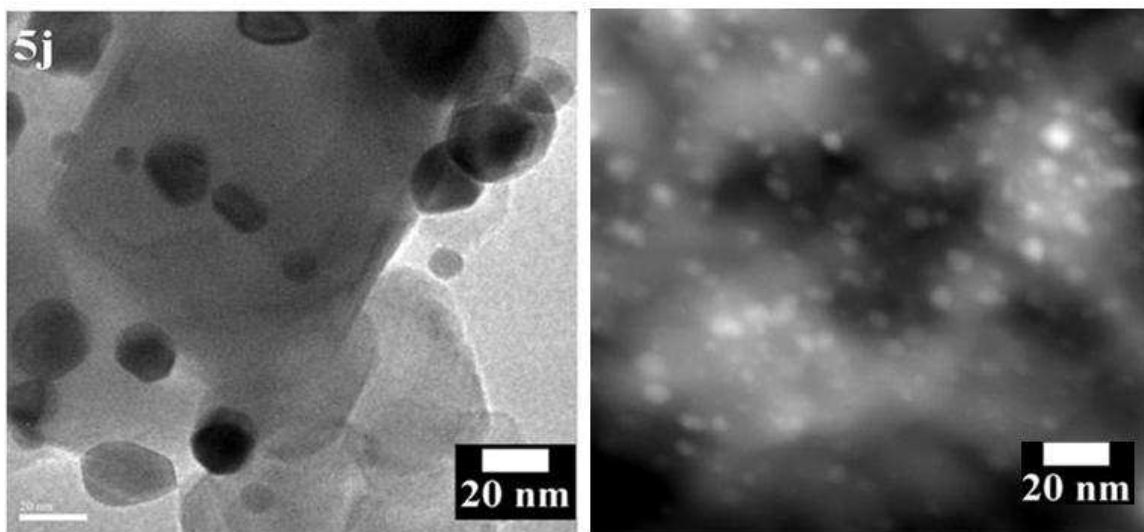


Figure 16 : Comparaison après le même cycle de vieillissement des microstructures d'un catalyseur synthétisé à partir d'une poudre commerciale (à gauche) et d'un catalyseur ultradivisé (à droite).

Des essais cinétiques sont prévus sur un pilote afin de tester les performances respectives de chacun des catalyseurs. Les microstructures obtenues après vieillissement pour le catalyseur ultradivisé laissent déjà présager de bonnes performances catalytiques. L'objectif à terme est par ailleurs de limiter la masse de rhodium nécessaire (de par son coût élevé), tout en assurant un maximum de conversion du méthane.

Nos observations au microscope électronique à transmission (MET) ont montré qu'après vieillissement, les particules de rhodium ont tendance à se placer aux points triples entre les cristallites de spinelle comme sur la Figure 17. Il semblerait donc que les particules soient mobiles jusqu'à ce qu'elles atteignent un tel point triple, qui bloque alors leur mobilité (*i.e.* puits de potentiel). Notre support ultradivisé conduit donc à un blocage que nous pouvons qualifier de mécanique. Les cristallites de spinelle $MgAl_2O_4$ ayant un diamètre compris entre 20 et 40 nm, soit environ 20 fois plus petit que les grains de spinelle d'une poudre commerciale (Puralox®), le nombre de points triples est beaucoup plus important ce qui renforce la possibilité de bloquer mécaniquement les nanoparticules de Rhodium.

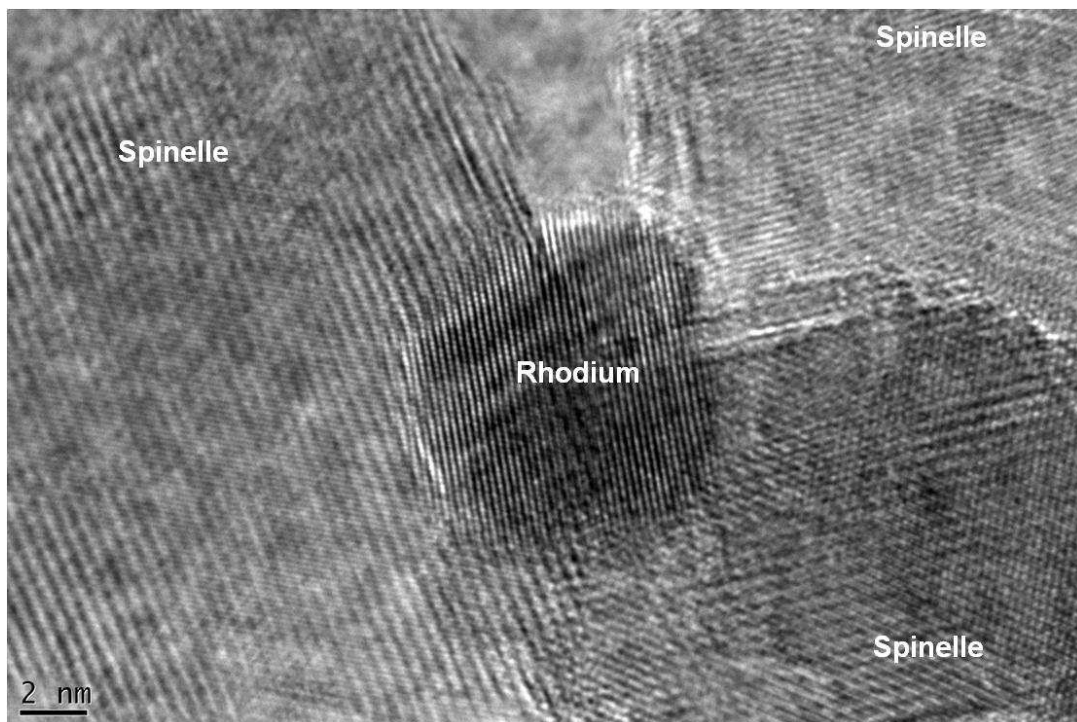


Figure 17 : Image MET d'un catalyseur (5Rh+AlMg) après vieillissement montrant le blocage mécanique d'une particule de Rh entre 3 grains de spinelle.

Pour rappel, la structure cristallographique de type spinelle appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Ces solides possèdent une structure de type AB_2O_4 , où A est un cation divalent et B un cation trivalent. Les anions O^{2-} forment une maille cubique face centrée (de paramètre de maille $a=8,08 \text{ \AA}$ dans le cas de $MgAl_2O_4$) possédant 8 sites tétraédriques (Td) et 4 sites octaédriques (Oh). Les cations A et B se répartissent respectivement dans les sites Td et Oh. Les sites Oh ne sont cependant pas tous équivalents, d'après les règles de symétries du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. On distingue ainsi les sites Oh 16c et 16d, les cations B occupant les sites 16d [21, 29]. La structure spinelle est représentée Figure 18 sous forme schématique.

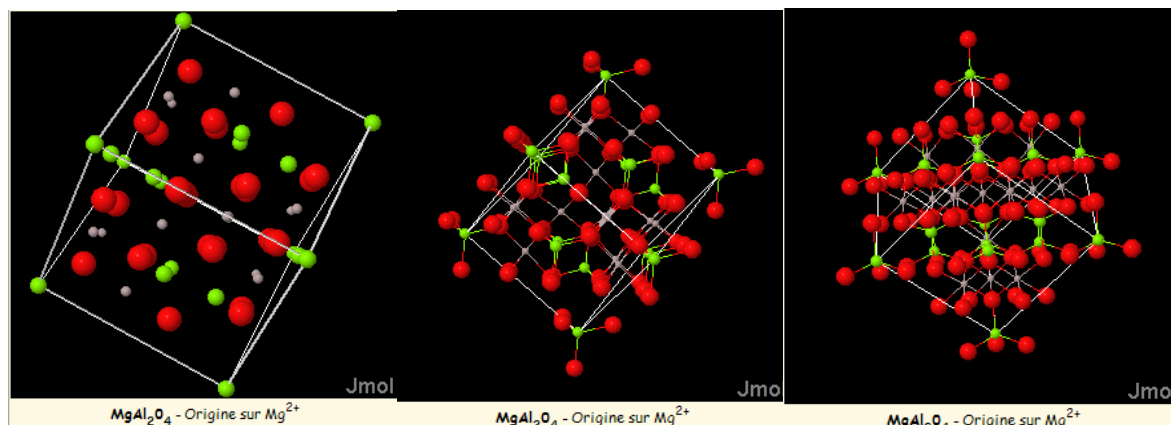


Figure 18 : Visualisation du spinelle $MgAl_2O_4$ (atomes d'oxygène en rouge, de magnésium en vert et d'aluminium en gris) [30].

Les sites cristallographiques ne sont pas occupés de la même manière selon les cations. On distingue ainsi les spinelles « normales » et les spinelles « inverses ». Dans les spinelles normales, les cations A occupent 1/8 des sites Td et les cations B occupent la moitié des sites Oh alors que dans les spinelles inverses, les cations B se répartissent entre les sites Oh et Td, les cations A occupant alors les sites Td restant [29]. Ces structures ne sont cependant pas figées. Elles se composent bien souvent d'un mélange des deux spinelles normale et inverse. On parle dans ce cas du paramètre d'inversion i , qui représente la part de cations B distribués dans les sites Td, pour un composé du type $(A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$.

Les cations A et B sont respectivement représentés, dans le cas de l'oxyde mixte $MgAl_2O_4$, par les cations Mg^{2+} et Al^{3+} , principalement distribués dans les sites cristallographiques à la manière des spinelles normales. On notera cependant que cette structure est partiellement désordonnée : une faible part des cations Al^{3+} est distribuée dans les sites Td. Différentes valeurs du paramètre d'inversion i ont été reportées dans la littérature, comprises entre 0,15 et 0,21 [31]. Cette structure présente donc des lacunes, de part les sites cristallographiques vacants.

Le rhodium quant à lui possède une structure cubique à face centrée (paramètre de maille $a=3.80 \text{ \AA}$) et appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. La représentation d'une maille cristalline de rhodium est présentée Figure 19.

Il est intéressant de noter que le paramètre de maille du rhodium de $3,8 \text{ \AA}$ correspond à peu près à la moitié du paramètre de maille du spinelle $MgAl_2O_4$ ($8,08 \text{ \AA}$).

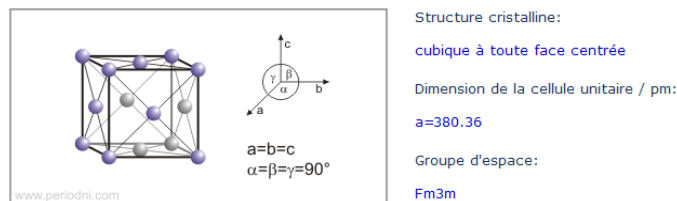


Figure 19 : Données cristallographiques du rhodium [32].

Dans un souci d'interprétation, une corrélation a été réalisée entre les rangées d'atomes visibles sur la photographie MET (Figure 20) et la structure schématisée de la phase spinelle. La distance mesurée entre 2 rangées est de 4 Å (Figure 20), ce qui correspond approximativement à la hauteur d'un tétraèdre d'oxygène avec un atome de magnésium en son centre (4,33 Å). Par analogie, les zones sombres correspondraient donc aux rangées de sites octaédriques dont un sur deux contient un atome d'aluminium.

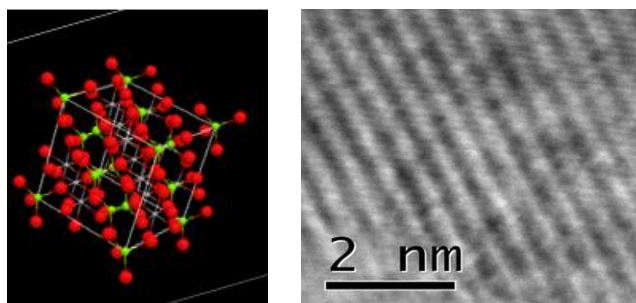


Figure 20 : Comparaison de la structure spinelle entre une représentation théorique et une photographie MET.

Un zoom a été effectué sur une zone interfaciale entre une particule de rhodium et une cristallite de spinelle (Figure 21). Il semble qu'il existe une zone intermédiaire d'accommodation entre la structure spinelle et le rhodium. A ce stade de l'étude, il ne s'agit que d'une observation préliminaire et il nous est difficile d'en dire plus. Mais ceci pourrait indiquer que dans certains cas, il existe peut-être une relation d'épitaxie entre le rhodium et la structure spinelle susceptible de favoriser l'ancrage.

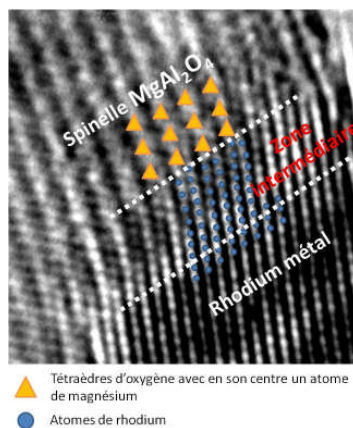


Figure 21 : Zoom de l'interface entre une particule de rhodium et le support spinelle.

C. Synthèse d'un catalyseur en une seule étape (voie « sol gel » dite *one pot*) à partir des précurseurs du support et de la phase active

1. Protocole

a) Synthèse

Un sol a été synthétisé à partir des précurseurs de spinelle et de Rh selon le protocole présenté Figure 22. Les sels de nitrates d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de la société ACROS sont purs à plus de 99%. Les sels de nitrates de rhodium ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont fournis par Umicore. La solution d'ammoniaque fournie par VWR est concentrée à 28%. Enfin, l'éthanol absolu (pureté >99,5%) provient de la société MERCK.

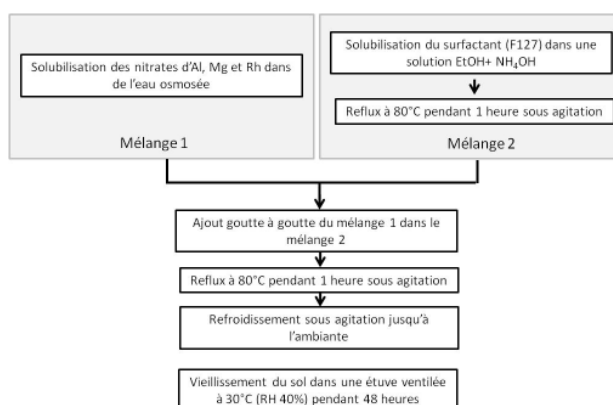


Figure 22 : Protocole de synthèse du sol.

Ce sol est atomisé sous air à 170°C (atomiseur Büchi B-290). Les granules obtenus sont alors calcinés à 900°C sous air pendant 4 heures. La poudre résultante a une surface spécifique d'environ 90 m²/g.

Les catalyseurs ainsi synthétisés en une étape dite *one pot* seront nommés 1RhAlMg, 5RhAlMg et 10RhAlMg. L'originalité de cette méthode de synthèse vient de l'incorporation des nitrates de rhodium durant la synthèse de la poudre de spinelle. L'objectif est de disperser à l'échelle atomique le rhodium dans la structure spinelle pour ensuite le faire exsuder lors de l'étape de réduction.

Contrairement à la synthèse précédente où le rhodium était déposé en surface du support, il est maintenant incorporé à ce dernier. Le diffractogramme des rayons X (Figure 23) de la poudre de spinelle ultradivisée référence AlMg (ne contenant pas de rhodium) a été superposé avec ceux des catalyseurs *one-pot* après calcination sous air à 900°C pendant 4 heures et ceci pour des concentrations de 1%, 5% et 10% massiques de rhodium (1RhAlMg, 5RhAlMg et 10RhAlMg).

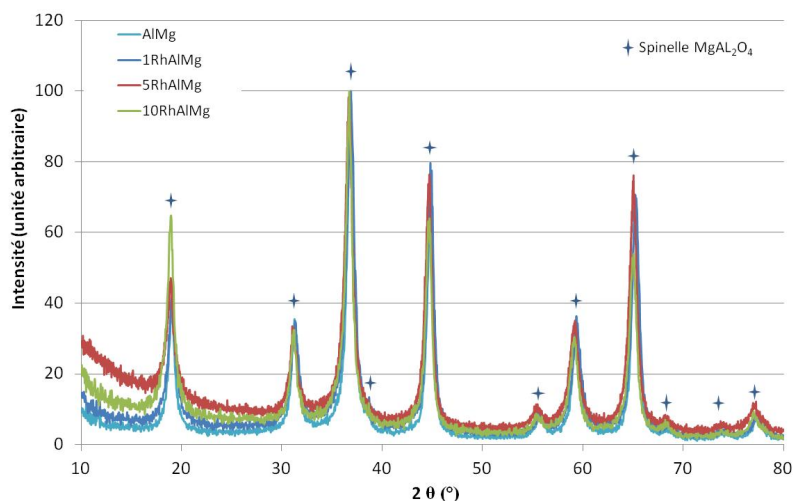


Figure 23 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des catalyseurs *one pot* avant réduction avec le poudre de spinelle ultradivisée atomisée (AlMg).

L'ion rhodium n'a pas interféré sur la formation du spinelle $MgAl_2O_4$. Il n'y a *a priori* pas eu de substitution du cation trivalent Al^{3+} par Rh^{3+} . Si cela avait été le cas, lorsque le catalyseur contient 10% en masse de rhodium (10RhAlMg), nous aurions obtenu de l'alumine résiduelle, conséquence de la synthèse du composé mixte Mg-Rh-Al-O. Le Rh se trouve donc présent en insertion. De telles insertions de cations trivalents dans une structure de type spinelle ont déjà été décrites dans la littérature, appuyant fortement cette hypothèse [21, 29]. Basile *et al.* ont démontré par DRX et par diffraction de neutrons, l'insertion de Rh^{3+} dans les sites octaédriques 16d, les mêmes que ceux occupés par les cations trivalents Al^{3+} dans un spinelle d'aluminate de magnésium [21]. La solution solide $MgRh_xAl_{2-x}O_4$ est obtenue dans leur cas par décomposition d'une argile anionique de structure hydrotalcite. Des résultats similaires ont été reportés par Ito *et al.*, qui ont étudié l'insertion de Ga^{3+} dans un spinelle d'aluminate de magnésium par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire de l'isotope ^{27}Al (RMN ^{27}Al) et par DRX [29]. Ils ont ainsi pu déterminer que la distribution des cations Ga^{3+} dans le composé $MgGa_xAl_{2-x}O_4$ ne dépend pas de la température de calcination, pour des températures comprises entre $700^\circ C$ et $1200^\circ C$. Ils ont également montré que la quantité x de gallium présente ($0 < x < 2$) n'influe pas sur la distribution des cations Mg^{2+} et Al^{3+} dans le spinelle. On peut donc penser que le rhodium s'insère dans les mêmes sites cristallographiques que l'aluminium, i.e. les sites octaédriques 16d, sans changement de structure cristalline. La synthèse *one pot* prend donc tout son sens et on peut supposer une dispersion du rhodium non plus particulière mais atomique. Ceci constitue une avancée remarquable dans l'objectif de stabilisation de particules les plus petites possibles.

b) Cycles de réduction et de vieillissement

Le cycle de réduction des catalyseurs *one pot* est le même que pour les catalyseurs obtenus par imprégnation d'un support spinelle ultradivisé (rampe de montée jusqu'à 900°C pendant 4 heures et descente à 1°C.min⁻¹, le tout sous 3%H₂/Ar). Ce choix a été dicté par les limites des équipements disponibles au laboratoire. Une analyse TPR réalisée selon ce cycle est présentée Figure 24.

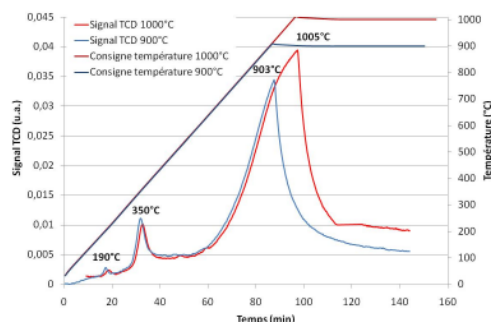


Figure 24 : Analyses TPR à 900°C et 1000°C réalisées sur le catalyseur 10RhAlMg.

Le pic de réduction principal se situant à 900°C, une deuxième TPR a été réalisée à 1000°C afin de confirmer l'état de réduction du catalyseur (Figure 24). Cette deuxième TPR démontre que le cycle de réduction choisi n'est pas suffisant pour réduire complètement les catalyseurs *one pot*. Il ne pourra par conséquent pas être fait de chimisorption car l'accès au pourcentage de rhodium réduit nous est inconnu. En revanche, cette courbe de TPR confirme l'hypothèse du rhodium en solution solide dans la structure spinelle. Il faudrait réaliser la réduction sous hydrogène pur pour pouvoir complètement réduire ce type de catalyseur. L'interaction rhodium/spinelle est donc ici très différente de celle couramment observée dans le cadre d'une simple imprégnation.

Le cycle de vieillissement reste lui identique à celui appliqué aux autres catalyseurs, à savoir un traitement à 900°C pendant 5 jours dans une atmosphère H₂O/N₂ en proportions 3/1 molaires.

Même si la réduction est incomplète, nous avons malgré tout observé ces catalyseurs afin d'évaluer l'impact de l'insertion du rhodium en solution solide sur la taille et la dispersion des particules de la phase active aux différentes étapes du procédé (frais, réduit et vieilli).

2. Caractérisation des catalyseurs 1RhAlMg, 5RhAlMg et 10 RhAlMg

a) Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes présentés Figure 25 sont en accord avec l'analyse TPR (Figure 24). Les catalyseurs ne sont pas complètement réduits. La fraction de rhodium exsudée, dans nos conditions de réduction que nous savons ne pas être optimales, demeure semble-t-il

trop faible pour être mise en évidence par DRX, et ce quel que soit le taux de rhodium dans les catalyseurs. En revanche, le diffractogramme du catalyseur 10RhAlMg vieilli est particulièrement intéressant. La phase rhodium non détectée après réduction apparaît clairement après vieillissement. Le rhodium s'est donc réduit, au moins en partie, au cours du vieillissement sous atmosphère hydrothermale.

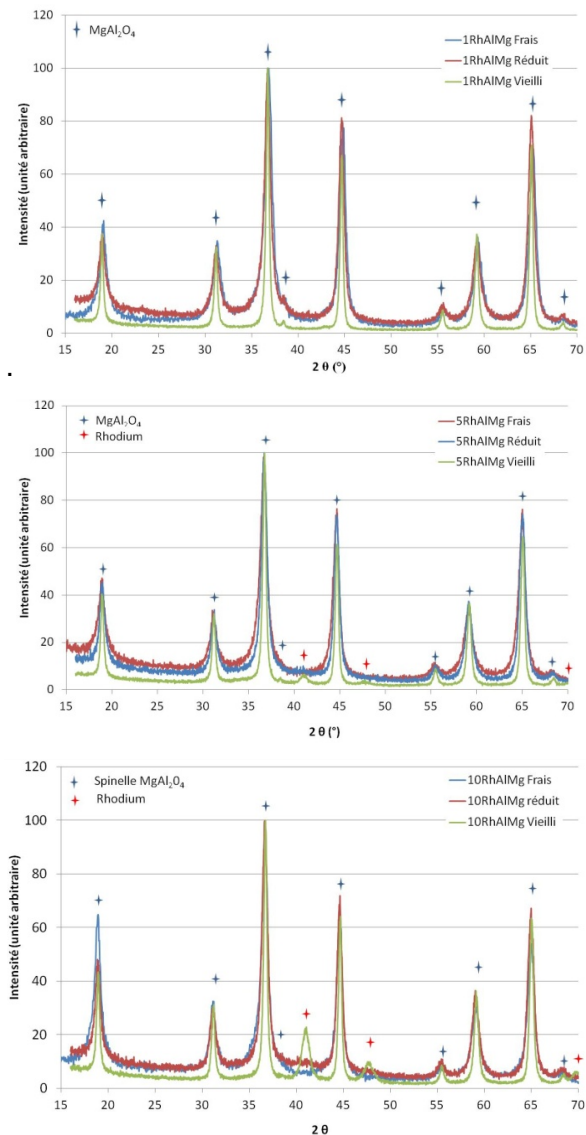


Figure 25 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs (1RhAlMg, 5RhAlMg et 10 RhAlMg) à chaque étape du procédé.

Nous allons maintenant regarder l'évolution de la surface spécifique après chaque étape : synthèse, réduction et vieillissement.

b) Evolution de la surface spécifique

L'évolution de la surface spécifique des catalyseurs *one pot* (Tableau 4) a été évaluée après chaque étape du procédé. Après vieillissement, la surface spécifique se stabilise autour de

30 m²/g. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus Tableau 2 p154 avec les catalyseurs ultradivisés obtenus par imprégnation. L'incorporation du rhodium ne modifie donc pas la texturation du catalyseur.

	1RhAlMg			5RhAlMg			10RhAlMg		
	Frais	Réduit	Vieilli	Frais	Réduit	Vieilli	Frais	Réduit	Vieilli
Surface spécifique (m ² /g)	84,3	79,5	24,8	100,3	87,8	36,1	87,5	86,7	37,5
Taille moyenne des pores (nm)	14,2	18	42,2	9,3	10,7	30,2	15,7	15,5	31,4
Volume poreux moyen (cm ³ /g)	0,68	0,70	0,60	1,79	1,63	0,67	1,18	1,14	0,70

Tableau 4 : Caractérisation de l'évolution de la surface spécifique (mesures BET et BJH) des catalyseurs 1RhAlMg, 5RhAlMg et 10 RhAlMg à chaque étape du procédé.

c) Evolution de la taille des particules de rhodium après vieillissement

Le MET étant équipé d'un module de nanoanalyse par EDS, une cartographie sur une surface d'environ 250 nm² a permis d'évaluer, par analyse d'images, la taille des particules de rhodium après vieillissement. Une taille moyenne d'environ 10 nm est mesurée.

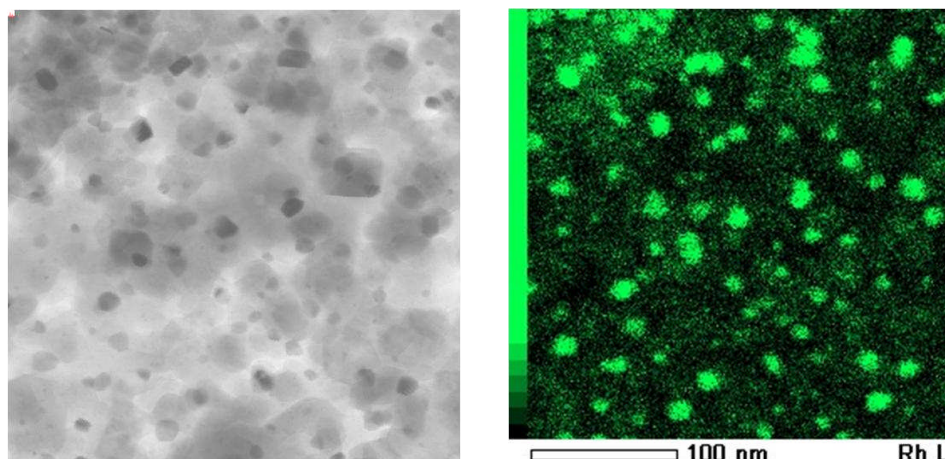


Figure 26 : Microstructure du catalyseur 10RhAlMg après vieillissement : Images MET (à gauche), cartographie EDS des clusters de rhodium visualisés en vert.

La Figure 27 résume l'évolution après vieillissement de la taille et de la dispersion des particules de rhodium pour les catalyseurs 1RhAlMg, 5RhAlMg et 10RhAlMg. Les photographies ont été réalisées avec le mode champ sombre du microscope.

A première vue, les microstructures sont comparables aux catalyseurs ultradivisés obtenus par imprégnation. On constate cependant une relative dispersion de la taille des clusters

d'atomes de rhodium après réduction. Ceux-ci coalescent plus ou moins après vieillissement en fonction de la teneur initiale en rhodium. La mobilité d'une particule à la surface d'une cristallite support est proportionnelle à sa taille et à la densité de particules en surfaces. On peut avancer l'hypothèse suivante : lorsque la densité de particules augmente en surface du support avec le taux de Rh, la distance inter-particulaire devient inférieure au libre parcours moyen sous conditions hydrothermales et les particules mobiles sont susceptibles de coalescer. La diminution du taux de rhodium devrait donc permettre de diminuer la taille des particules après vieillissement, reste à déterminer un taux minimum pour assurer les performances catalytiques souhaitées.

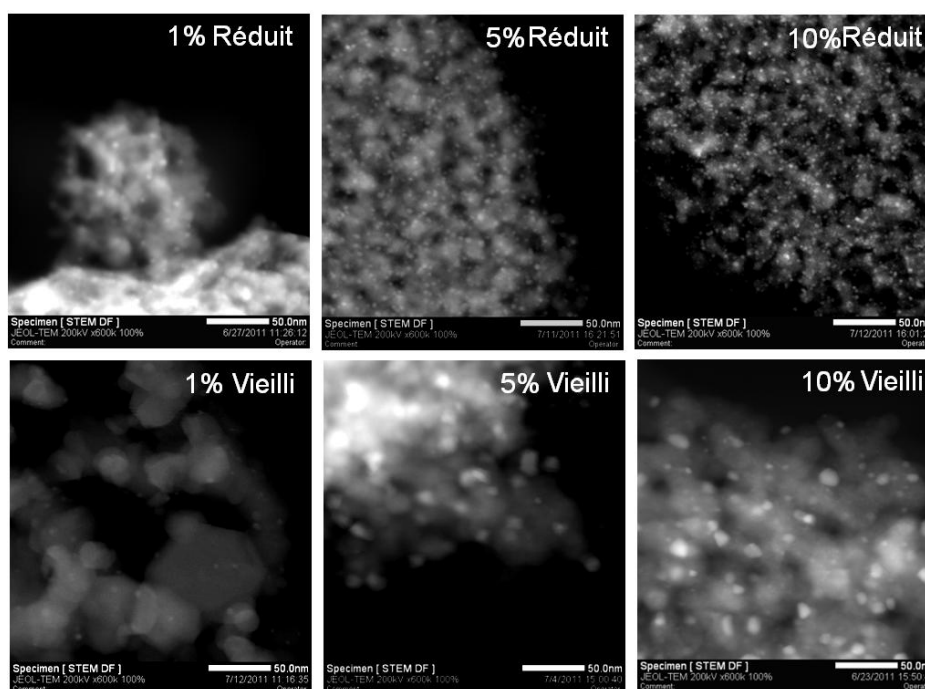


Figure 27 : Comparaison de la dispersion et de la taille des particules de Rhodium avant et après vieillissement pour les catalyseurs 1RhAlMg, 5RhAlMg et 10 RhAlMg.

La distribution en taille des particules a pu être établie en analysant quantitativement les images MET (ImageJ). Un minimum de 50 particules a été analysé pour chacun des catalyseurs avant et après vieillissement (Figure 28).

Le Tableau 5 présente, pour chaque catalyseur (1RhAlMg, 5RhAlMg et 10 RhAlMg) la taille mesurée pour les particules.

	1%		5%		10%	
	Réduit	Vieilli	Réduit	Vieilli	Réduit	Vieilli
Moyenne (nm)	4,2	4,1	2,6	8,8	3,6	10,5
Ecart Type (nm)	1,6	1,8	0,6	4,9	1	2,9

Tableau 5 : Evolution de la taille des particules en fonction du taux initial de rhodium.

Au final, la distribution en taille est assez comparable avec celle enregistrée pour les catalyseurs ultradivisés imprégnés (Figure 15 p.156), notamment pour les catalyseurs chargés à 5% et 10% massiques en rhodium.

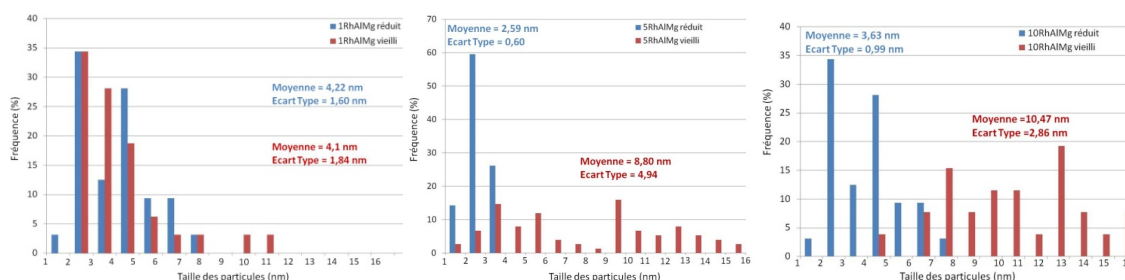


Figure 28 : Distribution de la taille des particules de rhodium pour les catalyseurs 1RhAlMg, 5RhAlMg et 10RhAlMg réduits et vieillis.

Il semble donc que les catalyseurs *one pot* permettent de développer une accroche mécanique (support ultradivisé). L'accroche chimique même si elle n'est pas invalidée, n'est pas pour autant démontrée.

3. Discussion sur les ancrages mécanique et chimique

Pour les catalyseurs *one pot* chargés à 1, 5 et 10% massiques en rhodium, l'ancrage est essentiellement mécanique. Les particules coalescent au point de contact entre plusieurs grains du support (Figure 29). Ceci signifie que l'élément déterminant dans la stabilisation de particules métalliques est avant tout le support ultradivisé de spinelle. L'exsudation du rhodium en solution solide nécessite des conditions de réduction sévères (température, atmosphère) sans pour autant garantir une réduction complète du Rhodium. Ce dernier une fois exsudé, se comporte de la même façon que s'il avait été obtenu par une technique d'imprégnation.

Au final, une étude cinétique s'impose pour déterminer une éventuelle différence entre la famille de catalyseurs obtenus par imprégnation et la famille de catalyseurs obtenus par synthèse type « sol gel » en une seule étape.

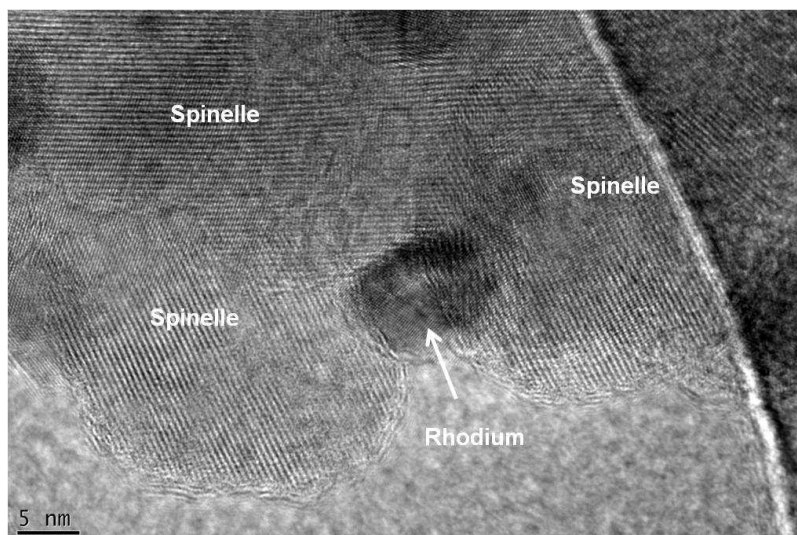


Figure 29 : Visualisation d'une particule de rhodium bloquée entre 3 cristallites de spinelle après vieillissement (10RhAlMg).

III. Etude du vieillissement des dépôts

Jusqu'à maintenant, nous avons raisonné sur la synthèse de poudres. Or, nous avons vu au chapitre V qu'un dépôt peut avoir un comportement différent. C'est pourquoi des catalyseurs mis en forme par *dip coating* sur substrats d'alumine ont été fabriqués et caractérisés.

Les catalyseurs 1Rh+AlMg et 1RhAlMg sur substrat alumine ont été vieillis dans un réacteur tubulaire au Centre de Recherche Claude Delorme (CRCD) d'Air Liquide. L'expérimentation a été réalisée dans une atmosphère SMR identique à celle d'une unité de production type (la composition exacte ne pouvant pas être donnée). Le test a duré 20 jours avec les conditions de fonctionnement citées au Tableau 6.

Durée du vieillissement	Rapport S/C (molaire)	Pression
20 jours	1,9	20 bar

Tableau 6 : Vieillissement des catalyseurs 1Rh+AlMg et 1RhAlMg en conditions réelles SMR (catalyseurs initialement mis en forme par *dip coating* sur des substrats d'alumine).

Deux échantillons ont été placés en haut du réacteur, où ils ont été soumis à une température de l'ordre de 650°C. Deux autres échantillons ont été placés en bas du réacteur, où ils ont été confrontés à une température de l'ordre de 820°C.

La microstructure des catalyseurs après vieillissement SMR a été observée par microscopie électronique à balayage. Les clichés étant similaires en haut et en bas du réacteur, nous présentons ici les caractérisations des catalyseurs placés en bas du réacteur (*i.e.* ceux ayant été soumis aux températures les plus élevées) (Figure 30 et Figure 31).

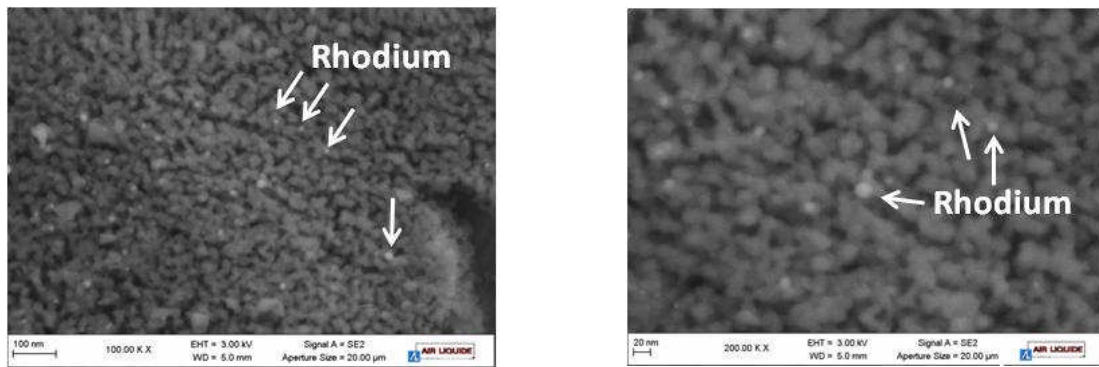


Figure 30 : Micrographies MEB-FEG à deux grossissements du catalyseur « dip-coaté » 1Rh+AlMg vieilli dans un réacteur SMR.

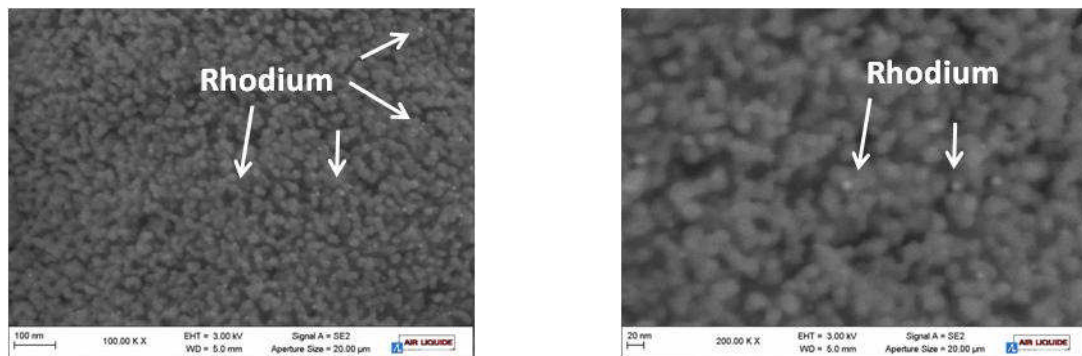


Figure 31 : Micrographies MEB-FEG à deux grossissements du catalyseur « dip-coaté » 1RhAlMg vieilli dans un réacteur SMR.

L'intérêt de développer un support ultradivisé pour favoriser un ancrage mécanique des particules de la phase active est largement démontré sur les micrographies MEB-FEG Figure 32. En effet, les zones correspondant au dépôt de spinelle ultradivisé montrent des particules de Rh de très petites tailles, à peine visibles. En revanche, l'image de gauche Figure 32 met clairement en évidence le phénomène de coalescence prononcé du Rh intervenant sur une zone non « coatée » du substrat d'alumine.

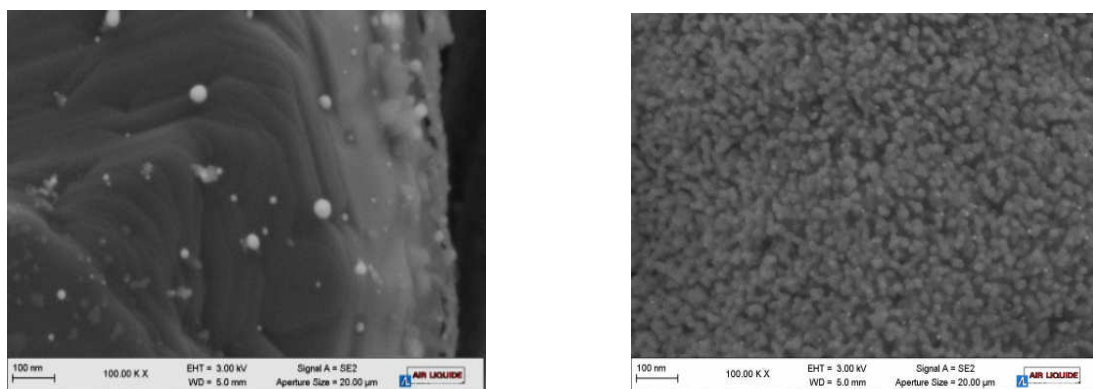


Figure 32 : Vieillessement 20 jours en conditions SMR d'un catalyseur 1RhAlMg mis en forme par *dip coating* : substrat d'alumine nu (à gauche) et substrat recouvert du dépôt de spinelle ultradivisé (à droite).

IV. Conclusion

Il aurait été particulièrement intéressant de mener une étude de l'état de dispersion des particules de rhodium par chimisorption avant et après vieillissement, ce qui aurait permis de comparer plus précisément les deux méthodes de synthèse des catalyseurs ultradivisés. Mais, les équipements de réduction présents au laboratoire n'ont pas permis de réduire complètement les catalyseurs 1, 5 et 10RhAlMg rendant une telle étude, si elle avait été conduite, peu significative.

Notre approche de la synthèse de catalyseurs ultradivisés devrait néanmoins permettre de mieux cerner le cahier des charges d'un catalyseur optimisé pour la réaction de SMR, soit : un support de la phase active stable dans les conditions SMR sur lequel sont dispersées des nanoparticules de rhodium de taille nanométrique, si possible de l'ordre de 3 à 4 nm, avec une distribution granulométrique la plus resserrée possible.

Les catalyseurs ultradivisés que nous avons synthétisés répondent relativement bien à ce cahier des charges. Toutefois, une étude cinétique est indispensable pour confirmer leurs performances.

Après vieillissement, notre résultat le moins bon correspond au catalyseur chargé à 10% massique de rhodium qui présente une taille moyenne des particules actives autour de 13 nm après vieillissement. Il existe un lien entre le taux massique de rhodium et la taille après vieillissement des particules de rhodium. Le taux massique de rhodium, en jouant sur la densité surfacique de particules actives, est donc le deuxième levier sur lequel il est possible d'influer pour limiter la coalescence.

Le potentiel industriel de ces catalyseurs étant stratégique, 4 brevets ont été déposés [33-36]. Deux portent sur la réaction de vaporeformage du méthane et deux autres sur la dépollution des gaz d'échappement au sein de pots catalytiques de véhicules motorisés.

Bibliographie :

1. Norskov, J.K., T. Bligaard, and J. Kleis, *Rate control and reaction engineering*. Science, 2009. **324**(5935): p. 1655-1656.
2. Wei, J. and E. Iglesia, *Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium*. Journal of Catalysis, 2004. **225**(1): p. 116-127.
3. Rostrup-Nielsen, J.R., J. Sehested, and J.K. Narskov, *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming*, in *Advances in Catalysis*. 2002. p. 65-139.
4. Jones, G., et al., *First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts*. Journal of Catalysis, 2008. **259**(1): p. 147-160.
5. Van Santen, R.A., *Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships*. Accounts of Chemical Research, 2009. **42**(1): p. 57-66.
6. Ligthart, D.A.J.M., R.A. Van Santen, and E.J.M. Hensen, *Influence of particle size on the activity and stability in steam methane reforming of supported Rh nanoparticles*. Journal of Catalysis. **280**(2): p. 206-220.
7. Zubkov, T., et al., *The effect of atomic steps on adsorption and desorption of CO on Ru(1 0 9)*. Surface Science, 2003. **526**(1-2): p. 57-71.
8. Norskov, J.K., et al., *Universality in heterogeneous catalysis*. Journal of Catalysis, 2002. **209**(2): p. 275-278.
9. Van Hardeveld, R. and F. Hartog, *The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals*. Surface Science, 1969. **15**(2): p. 189-230.
10. Sehested, J., J.A.P. Gelten, and S. Helveg, *Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants*. Applied Catalysis A: General, 2006. **309**(2): p. 237-246.
11. Sehested, J., *Four challenges for nickel steam-reforming catalysts*. Catalysis Today, 2006. **111**(1-2): p. 103-110.
12. Su, B.L. and S.D. Guo, *Effects of rare earth oxides on stability of Ni/a-Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1999. p. 325-332.
13. Barbero, J., et al., *Support effect in supported Ni catalysts on their performance for methane partial oxidation*. Catalysis Letters, 2003. **87**(3-4): p. 211-218.
14. Guo, J., et al., *Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels*. Applied Catalysis A: General, 2004. **273**(1-2): p. 75-82.
15. Bernal, S., et al., *Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM: noble metal) catalysts*. Catalysis Today, 1999. **50**(2): p. 175-206.
16. Hosokawa, S., et al., *Affinity order among noble metals and CeO₂*. Applied Catalysis A: General, 2005. **289**(2): p. 115-120.
17. Shinjoh, H., *Noble Metal Sintering Suppression Technology in Three-way Catalyst: Automotive Three-way Catalysts with the Noble Metal Sintering Suppression Technology Based on the Support Anchoring Effect*. Catalysis Surveys from Asia, 2009: p. 1-7.
18. Shinjoh, H., et al., *Suppression of Noble Metal Sintering Based on the Support Anchoring Effect and its Application in Automotive Three-Way Catalysis*. Topics in Catalysis, 2009: p. 1-5.
19. Bernal, S., et al., *Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal-support interaction effect*. Catalysis Today, 2003. **77**(4): p. 385-406.
20. Bernal, S., et al., *HREM study of the behaviour of a Rh/CeO₂ catalyst under high temperature reducing and oxidizing conditions*. Catalysis Today, 1995. **23**(3): p. 219-250.
21. Basile, F., et al., *Preparation and characterisation of a stable Rh catalyst for the partial oxidation of methane*. Journal of Catalysis, 2003. **217**(2): p. 245-252.

22. Basile, F., et al., *Effect of the Mg/Al ratio of the hydrotalcite-type precursor on the dispersion and activity of Rh and Ru catalysts for the partial oxidation of methane*. Catalysis Today, 2004. **91-92**: p. 293-297.
23. Bunnik, B.S. and G.J. Kramer, *Energetics of methane dissociative adsorption on Rh{111} from DFT calculations*. Journal of Catalysis, 2006. **242**(2): p. 309-318.
24. Van Santen, R.A. and M. Neurock, eds. *Molecular Heterogeneous Catalysis*. 2006 Wiley-VCH: Weinheim pp. 27-126 (chapter 2-3).
25. Grass, M.E., et al., *A reactive oxide overlayer on rhodium nanoparticles during CO oxidation and its size dependence studied by in situ ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy*. Angewandte Chemie - International Edition, 2008. **47**(46): p. 8893-8896.
26. G.Ertl, H.K., F. Schüth, J. Weitkamp, ed. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Vol. 1. 2008, Wiley-VCH p.522-537.
27. Hirata, H., et al., *Characterization and dynamic behavior of precious metals in automotive exhaust gas purification catalysts*. Catalysis Today. **164**(1): p. 467-473.
28. Faure, R., *Elaboration de catalyseurs supportés à architecture multiéchelles contrôlées pour les procédés de vaporeformage*. 2010, Thèse de l'Université de Limoges. p. 247.
29. Ito, T., et al., *Site preference of cations and structural variation in MgAl₂-xGaxO₄ (0 < x < 2) spinel solid solution*. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2000. **626**(1): p. 42-49.
30. <http://subaru.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/licence/spinelle.html>.
31. Maekawa, H., et al., *Cation mixing in natural MgAl₂O₄ spinel: A high-temperature 27Al NMR study*. American Mineralogist, 1997. **82**(11-12): p. 1125-1132.
32. <http://www.periodni.com/fr/rh.html>.
33. Goudalle, S., C.Bonhomme, T.Chartier, P. Del Gallo, F.Faure, F.Rossignol, *Catalyseur comprenant des particules actives bloquées physiquement sur le support* 2010: FR n°1060630.
34. Goudalle, S., C.Bonhomme, T.Chartier, P. Del Gallo, F.Faure, F.Rossignol, *Catalyseur comprenant des particules actives bloquées physiquement et chimiquement sur le support* 2010: FR n°1060634.
35. Goudalle, S., C.Bonhomme, T.Chartier, P. Del Gallo, F.Faure, F.Rossignol, *Dispositif d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur thermique comprenant un support céramique et une phase active ancrée mécaniquement dans le support*. 2011: FR n°1155688.
36. Goudalle, S., C.Bonhomme, T.Chartier, P. Del Gallo, F.Faure, F.Rossignol, *Dispositif d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur thermique comprenant un support céramique et une phase active ancrée chimiquement et mécaniquement dans le support*. 2011: FR n°1155682.

Conclusion

Conclusion générale

Les échangeurs-réacteurs à plaques pour le vaporeformage, de part la complexité de leurs architectures 3D constituées de réseaux de canaux millimétriques interconnectés, autorisent en théorie une grande surface d'échange dans un volume limité. Les gains qui en résultent en termes de transferts de masse et de chaleur doivent permettre de limiter les pertes énergétiques tout en assurant une meilleure productivité. De plus, ces échangeurs-réacteurs peuvent être placés en série ou en parallèle pour couvrir un grand nombre de besoins quant à la taille des unités (*on site* ou *large industry*). Cette modularité, associée à une logique de standardisation des modules élémentaires, serait du point de vue d'Air Liquide et de son Ingénierie LURGI un atout compétitif majeur.

Des échangeurs à plaques en céramique (SiC) ou en métal (aluminium) sont déjà commercialisés. Toutefois, leur utilisation est jusqu'alors limitée aux atmosphères peu corrosives et/ou aux températures modérées. Il est à noter que la réalisation d'un échangeur-réacteur à plaques céramiques dédié au vaporeformage ouvrirait aussi la voie à d'autres applications (pas seulement en catalyse hétérogène) affichant des conditions opératoires moins sévères. Développer de tels échangeurs-réacteurs nécessite dans tous les cas de résoudre de nombreuses problématiques qui relèvent aussi bien de la science des matériaux que du génie des procédés. La levée des verrous doit se faire à travers un enrichissement croisé de compétences pluridisciplinaires. Dans cet objectif, le Centre de Recherche Claude Delorme (CRCD) d'Air Liquide s'est associé au LRGP (Laboratoire des Réactions et Génie des Procédés) de Nancy et au SPCTS dans le cadre de son laboratoire commun. Cette association a permis de définir un design d'échangeur-réacteur réaliste et de mettre en place l'ensemble des procédés de fabrication et de fonctionnalisation catalytique du dispositif garantissant à terme son bon fonctionnement.

La première étape de notre travail a logiquement consisté à sélectionner un matériau, constitutif du corps du réacteur, stable dans les conditions de fonctionnement d'une unité de vaporeformage. L'étude bibliographique préalable a fait ressortir que les matériaux non oxydes (carbures, nitrures), bien que bons conducteurs de la chaleur pour certains et présentant des propriétés thermomécaniques élevées, n'offraient pas une résistance à la corrosion suffisante. Au contraire, une étude thermodynamique, confirmée en partie par l'expérience, a montré la stabilité en conditions opératoires d'au moins quatre oxydes : Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Al_2TiO_5 et MgAl_2O_4 . Pour des raisons technico-économiques liées au coût, à la disponibilité de la ressource et à la facilité de mise en œuvre, notre choix s'est porté sur l'alumine (Al_2O_3).

Compte tenu de son design complexe, le corps du module élémentaire d'un échangeur-réacteur en alumine peut difficilement être fabriqué de façon monobloc. Sa fabrication a donc été dissociée en deux étapes: (i) la fabrication des plaques et (ii) l'assemblage de ces plaques pour constituer le module élémentaire. Les plaques ont tout d'abord été mises en forme par stéréolithographie laser à partir de fichiers CAO. En collaboration avec la Société 3DCeram, l'optimisation et la maîtrise du procédé de stéréolithographie a permis la réalisation de plaques allant d'une taille laboratoire à une taille semi-industrielle (350x120x1,6 mm³). Ces plaques ont ensuite été assemblées en suivant deux méthodes développées au SPCTS et brevetées : une méthode d'assemblage à partir de composants en cru et une autre à partir de composants frittés, les deux méthodes étant basées sur l'intercalation d'une bande d'alumine obtenue par coulage en bande. Le *scale-up* de l'assemblage a montré la nécessité de contrôler parfaitement les phénomènes physiques de retrait au frittage, de grossissement des grains et d'homogénéité en général. Au final, la démonstration de la fabrication d'un module de 5 plaques de taille semi-industrielle (350x120x8 mm³) a été faite et un module de 50 plaques est en cours de réalisation à la date de rédaction de ce document.

Le module doit ensuite être fonctionnalisé à l'aide de catalyseurs spécifiquement optimisés. En effet, les catalyseurs commerciaux actuels fonctionnent pour des temps de contact des réactifs sur les particules actives de l'ordre de la seconde. Dans l'échangeur-réacteur, ces temps de contact sont de deux ordres de grandeur inférieurs. Pour atteindre un tel niveau de performances, il a été nécessaire de diminuer la taille des particules actives autour de 5 à 10 nm, tout en assurant leur stabilité en conditions opératoires (atmosphère CH₄, H₂O, CO, CO₂, H₂... à 900°C). A cet effet, nous avons développé un support spinelle MgAl₂O₄ ultra-divisé par synthèse inspirée du « sol-gel ». Une approche de type « auto-assemblage induit par évaporation » a permis, en utilisant un état mésostructuré transitoire, de fractionner la matière de façon homogène (morphologiquement et chimiquement) à l'échelle nanométrique. Le support de la phase active ainsi élaboré présente une texturation correspondant à un empilement de cristallites de spinelle isodiamétriques, d'un diamètre voisin de 10 nm, en contact ponctuel ou *quasi* ponctuel les unes avec les autres et réparties dans une structure dont les pores ont un diamètre voisin de celui des cristallites. Ce support présente une très bonne stabilité intrinsèque. Nous avons ensuite démontré que l'ultra-division de ce support était favorable à l'ancrage mécanique de particules métalliques actives de rhodium d'une taille inférieure à 10 nm en conditions opératoires. La micro(nano)structure de ce catalyseur Rh/MgAl₂O₄ ultra-divisé (breveté lui aussi) devrait *a priori* garantir de bonnes performances. Ces performances sont en cours de vérification sur

un banc cinétique au CRCD avant le passage à l'étape de fonctionnalisation d'un échangeur-réacteur.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse sont avant tout le fruit d'une collaboration étroite et fructueuse entre des acteurs du monde industriel et académique. Ils permettent d'envisager dans un avenir proche la réalisation d'un prototype véritablement fonctionnel qui sera testé dans un pilote du CRCD construit à cet effet. Le potentiel industriel du concept est tel que 7 brevets ont été déposés.

Intensification du procédé de vaporeformage à travers la réalisation d'un échangeur-réacteur céramique à architecture 3D complexe fonctionnalisé à l'aide de catalyseurs spécifiquement optimisés

Cette thèse porte sur l'élaboration d'un échangeur-réacteur catalytique à plaques dont l'architecture 3D est optimisée pour la réaction de vaporeformage du méthane.

Une étude thermodynamique permet d'établir la stabilité de divers oxydes (Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Al_2TiO_5 , MgAl_2O_4) dans les conditions opératoires du vaporeformage. L'alumine est retenue pour des raisons technico-économiques comme matériau constitutif du corps de l'échangeur-réacteur.

Compte tenu du design complexe de l'échangeur-réacteur, sa fabrication est dissociée en deux étapes : (i) la fabrication des plaques et (ii) l'assemblage de ces plaques pour constituer des modules élémentaires étanches. Les plaques sont mises en forme par stéréolithographie laser. L'optimisation et la maîtrise du procédé permet la réalisation de plaques de taille semi-industrielle ($350 \times 120 \times 1,6 \text{ mm}^3$). Ces plaques sont ensuite assemblées pour former un module élémentaire de 5 plaques en suivant deux voies d'assemblage: (i) à partir de composants en cru et (ii) à partir de composants frittés. Ces deux voies requièrent l'intercalation d'une bande d'alumine obtenue par coulage en bande.

La réaction de vaporeformage nécessite ensuite de fonctionnaliser l'échangeur-réacteur à l'aide d'un catalyseur. L'échangeur-réacteur impliquant des temps de contact des réactifs à la surface du catalyseur très courts (de l'ordre de 100 millisecondes), des catalyseurs $\text{Rh}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ sont spécifiquement synthétisés à partir d'une méthode inspirée du sol-gel. Nous montrons alors que la microstructure ultradivisée de ces catalyseurs est particulièrement stable sous conditions opératoires laissant présager d'excellentes performances.

Realization of a 3D ceramic heat exchanger-reactor designed to intensify the steam methane reforming process

This work aims to elaborate a ceramic plate heat exchanger-reactor designed to intensify the steam methane reforming (SMR) process.

A thermodynamic study first shows that 4 oxides (Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Al_2TiO_5 , MgAl_2O_4) are stable in SMR conditions. Alumina is then chosen for the fabrication of the exchanger-reactor body for technico-economical reasons.

Due to the complex design of the exchanger-reactor, its fabrication is conducted in two stages: (i) the fabrication of the reactor plates and (ii) the joining of plates to get gas-tight elementary modules. A stereolithography process is optimized for the shaping of reactor plates as large as $350 \times 120 \times 1,6 \text{ mm}^3$. These plates are then joined following two original routes that rely on the intercalation of an alumina tape casted band in between green or sintered plates. An elementary module made of 5 plates is thus fabricated confirming the feasibility.

The SMR process requires the functionalization of the exchanger-reactor with catalysts. In an exchanger-reactor, the contact time of reactant molecules on the catalyst is very short (roughly a hundred of milliseconds), so that it requires specifically designed catalysts. $\text{Rh}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ catalysts are synthesized in this aim through a route inspired by the sol-gel one. We show that the ultradivided structure of those catalysts is extremely stable in operating conditions which suggests high potential performances.