



HAL
open science

Intensification du procédé de vaporeformage du gaz naturel : fonctionnalisation catalytique d'échangeurs-réacteurs

Baptiste Croissant

► **To cite this version:**

Baptiste Croissant. Intensification du procédé de vaporeformage du gaz naturel : fonctionnalisation catalytique d'échangeurs-réacteurs. Autre. Université de Limoges, 2018. Français. NNT : 2018LIMO0115 . tel-04416221

HAL Id: tel-04416221

<https://theses.hal.science/tel-04416221>

Submitted on 25 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE LIMOGES

ED 609 – Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Energétique (SIMME)

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)

Thèse de Doctorat

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux et Traitements de surface

Présentée et soutenue par

Baptiste Croissant

Le 21 décembre 2018

Intensification du procédé de vaporeformage du gaz naturel : fonctionnalisation catalytique d'échangeurs-réacteurs

Thèse co-dirigée par **Fabrice Rossignol** et **Thierry Chartier**

JURY :

Michel Vilasi	Professeur, IJL, Nancy (Président du jury)
Angelo Vaccari	Professeur émérite, CHIMIND, Bologne (Rapporteur)
Jean-Marc Heintz	Professeur, ICMCB, Bordeaux (Rapporteur)
Fabrice Rossignol	Directeur de Recherche, IRCER, Limoges (Co-directeur de thèse)
Thierry Chartier	Directeur de Recherche, IRCER, Limoges (Co-directeur de thèse)
Raphaël Faure	Chef de projet, société AIR LIQUIDE, Jouy-en-Josas (Réfèrent industriel)
Pascal Del Gallo	Directeur de Centre de Recherche, société AIR LIQUIDE, Francfort (Invité)

UNIVERSITE DE LIMOGES

ED 609 – Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Energétique (SIMME)

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)

Thèse de Doctorat

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux et Traitements de surface

Présentée et soutenue par

Baptiste Croissant

Le 21 décembre 2018

Intensification du procédé de vaporeformage du gaz naturel : fonctionnalisation catalytique d'échangeurs-réacteurs

Thèse co-dirigée par **Fabrice Rossignol** et **Thierry Chartier**

JURY :

Michel Vilasi	Professeur, IJL, Nancy (Président du jury)
Angelo Vaccari	Professeur émérite, CHIMIND, Bologne (Rapporteur)
Jean-Marc Heintz	Professeur, ICMCB, Bordeaux (Rapporteur)
Fabrice Rossignol	Directeur de Recherche, IRCER, Limoges (Co-directeur de thèse)
Thierry Chartier	Directeur de Recherche, IRCER, Limoges (Co-directeur de thèse)
Raphaël Faure	Chef de projet, société AIR LIQUIDE, Jouy-en-Josas (Réfèrent industriel)
Pascal Del Gallo	Directeur de Centre de Recherche, société AIR LIQUIDE, Francfort (Invité)

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués en collaboration entre l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) dédié aux procédés et traitements de surface, et le Centre de Recherche Claude Delorme au Loges-en-Josas, grâce au soutien financier d'AIR LIQUIDE et de l'Agence Nationale de la Recherche et de la Technologie.

Je remercie Messieurs Rossignol et Chartier, qui ont co-dirigés ces travaux, pour leur confiance, leur soutien, et bien sûr pour m'avoir partagé leur expérience, qui a grandement participé à élargir mon domaine de compétences durant ces trois années et a permis la réalisation de cette thèse. Je tiens à remercier Monsieur Vilasi, Directeur de Recherche et Professeur des Universités à l'Université de Nancy, d'avoir accepté de présider le jury de thèse. Je remercie également Monsieur Vaccari, Professeur Emérite de l'université de Bologne (Italie), et Monsieur Heintz, Directeur de Recherche et Professeur des Universités à Bordeaux, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique (ENSCP ou ICMCB) à Bordeaux, d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit. Enfin, je remercie Messieurs Rossignol, Chartier et Faure, d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse au cours de la soutenance.

Je remercie Monsieur Del Gallo, anciennement Responsable du Groupe Material Science auquel j'étais rattaché au sein du CRCO (AIR LIQUIDE), pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer cette thèse. Elle m'aura permis de découvrir le milieu de la catalyse et du traitement de surface et de prendre part à un beau défi industriel. Je tiens également à remercier chez AIR LIQUIDE, Raphael Faure pour son encadrement technique, Romain Joly pour la réalisation des essais catalytiques de cette thèse et l'ensemble des ingénieurs et techniciens du Centre de Recherche Claude Delorme avec qui j'ai pu travailler dans le cadre de cette thèse. Je remercie particulièrement Benjamin Trouilhet pour son aide tout au long des deux dernières années de cette thèse.

Ce travail de recherche n'aurait été possible sans le support des membres permanents de l'IRCER. Je remercie tout particulièrement Pierre Carles, pour le nombre d'heures passées en salle de TEM, Patrice Duport et Yann Launay pour les heures passées à capturer les clichés présents dans ce manuscrit, Etienne Laborde, Marina Soustre, Marion Vandenhende, Emeline Renaudie et Sébastien Faure pour leur bonne humeur et les incalculables services qu'ils m'ont rendu, et les autres que j'aurais omis de citer mais que je n'oublie pas. Je ne peux bien évidemment pas oublier de remercier Nicolas Lory. Toujours disponible, toujours enclin à partager tes compétences avec le sourire et à nous aider. Tu as beaucoup contribué à la bonne réalisation des expériences de ce manuscrit.

Je remercie l'ensemble des membres du bureau 219 et les amis du laboratoire, ceux qui ont déjà terminés et ceux qui restent.

Je remercie bien évidemment tous les amis de Limoges et d'ailleurs, pour les bons moments passés ensemble. Les soirées aux bars et aux restos, les apéros chez Imane et Alexis, les bbq chez May et Diederick... Il me tarde déjà de tous vous revoir.

Je remercie ma famille, plus particulièrement mes parents, mon frère et Audrey, qui m'avez toujours soutenu et encouragé dans cette aventure.

Table des matières

Introduction générale	1
1.L'hydrogène, entre généralités et procédés de synthèse associés 7	
1.1. Introduction	7
1.2. Applications industrielles	8
1.3. L'hydrogène, avenir de la transition énergétique.....	10
1.4. Stockage de l'hydrogène.....	15
1.5. Procédés de synthèse classiques de l'hydrogène	15
1.5.1. A partir du gaz naturel	16
1.5.2. A partir de charbon.....	17
1.5.3. A partir de bio-ressources.....	18
1.5.4. A partir d'énergies renouvelables.....	18
1.6. Focus sur le procédé de vaporeformage du méthane	19
1.6.1. Contexte et procédé général	19
1.6.2. Influence de la pression, de la température et du rapport S/C.....	24
1.6.3. Catalyseurs utilisés dans le procédé de vaporeformage.....	25
1.7. Limitations industrielles des installations de vaporeformage.....	30
1.7.1. Les transferts thermiques	30
1.7.2. La tenue mécanique des tubes	31
1.7.3. Les pertes de charges.....	32
1.7.4. La désactivation des catalyseurs.....	33
1.7.5. Améliorations structurelles apportées aux unités classiques	37
1.8. Intensification du procédé par une évolution technologique.....	39
1.8.1. Principe d'un échangeur-réacteur et intérêts	40
1.8.2. Exemples d'échangeurs-réacteurs intensifiés	40
1.8.3. Elaboration des échangeurs-réacteurs	42
1.8.4. Verrous technico-économiques	44
1.9. Objectifs de la thèse.....	45
2.Synthèse et caractérisation de catalyseurs.....	49
2.1. Introduction	49
2.1.1. Focus sur les supports des phases actives	50
2.1.2. Phases actives.....	58
2.2. Elaboration des catalyseurs supportés.....	59
2.2.1. Interactions entre le support et les phases actives.....	59
2.2.2. Protocole de synthèse des catalyseurs	61
2.2.3. Comportement des phases actives sous atmosphère oxydante.....	62
2.3. Activation des catalyseurs sous atmosphère réductrice	67
2.3.1. Aspect général et méthodes de caractérisation	67

2.3.2.	Détermination des températures de réduction	69
2.3.3.	Caractérisation des phases activées	74
2.4.	Comportement des catalyseurs sous atmosphère hydrothermale	84
2.4.1.	Dispositif de vieillissement	84
2.4.2.	Influence sur les propriétés des supports spinelle	85
2.4.3.	Caractérisation des phases vieilles	86
2.5.	Conclusions	93
3.	Elaboration et caractérisation de suspensions catalytiques... 97	
3.1.	Introduction	97
3.1.1.	Revue des suspensions de catalyseurs	98
3.1.2.	Formulation de suspensions catalytiques	101
3.1.3.	Protocole de préparation et méthodes de caractérisation	104
3.2.	Suspensions Butanone/Ethanol	107
3.2.1.	Formulation et caractérisation des suspensions	107
3.2.2.	Traitements thermiques	113
3.3.	Suspensions aqueuses	116
3.3.1.	Propriétés électrocinétiques des catalyseurs synthétisés	116
3.3.2.	Formulation et caractérisation des suspensions	122
3.3.3.	Traitements thermiques	128
3.4.	Influence de la mise en suspension sur les phases actives	129
3.5.	Conclusions	130
4.	Enduction de substrats à l'échelle laboratoire 133	
4.1.	Introduction	133
4.1.1.	Caractérisation des substrats d'étude	134
4.1.2.	Prétraitement des substrats	135
4.2.	Fonctionnalisation de surface	139
4.2.1.	Généralités sur les techniques de dépôt	139
4.2.2.	Focus sur le procédé de <i>dip-coating</i>	140
4.3.	Dépôt de suspensions MEK/EtOh	154
4.3.1.	Influence de la vitesse de retrait et de la viscosité	155
4.3.2.	Influence du nombre de dépôts successifs	156
4.3.3.	Modification de la surface	160
4.3.4.	Relation masse surfacique/épaisseur	163
4.3.5.	Relation procédé/épaisseur pour les suspensions MEK/EtOh	165
4.3.6.	Influence de l'état de surface des substrats	168
4.4.	Dépôt de suspensions aqueuses	171
4.4.1.	Influence de la vitesse de retrait et de la viscosité	172
4.4.2.	Influence du nombre de dépôts successifs	173
4.4.3.	Modification de la surface	174
4.4.4.	Relation masse surfacique/épaisseur	177
4.4.5.	Relation procédé/épaisseur pour les suspensions aqueuses	178

4.5.	Corrélation avec les prédictions des modèles après un <i>dip</i>	180
4.5.1.	Définition des rapports K_x	180
4.5.2.	Comparaison entre les valeurs expérimentales.....	181
4.6.	Détermination de l'adhérence des dépôts catalytiques	183
4.6.1.	Techniques de mesure et dispositif utilisé.....	183
4.6.2.	Influence des traitements thermiques associés	185
4.6.3.	Influence de la présence d'une couche primaire	186
4.7.	Conclusions	187
5.	Fonctionnalisation d'échangeurs-réacteurs milli-structurés	191
5.1.	Introduction	191
5.1.1.	Présentation des échangeurs-réacteurs.....	192
5.1.2.	Cahier des charges.....	193
5.1.3.	Protocole d'enduction.....	194
5.2.	Fonctionnalisation de maquettes.....	197
5.2.1.	Maquettes simples « à canaux droits »	197
5.2.2.	Modules élémentaires d'échangeurs-réacteurs.....	200
5.3.	Fonctionnalisation de structures à l'échelle pilote.....	204
5.3.1.	Description d'une enduction	204
5.3.2.	Caractérisation des dépôts de catalyseurs	206
5.4.	Performances des catalyseurs et d'un échangeur-réacteur	208
5.4.1.	Test des catalyseurs synthétisés	208
5.4.2.	Test d'un échangeur-réacteur fonctionnalisé.....	212
5.5.	Retrait du catalyseur	214
5.6.	Conclusions	215
	Conclusion générale.....	217
	Annexe sur les techniques de caractérisation.....	223
	Bibliographie	239

Liste des abréviations et acronymes

ATR : *Autothermal Reforming*

CVD : *dépôt chimique en phase vapeur*

ESA : *Electrokinetic Sonic Amplitude*

GES : *Gaz à Effet de Serre*

GTL : *Gas to Liquid*

HIP : *Hot Isostatic Pressing*

HR(S)TEM : *High Resolution (Scanning) Transmission Electronic Microscopy*

HTDRX : *Diffraction des Rayons X à Hautes Températures*

IEP : *Iso Electric Point*

JCPDS : *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

KAM : *Kinetic Advanced Modeling*

LBM : *Laser Beam Melting*

MEK/EtOh : *Butanone/Ethanol*

MGP : *Metal Platinum Groupe*

MSI : *Metal Support Interaction*

PAC : *Piles à Combustibles*

PEM : *Polymer Electrolyte Membrane*

POX : *Partial OXidation*

PSA : *Pressure Swing Adsorption*

PtG : *Power to Gas*

PtGtP : *Power to Gas to Power*

PtM : *Power to Methane*

PVD : *Physical Vapor Deposition*

RP : *Reverse Point*

S/C : *Ratio Steam/Carbone*

SMA : *Surface Métallique Active*

SMR : *Steam Methane Reforming*

SOEC : *Solid Oxide Electrolyser Cell*

STEP : *Stations de Transfert d'Énergie par Pompes*

TCD : *Thermal Conductivity Detector*

TPO : *Temperature Programmed Oxidation*

WGS : *Water Gas Shift*

Introduction générale

La demande énergétique mondiale a fortement augmenté durant les dernières décennies, notamment du fait d'une croissance démographique continue et du développement des pays émergents qui se rapproche de celui des anciens pays industrialisés. La production mondiale est aujourd'hui encore largement basée sur la combustion de carburants fossiles comme le pétrole, le gaz naturel ou le charbon, et les ressources renouvelables sont encore sous exploitées. Les réserves en énergies fossiles s'amenuisent cependant rapidement. Au rythme actuel de la consommation mondiale annuelle d'énergie, une pénurie globale de ces ressources est à prévoir dans un avenir proche, et il apparaît nécessaire de mettre au point rapidement les technologies de production de demain. L'utilisation des ressources fossiles, qui participent activement au réchauffement de notre planète par la production de gaz à effet de serre, n'est également plus acceptable alors que l'on observe quotidiennement les effets du réchauffement climatique. Dans cette optique, l'Europe s'est fixé trois objectifs principaux à atteindre d'ici 2020 : une réduction de 20 % des émissions de gaz à effet de serre, une utilisation d'énergie provenant de sources renouvelables à hauteur de 20 %, et une baisse de la consommation d'énergie d'environ 20 %.

Dans l'optique de diminuer l'impact environnemental de nos modes de vie et de répondre à une demande énergétique croissante, il est nécessaire de faire émerger de nouvelles sources d'énergies durables et d'optimiser les procédés actuels existants. De nombreuses sources d'énergies renouvelables sont d'ores et déjà utilisées (solaire, éolien, hydraulique, biomasse, géothermie, etc.). Leurs degrés de maturité industrielle, leurs coûts respectifs, ou encore leurs limitations technologiques intrinsèques rendent cependant complexe leur utilisation dans le mix énergétique global. De plus, les progrès de la recherche permettent d'accroître régulièrement les rendements des unités de productions d'énergies actuelles et de développer des nouvelles technologies, toujours plus respectueuses de l'environnement.

Un nouveau vecteur énergétique, l'hydrogène, aujourd'hui utilisé largement dans le domaine de la pétrochimie, pourrait bientôt s'imposer dans notre vie courante comme le futur moyen de stockage d'énergies d'origines renouvelables. Il contient ainsi à masse égale environ trois fois plus d'énergie que le pétrole. En outre, utilisé comme carburant dans une pile à combustible, il ne produit que de l'eau et de l'oxygène comme sous-produits lors de son utilisation. Il présente alors un impact environnemental faible comparé aux autres sources d'énergies et de nombreuses études sont actuellement en cours pour la généralisation de son utilisation. Cette révolution, récemment remise au goût du jour et qui porte le soutien de certains politiciens français, a été entrevue de façon prémonitoire par Jules Verne dès la fin du XIX^{ème} siècle. En effet, dans un dialogue tiré du roman d'aventure « l'Île mystérieuse », l'ingénieur Cyrus Smith décrit déjà à son compagnon de voyage, le marin Pencrof, les conditions dans lesquelles l'hydrogène pourrait un jour remplacer les énergies fossiles :

« Mais enfin, mon cher Cyrus, tout ce mouvement industriel et commercial auquel vous prédisez une progression constante, est-ce qu'il ne court pas le danger d'être absolument arrêté tôt ou tard ?

— Arrêté ! Et par quoi ?

— Mais par le manque de ce charbon, qu'on peut justement appeler le plus précieux des minéraux ! Que trouvera-t-on ? demanda Pencroff.

L'imaginez-vous, monsieur Cyrus ?

— À peu près, mon ami.

— Et qu'est-ce qu'on brûlera à la place du charbon ?

— L'eau, répondit Cyrus Smith.

— L'eau, s'écria Pencroff, l'eau pour chauffer les bateaux à vapeur et les locomotives, l'eau pour chauffer l'eau !

— Oui, mais l'eau décomposée en ses éléments constitutifs, répondit Cyrus Smith, et décomposée, sans doute, par l'électricité, qui sera devenue alors une force puissante et maniable, car toutes les grandes découvertes, par une loi inexplicable, semblent concorder et se compléter au même moment.

Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir.

Un jour, les soutes des steamers et les tenders des locomotives, au lieu de charbon, seront chargés de ces deux gaz comprimés, qui brûleront dans les foyers avec une énorme puissance calorifique.

Ainsi donc, rien à craindre. Tant que cette terre sera habitée, elle fournira aux besoins de ses habitants, et ils ne manqueront jamais ni de lumière ni de chaleur, pas plus qu'ils ne manqueront des productions des règnes végétal, minéral ou animal.

Je crois donc que lorsque les gisements de houille seront épuisés, on chauffera et on se chauffera avec de l'eau.

L'eau est le charbon de l'avenir. »

Les technologies de production d'hydrogène entièrement décarbonées ne sont cependant pas encore éprouvées à l'échelle industrielle ou ne permettent pas de satisfaire une utilisation mondiale. Le reformage d'hydrocarbures et principalement du gaz naturel pour la production d'hydrogène est ainsi la méthode la plus utilisée et la plus rentable pour l'obtention des volumes importants requis aujourd'hui par l'industrie. Bien que ce processus soit en effet maîtrisé depuis maintenant plusieurs décennies, il souffre de nombreux désavantages, parmi lesquels le rejet important de CO₂, la taille et la localisation des sites de production et enfin des limitations purement techniques de

transfert de masse et de chaleur dans les unités de production. De nombreux travaux s'évertuent donc à optimiser ce procédé qui, du fait de réserves en gaz naturel importantes par rapport aux hydrocarbures liquides, présente un avenir à moyen et long terme. Plusieurs avancées permettent de justifier cette affirmation et notamment la possibilité d'utiliser des gaz réactifs bio-sourcés, et d'associer les dernières techniques de capture du dioxyde de carbone au sein des unités de production. Ces dernières ont fait de réels progrès, permettant de réduire les rejets en gaz nocifs et notamment le volume de CO₂ dans l'atmosphère. D'autre part, de nouvelles méthodes d'élaboration d'équipements de production permettent d'envisager l'intensification du processus, en réduisant l'impact de certaines limitations technologiques, et ainsi diminuer les émissions de gaz à effet de serre.

Cette thèse s'inscrit dans cette dernière optique, avec, dans le cadre d'un projet collaboratif nommé « FAIR » (Fabrication Additive pour Intensification de Réacteurs), porté par le groupe AIR LIQUIDE, une vision pour le développement de nouveaux équipements technologiques, élaborés au moyen de techniques de fabrication additive. Des échangeurs-réacteurs, compacts, et dont le design est optimisé, sont envisagés. Ce projet, initié par AIR LIQUIDE et la société POLYSHAPE, a pour but de créer une filière industrielle française pour répondre plus particulièrement à de nouveaux besoins. Parmi ceux-ci, la production décentralisée d'hydrogène, le chauffage individuel et collectif ou encore la production d'additifs alimentaires pour la nutrition animale ont été identifiés avec plusieurs partenaires industriels associés au projet (respectivement : AIR LIQUIDE, AUER et ADISSEO). Cinq partenaires académiques sont également associés au projet, dans le but de concevoir et aider à l'optimisation du design des échangeurs-réacteurs, leur fabrication et leur fonctionnalisation : le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP, UMR 7274) ; le laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM, UMR 8006) à Paris ; l'Institut Jean Lamour (IJL, UMR 7198) à Nancy ; le Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT, UMR 5085) à Toulouse ; et l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR 7315) à Limoges. Ce projet bénéficie d'une aide de 10,5 millions d'euros pour un coût total de 35 millions d'euros sur 4 ans (2016-2020), dans le cadre du Programme des Investissements d'Avenir (PIA), opéré par BPI FRANCE.

Les travaux réalisés pendant la thèse au sein du laboratoire IRCER, ont eu pour objectif la fonctionnalisation catalytique des échangeurs-réacteurs métalliques élaborés par fabrication additive. Une importance particulière a été portée à la compréhension de chaque étape du processus, depuis la synthèse et la caractérisation des catalyseurs, jusqu'à la préparation de suspensions de *washcoat* pour l'enduction avec une technique similaire au *dip-coating*. Ce mémoire de thèse se présente sous la forme d'une synthèse des résultats obtenus pendant ces trois années.

Le chapitre 1 présente le contexte technico-économique de l'étude, le procédé de vaporeformage du méthane, les contraintes qui lui sont associées, ainsi que les solutions apportées par l'utilisation d'échangeurs-réacteurs intensifiés et fonctionnalisés.

Le chapitre 2 décrit l'élaboration de catalyseurs comportant des phases actives supportées sur des poudres commerciales. Les caractéristiques physiques des supports ont

été optimisées et les propriétés physico-chimiques des catalyseurs ont été contrôlées, notamment dans des conditions similaires au vaporeformage.

Des formulations de suspensions de *washcoat* avec des propriétés rhéologiques adaptées, en accord avec les recommandations de brevets sur la fonctionnalisation de support automobiles sont présentées dans le chapitre 3. Deux solvants différents ont été utilisés, le choix du premier faisant suite à des travaux précédents au sein du laboratoire et le second, plus classique, a été choisi en accord avec la littérature sur le sujet.

Le chapitre 4 est consacré à l'enduction de substrats de géométrie simple par la technique de *dip-coating*, avec les suspensions précédemment élaborées. L'influence des paramètres associés à la méthode de mise en forme sur l'homogénéité et les épaisseurs des dépôts réalisés sont caractérisées.

Finalement, le dernier chapitre démontre la possibilité d'utiliser les paramètres de dépôt déterminés précédemment sur des structures simples et à l'échelle pilote. Le scale-up de l'étape de fonctionnalisation, depuis des structures intermédiaires puis semi-industrielles (échangeurs-réacteurs de taille réduite) est présenté et a été réalisé en développant une procédure spécifique d'enduction. Les performances des catalyseurs synthétisés au chapitre 2 ont été testées sur un banc cinétique dédié présent au centre de recherche d'AIR LIQUIDE à Paris Saclay. Un échangeur-réacteur pilote fonctionnalisé a été testé en conditions réelles de fonctionnement et affiche un taux de conversion stable de méthane en hydrogène sur plusieurs centaines d'heures de fonctionnement.

Chapitre 1

L'hydrogène, entre généralités et procédés de synthèse associés

Sommaire

1.1. Introduction	7
1.2. Applications industrielles	8
1.3. L'hydrogène, avenir de la transition énergétique.....	10
1.4. Stockage de l'hydrogène.....	15
1.5. Procédés de synthèse classiques de l'hydrogène	15
1.5.1. A partir du gaz naturel	16
1.5.2. A partir de charbon.....	17
1.5.3. A partir de bio-ressources.....	18
1.5.4. A partir d'énergies renouvelables.....	18
1.6. Focus sur le procédé de vaporeformage du méthane	19
1.6.1. Contexte et procédé général	19
1.6.2. Influence de la pression, de la température et du rapport S/C.....	24
1.6.3. Catalyseurs utilisés dans le procédé de vaporeformage.....	25
1.7. Limitations industrielles des installations de vaporeformage.....	30
1.7.1. Les transferts thermiques	30
1.7.2. La tenue mécanique des tubes	31
1.7.3. Les pertes de charges.....	32
1.7.4. La désactivation des catalyseurs.....	33
1.7.5. Améliorations structurelles apportées aux unités classiques	37
1.8. Intensification du procédé par une évolution technologique.....	39
1.8.1. Principe d'un échangeur-réacteur et intérêts.....	40
1.8.2. Exemples d'échangeurs-réacteurs intensifiés	40
1.8.3. Elaboration des échangeurs-réacteurs	42
1.8.4. Verrous technico-économiques	44
1.9. Objectifs de la thèse.....	45

1.1. Introduction

Bien que l'hydrogène (H) soit l'élément le plus répandu sur Terre et qu'il constitue les trois quart de la masse de l'univers, le dihydrogène (H₂), plus petite molécule envisageable car composée seulement de deux atomes d'hydrogène, est assez peu connu du grand public. En effet, le dihydrogène, lui-même communément appelé hydrogène, est peu présent sous sa forme gazeuse sur Terre car onze fois plus léger que l'air et donc non retenu dans notre atmosphère. Il n'en est pas moins essentiel à la vie sur notre planète.

Présent en abondance sur Terre, il est associé à d'autres éléments tels que le carbone ou l'oxygène, notamment sous forme d'eau et d'hydrocarbures. Il est aussi le constituant principal de notre soleil (75 % de sa masse et 92 % de son volume) et permet grâce à la fusion nucléaire, de nous apporter lumière et chaleur.

L'hydrogène a été découvert dès le XVI^{ème} siècle en tant que gaz inflammable comme produit de certaines réactions chimiques, notamment celle entre le fer et l'acide sulfurique. Ses propriétés ont réellement commencé à être étudiées par le physicien Henry Cavendish, qui le distingua pour la première fois de l'air commun en 1766. Ce n'est que quelques années plus tard qu'Antoine Lavoisier le nomma « hydrogène », pour sa capacité à réagir avec l'oxygène et ainsi générer de l'eau. Dès lors, ses propriétés n'ont plus cessé d'être étudiées.

Il a rapidement trouvé une application dans le domaine des transports grâce aux premières expériences permettant sa production en grande quantité, par décomposition de vapeur d'eau sur un lit de fer chauffé à 600 °C. Il fut alors utilisé pour servir de gaz porteur dans les premiers « aérostats à gaz hydrogène », à la fin du XVIII^{ème} siècle. Mais c'est réellement dans l'industrie chimique qu'il prouva tout son caractère indispensable, grâce au procédé Haber-Bosch pour la synthèse de l'ammoniac au début du XX^{ème} siècle. Cette source d'énergie entra cependant en concurrence avec la découverte d'autres formes d'énergies et notamment le pétrole, moins cher, plus facile à utiliser et à stocker (en raison de la faible densité du gaz). La « révolution hydrogène » envisagée par beaucoup, ne s'imposa finalement pas, du fait de nombreux défis technologiques encore aujourd'hui à surmonter.

1.2. Applications industrielles

L'hydrogène est à la base de multiples procédés industriels utilisés quotidiennement, à tel point que la consommation mondiale en 2006 a été estimée à 630,8 milliards de Nm³ (56,7 millions de tonnes) et s'est largement accrue depuis. Une croissance importante a été observée lors des 15 dernières années car l'hydrogène est indispensable pour répondre à l'accroissement exponentiel de la demande en pétrole raffiné due à l'augmentation du parc automobile dans les pays émergents. Egalement, l'explosion de la demande en engrais pour l'agriculture, dans le but de satisfaire une population mondiale de plus en plus nombreuse, a dopé le marché de l'hydrogène. Il est difficile de se procurer des chiffres exacts récents sur les volumes d'hydrogène produits et consommés chaque année, mais une croissance d'environ 40 % entre 2005 et 2010 a été estimée [1] et devrait se poursuivre encore dans les prochaines années, notamment du fait des nouvelles lois entrant en vigueur sur la diminution de nos émissions de carbone.

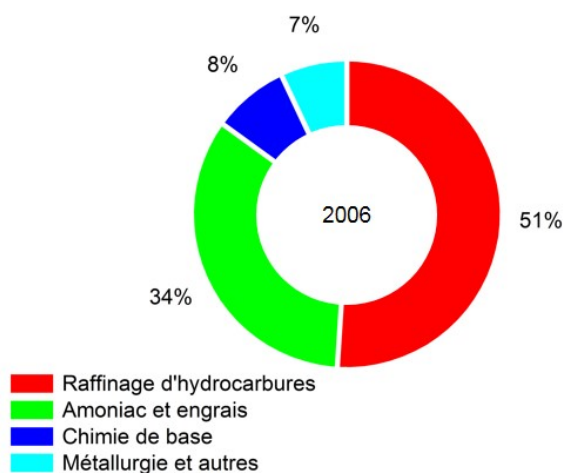


Figure 1-1 Répartition de la consommation mondiale d'hydrogène par secteur d'activité en 2006 [1][2][3]

La Figure 1-1 représente la répartition mondiale de la consommation d'hydrogène dans le monde. Le raffinage des hydrocarbures à lui seul représentait ainsi plus de 50 % de la consommation mondiale. Cette part a été estimée à environ 40 millions de tonnes en 2011 d'après des données extraites du rapport « Marchés de l'hydrogène hors énergie en France », rendu publique en 2014 par le cabinet « ALPHEA Hydrogène ». Une forte croissance en Europe (+43 %) entre 2006 et 2011 y est rapportée. Dans le but de réduire l'impact environnemental des hydrocarbures, il est demandé aux producteurs pétroliers de réduire la part de composés nitrurés et sulfurés dans leurs produits. L'obtention de dérivés du pétrole plus propres nécessite l'emploi de volumes croissants d'hydrogène pour des processus comme l'hydrodésulfurisation [1]. La durée de vie des catalyseurs des pots catalytiques de véhicules essences, très sensibles à la désactivation par empoisonnement avec les composés soufrés, s'en trouve notamment largement augmentée.

Du fait également de la raréfaction des ressources pétrolières, la production d'hydrocarbures ne nécessitant pas de précurseurs pétroliers est désormais de nouveau envisagée. Leurs coûts d'exploitation se rapprochent de ceux actuels. Les procédés dits de « Gas to Liquid » (GTL), par le procédé Fischer-Tropsch et le traitement des sables bitumeux, sont ainsi très gourmands en hydrogène et font augmenter la demande [4].

Derrière le reformage des hydrocarbures, l'industrie chimique est la seconde plus grosse consommatrice d'hydrogène avec environ 42 % de la demande mondiale, répartie principalement entre la synthèse de l'ammoniac (34 %, 25 Mt/an en 2011), par réaction catalytique entre l'azote et l'hydrogène et la synthèse d'autres produits chimiques (8 %) tel que le méthanol.

Une des particularités de l'hydrogène réside dans la nature de sa production. Les méthodes classiques de production d'hydrogène seront détaillées dans le paragraphe 1.5. Il est d'ores et déjà possible de dire que certains processus de raffinage des hydrocarbures conduisent à une sous-production d'hydrogène (distillation, cracking thermique ou catalytique, reformeur catalytique, etc.), créant un marché « captif ». Une majeure partie

de l'hydrogène est ainsi consommée directement sur les sites de production (Figure 1-2). Au contraire de nombreux produits industriels qui sont transportés, l'hydrogène « voyage » peu même si la part de la production « marchande » représente quand même environ 9 % de la consommation totale [5].

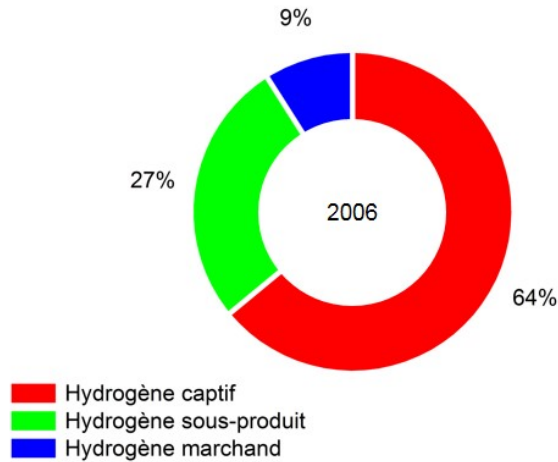


Figure 1-2 Nature de l'hydrogène produit en Europe en 2006 [5]

Parmi ces autres usages industriels minoritaires de l'hydrogène figure aujourd'hui l'hydrogène énergie. L'hydrogène est un possible candidat comme futur vecteur d'énergie car c'est le carburant qui concentre le plus d'énergie par masse de matière (140 kJ/kg). Un kilogramme d'hydrogène contient ainsi environ trois fois plus d'énergie qu'un kilogramme d'essence [6]. On le retrouve en production spatiale notamment, où la combustion de l'hydrogène avec de l'oxygène pur peut libérer jusqu'à 121 MJ/kg, mais également dans la production de composants électroniques et le traitement des métaux.

Avec les nouveaux objectifs de développement durable visant à la réduction des GES pour « Gaz à Effet de Serre », un regain d'intérêt est porté à l'hydrogène, où celui-ci est envisagé comme possible futur vecteur d'énergie. Il pourrait notamment trouver sa place dans le stockage ou le transport de l'énergie électrique, issue d'autres processus de production renouvelables comme l'éolien et le solaire.

1.3. L'hydrogène, avenir de la transition énergétique

La croissance démographique mondiale et le modèle économique dominant basé sur la croissance font que la demande globale en énergie n'a fait qu'augmenter jusqu'à aujourd'hui. Elle s'est même accélérée au cours de ces cinquante dernières années avec l'augmentation de la demande en énergie des pays en voie de développement. L'écrasante majorité de la production énergétique résulte encore de nos jours de l'utilisation d'énergies fossiles fortement émettrices de GES, principalement du pétrole, du charbon et des gaz d'origine non bio-sourcée comme décrit Figure 1-3. L'origine de l'énergie dans le monde est cependant très contrastée et dépend fortement des réserves en énergies fossiles dans le sous-sol de chaque pays, ainsi que des volontés gouvernementales en vigueur.

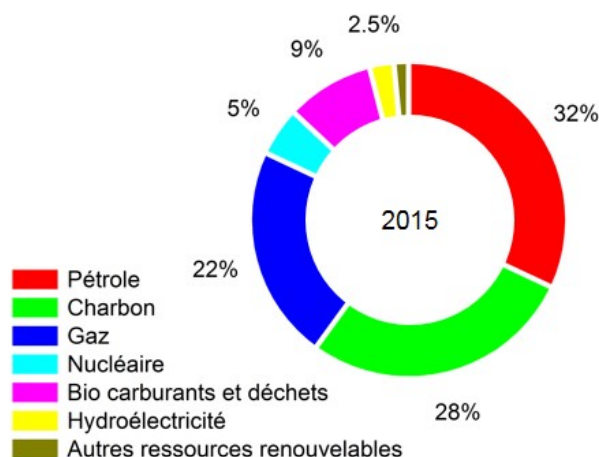


Figure 1-3 Principales sources d'énergie fournie dans le monde en 2015 [7]

Les pays les plus anciennement développés se tournent ainsi aujourd'hui vers des technologies moins gourmandes en énergies fossiles. Certains pays ont même choisi de se tourner vers des types d'énergies jugées non émettrices de GES même si certaines d'entre elles sont génératrices de déchets pouvant poser d'autres problèmes à long terme. Ainsi la France, peu dotée en réserves en hydrocarbures a fait le choix du quasi tout nucléaire pour sa production électrique (environ 80 %), qui représentait environ 70 % du mix énergétique en 2015 [8].

Nous pouvons nous attarder également sur l'évolution de la nature de l'énergie finale consommée, traduisant la manière dont sont transformées les ressources primaires au sein des pays (Figure 1-4). Bien que le pétrole et le gaz représentent une grande part de l'énergie finale utilisée, les énergies renouvelables et plus particulièrement l'électricité biosourcée représentent désormais une part non négligeable de la consommation d'énergie finale. Ceci peut être mis au crédit des nouveaux efforts fournis par les pays anciennement émergents, se convertissant rapidement aux nouvelles énergies, parfois par nécessité. Afin de réduire sa pollution intérieure, la Chine a en effet prévu d'investir quelques 720 milliards d'euros d'ici 2030 dans les énergies renouvelables comme l'éolien et le photovoltaïque, devenant le premier producteur mondial d'énergie renouvelable. L'accroissement de la part d'énergie d'origine électrique dans le mix mondial devrait ainsi augmenter de 40 % d'ici 2040, avec la mise en place dans les villes de politiques « tout électrique ».

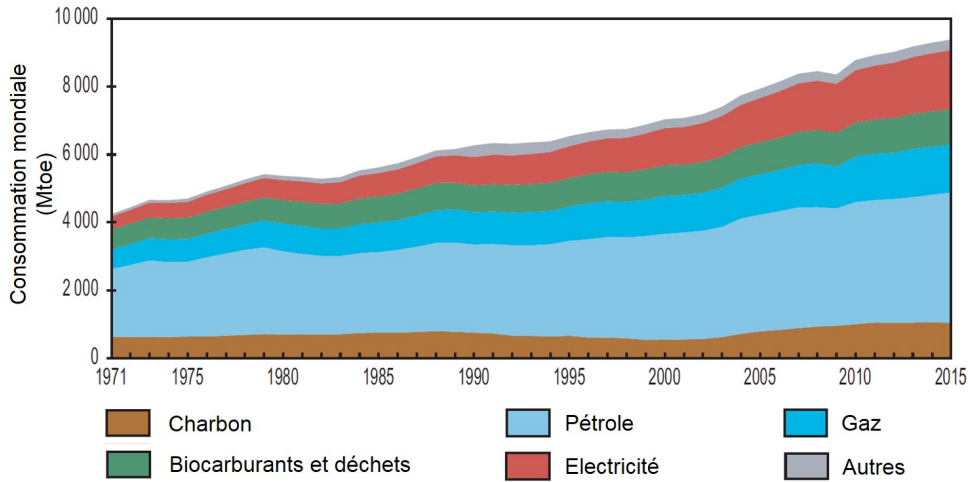


Figure 1-4 Evolution de l'énergie finale consommée dans le monde entre 1975 et 2015 [7] [9]

L'évolution du budget de la recherche publique dans le domaine des énergies laisse en effet apparaître le fait que le futur mix énergétique mondial s'appuiera certainement sur de multiples moyens de production et de stockage (Figure 1-5). A moins d'une réussite prochaine dans le domaine de la fusion nucléaire, l'énergie électrique produite par fission d'atomes dans les réacteurs entame peu à peu son déclin, celle-ci suscitant de très nombreuses critiques de la part de la population à la suite des différents accidents récents. Les entreprises exploitantes des centrales nucléaires peinent aussi aujourd'hui à subvenir à elles seules aux coûts d'exploitation et de mise en conformité des sites en activité avec un prix de l'électricité toujours plus concurrentiel avec l'arrivée de nouvelles technologies. De nouveaux vecteurs d'énergies sont ainsi en train de s'imposer parmi lesquels l'hydrogène pourrait se faire une place de choix [10].

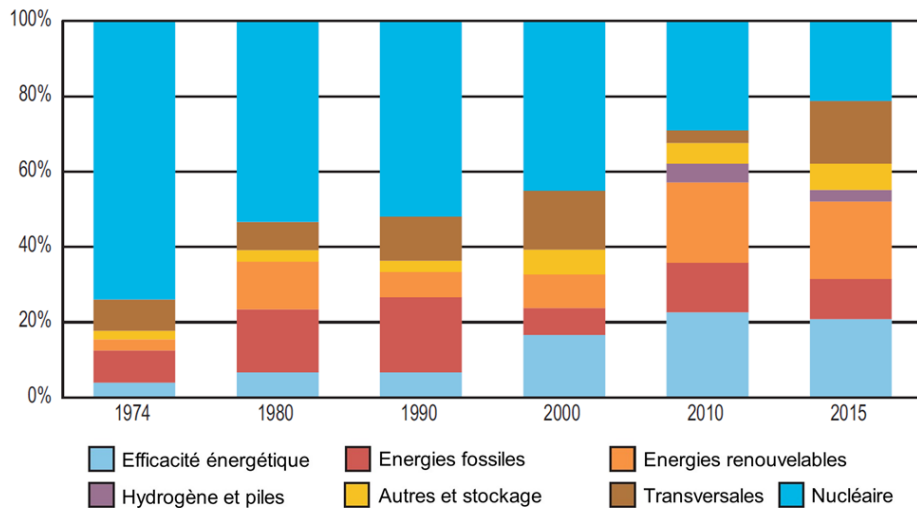


Figure 1-5 Evolution de la répartition du budget de la recherche publique (par technologie) de l'ensemble des pays membres de l'Agence Internationale de l'Energie (IEA) [9]

Le développement des énergies renouvelables, excepté l'hydroélectricité dont le plein potentiel est déjà presque atteint [11], pose cependant un nouveau problème, celui du

stockage de l'énergie produite. Le photovoltaïque et l'éolien, en pleine expansion, sont des technologies intermittentes qui ne permettent pas un approvisionnement en électricité continu tout au long de la journée, condition nécessaire pour satisfaire à la demande mondiale. La production journalière de ces technologies n'est de plus pas toujours calée sur la consommation et il est donc nécessaire de mettre en place des systèmes de stockage à court et moyen termes si nous voulons conserver notre mode de vie actuel.

A ce jour, plusieurs technologies matures sont utilisables pour le stockage d'énergie via différents supports [12]:

- **Mécanique** : stations de transfert d'énergie par pompage (STEP), stockage par air comprimé (CAES), volants d'inertie
- **Électrochimique et électrostatique** : batteries, condensateurs et superconducteurs [13]
- **Thermique et thermochimique** : chaleur sensible ou chaleur latente, énergie par sorption
- **Chimique** : hydrogène et méthanation via «Power to Gas» (PtG) [14] [15] [16]

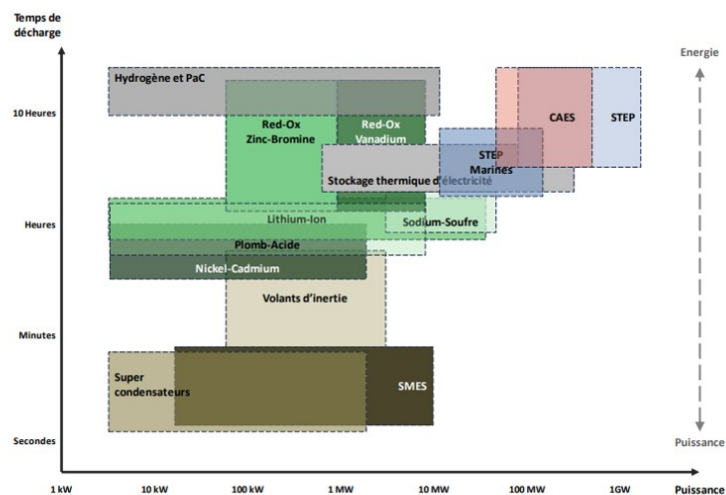


Figure 1-6 Cartographie des moyens de stockage stationnaire d'électricité selon leurs temps de décharge et leurs puissances [17] [18]

Il est aisé de comprendre grâce à la Figure 1-6 l'intérêt porté à l'hydrogène, qui a véritablement la possibilité de s'imposer comme un « acteur » majeur dans l'avenir de la transition énergétique, capable de fournir un stockage de longue durée avec une puissance importante [14] [19].

Bien qu'encore non mature d'un point de vue économique, plusieurs projets énergétiques de grande envergure utilisant l'hydrogène comme vecteur d'énergie ont vu le jour au cours de ces dernières années. Différents marchés cibles sont visés tels que la gestion des flux d'électricité d'origine renouvelable ou la mobilité [20] par la transformation des énergies renouvelables en gaz appelée PtM pour « Power to Methane » [21].

A l'échelle mondiale, le Japon est l'un des pays les plus impliqués dans la recherche et le développement des technologies utilisant l'hydrogène. L'emploi de modules stationnaires comportant des PAC pour « piles à combustibles » réversibles pour produire et utiliser de l'hydrogène dans le secteur de l'habitation y est déjà expérimenté et plusieurs centaines de milliers d'habitations sont déjà raccordées. TOYOTA est également le premier producteur de véhicules équipés de réservoirs à hydrogène et de PAC embarquées. Plusieurs industriels mondiaux (13 au total), se sont ainsi regroupés récemment au sein d'un « Hydrogen Council » pour promouvoir l'hydrogène en vue d'atteindre les objectifs liés aux changements climatiques [22]. A l'échelle Européenne, des géants des transports s'activent également au développement de moyens de transport avec l'hydrogène comme carburant. Alstom a testé avec succès un train en Allemagne alimenté par une pile à hydrogène, permettant d'envisager une commercialisation future dans des zones « électrofaibles » ou non encore raccordées au réseau électrique comme dans certains pays. De grands groupes comme AIR LIQUIDE, EDF, TOTAL ou ENGIE s'y intéressent également, souvent en association avec des PME (MCPHY ENERGY, AREVA H2GEN, SYLFEN, etc.) dans le but de développer la filière de PtG pour produire de l'hydrogène à l'aide d'électrolyseurs.

Le plus grand projet Européen de production d'hydrogène, « HyBalance », exploite l'électrolyse de l'eau à partir d'électricité verte produite notamment dans des parcs éoliens. Il est basé au Danemark et est géré par AIR LIQUIDE en collaboration avec HYDROGENICS. Il vise à démontrer la faisabilité d'une chaîne complète allant de la source renouvelable jusqu'aux utilisateurs. Plusieurs dizaines de stations de recharge en hydrogène ont ainsi été mises en route par AIR LIQUIDE en France et en Europe récemment. D'autres projets Européens peuvent également être cités (INGRID, Thüga, etc.).

La France mise ainsi beaucoup sur l'hydrogène. Un « Plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique » avec un financement important a été annoncé. Il est prévu une aide d'environ 100 millions d'euros par an à partir de 2019 [23]. Plusieurs projets répondant à cette problématique sont déjà en cours [24] [25]:

- Le projet GRHYD (Gestion des Réseaux par l'injection d'HYdrogène pour décarboner les énergies), lancé en 2013 et porté par ENGIE avec pour ambition de valider la pertinence technico-économique d'une filière composée d'hydrogène vert et de gaz naturel, avec un budget global estimé à environ 15,3 millions d'euros. Deux objectifs sont visés : (i) l'injection d'hydrogène dans le réseau local de gaz pour l'alimentation de logements personnels et collectifs, et (ii) l'utilisation d'un mélange H₂-gaz naturel (Hythane®) comme combustible pour des véhicules de transport public.
- Le projet Jupiter 1000, lancé en 2016, est le premier projet de Power-to-Gas raccordé au réseau de transport de gaz naturel français. D'une puissance de 1 MW et situé à Fos-sur-Mer, les objectifs de ce démonstrateur sont la transformation d'électricité en hydrogène, l'essai de méthanation et l'injection du gaz produit (H₂ ou CH₄ de synthèse) dans le réseau de transport de gaz. Il est géré par GRTgaz avec de nombreux partenaires français, dont le CEA et McPhy.

- Le projet MYRTE « Power to Gas to Power » (PtGtP) en Corse, lancé en 2011, avec pour objet la réalisation d'une plateforme expérimentale pour convertir de l'électricité d'origine photovoltaïque (560 kWe) en hydrogène grâce à un électrolyseur. Le stockage et l'utilisation d'une PAC (100 kWe) couplée au réseau électrique de l'île pourraient permettre de réguler les pics de demande journaliers.

De nombreux projets de plus petites envergures ont également déjà vu le jour notamment depuis la parution de l'appel à projets « Territoires hydrogène » [26] [25].

1.4. Stockage de l'hydrogène

L'avenir de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie ne fait cependant pas l'unanimité. Le rendement global de l'ensemble du processus de transformation et de stockage des énergies primaires d'origine renouvelable en hydrogène puis sa redistribution sur le réseau électrique, est encore aujourd'hui trop faible. Il est notamment entravé par une étape de compression souvent nécessaire, fortement consommatrice d'énergie. Malgré tout, cette technologie pourrait être la clé pour la régulation des surplus d'énergie des sources d'électricité intermittentes, grâce à la pluralité des méthodes de stockage de l'hydrogène, adaptées à différentes échelles :

- Sous forme de gaz : c'est la technologie la plus répandue aujourd'hui et envisagée pour la mobilité hydrogène. Le gaz est alors comprimé à plusieurs centaines de bar, dans des réservoirs résistants aux hautes pressions, qui peuvent être embarqués dans des véhicules.
- Stocké « solide » : adsorbé sur un hydrure métallique (principalement de magnésium) ou adsorbé par des matériaux poreux. Cette technologie est plutôt envisagée pour des volumes faibles de production.
- Sous forme de liquide cryogénique : l'hydrogène se liquéfiant à -253 °C , il est possible de le stocker sous forme liquide, mais le processus est très énergivore.

La possibilité d'utiliser des cavités souterraines préexistantes permet également d'envisager le stockage inter-saisonnier des énergies renouvelables intermittentes sous forme de gaz [27]. La durée de stockage et les puissances atteignables ne dépendent alors uniquement de la taille des équipements de production et du mode de stockage mis en jeu.

1.5. Procédés de synthèse classiques de l'hydrogène

L'électrolyse de l'eau a été l'un des premiers moyens de synthétiser l'hydrogène en grande quantité. Les avancées technologiques et les coûts de production ont cependant fait reculer son utilisation, qui s'est marginalisée (autour de 4 % de la production mondiale). La production aujourd'hui résulte majoritairement de procédés thermochimiques de reformage d'hydrocarbures, à 48 % du gaz naturel et à 30 % de pétrole, ou du processus de gazéification du charbon, autour de 18 % (Figure 1-7). Malheureusement, ces procédés sont très polluants et ne sont pas en accord avec les politiques de réduction de l'empreinte écologique mondiale. Il est ainsi estimé que la production d'hydrogène en France est à elle seule responsable de près de 3 % des émissions totales de CO_2 et de près de 26 % des émissions du secteur de l'industrie [1]. Le choix du procédé de synthèse de l'hydrogène est principalement déterminé par la ressource disponible à proximité et l'application visée

avec l'hydrogène. Les différents procédés thermochimiques n'ont pas les mêmes ratios finaux $H_2/CO/CO_2$ et peuvent être classés selon les types des réactifs utilisés [28] [29] [30].

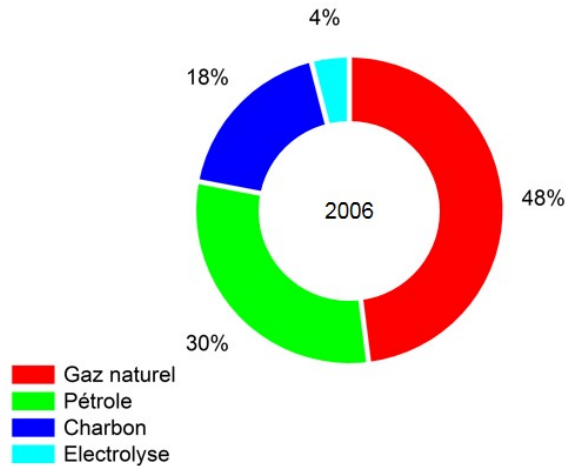


Figure 1-7 Principales origine de l'hydrogène produit dans le monde en 2006 [29] [31]

1.5.1. A partir du gaz naturel

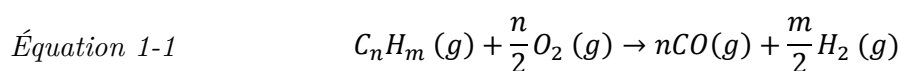
1.5.1.1. Le reformage du méthane à la vapeur

Parmi les procédés industriels de production d'hydrogène, le plus couramment utilisé pour des hydrocarbures légers est le reformage du méthane à la vapeur, appelé aussi vaporeformage du méthane, SMR en anglais pour « *Steam Methane Reforming* » [32]. Comme son nom l'indique, ce procédé fait réagir de la vapeur d'eau et du méthane à haute température (entre 800 et 900 °C), par le biais d'une réaction chimique endothermique en présence de catalyseurs métalliques, pour former de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Ce procédé présente un rendement énergétique important (compris généralement entre 65 % et 80 %). Il peut être adapté pour une large gamme de volumes de production, suivant la dimension des unités de production, de quelques centaines de $Nm^3/jour$, à plusieurs milliers de $Nm^3/jour$. On peut rappeler ici qu'un normo-mètre cube de gaz ($1 Nm^3$) correspond à un mètre cube de gaz, mesuré dans les conditions normales de pression (1,013 bar soit $1,013 \times 10^5 Pa$) et de température (0 °C). Le procédé SMR présente aussi l'avantage d'être réalisé à des pressions comprises entre 15 et 20 bars, ce qui limite d'autant l'énergie à dépenser pour une compression *à posteriori*. L'ensemble du procédé SMR sera détaillé dans la suite du document.

1.5.1.2. L'oxydation partielle du méthane

Le procédé « d'oxydation partielle », en anglais POX pour « *Partial OXidation* », est de nos jours moins utilisé que le procédé SMR [33]. Il est utilisé pour le reformage du méthane mais peut également servir à la transformation d'hydrocarbures légers et du charbon. En présence d'oxygène, la combustion du mélange réactif gazeux produit un syngas composé d'hydrogène et de monoxyde de carbone comme pour le procédé SMR, d'après la réaction Équation 1-1. Un des gros avantages de ce procédé est que la réaction est exothermique et se déroule le plus souvent sans catalyseur. Ce procédé présente

cependant d'autres inconvénients majeurs. La température de réaction est élevée (entre 1200 °C et 1500 °C), elle nécessite donc l'utilisation d'apports importants de chaleur et l'utilisation de matériaux coûteux qui diminuent l'intérêt du procédé pour les grandes unités. De plus, il est nécessaire d'utiliser des procédés préalables de purification de l'oxygène pour éliminer les impuretés qui font chuter rapidement le rendement global de la réaction. Le rendement énergétique de l'oxydation partielle du gaz naturel (en moyenne de 65 %) est au final inférieur à celui du procédé SMR.



$$\Delta H = -36 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ avec } n = 1 \text{ et } m = 4$$

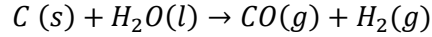
1.5.1.3. Le reformage autotherme

Le reformage autotherme, en anglais ATR pour « Auto Thermal Reforming », peut être vu comme un procédé mixte entre les deux procédés précédemment cités. Il est basé sur l'association au sein d'une même structure, d'une section d'oxydation partielle à l'oxygène, suivie d'une zone catalytique de vaporeformage. La nature endothermique de la réaction de vaporeformage est ici compensée par le caractère exothermique de l'oxydation du méthane. Dans ce procédé, l'hydrocarbure et l'oxygène sont mélangés à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés à 800 °C puis injectés dans le réacteur. La réaction d'oxydation partielle s'effectue puis est suivie du vaporeformage sur un lit catalytique généralement à base de nickel, à des températures comprises entre 900 °C à 1100 °C. Ce procédé possède l'avantage d'atteindre un meilleur rendement en hydrogène qu'avec le procédé d'oxydation partielle, tout en étant moins sensible à la formation de coke que pour le procédé de vaporeformage [34]. De plus, des pressions importantes sont atteignables en sortie des unités de production, de l'ordre de la centaine de bars, ce qui limite le besoin de compression postérieure. Le rendement énergétique de ce procédé est approximativement de 65 %.

1.5.2. A partir de charbon

Le procédé de gazéification du charbon a connu un fort développement au cours des années 1940 à 1955 mais a ensuite vu son développement limité du fait de la concurrence avec le gaz naturel et le pétrole, moins coûteux. Il a cependant regagné de l'intérêt ces 10 à 15 dernières années en raison de la remontée des prix des hydrocarbures et des réserves encore importantes en charbon dans de nombreux pays. La transformation de ce composé en gaz nécessite une première réaction de décomposition par pyrolyse. Le carbone produit réagit alors en présence de vapeur d'eau dans un réacteur sous pression, chauffé à 900 °C pour former un mélange composé principalement de monoxyde de carbone et d'hydrogène (Équation 1-2). Des réactions parallèles conduisent également à la formation de dioxyde de carbone, méthane, sulfure d'hydrogène, et ammoniac [35].

Équation 1-2



Les méthodes les plus performantes de ce procédé permettent d'atteindre des taux de conversion du charbon de l'ordre de 90 %. Malgré un prix du charbon très en dessous de celui du gaz naturel, le prix de l'hydrogène produit par gazéification du charbon est supérieur à celui atteignable par le procédé SMR. La gazéification est le plus souvent un procédé industriel intermédiaire pour synthétiser d'autres composés comme des hydrocarbures dans une optique GtL.

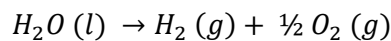
1.5.3. A partir de bio-ressources

Bien qu'ils présentent de forts rendements énergétiques, les procédés de reformage et de gazéification précédemment cités (SMR, POX, ATR et gazéification du charbon) sont aujourd'hui presque exclusivement utilisés pour convertir des ressources fossiles et sont fortement émetteurs de CO₂. La valorisation de ressources bio-sourcées telles que des carburants issus des déchets ou de cultures spécialement dédiées pour la production de carburants (bioéthanol), est depuis longtemps envisagée. L'utilisation de ces ressources reste toutefois marginale et souvent au stade de développement en laboratoire ou en semi-industrialisation. La gazéification des déchets urbains (ordures ménagères, déchets verts), des déchets industriels (industrie agroalimentaire et industries du papier, du bois et du textile), des déchets agricoles (pailles, déjections animales et résidus d'aquaculture) ainsi que le reformage du bioéthanol est également possible. Ces sources permettent d'obtenir des gaz de synthèse et de l'hydrogène, après adaptation des procédés, par l'utilisation de catalyseurs spécifiques [36]. Avec l'augmentation du prix du gaz naturel, ces techniques deviennent rentables sous réserve de faibles coûts de production des matières premières et d'une réglementation favorable à l'utilisation de ressources bio-sourcées. [37] [38].

1.5.4. A partir d'énergies renouvelables

L'abondance des ressources en eau et la volonté de se tourner vers des processus de production d'énergie 100 % renouvelables font de la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau une alternative attrayante à l'utilisation des ressources fossiles. Ce procédé repose sur la dissociation électrochimique de molécules d'H₂O en molécules d'hydrogène et d'oxygène, à l'aide d'un courant électrique, selon la réaction (Équation 1-3).

Équation 1-3



Les avancées récentes en matière d'électrolyseurs permettent d'obtenir aujourd'hui des rendements énergétiques quasi similaires aux procédés thermochimiques. Ces systèmes présentent également l'avantage de ne produire aucune émission de gaz polluants et d'être beaucoup plus flexibles quant à la production. Le coût final de l'hydrogène produit par des équipements de types membranes échangeuses de protons, PEM pour « Polymer Electrolyte Membrane » ou d'électrolyse à haute température SOEC pour « Solid Oxide Electrolyser Cell », freine cependant leur utilisation à grande échelle, notamment car des étapes d'élimination de l'oxygène et de désaturation en eau sont nécessaires *a posteriori*.

Ces procédés restent adaptés industriellement lorsqu'un mélange gazeux de haute pureté (de l'ordre de 99,5 %) est exigé et que de faibles volumes sont demandés. Un « syngas » très riche en hydrogène peut être obtenu [39] [40].

C'est réellement en complément avec les progrès réalisés dans le domaine des PAC (Figure 1-8) que cette voie de production d'hydrogène est envisagée. Ainsi, par réaction inverse à l'électrolyse de l'eau, il est possible de convertir de l'hydrogène, dont l'origine peut être multiple, en électricité en faisant réagir l'hydrogène avec de l'oxygène tiré de l'air.

La production décarbonée d'électricité avec de l'eau comme seul sous-produit de réaction est ainsi facile à réaliser [30] [41] [42] [6]. On peut noter que le rendement final de la conversion PtGtP dépend alors fortement de la durée d'utilisation annuelle de la PAC[39].

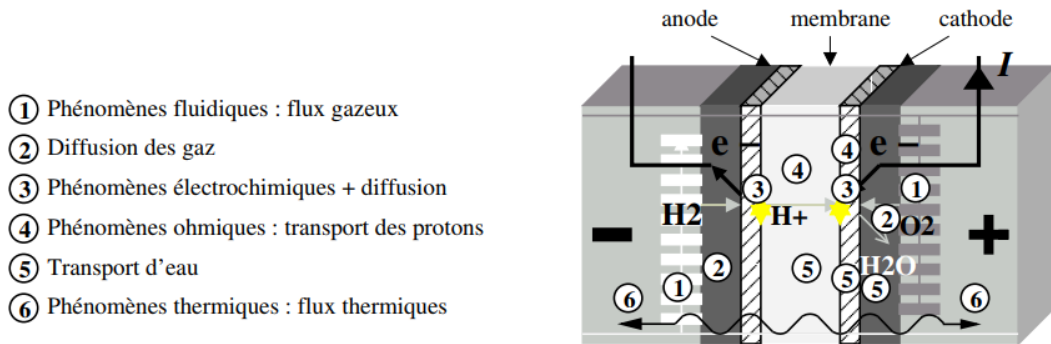


Figure 1-8 Schéma de principe de fonctionnement d'une pile à combustible type PEM [43]

Les autres procédés de production d'hydrogène à partir de ressources bio-sourcées sont encore très marginaux et n'ont pas démontré aujourd'hui de réel potentiel pour des applications industrielles. Le vaporeformage reste à l'heure actuelle le procédé le plus mature et le plus apte à répondre à une demande importante en hydrogène. Avant de réfléchir au moyen d'intensifier le procédé SMR, il convient de le décrire plus en détails afin d'en comprendre les subtilités.

1.6. Focus sur le procédé de vaporeformage du méthane

1.6.1. Contexte et procédé général

Le procédé SMR est souvent critiqué car il s'appuie principalement sur l'utilisation d'hydrocarbures issus de réserves en sous-sol non renouvelables. Il est pourtant un procédé depuis longtemps maîtrisé, fiable et économique pour produire de l'hydrogène [44] [45]. Dans la suite de cette thèse nous nous intéresserons uniquement au cas du reformage du méthane (CH_4). Les avancées récentes dans le traitement des données géologiques ont permis de découvrir de nouveaux gisements de méthane (Figure 1-9) qui, en complément avec les progrès réalisés dans la capture du CO_2 [44], permettent d'envisager l'utilisation du vaporeformage pendant encore de nombreuses années.

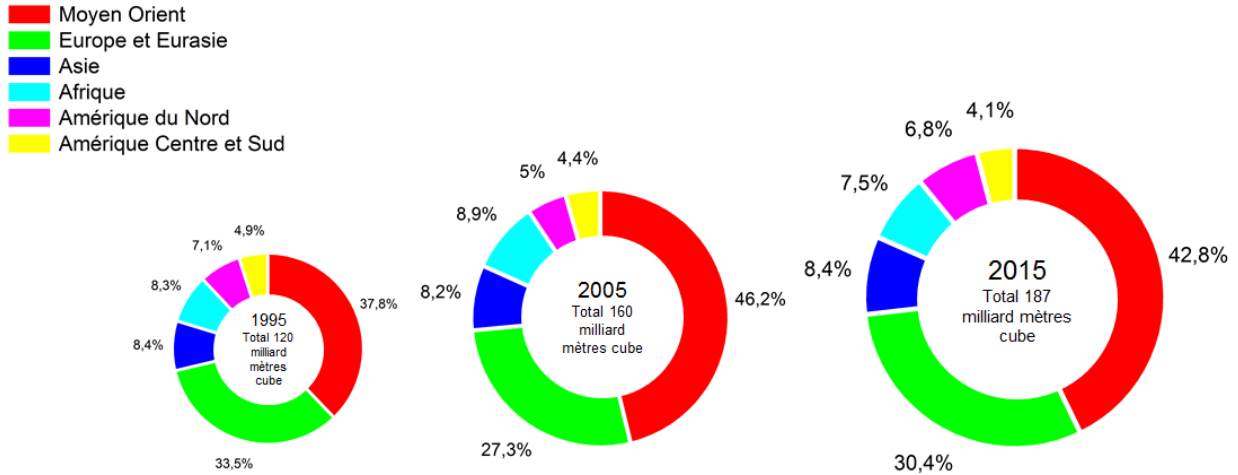


Figure 1-9 Réerves estimées en gaz naturel dans le monde en 1995, 2005 et 2015 [11]

Le principe général du procédé SMR a été précédemment décrit. Il consiste en la transformation du gaz naturel en hydrogène par réaction avec de la vapeur d'eau et peut être décomposé en une série d'étapes successives que sont : le prétraitement du gaz naturel, la réaction de vaporeformage à proprement dite et une purification de l'hydrogène en sortie de réacteur (Figure 1-10) [1]. La description du procédé tel qu'il est réalisé classiquement dans l'industrie est détaillée ci-après.

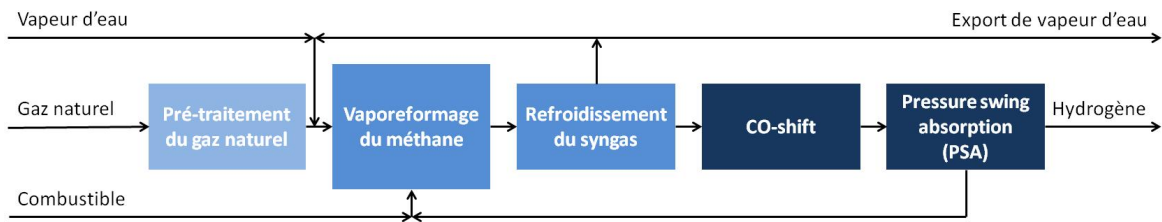
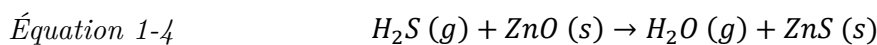


Figure 1-10 Descriptif des étapes du procédé SMR

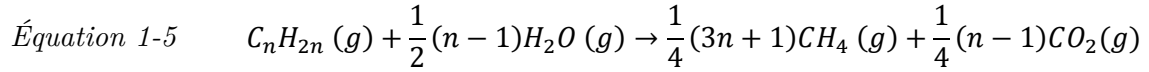
1.6.1.1. Prétraitement du gaz naturel

Le gaz naturel, comme tous les hydrocarbures, est un mélange gazeux dont la composition varie fortement en fonction du type de gisement et de sa localisation. Principalement composé de méthane, il peut également contenir d'autres hydrocarbures gazeux plus légers (*e.g.* éthane, butane, propane), ainsi que des composés soufrés (*e.g.* sulfure de d'hydrogène H₂S, et sulfure de carbone COS). Les catalyseurs métalliques de vaporeformage utilisés dans la suite du processus étant très sensibles à l'empoisonnement par le soufre, il convient tout d'abord de procéder à une étape de désulfuration du mélange gazeux primaire, par hydrogénation catalytique puis adsorption de H₂S.



Cette première étape est réalisée à l'aide de catalyseurs d'hydrogénation à base de nickel-molybdène ou cobalt-molybdène [45] entre 300 °C et 400 °C sous 20 à 40 bars de pression. Les composés soufrés, sont transformés en H₂S par réaction avec de l'hydrogène

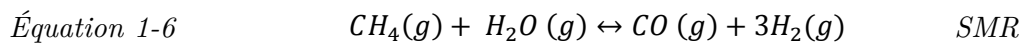
mélangé au gaz à traiter (2 à 5 % en volume), issu du recyclage d'une partie du gaz de synthèse en fin de cycle de production (Équation 1-4). Nous retrouvons ici le caractère « captif » typique du procédé de vaporeformage. Ensuite, le sulfure d'hydrogène est adsorbé par fixation de l'H₂S sur des oxydes de zinc (Équation 1-5), aujourd'hui principalement ZnO.



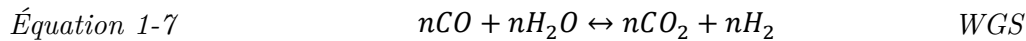
Le soufre éliminé, le mélange de gaz naturel et d'hydrocarbures plus lourds est mélangé avec de la vapeur d'eau et injecté dans un pré-reformeur dont le rôle est de convertir l'intégralité des hydrocarbures possédant plus de deux atomes de carbones (C_xH_y) en méthane (CH₄) selon la réaction (Équation 1-5). Cette réaction s'opère grâce à une charge catalytique fortement chargée en phase active, dont l'objectif est également de piéger les derniers résidus de composés soufrés avant de procéder à l'étape de vaporeformage.

1.6.1.2. Thermodynamique des réactions SMR et WGS

Le procédé SMR fait intervenir deux réactions principales pour la conversion d'hydrocarbures en hydrogène : le vaporeformage (SMR) (Équation 1-6) et la réaction de gaz à l'eau, appelée WGS pour « Water Gas Shift » (Équation 1-7). Cette dernière, non décrite ici jusqu'alors, permet de réduire la teneur en CO du gaz de sortie du reformeur. La réaction permet ainsi la conversion d'une partie du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone avec une dissociation de l'eau en hydrogène. Ces deux réactions sont radicalement antagonistes. Le Tableau 1-1 et la connaissance des équilibres thermodynamiques de chacune de ces réactions catalysées permettent d'expliquer les choix décrits ci-après quant aux conditions optimales pour le procédé (température, pression, présence de vapeur d'eau).



$$\Delta_r H = 226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 800 \text{ } ^\circ\text{C}$$



$$\Delta_r H = -34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 800 \text{ } ^\circ\text{C}, \text{ avec } n = 1$$

La réaction de vaporeformage (Équation 1-6) dans le but de convertir le méthane en hydrogène est fortement endothermique et rendue possible uniquement à partir de 650°C. On observe ainsi qu'à cette température l'enthalpie libre de réaction devient négative et qu'elle est d'autant plus forte que la température mise en jeu est grande. La limite haute en termes de température maximale de réaction n'est donc pas fixée par la thermodynamique de cette réaction catalytique mais par l'impact de la température sur les

équipements de production et l'impact sur les propriétés de tenue en température du catalyseur.

Tableau 1-1 Enthalpies libres et enthalpies de réactions en fonction de la température pour les deux réactions principales du procédé de reformage du méthane [46]

Température (°C)	Δ_rG (T) (kJ.mol ⁻¹)		Δ_rH (T) (kJ.mol ⁻¹)	
	SMR	WGS	SMR	WGS
50	-	-	207	-41
100	-	-	209	-41
150	-	-23	212	-40
200	-	-21	213	-40
250	91	-19	215	-40
300	79	-17	217	-39
350	67	-16	218	-39
400	54	-14	220	-38
450	42	-12	221	-38
500	30	-10	222	-37
550	17	-8	223	-37
600	5	-7	224	-36
650	-8	-5	225	-36
700	-20	-3	225	-35
750	-33	-2	226	-35
800	-46	0	226	-34
850	-59	1	227	-34
900	-71	3	228	-33
950	-84	4	228	-33

La réaction WGS (Équation 1-7) catalysée elle aussi, est exothermique et favorisée au contraire à des températures plus basses pour lesquelles la conversion en hydrogène n'est pas réalisée (*i.e.* en dessous de 800 °C). Ceci explique la possibilité de récupérer la chaleur produite par la réaction de WGS pour réchauffer les gaz d'entrée avant l'étape de SMR.

1.6.1.3. Vaporeformage industriel du méthane

La réaction de vaporeformage du méthane étant fortement endothermique, le mélange de méthane et de vapeur d'eau (ratio molaire H₂O/CH₄ généralement compris entre 2,5 et 4) est réchauffé à une température entre 450 °C et 600 °C avant d'être injecté dans les échangeurs et de commencer la conversion. La majeure partie de la réaction s'opère ensuite entre 800 °C et 950 °C, sous une pression entre 20 et 30 bars, dans des tubes verticaux en alliages métallique réfractaires, de longueur moyenne avoisinant la dizaine de mètres et de diamètre interne 10 cm (Figure 1-11). L'endothermicité de la

réaction oblige l'utilisation de tubes de grandes dimensions pour garantir un transfert thermique suffisant au mélange gazeux sur la plus grande partie possible du lit catalytique. Afin de maximiser le taux de conversion, le temps de contact entre les réactifs et la charge catalytique est aussi volontairement long (plusieurs secondes). Plusieurs dizaines de ces tubes, remplis de charges catalytiques, sont regroupés dans des fours et chauffés depuis l'extérieur, généralement par combustion de gaz naturel et de gaz recyclés en fin de procédé. Le reformage peut être répété si le taux de conversion du méthane n'est pas suffisant en sortie du premier vaporeformeur. La récupération de chaleur en aval des tubes, pour les étapes de prétraitement, préchauffe des gaz et génération de vapeur d'eau, fait que l'ensemble du procédé présente un rendement énergétique final proche de 80 % [47].



Figure 1-11 Exemple d'une unité SMR sur un site d'exploitation AIR LIQUIDE [48]

Le mélange de gaz en sortie du lit catalytique est principalement composé d'hydrogène (85 vol%), de monoxyde de carbone (entre 10 et 15 vol%), de méthane résiduel (entre 0,5 et 1,5 vol%), de dioxyde de carbone (5 vol%), et de vapeur d'eau. Ce « syngas » doit être refroidi (environ à 350 °C) rapidement, à travers un échangeur gaz/eau, pour stopper la réaction de vaporeformage. Ce refroidissement permet également de limiter l'oxydation des tubes en sortie de reformeur par le mélange H_2/CO qui est très corrosif (réaction appelée de « metal dusting »).

L'étape de WGS permet ensuite de réduire la teneur en CO du gaz de sortie du reformeur. Cette réaction est généralement réalisée en deux fois sous deux températures progressivement décroissantes (entre 300 °C et 350 °C puis entre 250 °C et 200 °C), sans apport de chaleur.

1.6.1.4. Purification de l'hydrogène

L'hydrogène obtenu après SMR et WGS contient toujours une grande quantité de monoxyde et de dioxyde de carbone, ainsi que des restes de réactifs non consommés dont il est nécessaire de se débarrasser. Les méthodes chimiques d'adsorption sur des charbons actifs ne sont presque plus utilisées de nos jours et ont été remplacées par des méthodes

physiques d'adsorption telle que le procédé PSA pour « Pressure Swing Adsorption » ou par purification par cryogénie. Un procédé de méthanation du CO peut également être appliqué. A la fin du procédé, un gaz riche à plus de 99 % en hydrogène est obtenu. Bien qu'en sortie d'unité SMR, l'hydrogène soit déjà à des pressions comprises entre 20 et 30 bars, il est généralement re-comprimé pour être acheminé jusqu'au client final. Cette dernière étape représente une partie importante du coût de l'hydrogène final. Une représentation du diagramme final de l'ensemble du procédé SMR est donnée Figure 1-12.

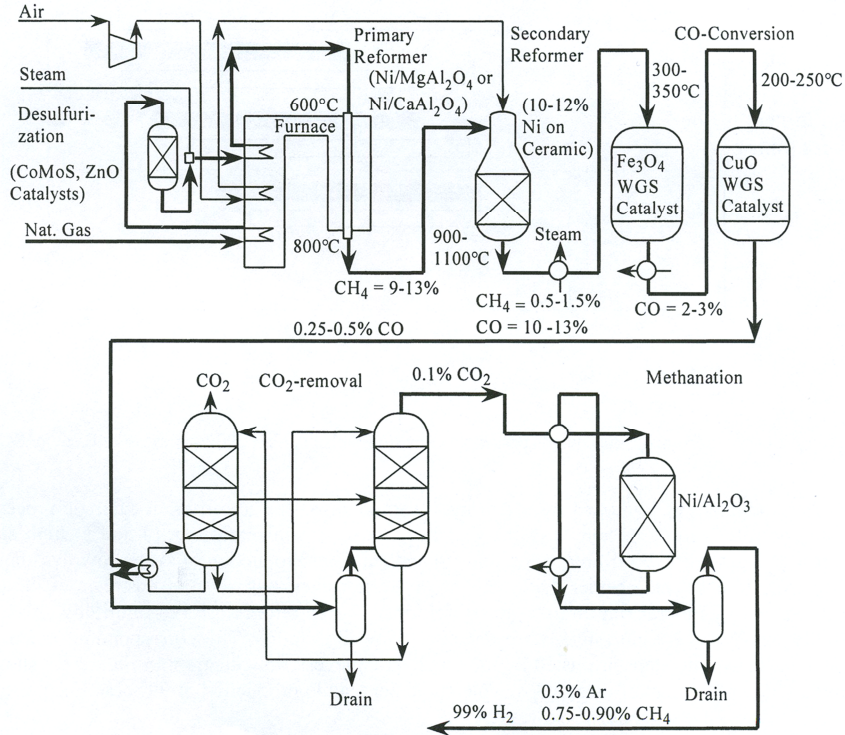


Figure 1-12 Diagramme du procédé de vaporeformage du gaz naturel. (ratio molaire $H_2O/CH_4 = 2,5$ à $4,0$, $T_{sortie} = 900$ à 1100 °C, $P_{sortie} = 20$ à 30 bars) [49]

1.6.2. Influence de la pression, de la température et du rapport S/C

Nous avons vu précédemment par la thermodynamique qu'il n'existe pas de température spécifiquement définie pour la réaction de vaporeformage mais plutôt une plage recommandée. Il est également possible de faire varier la composition du mélange gazeux (ratio molaire d'eau/méthane, appelé ratio « Steam/Carbone » et noté S/C) et les pressions mises en jeu dans le procédé [50][51].

L'influence de ces deux paramètres sur le taux de conversion final à l'équilibre est présentée Figure 1-13. Globalement, on remarque une augmentation du taux de conversion du méthane en hydrogène et en monoxyde carbone lorsque la température et la quantité d'eau injectée augmentent. Il a également été prouvé que l'augmentation de la pression est défavorable à la conversion du méthane. Une diminution faible des produits de réactions est en effet observable lorsque la pression augmente, notamment pour des températures faibles à modérées. Ceci peut être expliqué par les volumes de produits de réactions qui sont supérieurs aux volumes de réactifs, freinant la sortie des gaz en aval du processus. Cette diminution de taux de conversion lors de l'augmentation du ratio S/C et de la

pression reste cependant modérée pour des fortes températures. De plus, des fortes pressions de réaction permettent de limiter le besoin de conversion en aval du procédé et la teneur en eau plus importante défavorise des réactions parasites qui peuvent endommager le catalyseur.

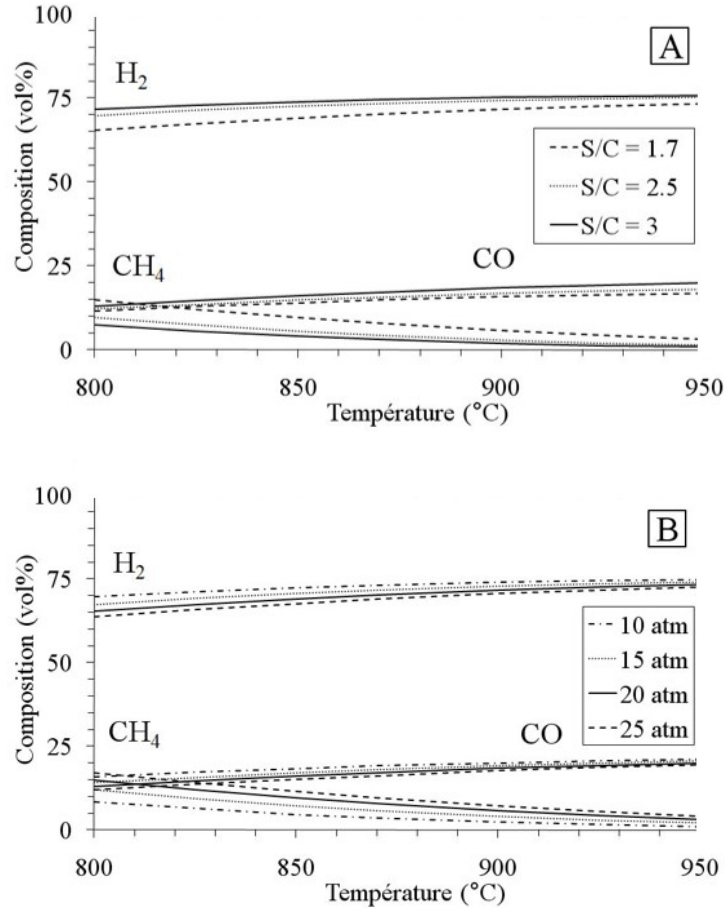


Figure 1-13 Équilibre thermodynamique de la réaction de vaporeformage du méthane en fonction du ratio H_2O/CH_4 (S/C) à 20 bars (A) et en fonction de la pression totale pour un ratio molaire $H_2O/CH_4 = 1,7$ (B) [46]

En effet, bien que la teneur en eau optimale soit dictée par les différents équilibres thermodynamiques, un ratio S/C plus important dans le mélange réactif est généralement utilisé. Cette configuration présente plusieurs avantages : le premier est de limiter la formation de carbone solide sur les catalyseurs, appelé « coke », réaction qui sera détaillée dans le paragraphe 1.7 sur les limitations du procédé SMR ; le second est de favoriser la réaction de WGS en sortie de reformeur.

1.6.3. Catalyseurs utilisés dans le procédé de vaporeformage

La réaction chimique de reformage du méthane en hydrogène par le procédé SMR étant limitée cinétiquement, il est nécessaire d'avoir recours à un ou plusieurs catalyseurs pour augmenter la vitesse de réaction et atteindre plus rapidement l'équilibre thermodynamique. Il convient donc dans un premier temps de décrire ce qu'est un

catalyseur avant d'essayer de comprendre comment il opère et comment il est possible de tenter de l'améliorer.

1.6.3.1. Définition d'un catalyseur et mécanismes réactionnels en catalyse hétérogène

Un catalyseur est une espèce chimique solide, liquide ou gazeuse permettant d'initier et/ou de favoriser une ou des cinétiques de réactions chimiques existantes, sans apparaître dans les produits finaux. Il existe deux types de catalyse, homogène si le catalyseur est dans la même phase que les réactifs et les produits de la réaction catalysée, et hétérogène dans le cas contraire. La réaction de catalyse utilisée dans le cadre du vaporeformage du méthane est dite hétérogène car le catalyseur n'est pas soluble dans le milieu réactionnel. En effet, la plupart des catalyseurs SMR sont métalliques, portés sur des supports céramiques. Les réactions chimiques ont lieu à la surface des sites actifs métalliques, généralement localisés sur les parois des pores des catalyseurs. Un cycle ouvert ininterrompu d'étapes élémentaires, caractéristiques des réactions catalytiques, est présenté Figure 1-14 et est décrit ci-après :

- 1) La diffusion externe du mélange gazeux dans la phase gazeuse entourant le catalyseur.
- 2) La diffusion interne dans les pores du support.
- 3) Une étape de chimisorption ou d'adsorption chimique sur les sites actifs métalliques.
- 4) Une étape de transformation des espèces chimisorbées ou réaction en surface du site actif.
- 5) La désorption des produits de la réaction chimique et la régénération du catalyseur.
- 6) La diffusion interne dans les pores jusqu'à la frontière du grain.
- 7) La diffusion externe des produits à travers la couche gazeuse entourant la particule.

Les catalyseurs utilisés industriellement pour la réaction SMR sont contraints à des conditions sévères de pression, température, atmosphère et parfois polluants. Leurs propriétés physiques et chimiques ne sont donc pas figées et évoluent au cours du fonctionnement. Du fait des volumes journaliers de production d'hydrogène, toute opération de maintenance sur les installations nécessitant un arrêt de la production représente un coût important. Le choix du support et du métal actif pour l'élaboration de catalyseurs stables et performants est donc crucial dans le procédé.

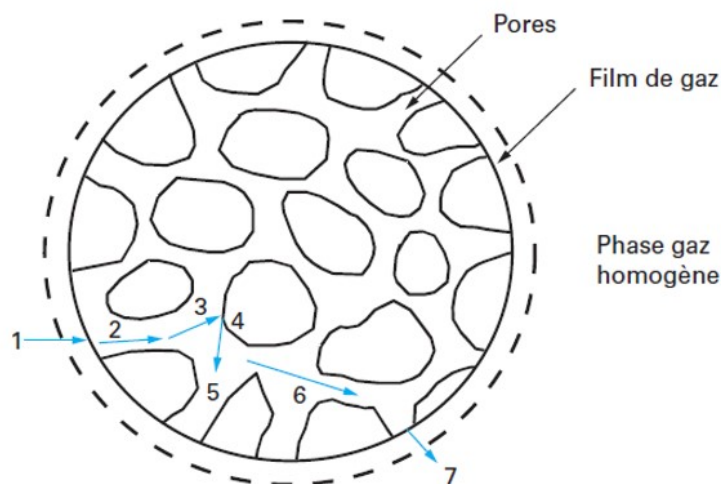


Figure 1-14 Etapes chimiques des réactions de catalyse à la surface d'une particule de catalyseur [2]

1.6.3.2. Choix du support et du métal actif et leur influence sur l'activité du catalyseur pour la réaction de vaporeformage

Le choix du support et de la nature de ou des phases actives conditionne l'activité et les propriétés catalytiques des catalyseurs utilisés pour la réaction SMR. Le support doit permettre de maintenir une activité importante du catalyseur en favorisant les interactions mécaniques et chimiques avec les phases actives.

Choix du support

Le choix du support du métal actif est un élément clé pour garantir un potentiel de conversion élevé et la durée de vie d'un catalyseur [52]. Il doit être stable thermiquement et inerte ou participer favorablement à la réaction catalytique. Il est nécessaire de choisir des supports d'oxydes qui conservent une surface spécifique importante en conditions opératoires, pour préserver une bonne dispersion des phases actives et ainsi lutter contre la désactivation du catalyseur par coalescence desdites phases actives. Les supports classiques peuvent globalement être classés par ordre de stabilité thermique, décroissante ici [49] :



Le choix du support s'effectue généralement sur la base des propriétés réfractaires des oxydes, mais aussi de leurs propriétés acido-basiques qui influent sur l'adsorption et la dissociation de l'eau. Bien que l'acidité du support soit connue pour faciliter la décomposition du méthane, les supports acides sont généralement proscrits car ils ont tendance à favoriser une formation de carbone (appelée coke) en surface des phases actives. Les aluminates de calcium et oxydes de magnésium présentent de bons compromis entre une faible acidité, qui limite la formation de coke, et une bonne stabilité thermique. Les supports suivants sont les plus utilisés et peuvent être classés par ordre d'acidité décroissante [49] :

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-MgO} > \text{SiO}_2 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{MgAl}_2\text{O}_4 > \text{UO}_2 > \text{CaO},$
 MgO

Les supports à base de MgO, de CaO et d'Al₂O₃ présentent également une grande stabilité thermique, y compris sous forte pression partielle d'eau. Ils sont connus pour favoriser la dissociation de l'eau en radicaux libres, intervenant dans les étapes élémentaires de la réaction SMR (OH* et H*). Même si l'oxyde est le principal constituant du catalyseur en tant que support de la phase métallique dispersée, un promoteur éventuel peut être également ajouté pour augmenter la résistance aux conditions hydrothermales sévères auxquelles s'effectue le procédé de reformage. Ce promoteur a aussi pour objectif de limiter la formation de coke, qui est une des principales sources de désactivation des catalyseurs. Des additifs sont fréquemment ajoutés dans la formulation du support du catalyseur ou lors de l'imprégnation des phases actives. On utilise principalement des alcalins, comme le potassium, pour prévenir la formation de carbone par neutralisation des sites acides du support [53] [54] [55].

Ces supports peuvent également interagir avec le métal actif (formation de liaisons chimiques ou modification de structure cristalline) et permettre de conserver une activité catalytique stable même sous de sévères conditions opératoires [56].

Choix du métal actif

Une interaction forte entre le métal et l'oxyde rend le catalyseur plus résistant au frittage et à la formation de carbone, prolongeant la durée de stabilité du catalyseur. Il est donc nécessaire de s'attarder sur le choix du métal actif et son interaction avec le support. Le choix de celui-ci est cependant principalement gouverné par son activité intrinsèque, qui permet l'adsorption et la dissociation du méthane. Les métaux de transition, possédant une structure électronique de bande d, avec des trous électroniques, sont ainsi les plus utilisés car les plus actifs pour la catalyse hétérogène. Les métaux les plus réfractaires (*i.e.* à température de fusion élevée) sont les plus recherchés en SMR. Il est courant également de doper les phases actives avec des oxydes réfractaires pour les stabiliser en température. L'activité des métaux de transitions est globalement proportionnelle à la SMA, pour « Surface Métallique Active », développée par le catalyseur, pour un métal donné et pour une gamme assez large de supports [57]. L'activité à iso-SMA des principaux métaux de transition utilisables pour la réaction SMR, dans une condition particulière de pression et température, est présentée Tableau 1-2. Industriellement, c'est le nickel qui est le métal actif le plus couramment utilisé parmi les métaux du groupe du platine MGP, pour « Metal *Platinum Group* », bien que le rhodium et le ruthénium présentent des activités supérieures pour la réaction SMR. Il est en effet bien moins cher que le rhodium (environ 3000 fois moins cher) mais il présente une plus forte tendance à la désactivation par formation de carbone et à l'oxydation.

Tableau 1-2 Activité des principaux métaux de transition utilisés pour la réaction de vaporeformage du méthane comparée à celle du nickel [58]

	Rh	Ru	Ni	Ir	Pd	Pt
Activités comparées*	1,6	1,4	1	0,7	0,6	0,5

* Activités pour des catalyseurs supportés sur silice (SiO₂) par comparaison avec l'activité du nickel.

Conditions opératoires : ratio molaire H₂O/CH₄ = 3, température de 440°C, 0,1 MPa.

L'activité du catalyseur s'exprime en quantité de réactifs transformés par unité de masse du catalyseur et par unité de temps (t.j⁻¹.kg⁻¹). Elle est d'autant plus importante que la surface du catalyseur et la densité des sites actifs sur cette surface sont grandes. Cela explique pourquoi les support de catalyseurs sont généralement très poreux et ont des surfaces spécifiques élevées, allant de 50 à 1 000 m².g⁻¹.

1.6.3.3. Préparation et mise en forme des catalyseurs utilisés dans les unités SMR

Les catalyseurs les plus actifs utilisés aujourd'hui dans les unités SMR sont des catalyseurs fortement chargés en nickel (entre 10 et 15 m%), supportés sur des oxydes réfractaires tels que MgO, MgAl₂O₄, CaAl₂O₄ ou α -Al₂O₃ [47]. Ils sont pour la plupart produits par trois groupes industriels : HALDOR TOPSOE (Danemark), SÜD-CHEMIE (Allemagne) et JOHNSON MATTHEY (Royaume Uni). Classiquement, les catalyseurs utilisés dans les unités SMR sont des supports céramiques poreux sur lesquels est imprégnée la phase active métallique. Ces structures sont le plus souvent produites en très grandes quantités par des procédés simples et rapides tels que l'extrusion de pâtes ou le pastillage de poudres céramiques (souvent obtenues à partir de précurseurs céramiques des oxydes réfractaires). Les poudres d'oxydes sont mises en forme, les adjuvants organiques utilisés sont pyrolysés et les supports sont ensuite calcinés dans le but de former un support solide offrant une surface spécifique et une porosité importantes, pour garantir un ancrage mécanique des phases actives. Celles-ci sont le plus souvent déposées par enduction en voie humide de précurseurs métalliques (*e.g.* précurseurs nitrates). La calcination des nitrates métalliques en surface permet d'obtenir des oxydes métalliques répartis de façon homogène sur les supports, qui sont ensuite réduits, soit par le fournisseur, soit directement *in-situ* dans les tubes des unités SMR.

Plusieurs géométries différentes peuvent être utilisées pour s'adapter aux caractéristiques propres aux unités et tenter de maximiser le temps de contact du gaz sur le catalyseur. Leurs formes et dimensions sont étudiées dans le but de maximiser les échanges réactionnels en développant un ratio surface/volume élevé, mais aussi pour favoriser le transfert thermique et limiter les pertes de charge. Les catalyseurs doivent aussi présenter des propriétés mécaniques suffisantes pour résister à leur mise en place dans les tubes SMR, à l'abrasion en conditions opératoires et à la rupture pendant les cyclages thermiques. Ils se présentent généralement sous forme de barillets cylindriques de 1 à 2 cm de diamètre/hauteur (Figure 1-15).



Figure 1-15 Photographie de barillets de catalyseurs classiquement utilisés dans les tubes SMR des unités AIR LIQUIDE (diamètre environ 1 cm)

La plupart des installations actuelles utilisent donc des tubes dont l'intérieur est garni d'un lit catalytique constitué par l'empilement de barillets de catalyseurs pour procéder à la réaction SMR. Cette technique présente cependant des limitations qui seront détaillées dans le paragraphe suivant, tant du point de vue du transfert thermique que des pertes de charge et de la désactivation des phases actives.

1.7. Limitations industrielles des installations de vaporeformage

Le procédé SMR fait appel à une architecture éprouvée qui permet un fonctionnement fiable et continu sur des périodes de plusieurs années. Il nécessite cependant des installations de grandes dimensions qui ne sont rentables que pour des volumes horaires de production de plusieurs dizaines de milliers de Nm^3 . Nous avons vu précédemment que les unités de production sont majoritairement captives et placées sur les sites de consommation. Tout arrêt de production représente donc un coût non négligeable pour l'exploitant. Ceci, ainsi qu'une crainte quant à la fiabilité de nouveaux processus a en partie entravé les optimisations du procédé SMR, dont l'architecture reste globalement inchangée depuis 40 ans. Des évolutions jugées mineures ont toutefois été réalisées afin d'accroître la productivité, la durée de vie des catalyseurs et d'empêcher la désactivation des phases actives. Les limitations du procédé et les méthodes envisagées pour y répondre sont décrites ci-après.

1.7.1. Les transferts thermiques

La réaction SMR est fortement endothermique et nécessite donc un apport de chaleur conséquent et ceci d'autant plus que les flux gazeux sont importants. La chaleur fournie par les brûleurs des fours doit être transmise jusqu'aux parois externes des tubes puis à l'intérieur, jusqu'aux barillets de catalyseur situés au centre du lit catalytique. L'étude des phénomènes de transferts et gradients thermiques associés est donc primordiale car la température du mélange gazeux influe grandement sur le taux de conversion du méthane en hydrogène.

Les variations de la température depuis les brûleurs jusqu'au lit catalytique sont dues à de multiples causes :

- Une partie de l'énergie est perdue directement par radiation sur les parois du four vers l'extérieur.
- Par conductivité thermique au sein de l'alliage des tubes métalliques réfractaires, un gradient thermique important, dit radial, s'opère entre la paroi externe des tubes et la paroi interne du côté du lit catalytique.
- Du fait de la forme et de l'empilement des catalyseurs, un autre gradient voit le jour entre les catalyseurs proches de la paroi interne des tubes et ceux au centre du lit catalytique.
- Du fait également du caractère endothermique de la réaction, la chaleur consommée pour faire réagir les réactifs n'est pas uniforme le long du tube. Un gradient longitudinal de température entre l'entrée des réactifs et la sortie des produits, pouvant atteindre jusqu'à 350 °C, peut être enregistré. Ce gradient de température en tête du lit catalytique, dépend fortement de la température en sortie de pré-reformeur. Il doit être contrôlé pour s'assurer que le mélange gazeux en début de réacteur ne descende pas en dessous de 650 °C, la température limite inférieure à partir de laquelle la réaction de vaporeformage se produit [58].

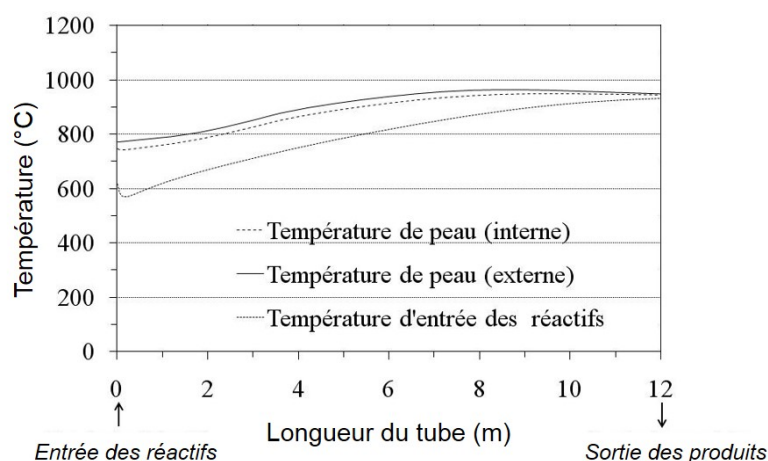


Figure 1-16 Profils longitudinaux des températures internes et de peau d'un tube SMR [59]

Tout ceci a pour conséquence de diminuer l'efficacité de la réaction de vaporeformage. Il est logique au premier abord de penser qu'une augmentation de la température du four et donc de la température des tubes pourrait permettre de résoudre ce problème. Cependant le mélange gazeux fortement corrosif, associé aux hautes températures, est très néfaste pour la durée de vie des tubes métalliques.

1.7.2. La tenue mécanique des tubes

Les tubes mécanique de réacteurs SMR, bien qu'en alliages réfractaires, ont une durée de vie limitée qui dicte généralement la durée possible d'utilisation des catalyseurs. L'exposition prolongée à de hautes températures dégrade rapidement leurs propriétés mécaniques au fluage et la durée de vie peut rapidement chuter de plusieurs années pour une température supérieure de quelques degrés (Figure 1-17). Il est généralement admis

qu'une augmentation de la température externe des tubes catalytiques de seulement 20 °C peut diminuer la durée de vie d'un tube de près de 5 ans.

Les écarts de température mesurés entre le four et le cœur du lit catalytique imposent souvent de travailler à des températures surélevées d'environ 50 °C par rapport aux conditions thermodynamiques idéales (850 à 950 °C). Un contrôle précis de l'empilement des catalyseurs et du flux gazeux à l'intérieur des tubes est également important car une inhomogénéité de remplissage ou des zones de non renouvellement d'atmosphère peuvent conduire à des points locaux de forte température (dits points chauds), du fait d'une « absence » locale de réaction endothermique qui régule la température.

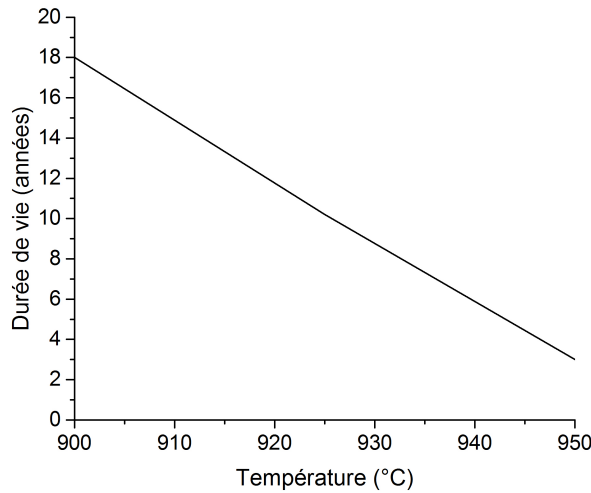


Figure 1-17 Durée de vie des tubes SMR en fonction de la température de peau à une pression de 30 bars [60]

1.7.3. Les pertes de charges

Nous avons vu précédemment que la réaction SMR s'opérait à des pressions relativement élevées dans le but de limiter le besoin d'une étape de compression en fin de reformage. Les débits de gaz réactifs entrant dans le reformeur sont eux aussi conséquents pour répondre aux volumes de production d'hydrogène demandés. Les pressions requises, les débits importants, la cinétique de la réaction ainsi que les gradients de températures précédemment évoqués contraignent le design des tubes SMR (*i.e.* faible section et longueur importante). La pression chute en effet rapidement après les premiers mètres de tube, du fait de la présence de barillets qui freinent l'écoulement gazeux (Figure 1-18). Une réduction de la taille de ceux-ci permettrait d'augmenter la surface d'échange entre le gaz et les catalyseurs dans le lit catalytique et favoriserait l'activité. Cette diminution entraînerait certes une augmentation du potentiel de conversion mais augmenterait significativement les pertes de charge déjà très importantes. Il est généralement préféré une augmentation de la porosité des catalyseurs plutôt que de la taille des barillets.

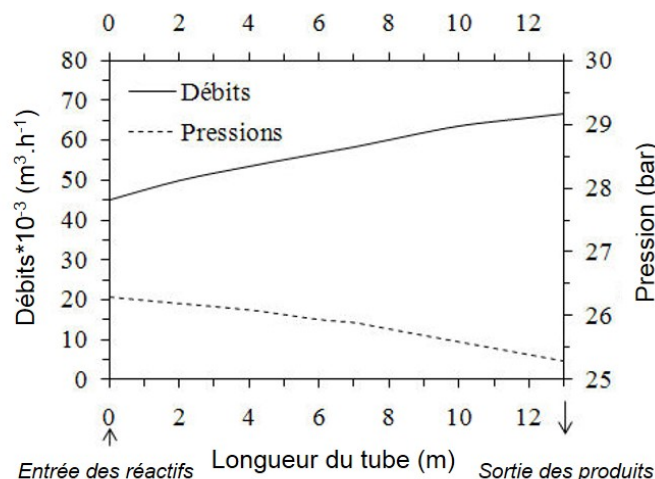


Figure 1-18 Variation des débits et pressions longitudinales au sein d'un tube dans les unités SMR [59]

1.7.4. La désactivation des catalyseurs

Les limitations évoquées précédemment contraignent les conditions opératoires du procédé SMR. Bien que régénérés à la fin de la réaction chimique, les catalyseurs ne sont pas des éléments immuables et peuvent voir leur capacité de conversion décroître au cours du temps. Cette désactivation de la phase active supportée, qui conduit à une baisse d'activité et/ou de sélectivité, peut avoir plusieurs origines [61] [62] :

- Chimique
- Thermique
- Mécanique

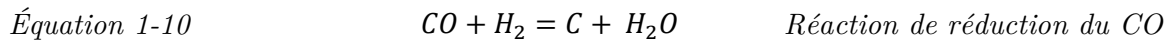
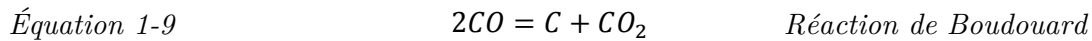
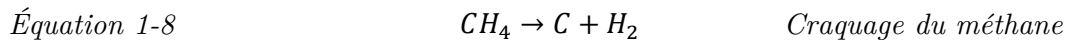
1.7.4.1. Désactivation chimique

La désactivation des sites actifs des catalyseurs par des phénomènes chimiques est la principale cause de perte d'activité des catalyseurs pour la réaction SMR. Celle-ci peut être due à plusieurs phénomènes majeurs : la formation de carbone solide en surface des sites métalliques, leur empoisonnement par un contaminant extérieur, ou la formation de composés intermédiaires entre l'oxyde support et le métal qui ne participent alors plus à l'activité catalytique.

La croissance de filament de carbone (coke) sur le support et/ou sur la phase active et/ou à l'interface entre ces deux éléments est régulièrement observée industriellement après plusieurs années de fonctionnement. Ce carbone est issu de la décomposition du méthane ou de la décomposition du monoxyde de carbone sur les sites actifs métalliques des catalyseurs par des réactions présentées ci-après. Il peut conduire à la désactivation totale des catalyseurs et à l'arrêt d'une unité. Les catalyseurs à base de nickel des unités SMR sont particulièrement sensibles à ce phénomène qui peut cependant être évité ou restreint sous certaines conditions. Nous l'avons vu précédemment, un catalyseur fortement basique permet de réduire la formation de coke. L'ajout de certains éléments chimiques au support tels que des alcalins (K) ou alcalino-terreux (Ca), ainsi que l'emploi

de terres-rares (La, Ce) permet de prévenir et limiter cette formation importante de coke [63] [64]. L'association de ces éléments peut également avoir un rôle de stabilisateur pour le support oxyde réfractaire, notamment face aux températures mises en jeu pour la réaction SMR. Enfin l'utilisation de quelques pourcents d'une autre phase active métallique en association avec le nickel (ex. Ni/Rh ou Ni/Cu) est connue pour inhiber la formation du carbone [62]

Une voie plus « procédé » permet également de défavoriser la formation de coke : en associant aux hautes températures, un ratio S/C élevé. La réaction de vaporeformage ainsi que la réaction de gaz à l'eau est alors favorisée, au détriment de la réaction de décomposition du méthane (Équation 1-8) et de la réaction de Boudouard (Équation 1-9). La réduction du CO à moyenne température peut également conduire à la formation de carbone par réduction du CO (Équation 1-10). Cette technique est cependant coûteuse en énergie pour réchauffer l'eau en amont, fait baisser le taux de conversion final en hydrogène et peut conduire à des endommagements des tubes SMR car la réaction du gaz à l'eau est exothermique.



Une autre cause de désactivation forte est l'empoisonnement par adsorption irréversible sur les sites actifs de soufre présents dans le milieu gazeux réactif. Le sulfure d'hydrogène va réagir avec le nickel pour former un sulfure de nickel. Les étapes de désulfuration préalables au pré-reformage permettent cependant de réduire considérablement les pollutions du milieu réactif dans le reformeur principal.

1.7.4.2. Désactivation thermique

Sous l'effet des fortes températures et des concentrations en vapeur d'eau mises en jeu, un frittage du support et des phases actives peut s'opérer. L'agrégation des particules métalliques implique le transport des phases métalliques en surface des catalyseurs. Elle est permise par la différence d'énergie de surface et est donc favorisée pour des faibles surfaces spécifiques.

Nous avons vu précédemment que des supports de catalyseurs en céramique poreux sont particulièrement recherchés pour la stabilisation et la bonne dispersion des phases actives. Le frittage des supports au cours du fonctionnement fait chuter la porosité, ce qui peut conduire à l'encapsulation des sites actifs à l'intérieur du support. Ceux-ci deviennent donc par définition inaccessibles pour la réaction catalytique. Les supports les plus favorables pour le vaporeformage du méthane sont donc ceux les plus inertes et ceux qui présentent une haute stabilité thermique et chimique.

La température favorise aussi le frittage des phases actives qui conduit à une diminution de la dispersion métallique. La coalescence de la phase active, souvent irréversible, est la seconde cause de désactivation des catalyseurs après la formation de carbone. Elle dépend fortement de la température de fusion du métal considéré et de l'atmosphère autour du catalyseur, d'où l'importance préalable du choix du métal actif. Plus la température de fonctionnement se rapproche de la température de fusion du métal noble, plus la mobilité des particules métalliques est importante. A partir d'une certaine température, l'agitation thermique des atomes constituant les réseaux cristallins permet à de la matière de diffuser par sauts successifs à travers la maille cristalline. En catalyse hétérogène, deux températures seuils sont considérées pour évaluer les mécanismes de coalescence de la phase active métallique : la température de Hüttig, notée T_H , et celle de Tamman, notée T_T . Elles sont reliées à la température de fusion T_F du métal considéré par des relations semi-empiriques suivantes [65][61].

$$\text{Équation 1-11} \quad T(\text{Hüttig}) = 0,3 \times T(\text{fusion})$$

$$\text{Équation 1-12} \quad T(\text{Tamman}) = 0,5 \times T(\text{fusion})$$

Des températures proches de la température de Hüttig conduisent au frittage des phases actives en surface selon deux mécanismes principaux : la coalescence par migration et la coalescence par mûrissement d'Ostwald (Figure 1-19). Les atomes en surface d'une particule puis ceux de son volume deviennent mobiles à mesure que les températures de Hüttig puis de Tamman sont atteintes. Au-dessus de cette dernière, la particule entière peut diffuser. En réalité, la température à laquelle une particule solide devient mobile dépend de sa taille, sa texture et sa cristallinité. Dans le cas de particules de très petite taille (< 5 nm), leur diffusion peut être activée à des températures inférieures à la température de Tamman [66].

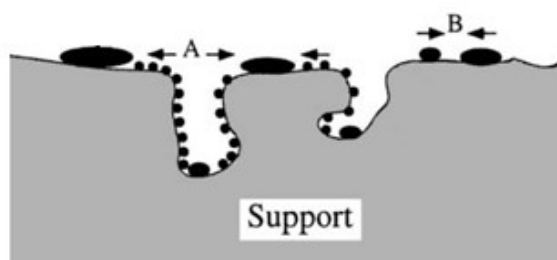


Figure 1-19 Représentation des deux principaux mécanismes de coalescence de particules actives métalliques présentes en surface d'un catalyseur (A : mûrissement d'Ostwald par migration d'atomes en surface ou en phase vapeur, B : phénomène de migration de cristallites métalliques) [67]

Dans le cas de la migration, les particules de nickel migrent sur le support à la recherche d'une position mécaniquement plus stable (creux ou pore). Cela conduit à une proximité importante des particules de nickel qui vont coalescer pour minimiser leurs énergies de surface. Le second mécanisme fait appel à des phénomènes de diffusion

atomique de surface et dans le cas de températures extrêmes, en phase vapeur. Ces deux phénomènes, migration et mûrissement d'Ostwald, dépendent de divers paramètres tels que : la nature et la surface spécifique du support, la nature et la quantité de phase active en présence, mais aussi les conditions opératoires de réactions (température, pression partielle en hydrogène et rapport S/C). Ces phénomènes sont d'autant plus favorisés que la surface spécifique du support est réduite et que les interactions oxydes/particules métalliques sont faibles. Les tailles de particules observées dans les catalyseurs commerciaux suivent généralement une évolution rapide au cours des premières dizaines d'heures de fonctionnement avant d'atteindre des états relativement stables de dispersion. Sehested *et al.* [68] ont même prouvé que la cinétique de désactivation est globalement faible pour des catalyseurs Ni/MgAl₂O₄ après quelques centaines heures de fonctionnement. Il apparaît évidemment que plus la teneur en phase active est importante, plus les particules seront proches et donc plus la taille des particules coalescées sera importante. Un optimum doit donc être trouvé au niveau de la teneur initiale en phase active qui contrôle la SMA finale en fonctionnement. L'utilisation de faibles teneurs en phase active métallique hautement réfractaire et hautement active prend alors ici tout son sens. Bien que le coût du rhodium soit plus élevé que celui d'autres MPG, sa tendance à coalescer est théoriquement plus faible que celle du nickel (Tableau 1-3).

Tableau 1-3 Température de fusion, de Tamman et de Hüttig des principaux métaux de transitions utilisés industriellement en catalyse hétérogène [61]

Composé métallique	T° de fusion (°C)	T° de Tamman (°C)	T° de Hüttig (°C)
Rh	1985	993	662
Pd	1555	779	519
Pt	1755	878	585
Ni	1450	725	483

1.7.4.3. Désactivation mécanique

Dans le cas de la réaction SMR opérée dans les unités classiques de production, la désactivation des catalyseurs peut intervenir par dégradation mécanique des barillets. Ceux-ci sont en effet soumis sous l'effet de la pression et des forts débits de gaz à des mouvements vibratoires et l'empilement au sein du lit catalytique tend à se tasser. La porosité et l'écoulement au sein du lit diminue, augmentant les pertes de charge et réduisant donc la productivité.

Finalement, la désactivation des catalyseurs dépend fortement des conditions opératoires et des phases actives utilisées et peut s'étaler de quelques secondes à plusieurs mois voire plusieurs années. La connaissance des mécanismes de désactivation est nécessaire pour réduire les coûts liés au remplacement des catalyseurs ou aux traitements sur le catalyseur endommagé. Une activité catalytique peut être retrouvée dans certains cas, notamment par des traitements de re-réduction de la phase active ou par réaction du carbone avec l'eau. De récentes avancées en matière de design de charges catalytiques permettent cependant de réduire ou de réduire certaines de ces limitations.

1.7.5. Améliorations structurelles apportées aux unités classiques

La réaction SMR est opérée depuis plusieurs dizaines d'années à l'échelle industrielle. Les unités industrielles de vaporeformage ont connu plusieurs évolutions afin d'optimiser les rendements globaux et d'accroître la durée de vie des catalyseurs. Celle-ci passe par une réduction des pertes de charge, l'optimisation des gradients de températures et des échanges de chaleur au sein des réacteurs tubulaires.

Nous avons vu précédemment que la forme des charges catalytiques permettait de jouer sur les flux gazeux au sein même des tubes. L'utilisation de monolithes (exemple des nids d'abeilles en cordiérite) pourrait avantageusement remplacer les empilements de barillets de catalyseur et a été largement étudié notamment dans le cas des réacteurs catalytiques pour application de dépollution automobile [69]. L'emploi de mousses à gradients de porosité contrôlée a également été étudié et permet aisément de modifier les valeurs de pertes de charge mais aussi d'augmenter grandement la surface d'échange réactionnel [70]. Ces structures posent cependant de nouveaux problèmes, en termes de résistance mécanique, mais aussi de remplissage des tubes et d'écoulement gazeux préférentiel aux parois (*by-pass*).

La forte endothermicité globale de la réaction SMR (couplée à l'endothermicité de la réaction de WGS) a également rapidement conduit les industriels à se poser la question de la récupération de la chaleur perdue dans les produits de réaction SMR. Sont ainsi nés différents designs de réacteurs à tubes SMR permettant de transférer une partie de la chaleur du syngas par convection aux gaz réactifs. Parmi les procédés d'intensification du procédé SMR par modification du design des unités, les systèmes dits à baïonnette ou à contre-courant (Figure 1-20), utilisées aujourd'hui par AIR LIQUIDE, ont permis d'optimiser le rendement thermique global des unités SMR. D'autres systèmes utilisant des mixtes de ces solutions avec des parois recouvertes de catalyseurs [71] ont permis d'envisager l'utilisation de monolithes recouverts de supports de catalyseurs présentant des hautes surfaces spécifiques.

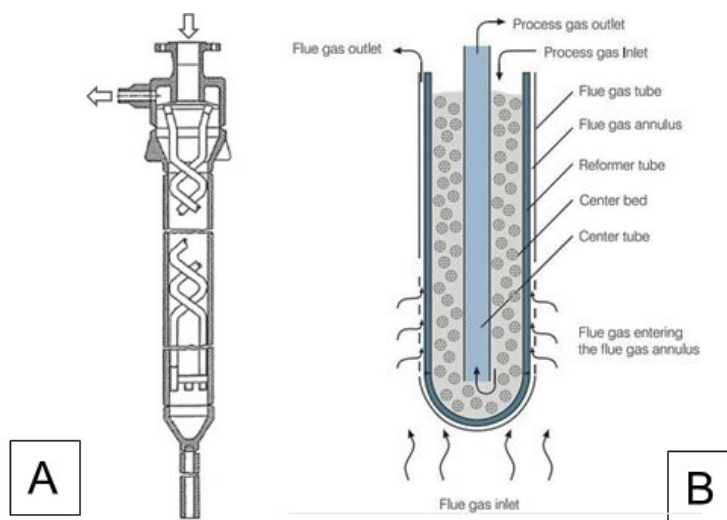


Figure 1-20 Innovations pour l'intensification des réacteurs SMR par design dit « à baïonnette » (HTC) de Lurgi GmbH (A) et dit « à convection » (HTCR) de Haldor-Topsøe (B) [72] [73]

Cet échange de chaleur depuis le syngas permet également de récupérer de l'énergie pour produire la vapeur d'eau nécessaire à la réaction et pour chauffer les réactifs (jusqu'à 20 % d'énergie peut être récupérée). Les unités de productions SMR sont classiquement fortement productrices de vapeur d'eau excédentaire. Cette production peut être valorisée et revendue à proximité des sites de production. De nouveaux équipements (SMR-X) conçus récemment par AIR LIQUIDE, permettent cependant aujourd'hui de limiter fortement cet export de vapeur et donc d'accroître le rendement global d'une unité, dans un cadre industriel où cette vapeur ne pourrait être revalorisée.

Plus récemment, l'emploi de systèmes de garnitures de tubes SMR par des « cartouches » métalliques sous forme de tôles ondulées en alliage réfractaire recouvertes de catalyseurs supportés a vu le jour (technologie Catacel SSR, JOHNSON MATTHEY CATACEL) (Figure 1-21). Ces structures permettent de combiner les différents avantages cités précédemment, à savoir : (i) une forte surface d'échange tout en permettant de faibles pertes de charge, (ii) un support catalytique avec une surface spécifique élevée et stable en conditions opératoires et (iii) la possibilité d'appliquer des systèmes de récupération à contre-courant. Cette solution est testée actuellement sur une unité de production industrielle d'AIR LIQUIDE, et une amélioration de la productivité d'environ 7 % a été rapportée grâce à ce nouveau design de catalyseur, ainsi qu'une diminution notable des pertes de charge.

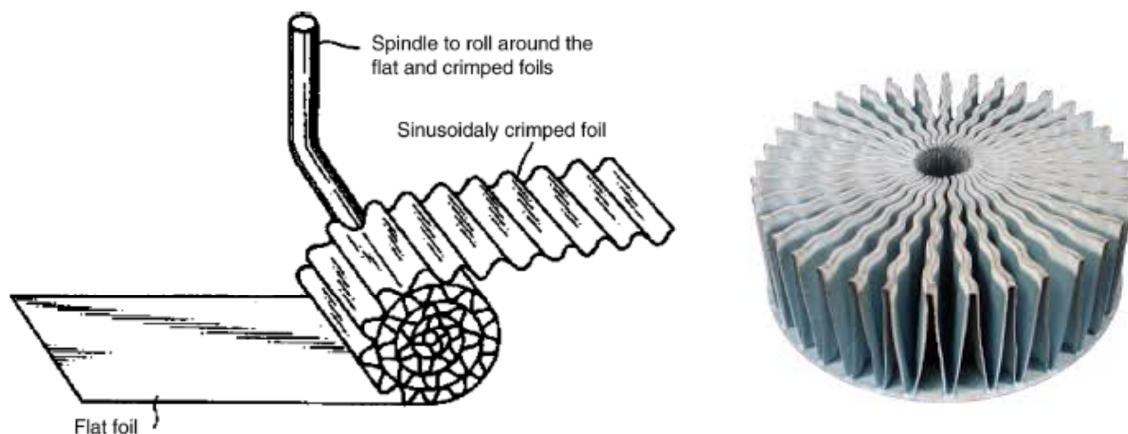


Figure 1-21 Exemple de mise en forme de structures en tôle pour l'élaboration de substrats catalytiques et structures Catacel SSR vendue par la société JONSHON MATTHEY [74]

Ces évolutions sont aujourd'hui bien connues et s'imposent pour la production d'hydrogène à grande échelle, mais ne permettent cependant pas de répondre à certaines des limitations du procédé SMR [75]. De plus, la nécessité pour certaines applications de produire de plus faibles volumes et de façon « intermittente » n'est toujours pas rendue possible. Les récentes avancées en matière de méthode de modélisation et de fabrication additive ont permis d'envisager l'intensification des unités SMR. Ces méthodes autorisent la conception et la fabrication de nouveaux équipements combinant sous une forme compacte et optimisée, l'ensemble des avancées technologiques réalisées à ce jour sur le design des unités SMR classiques.

1.8. Intensification du procédé par une évolution technologique

Une rupture technologique est nécessaire afin d'intensifier le procédé SMR et de l'adapter à de nouveaux usages. Celle-ci est envisagée via le développement d'échangeurs-réacteurs structurés. Des dimensions de section de canaux réactifs inférieures au millimètre sont prises comme référence pour la limite entre les termes qualifiant celui-ci de micro- ou milli-structuré. Les avantages de ce système sont nombreux : ils permettent notamment de limiter les déperditions thermiques et d'optimiser les transferts de chaleur avec le mélange réactif. Un gain d'un facteur 10 est globalement considéré au niveau de la réduction de la taille des équipements et du temps de passage dans les réacteurs. Une consommation énergétique réduite de l'installation est donc observée, tout comme une diminution du coût des investissements globaux et ceci tout en diminuant l'impact environnemental du procédé [76] [77] [78]. Ces équipements permettent également d'envisager une délocalisation de la production d'hydrogène directement sur le site de consommation chez le client, réduisant le coût final du produit. Les volumes mis en jeu conduisent également le système à atteindre rapidement son équilibre, ce qui permet d'envisager un fonctionnement intermittent, par rapport au fonctionnement continu des unités classiques.

1.8.1. Principe d'un échangeur-réacteur et intérêts

Il existe dans la littérature de nombreuses études portant sur l'utilisation de réacteurs micro/milli-structurés. Ces systèmes sont des équipements d'échange de chaleur ou de fluides contenant des canaux de dimensions variables, qui sont revêtus de catalyseurs. Les plaques sont ensuite réunies pour former le réacteur final. Il existe une multitude de designs envisageables, avec des géométries à co-courant, contre-courant, courants croisés, etc..

Généralement, une réaction endothermique et une réaction exothermique sont réalisées de part et d'autres des canaux pour améliorer significativement le bilan des transferts de chaleur entre les réactions exothermiques et endothermiques qui se produisent des deux côtés d'une paroi. Celle dernière est généralement la plus fine possible pour maximiser les échanges et la compacité des installations.

Le principal intérêt de ces réacteurs est donc d'améliorer les transferts thermiques et/ou de matière par rapport aux systèmes conventionnels et de maximiser les interactions avec le catalyseur. En effet, ces équipements intensifiés sont caractérisés par un rapport surface/volume élevé (10 000 à 50 000 m^2/m^3) comparé aux tubes SMR classiques (généralement compris entre 100 et 1000 m^2/m^3). Dans le mélange réactionnel, le coefficient de transfert de chaleur par convection est proportionnel à la surface développée par les réacteurs et est donc favorisé dans le cas des micro/milli-structures où il peut atteindre des valeurs jusqu'à 10 fois supérieures à celles rencontrées dans les systèmes classiques (de 400 à 2000 contre 50 à 300 $\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$). Cette amélioration des performances de transfert de chaleur et de matière permet d'utiliser tout le potentiel du catalyseur [79]. L'efficacité énergétique globale du procédé est donc améliorée, diminuant de ce fait les coûts opératoires et l'émission de gas à effet de serre.

Les échangeurs-réacteurs possèdent de nombreux avantages mais leur mise en place à une échelle industrielle reste encore un véritable défi qu'aucun industriel n'a relevé aujourd'hui. Pour une application en SMR, ces systèmes doivent en effet faire face aux conditions sévères de la réaction (températures et pressions élevées, atmosphères corrosives), ce qui a limité jusqu'à aujourd'hui leur développement au stade de preuves de concepts en laboratoire. De plus l'intensification du procédé par l'utilisation d'échangeurs-réacteurs se limite aux difficultés d'intégration de tels systèmes dans un processus industriel existant et la taille des équipements limite pour l'instant leur utilisation à des petites unités, pour des faibles volumes de production.

1.8.2. Exemples d'échangeurs-réacteurs intensifiés

Actuellement, il n'existe pas d'utilisateurs à l'échelle industrielle de systèmes intensifiés par micro/milli-structures pour le procédé SMR. Ceci est dû en grande partie au coût élevé des matériaux constituant les réacteurs (alliages métalliques hautement réfractaires ou céramiques [80]) et aux contraintes techniques de leur fabrication. Plusieurs études disponibles dans la littérature détaillent cependant la théorie et le fonctionnement pratique de la production de gaz de synthèse dans des micro/milli-réacteurs (Figure 1-22), réalisés notamment à l'aide de plaques parallèles [77] [81] [82] [76]. Des systèmes

expérimentaux couplant des techniques de reformage de méthane et de purification de syngas in situ dans des micro-structures ont également été étudiés en laboratoire [83].

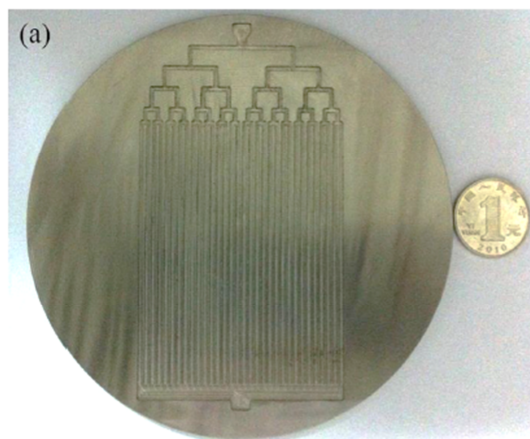


Figure 1-22 Exemple de micro-réacteur pour la production d'hydrocarbures par la procédé Fischer-Tropsch avec un catalyseur $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sous forme de dépôt sur des canaux réactifs gravés [81]

Plusieurs projets se situent pourtant à des niveaux de maturité technologique, TRL pour « Technology Readiness Level », assez élevés et ont permis de prouver que ces systèmes avaient de l'avenir pour la production SMR (Figure 1-23) [84]. Malgré tout, la complexité de leur mise en œuvre industrielle a jusqu'ici freiné leur développement.

Des projets similaires au projet FAIR, tels que DEMIS® (Demonstration project for Evaluation of Microreaction technology in Industrial Systems) et IMPULSE (Integrated Multiscale Process Units with Locally Structured Elements) ont cependant permis d'étudier la faisabilité industrielle de réactions de catalyse hétérogène dans de tels systèmes.



Figure 1-23 Démonstrateur de concept pour la production d'hydrogène par SMR grâce à un échangeur-réacteur métallique à plaques (Sydney, Australie) [84]

Plusieurs travaux préalables à cette thèse et notamment dans le cadre du projet LOKIR (2008-2011) ont été menés pour réaliser des échangeurs-réacteurs céramiques, comme ceux décrits dans la littérature [85]. Un des principaux intérêts de l'utilisation d'oxydes tels que l'alumine et l'aluminate de magnésium en tant que substrat est leur

excellente tenue face aux températures et à l'atmosphère corrosive mise en jeu lors de la réaction *SMR*. Ces unités céramiques sont généralement élaborées à partir de plaques, mises en forme par coulage et ensuite assemblées par frittage [86]. Le design type d'une structure est donnée Figure 1-24. Leur élaboration pose cependant un problème d'étanchéité intrinsèque à la méthode de mise au point, qu'il est difficile de résoudre.

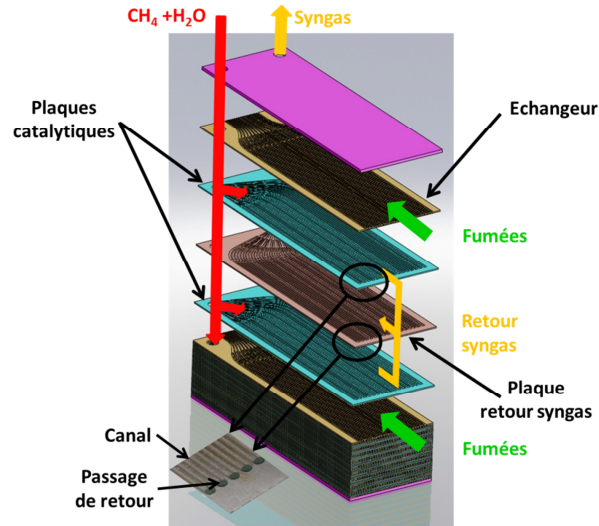


Figure 1-24 Schéma d'un assemblage de plaques céramiques pour l'élaboration d'échangeurs-réacteurs millistructurés. Chaque une plaque ayant une fonction propre (réaction catalytique, retour syngas et apport de chaleur par conduction) [87]

Les progrès en matière de mise en œuvre de matériaux par fabrication additive ont cependant permis d'envisager la réalisation d'échangeurs-réacteurs construits d'un seul bloc et possédant des designs complexes.

1.8.3. Elaboration des échangeurs-réacteurs

Certaines des technologies de fabrication additive, dont le développement est récent, sont tout particulièrement adaptées pour l'élaboration de structures intensifiées grâce à la possibilité de réaliser des géométries complexes impossibles à obtenir par des techniques conventionnelles de fabrication [88][89]. La production de gaz de synthèse dans des échangeurs-réacteurs nécessite parallèlement le développement d'outils de dimensionnement spécifiques pour optimiser les échanges de chaleur et maximiser la compacité des équipements. Une partie importante de ce travail a été réalisée en collaboration avec les entités en charge de la production afin de tenir également compte des défis liés à la fonctionnalisation catalytique.

Compte tenu des difficultés rencontrées par le passé et les problèmes inhérents au développement de pièces céramique complexes de grandes dimensions, il a été fait le choix d'utiliser un matériau métallique pour la réalisation des échangeurs-réacteurs. Les techniques d'élaboration de métaux et alliages réfractaires par fabrication additive sont relativement bien maîtrisées aujourd'hui et regroupent différentes technologies : fusion sur lit de poudre, projection-fusion de poudre et fusion de cordons. Une des techniques les plus utilisées est celle dite de fusion sélective d'une poudre métallique par laser LBM pour « Laser Beam Melting ». C'est la technologie qui a été retenue dans ce projet par la

société française POLYSHAPE (Figure 1-25). Le choix d'un l'alliage métallique hautement réfractaire a été fait en fonction des performances de résistance mécanique aux températures du SMR et de résistance à la corrosion. Il a été choisi d'utiliser un alliage à base de nickel et de chrome, l'Inconel® 625, produit par la société SPECIAL METALS, dont la composition est donnée Tableau 1-4.

Tableau 1-4 Composition massique élémentaire de l'alliage base nickel utilisé pour la fabrication additive des échangeurs-réacteurs

Nickel	58 % min
Chrome	20 – 23 %
Fer	5 % max
Molybdène	8 – 10 %
Niobium + Tantale	3,15 – 4, 15 %
Manganèse	0,5 % max

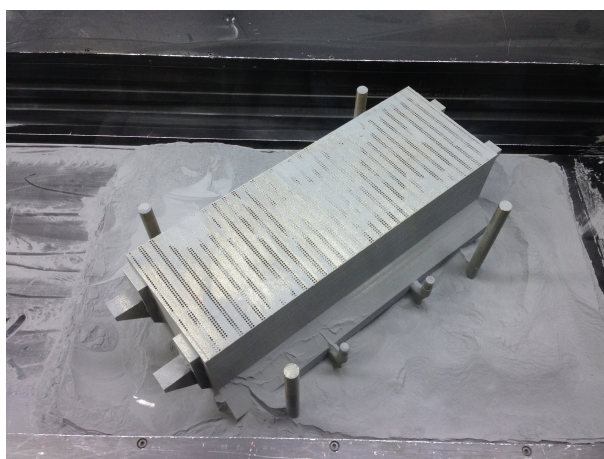


Figure 1-25 Partie d'un échangeur-réacteur en cours de fabrication additive LBM (opération de dépoudrage)

L'intensification du procédé SMR est donc envisagée au moyen de structures issues de fabrication additive métallique. Ces échangeurs-réacteurs, dont une représentation est donnée Figure 1-26, comprennent de multiples canaux millimétriques. Le développement du design des échangeurs-réacteurs a été opéré par AIR LIQUIDE et les travaux de dimensionnement et d'étude des transferts thermiques ont été menés conjointement avec un partenaire académique, le LRGP.

Dans le cadre de ce projet, l'intensification du procédé SMR est réalisée par une optimisation du design des échangeurs-réacteurs, qui prennent la forme de séries de modules parallèles accolées les uns aux autres. Chaque module est lui-même composé de multiples séries de canaux comprenant des canaux avec un rôle spécifique : ceux pour transférer de la chaleur vers les canaux réactifs, ceux où se passe la réaction catalysée et enfin ceux permettant d'évacuer les produits. Un schéma de l'organisation des canaux est présenté au chapitre 5 (Figure 5-1). Les canaux réactifs sont recouverts d'un dépôt de catalyseur pour activer la réaction SMR. Cette étape est justement celle qui est réalisée dans le cadre de cette thèse à l'IRCER. Dans le but de réduire les apports initiaux de

chaleur, les canaux d'évacuation du syngas transfèrent une partie de l'énergie thermique des gaz produits vers les parois des canaux où se produit la réaction.

La température dans les canaux d'évacuation du syngas est donc inférieure à celle dans les canaux réactifs, l'équilibre de la réaction SMR y est alors défavorisé. Il ne faut donc pas que ces canaux soient recouverts de catalyseurs. L'atmosphère hautement corrosive qui règne dans les canaux produits ainsi que des conditions de température et pression particulièrement favorables à la réaction de *metal dusting* (carburation en surface du substrat métallique pouvant causer jusqu'à la perforation des tubes de réactions) peuvent nécessiter le dépôt d'un revêtement protecteur anticorrosion. Celui-ci, d'abord envisagé par pack cémentation (formation de couche protectrice par aluminisation de la surface, *i.e.* dépôt et diffusion d'aluminium dans le substrat) en voie solide, est dorénavant réalisé par pack cémentation en voie liquide [90]. L'étude de ces solutions et leurs mises en œuvre pratiques ont été réalisées au sein d'un autre laboratoire partenaire sur le projet, l'IJL à Nancy. Des études de corrosion des alliages métalliques utilisés ont été réalisées en conditions opératoires au sein du centre de recherche AIR LIQUIDE de Paris Saclay (CRCD), en collaboration avec le laboratoire CIRIMAT de Toulouse.

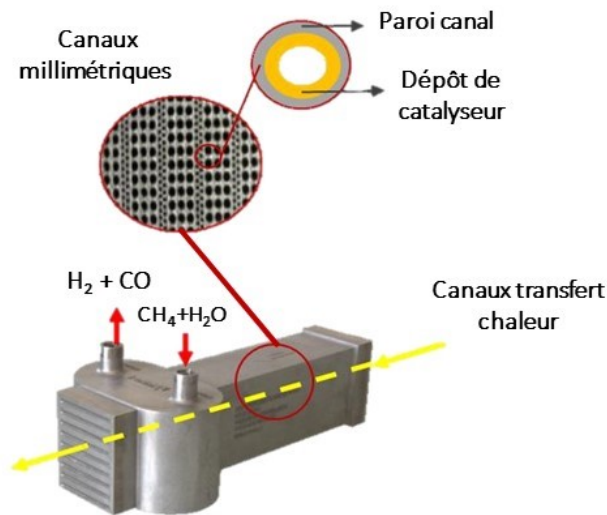


Figure 1-26 Vue d'ensemble d'un échangeur-réacteur avec vue en coupe des canaux internes fonctionnalisés avec du catalyseur

1.8.4. Verrous technico-économiques

Malgré leur potentiel technique et économique très attractif, les micro/milli-réacteurs ne sont pas encore sortis du stade du laboratoire. Ceci est la conséquence logique de processus de fabrication multi-étages récent qui doit être approuvé à l'échelle industrielle.

Un travail important sur le design interne des échangeurs-réacteurs est nécessaire pour uniformiser la distribution des flux à la fois dans les canaux réactifs et produits, mais aussi pour maximiser les transferts thermiques depuis les sources d'apport de chaleur.

Les contraintes de la réaction SMR restreignent également le nombre de matériaux utilisables et les techniques de mise en forme associées. Il est aussi nécessaire de garantir la

résistance des équipements aux conditions sévères de température, de pression et de corrosion et de les certifier pour un usage industriel. Les alliages métalliques, même ceux les plus réfractaires, sont sensibles à la corrosion et doivent ainsi être protégés des dégradations chimiques liées aux conditions de fonctionnement. Une autre problématique sous-jacente à laquelle AIR LIQUIDE attache une grande attention est l'absence actuelle de norme pour les dispositifs industriels sous pression élaborés par fabrication additive.

Enfin, il est important de souligner la nécessité de développer des techniques permettant la fonctionnalisation sélective des échangeurs-réacteurs par de nouveaux catalyseurs, dont l'architecture est en rupture par rapport à ce qui est classiquement utilisé dans les unités SMR. Leurs performances doivent satisfaire les conditions particulièrement sévères de fonctionnement, avec une activité adaptée aux temps de contact réactifs/catalyseurs d'un ordre de grandeur inférieur par rapport à celui rencontré dans les unités SMR tubulaires. Tous ces travaux doivent être réalisés de concert afin d'élaborer des dispositifs les plus efficaces possibles (Figure 1-27).

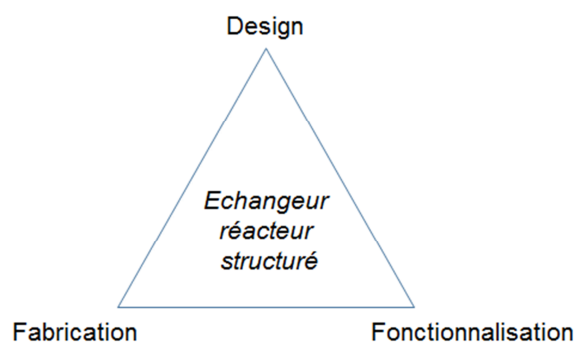


Figure 1-27 Représentation des différents points clés intervenant dans la conception d'échangeurs-réacteurs structurés fonctionnels

1.9. Objectifs de la thèse

Dans le cadre du projet « FAIR », l'intensification de la production d'hydrogène pour le procédé SMR au moyen d'échangeurs-réacteurs nécessite de concevoir une nouvelle architecture de catalyseur. Les formes et volumes des catalyseurs mis en jeu sont ainsi bien différents que dans le cas de tubes actuels des unités SMR. Il est donc impératif de trouver des supports de catalyseurs présentant de hautes surfaces spécifiques qui permettent de conserver des échanges importants avec les flux gazeux. De plus, l'utilisation de canaux millimétriques implique des temps de contacts plus courts qu'actuellement (de 10 à 300 ms dans les échangeurs-réacteurs contre 3 s environ dans les unités classiques) et donc le besoin de phases actives spécifiquement adaptées. La fonctionnalisation sélective des échangeurs-réacteurs est finalement un défi car leur design complique l'accès aux canaux internes. L'organisation de cette thèse s'est donc orchestrée suivant quatre axes majeurs :

- L'élaboration et la caractérisation de phases actives supportées pour la réaction SMR.
- La formulation de suspensions de washcoat adaptées pour l'enduction de structures complexes.

- La fonctionnalisation de substrats de laboratoire représentatifs des échangeurs-réacteurs.
- Le scale-up des activités de laboratoire vers la fonctionnalisation de structures pilotes fonctionnelles et la caractérisation des performances des catalyseurs déposés ainsi que leur recyclage.

Dans un premier temps, des catalyseurs supportés ont été développés au laboratoire. Afin d'étudier leurs performances catalytiques, les morphologies et l'impact des conditions d'élaboration (formulation, calcination, etc.) ont été caractérisés. Les phases actives ont ensuite été testées en conditions similaires au fonctionnement réel (présence de vapeur d'eau et température) afin notamment d'estimer leur stabilité.

Ces catalyseurs ont été utilisés pour l'élaboration de suspensions de *washcoat* en vue de réaliser la fonctionnalisation. Le choix du solvant, des additifs et l'impact des différentes formulations possibles sur les propriétés rhéologiques des suspensions a été étudié.

L'enduction de surface des canaux nécessite la compréhension des mécanismes du procédé de dépôt utilisé. Pour faciliter cette compréhension, il a été fait le choix d'étudier tout d'abord les paramètres influençant l'homogénéité et l'épaisseur des dépôts réalisés, par *dip-coating*, sur des substrats métalliques plans issus eux aussi de fabrication additive LBM.

Les résultats ont ensuite été transposés à des structures complexes à l'échelle laboratoire puis semi-industrielle. La démonstration en fonctionnement d'échangeurs-réacteurs pilotes a finalement permis de valider la possibilité de réalisation de la réaction SMR à l'échelle industrielle dans de tels dispositifs élaborés par fabrication additive.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation de catalyseurs

Sommaire

2.1. Introduction.....	49
2.1.1. Focus sur les supports des phases actives.....	50
2.1.2. Phases actives.....	58
2.2. Elaboration des catalyseurs supportés.....	59
2.2.1. Interactions entre le support et les phases actives.....	59
2.2.2. Protocole de synthèse des catalyseurs	61
2.2.3. Comportement des phases actives sous atmosphère oxydante.....	62
2.3. Activation des catalyseurs sous atmosphère réductrice.....	67
2.3.1. Aspect général et méthodes de caractérisation	67
2.3.2. Détermination des températures de réduction	69
2.3.3. Caractérisation des phases activées	74
2.4. Comportement des catalyseurs sous atmosphère hydrothermale.....	84
2.4.1. Dispositif de vieillissement	84
2.4.2. Influence sur les propriétés des supports spinelle.....	85
2.4.3. Caractérisation des phases vieilles	86
2.5. Conclusions.....	93

2.1. Introduction

Le développement des technologies de fabrication additive a rendu possible l'élaboration d'échangeurs-réacteurs possédant des géométries internes complexes, qui permettent théoriquement de maximiser les échanges de chaleurs et d'accroître le rendement global d'unités industrielles. L'intensification du procédé SMR passe également par l'élaboration de catalyseurs avec des performances et une stabilité optimisées pour les nouveaux équipements de production. Plutôt que d'utiliser des catalyseurs commerciaux « prêts à l'emploi », dont la microstructure est déjà déterminée et les étapes de préparation inconnues, il a été fait le choix de préparer nos propres catalyseurs. Ceux-ci se composent de poudres commerciales de support de catalyseur, sur lesquelles ont été ajoutées des phases actives métalliques appartenant au groupe des métaux de transition de la catégorie des MPG. Ce choix permet de maîtriser les caractéristiques des catalyseurs (notamment en termes de nature et de quantité de phase active) et d'étudier l'influence de la mise en forme des catalyseurs au sein des échangeurs-réacteurs, sur les propriétés des phases actives. L'activité des catalyseurs industriels de SMR découle en effet fortement de la morphologie des phases actives. Dans le but d'obtenir un catalyseur très actif, il est nécessaire de maintenir les particules actives à l'état divisé, avec des tailles les plus faibles possibles, pour maximiser la SMA [91]. L'effet cumulé de la température et de la présence

de vapeur d'eau engendre cependant progressivement un phénomène de coalescence des phases actives et de frittage du support, dès les premières heures de fonctionnement [68]. L'objectif de ce chapitre est donc de déterminer les meilleurs paramètres de traitement thermique et d'activation des phases actives. L'évolution des microstructures de plusieurs catalyseurs supportés, dans des conditions similaires à la réaction SMR, sera également étudiée.

2.1.1. Focus sur les supports des phases actives

2.1.1.1. Rôle du support

Le choix du support fait partie intégrante du choix du catalyseur et doit être opéré conjointement au choix des phases actives, dès les premières étapes de réflexion. L'oxyde support doit en effet développer une affinité chimique importante avec les métaux actifs, pour les stabiliser en surface. Comme les liaisons chimiques entre le support et la phase active ne suffisent pas toujours à conserver une dispersion des phases actives importante, il est intéressant de chercher à développer dans le même temps une stabilisation physique des phases actives sur les supports [92]. Une forte porosité est généralement utilisée et permet d'accroître le temps de contact entre les réactifs et les phases actives. Il est important de vérifier que cette porosité soit interconnectée, afin de permettre aux gaz d'accéder à toute la surface métallique active. Une autre particularité du support est qu'il doit être stable dans les conditions opératoires afin de ne pas dégrader les phases actives. Il doit de plus être inerte pour ne pas participer à des réactions chimiques parasites avec le ou les réactifs et les produits des réactions catalysées. En pratique, le support participe souvent activement à la réaction. Suivant l'acidité ou la basicité du support, une formation de coke en surface ou à l'interaction entre le support et la phase active peut avoir lieu. Les supports de phases actives les plus utilisés dans le cadre de la réaction de vaporeformage figurent parmi les oxydes suivants : Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 , SiO_2 , ZrO_2 , et TiO_2 [93]. L'alumine est actuellement le plus rencontré industriellement [94] [95] [96] [56]. Ce support reste néanmoins relativement acide et conduit naturellement à la formation de coke lorsqu'il est associé à une phase active comme le nickel seul. L'oxyde de magnésium a également été largement utilisé de par sa plus forte basicité et ses propriétés physiques intéressantes, à savoir un haut point de fusion (2135 °C) et un coefficient de dilatation thermique modéré ($7,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [97]. Il est ainsi largement utilisé dans la réalisation des barillets de supports dans les tubes SMR. Il est de plus connu pour participer à la réaction et favoriser la décomposition de l'eau en espèces réactives (OH et H), augmentant ainsi le taux de conversion du CH_4 [68].

Une grande surface spécifique développée par le support est généralement recherchée pour stabiliser mécaniquement les particules métalliques à la surface du support oxyde [56]. Des ordres de grandeur de 100 à 400 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sont le plus souvent rencontrés. Les plus fortes dispersions des phases actives sont obtenues sur des supports très divisés tels que les alumines de transition. Ces derniers présentent des surfaces spécifiques élevées de par les volumes de micro et mésopores qu'ils contiennent. Ces nanopores, dont la taille est idéalement de l'ordre de la taille des phases actives [98], permettent de placer les phases actives dans des puits de potentiel où elles sont alors particulièrement stables. Les

meilleurs supports permettent ainsi de conserver des tailles de particules métalliques de seulement quelques nanomètres qui présentent alors une très forte activité.

Toutefois, les solides ultra-divisés ne sont pas tous stables en température. Bien que particulièrement actifs dans les premières heures de fonctionnement, ils présentent souvent une forte tendance au frittage, dégradant les propriétés catalytiques. L'abatement de surface spécifique peut en effet conduire au piégeage des particules de phases actives et impacter fortement les taux finaux de conversion de la réaction.

2.1.1.2. Caractérisation des supports commerciaux

Des catalyseurs préparés à partir de supports d'oxydes mixtes d'aluminium et de magnésium sont considérés pour cette étude. Il a en effet été montré que de tels oxydes, sont particulièrement adaptés pour une utilisation en tant que support de catalyseur pour la réaction SMR [99]. Ils présentent une haute stabilité en température, sont neutres chimiquement vis-à-vis de la réaction et possèdent la capacité à conserver une grande dispersion des phases actives, notamment pour le rhodium [100]. Des aluminates de magnésium de structure spinelle $MgAl_2O_4$ ont été approvisionnés chez les sociétés SASOL et BAIKOWSKI, sous les références respectives MG30 et S30CR. Le support MG30 est un support déjà étudié dans notre laboratoire pour l'élaboration de catalyseurs. Celui-ci nécessite une mise en forme préalable à son utilisation car il ne possède pas directement les propriétés requises à notre application (surface spécifique faible). Le second, présente dès son approvisionnement des caractéristiques similaires au support MG30 mis en forme par nos soins et permet donc de réduire grandement les étapes du processus d'élaboration de poudre catalytiques. Les caractérisations des deux poudres support ainsi que leur optimisation sont détaillées ci-après.

Dans le but de confirmer la structure cristallographique de type spinelle des poudres commerciales brutes, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X. L'appareil D5000 (Brüker, Royaume-Uni), à géométrie Bragg-Brentano, muni d'une anticathode de cuivre (raies $Cu_{K\alpha 1,2}$; $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a été utilisé avec une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Un monochromateur arrière permet également d'éliminer la raie K_β du cuivre et une éventuelle fluorescence. Les échantillons sont analysés dans la gamme 2θ allant de 20 à 80 °, avec un pas d'analyse de 0,03 ° et un temps d'exposition de 1 s par pas. Les profils de diffraction obtenus ont ensuite été comparés aux fiches référencées par le comité JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), existant dans la base de données du logiciel DIFFRAC+ EVA (Brüker, Royaume-Uni).

Les résultats des analyses DRX effectuées sur les deux poudres de support de catalyseurs ont confirmé la structure de type AB_2O_4 pour les deux supports de catalyseurs commerciaux (Figure 2-1). Les cations A et B sont ici représentés respectivement par les cations métalliques Mg^{2+} et Al^{3+} décrivant bien la structure spinelle correspondant à l'oxyde mixte $MgAl_2O_4$ attendu. Les résultats des deux poudres ont cependant montré quelques disparités. Dans le cas de la poudre spinelle MG30, les pics de diffraction sont moins définis, probablement du fait de défauts dans la structure cristalline.

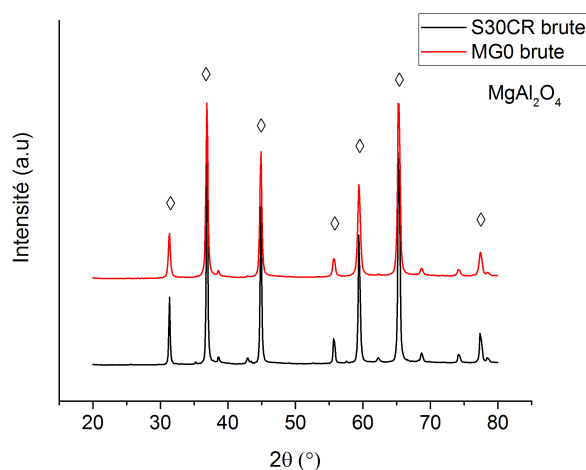


Figure 2-1 Analyses DRX des supports bruts commerciaux MG30 et S30CR

Des analyses ICP-OES réalisées après minéralisation totale des deux supports (protocole détaillé en annexe) ont révélé des ratios molaires Mg/Al compris entre 0,46 et 0,53, confirmant la correcte stœchiométrie des oxydes mixtes par rapport à la structure spinelle attendue. Des mesures de densité au pycnomètre à hélium pour les deux supports commerciaux ont révélé des valeurs de densité respectives de 3,55 et 3,60 g.cm⁻³, également très proches de la densité théorique du spinelle MgAl₂O₄ (3,58 g.cm⁻³).

Nous l'avons vu précédemment, la surface spécifique des supports est particulièrement importante pour l'ancrage des phases actives dans le but de réduire les phénomènes de coalescence. Les surfaces spécifiques des deux supports spinelle sous forme de poudres ont été étudiées dans un premier temps par physisorption d'azote à 77 K. Les poudres ont préalablement été dégazées pendant 1 heure à 90 °C, puis 2 heures à 250 °C sous vide secondaire (2 μmHg) à l'aide d'un appareil de physisorption ASAP 2020 de marque MICROMERITICS (Etats-Unis). Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenus par physisorption ont été analysés en utilisant la théorie élaborée par Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) pour déterminer la surface spécifique développée, notée S_{BET} [101]. Les valeurs mesurées sur les supports bruts sont de 12,5 et 31 m².g⁻¹, respectivement pour la poudre MG30 et S30CR.

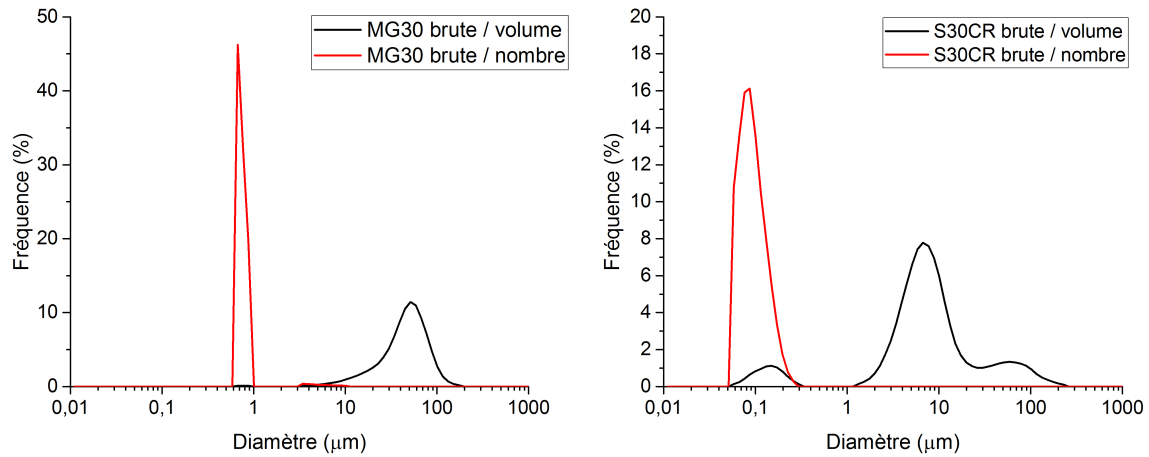


Figure 2-2 Distributions granulométriques en volume et en nombre des poudres commerciales brutes de spinelle MG30 et S30CR

La taille des particules de support joue un rôle important dans le processus de fonctionnalisation. Les distributions en taille des particules et agglomérats des poudres commerciales MG30 et S30CR brutes sont cependant très différentes (Figure 2-2). Le premier support présente une distribution granulométrique en volume monomodale autour de 40 μm avec des particules élémentaires de diamètre moyen d'environ 0,8 μm (Figure 2-3). Le second présente lui une distribution trimodale en volume centrée sur 0,1 ; 10 et 70 μm avec des tailles de particules de l'ordre de 100 nm. Il est communément admis que l'obtention de dépôts homogènes requiert l'utilisation de particules dont la taille est globalement inférieure à 10 fois l'épaisseur du dépôt.

La taille des particules de la poudre S30CR a été jugée adaptée pour notre application car globalement 100 fois inférieure à l'épaisseur ciblée (environ 20 μm). Cette poudre présente une taille bien inférieure à celles généralement décrites dans la littérature (plutôt entre 2 et 10 μm). Elle devrait en outre permettre de maximiser la surface développée dans les échangeurs-réacteurs intensifiés [102]. Germani *et al.* ont de plus montré que la réduction de la taille de particules au sein des suspensions permet d'augmenter l'adhérence globale des dépôts, primordiale dans notre cas car les masses de catalyseur déposées sont faibles [103]. Des tailles de particules inférieures à 10 μm sont généralement recommandées pour des dépôts fortement adhérents [104].

La taille moyenne des particules de la poudre MG30 est trop importante. Nous avons donc cherché à la diminuer dans le but d'obtenir des caractéristiques physiques similaires entre les deux supports et pouvoir ainsi comparer les propriétés en termes de stabilisation des phases actives.

2.1.1.3. Optimisation structurale du support spinelle MG30

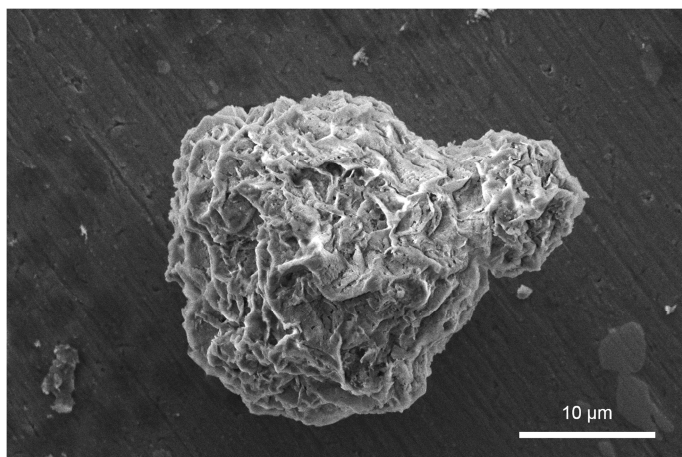


Figure 2-3 Observation MEB de la microstructure de la poudre de spinelle brute commerciale MG30

Afin d'envisager des dépôts homogènes de catalyseurs dont l'épaisseur est de l'ordre de la vingtaine de microns, il est nécessaire de diminuer la taille des particules du support commercial M30 et de supprimer les agglomérats [103]. Cette étape est réalisée par broyage en voie humide dans un attriteur vertical. Un équipement de laboratoire (NETZSCH, DE) avec des billes de zircone yttrée de diamètre 0,8 mm est utilisé dans le cas de production de faibles quantités de poudres et un attriteur semi-industriel avec des billes de zircone yttrée de 0,2 mm (Labstar, NETZSCH, DE) sert à la production de volumes plus conséquents. La poudre est mélangée préalablement à de l'eau et à un dispersant (1 m/m% de Darvan C[®] ou quelques gouttes de HNO₃ à 70 m%), puis un broyage fortement énergétique est appliqué.

Par suivi granulométrique, il a été déterminé qu'une durée d'environ 2 heures à 1200 tr.min⁻¹ dans le cas de l'attriteur de laboratoire (45 min à 3500 tr.min⁻¹ dans le cas semi-industriel) permettait d'atteindre la granulométrie souhaitée. La granulométrie médiane (D50) de la poudre MG30 a ainsi été ramenée de 30 µm à 0,2 µm avec une distribution volumique bimodale centrée sur 0,2 µm et 3 µm, très proche de la distribution observée dans le cas de la poudre S30CR brute (Figure 2-4). Les distributions en nombre de particules montrent dans les deux cas que les poudres ont des tailles d'environ 100 nm et que la population de taille supérieure mesurée en volume résulte de l'agglomération rapide de ces particules ultrafines (Figure 2-5). Au-delà du temps de broyage recommandé, la taille des particules ne diminue quasiment plus et les particules présentent une tendance forte à la réagglomération au sein du bol de broyage. Un ajout de dispersant pour maintenir un état dispersé est alors nécessaire. Ceci est en accord avec les résultats de mise en forme de particules d'alumine par broyage dans les études de Blachou *et al.* [105]. Il est à noter que cette distribution bimodale, avec un ratio en taille proche de 10 entre les deux populations, devrait favoriser *a posteriori* la compacité des empilements dans les *washcoat* catalytiques présentés plus tard au chapitre 4 [106] [107]. L'attrition de la poudre MG30 entraîne une augmentation de la surface spécifique qui atteint environ 33 m².g⁻¹, soit une valeur quasi identique à celle de la poudre S30CR, aux incertitudes de mesure près (+/- 1 m².g⁻¹).

Les observations MEB réalisées confirment bien que les particules élémentaires des deux poudres présentent des tailles en accord avec celles déterminées par granulométrie laser. Les deux supports affichent cependant des morphologies légèrement différentes, notamment en termes de sphéricité. Les particules attritées sont plus anguleuses [109]. Cet écart à la sphéricité peut avoir un impact sur la viscosité des suspensions [106] et sur l'empilement granulaire dans les dépôts.

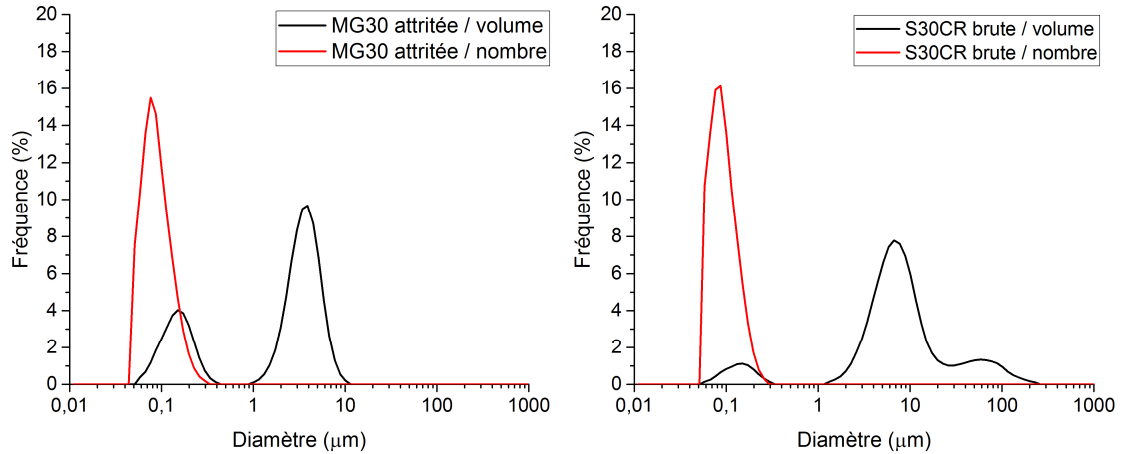


Figure 2-4 Distributions granulométriques de la poudre de spinelle SASOL MG30 après attrition et de la poudre spinelle S30CR brute commerciale (fréquence en nombre et en volume)

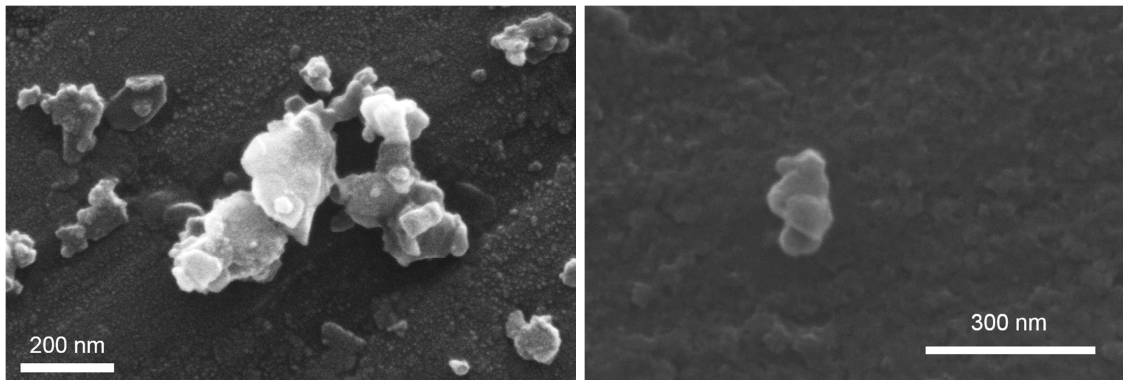


Figure 2-5 Observations MEB des poudres MG30 après attrition et S30CR brute

Dans le but de connaître également la taille et le volume des pores des poudres, la méthode d'analyse de physisorption BJH, développée par Barrett, Joyner et Halenda, a été utilisée [101].

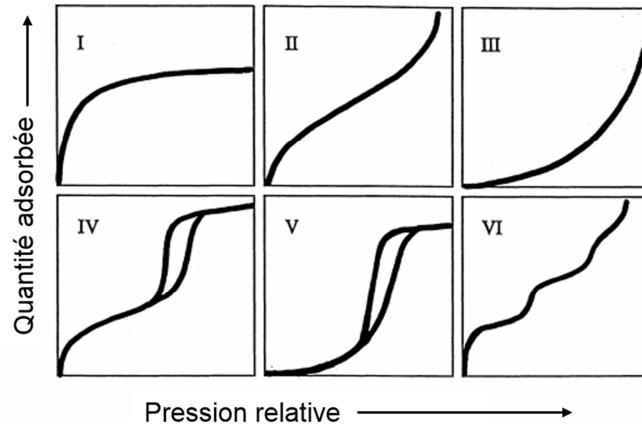


Figure 2-6 Classification IUPAC suivant la forme des isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 [110]

Des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote ont été effectuées à 77 K sur les deux poudres spinelle, dont la MG30 attritée, afin de déterminer leurs textures poreuses. La forme des isothermes caractérise le type de texture poreuse d'après la classification IUPAC [110], représentées Figure 2-6 en 6 catégories. Les isothermes des supports spinelle étudiés correspondent au type IV, *i.e.* aux matériaux méso-poreux (Figure 2-7). Leur principale caractéristique est une hystérèse de type H_1 associée à un phénomène de condensation capillaire limité à pression relative élevée, alors que la partie initiale est attribuée à de l'adsorption multicouches [110]. Les pores des deux supports présentent un volume moyen très faible d'environ $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et un diamètre moyen de pores d'environ 14 nm.

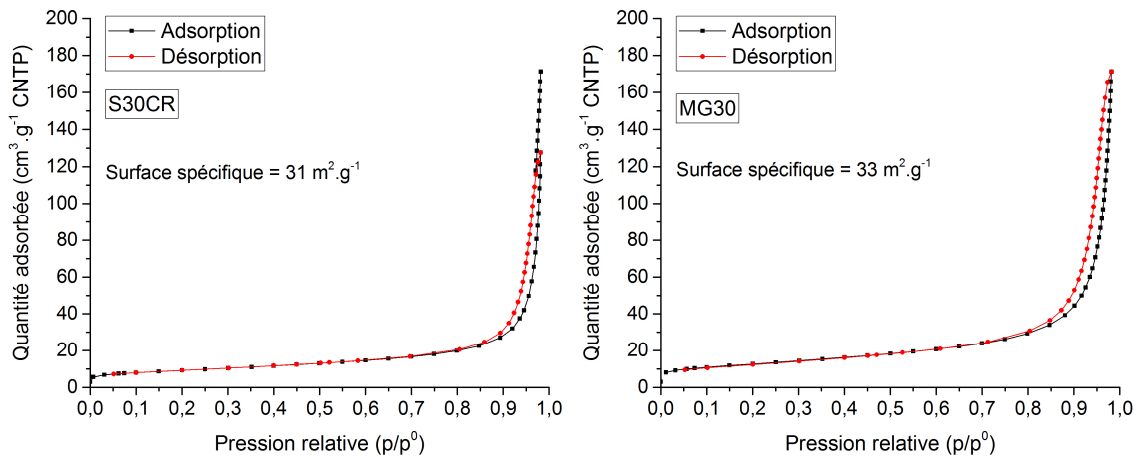


Figure 2-7 Mesures d'adsorption et de désorption d'azote par la méthode BJH pour la détermination des tailles et volumes de pores des deux supports de catalyseurs

Malgré le fait que les deux poudres présentent en DRX une structure spinelle quasi identique à $MgAl_2O_4$, une analyse XPS a révélé un appauvrissement en Al de l'extrême surface du support MG30, par rapport au support S30CR. Ce dernier présente une composition identique à la stœchiométrie (Tableau 2-1). Les images HRTEM réalisées sur

les deux poudres (Figure 2-8) n'ont cependant pas permis d'identifier de différences de structure à l'extrême surface des poudres. A ce stade, il est donc impossible de conclure avec certitude sur l'origine de cet écart à la stoechiométrie de la surface des poudres MG30 attritées et la question reste ouverte.

Tableau 2-1 Résultats des analyses élémentaires quantitatives de la surface par XPS effectuées sur les deux supports spinelles MG30 et S30CR

	Al (2p)	Mg (2p)	Ratio Mg/Al
MG30	13,4 %	9,8 %	0,73
S30CR	21,0 %	10,7 %	0,51

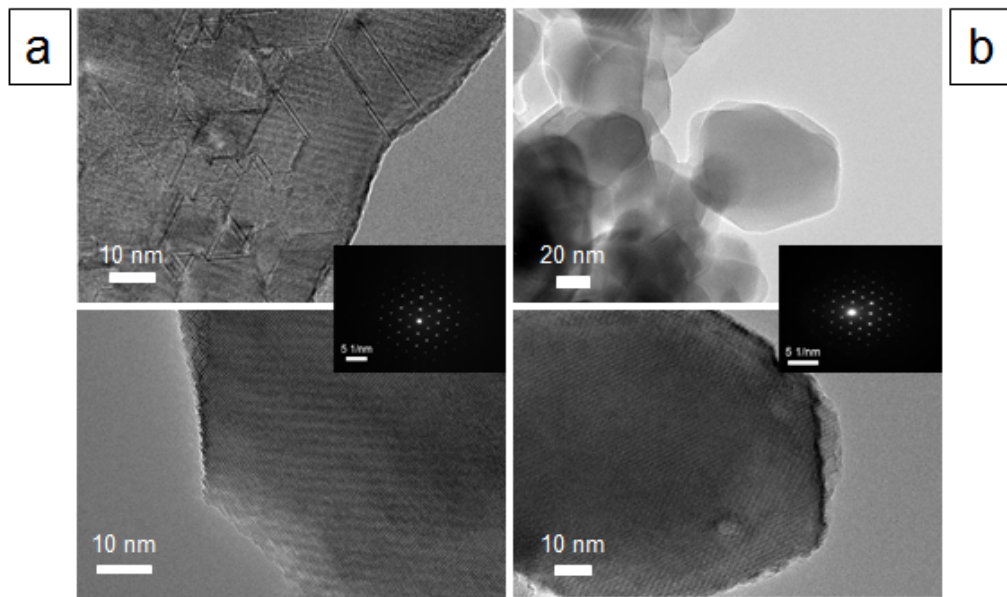


Figure 2-8 Clichés de diffraction et images HRTEM des supports spinelles de structure $MgAl_2O_4$, MG30 (a) et S30CR (b)

2.1.1.4. Stabilité des supports sous atmosphère oxydante

Les supports de catalyseurs sont amenés à être utilisés dans des environnements sévères en termes de température et d'atmosphère avec notamment la présence de vapeur d'eau, connue pour favoriser le phénomène de frittage. Les surfaces spécifiques des deux supports ont donc été mesurées après divers traitements thermiques à différentes températures (4 heures de palier, montée et descente à 5 °C/min). La surface spécifique des deux poudres diminue globalement avec l'augmentation de la température. Un abattement important est observé dans le cas du support MG30 pour lequel la surface spécifique après traitement thermique à 900 °C diminue de presque 60 % et atteint environ 14 m².g⁻¹, soit une valeur proche de celle mesurée avant attrition (Figure 2-9). Le support S30CR présente quant à lui une meilleure résistance au frittage en température et conserve pour un traitement thermique similaire une surface spécifique d'environ 27 m².g⁻¹. L'abattement de surface spécifique pourrait *a posteriori* entraîner un blocage de certaines particules actives, rendant une partie du catalyseur inactif. L'influence de traitements hydrothermaux sur les surfaces spécifiques des supports est précisée paragraphe 2.4.2.

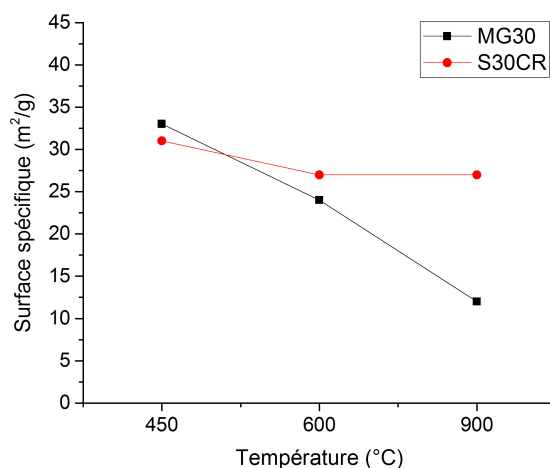


Figure 2-9 Surface spécifique développée par les supports spinelles MG30 et S30CR en fonction de la température de calcination sous air (4 heures de palier, montée et descente à 5 °C/min)

2.1.2. Phases actives

La nature chimique ainsi que la microstructure des phases actives conditionnent l'activité des catalyseurs. Les propriétés physiques d'un catalyseur dépendent donc dans une large mesure de la méthode de préparation. Il existe de nombreuses méthodes de préparation de catalyseurs supportés parmi lesquelles nous pouvons citer : l'imprégnation, la déposition-précipitation, la co-précipitation, ou bien encore la réduction-déposition. Les techniques d'élaboration par imprégnation et co-précipitation sont cependant les plus utilisées et les plus détaillées dans la littérature car facile à maîtriser [111] [91].

La préparation de catalyseurs supportés par imprégnation est généralement utilisée industriellement et est presque identique à l'imprégnation de barillets de supports oxydes comme ceux placés dans les tubes classiques des unités SMR. Cette technique a été retenue pour notre étude car c'est une des plus simples à mettre en œuvre et qu'elle permet la production rapide de volumes importants de catalyseurs.

L'imprégnation de supports peut globalement être classée en deux grandes catégories : en voie sèche et en voie humide [112]. L'imprégnation par des phases active se caractérise par le volume de solution de précurseurs mis en jeu par rapport au volume de support à imprégner. On distingue alors deux types d'imprégnation. Dans le cas de la voie sèche appelée « *incipient wetness impregnation* », le volume de la solution ajouté contenant le précurseur est tout juste égal au volume poreux du support catalytique. Par l'action des phénomènes de capillarité en surface des poudres, la solution contenant les précurseurs s'insère jusque dans les pores. Dans le cas de la voie humide, la solution de précurseurs est ajoutée en excès et la charge maximale accessible est alors limitée par la solubilité des précurseurs dans la solution.

Bien que ces techniques génèrent moins d'interactions chimiques, entre le support oxyde et les précurseurs métalliques, que des méthodes de synthèse comme la co-précipitation, elles permettent d'obtenir des dispersions importantes de phases actives

dans les deux cas. Les propriétés du catalyseur dépendent alors directement des propriétés du support catalytique et des conditions de post-traitement (évaporation, température de calcination, durée du palier et atmosphère). Les précurseurs restent ainsi mobiles lors du séchage et peuvent conduire à des oxydes en surface dont les dimensions sont supérieures à celles obtenues par d'autres procédés [91].

Le taux d'incorporation de phase active est également limité par la solubilité des précurseurs en phase liquide. Il est généralement observé une augmentation du taux de conversion du méthane avec l'augmentation du taux de phases actives. Cependant, une concentration optimale qui dépend largement de la nature de la phase active est rapportée. Dans le cas du rhodium, 5 m% suffisent pour atteindre un potentiel de conversion maximum et des taux supérieurs à celui-ci conduisent à des particules métalliques qui coalescent de manière trop prononcée, nuisant à l'activité catalytique [113].

La très grande majorité des catalyseurs est préparée à partir de sels métalliques qui sont imprégnés en voie aqueuse. Les catalyseurs imprégnés frais, résultant de ce mode de préparation, présentent des particules métalliques, couramment appelées cristallites, de taille moyenne généralement comprise entre 1 nm et 10 nm.

2.2. Elaboration des catalyseurs supportés

2.2.1. Interactions entre le support et les phases actives

Le choix du support est également un compromis entre la stabilité thermique du support et le développement d'interactions chimiques avec les particules métalliques. En effet, les interactions à l'interface métal-support, MSI pour « *Metal Support Interaction* » peuvent être responsables de la formation d'espèces inactives pour les réactions catalysées [114] [115]. A l'origine, les MSI ont été étudiées dans le but d'expliquer les changements de composition chimique des métaux de transition supportés avant et après une réduction en température [116]. Cette méthode de description des interactions peut cependant être appliquée à tous les types d'interaction entre un oxyde/métal et le support catalytique [117]. Elles sont caractéristiques des changements microstructuraux en surface, visibles par une modification de la forme des particules, de leur type d'ancrage, de la présence d'interfaces et interphases [118].

La forme des particules actives supportées est décrite selon la construction de Wulff-Kaischew, prenant en exemple une goutte sur un support, où l'angle de mouillage est relié aux énergies de surface et à l'énergie de leur interface [119]. Des particules présentant une faible énergie de surface vont conduire à une faible énergie interfaciale avec le support et vont plutôt avoir tendance à s'organiser sous une forme 3D (*bulk particles*). Au contraire les particules en forte interaction avec le support vont plutôt développer des formes hexagonales, voire 2D (*raft-like particles*) dans le cas d'un mouillage total de la surface (Figure 2-10-a,b et c).



Figure 2-10 Représentation schématique de particules à la surface d'un support présentant des interactions a) faibles (particule 3D), b) intermédiaires et c) fortes (particule 2D) [118]

La stabilité des dispersions métalliques peut aussi être augmentée en limitant la mobilité des phases actives en surface du support, par le développement d'interactions physiques. Des barrières physiques comme des pores ou des marches atomiques (Figure 2-11-a) [120], des vides, des défauts ou des impuretés du support (Figure 2-11-b) [121] augmentent l'ancrage chimique des phases actives, tout comme leur croissance par épitaxie (Figure 2-11-c) [122].

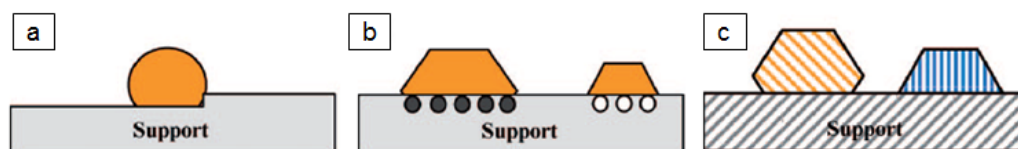


Figure 2-11 Représentation schématique de particules actives ancrées a) par une barrière physique, b) par la présence de défauts et d'impuretés et c) par épitaxie [118]

Néanmoins, le développement d'interactions fortes est à maîtriser car celles-ci peuvent être à l'origine de la dégradation des propriétés catalytiques. La formation d'agglomérats d'oxydes métalliques de grandes dimensions, d'interphases et de composés interfaciaux inertes [123] ou encore l'encapsulation des particules métalliques par le support (Figure 2-12-a,b) [124] [125] [126] [127] réduit l'activité. Les transferts d'électrons entre le support et la phase active métallique peuvent également influencer toutes les étapes élémentaires du cycle catalytique hétérogène (adsorption, rupture d'une liaison ou recombinaison, diffusion et désorption) et ainsi modifier les vitesses de certaines réactions catalytiques (Figure 2-12-c) [122][123].

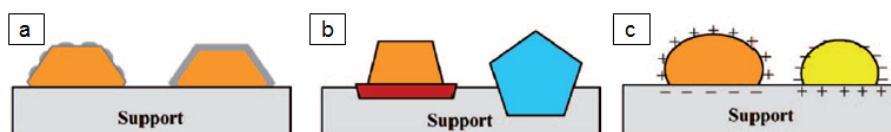


Figure 2-12 Représentation schématique de phases désactivées a) par encapsulation partielle ou totale de la phase active par le support, b) par formation d'interphases et de composants interfaciaux et c) par transferts d'électrons de la phase active vers le support et du support vers la phase active [118]

L'utilisation de supports présentant des surfaces spécifiques stables thermiquement et développant des interactions modérées avec les métaux nobles, comme les oxydes de magnésium MgO ou les aluminates de magnésium $MgAl_2O_4$ [130] [131] est alors souvent préférée. Des promoteurs tels que les alcalino-terreux (Ca, Ba, Mg) sont aussi utilisés pour limiter la migration des métaux précieux [132]. Les lanthanides (La, Ce) sont généralement utilisés comme agents stabilisants et retardateurs des changements de phase

du support. Ils permettent donc de limiter la coalescence des métaux et de garantir des performances catalytiques sur le long terme [133] [130].

2.2.2. Protocole de synthèse des catalyseurs

La technique d'imprégnation en voie liquide a été utilisée pour élaborer l'ensemble des phases actives de cette étude. Afin de contrôler facilement la teneur en MPG, le volume de solution contenant la quantité théorique préalablement fixée de précurseurs de la phase active est calculé. Les nitrates de rhodium $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (JOHNSON MATTHEY) sont ajoutés sous forme de solutions concentrées à 13 m% en Rh. Celle-ci se présente sous la forme d'une suspension dispersée au moyen d'un acide (5 à 20 m%) pour prévenir toute hydrolyse et assurer la stabilité de la suspension.

Les supports MgAl_2O_4 mis en forme puis calcinés sous air à 450 °C (ou directement utilisés dans le cas du support S30CR) sont mélangés à la solution de nitrates de rhodium et à de l'eau distillée, ajoutée en excès. L'ensemble est placé dans un bol d'attrition avec des billes de zircone yttrée de diamètre 0,8 mm selon un rapport volumique 1 : 3. Afin de permettre une homogénéisation de la répartition des nitrates en surface des poudres, le mélange est mis en rotation pendant 1 heure à 700 tr.min⁻¹. La distribution en taille des particules des poudres de catalyseurs pendant le mélange est contrôlée par granulométrie laser afin de s'assurer de la dispersion des agglomérats formés lors de la calcination. L'attrition de la suspension contenant les poudres pendant l'imprégnation conduit bien à des particules sous forme dispersée (Figure 2-13).

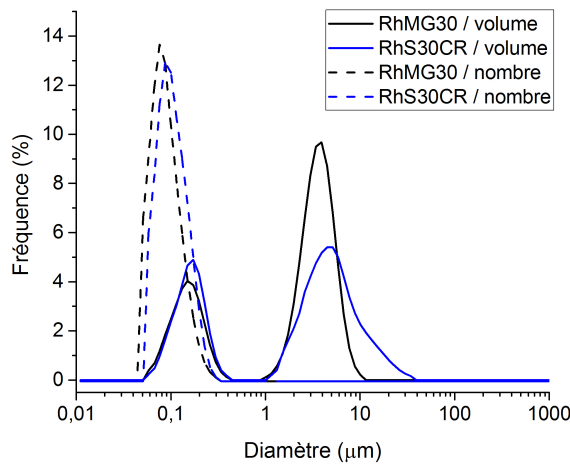


Figure 2-13 Distributions granulométriques en volume et en nombre des tailles de particules des deux supports après imprégnation

L'eau ajoutée en excès est ensuite évaporée de la suspension en plaçant cette dernière sur une plaque chauffante à 120 °C, sous agitation magnétique jusqu'à évaporation complète. Ensuite le support imprégné est calciné afin d'éliminer les nitrates et fixer les oxydes métalliques sur le support. L'ajustement de la température de calcination permet de contrôler, dans une certaine mesure, les interactions métal/support, cruciales pour la stabilité de la phase active métallique après réduction. La teneur en

rhodium des catalyseurs dépend donc uniquement de la quantité de précurseurs ajoutée pour l'imprégnation car l'ensemble des nitrates se retrouve en surface des poudres supports. Ceci a été validé par des analyses ICP-OES après minéralisation totale, sur des catalyseurs synthétisés et calcinés, comportant différentes teneurs théoriques en phase active (1 ; 5 et 10 m% en Rh).

Pour simplifier la notation des phases actives supportées dans cette étude, le référentiel suivant sera appliqué. La teneur en phase active du support est d'abord précisée, puis la nature du support (MG30 ou S30CR), et enfin la température de calcination sous air. Ainsi, un catalyseur contenant 5 m% de rhodium supporté sur le support MG30 et calciné à 450 °C sera noté 5RhMG30-450.

2.2.3. Comportement des phases actives sous atmosphère oxydante

Afin d'éliminer les nitrates provenant des précurseurs de MPG utilisés et de fixer les oxydes métalliques sur les supports de catalyseurs, un traitement thermique est nécessaire. L'ajustement de la température de calcination doit permettre de décomposer les nitrates sans engendrer de coalescence prononcée des oxydes ou la création d'interactions métal/support trop fortes. Les températures optimales de calcination ont été déterminées par analyses ATD-ATG (sous air, 10 °C/min). Des supports volontairement imprégnés de phases actives à une teneur supérieure à celle envisagée pour nos catalyseurs (10 m% en Rh) ont été utilisés afin d'observer des comportements significatifs. Plusieurs phénomènes sont observables sur le signal ATD-ATG représenté Figure 2-14, qui est le résultat de l'analyse du catalyseur 10RhMG30 non calciné. L'échantillon a été récupéré après imprégnation et placé en étuve à 70 °C pour évaporation complète du solvant. Une perte de masse importante d'environ 18 % est mesurée, depuis la température ambiante jusqu'à 900 °C. Un fort pic endothermique est associé à la perte de l'eau physisorbée et chimisorbée jusqu'à 180 °C. A partir de 200 °C, la décomposition des nitrates se traduit par une perte de masse continue jusqu'à environ 600 °C, avec une diminution de la pente de la courbe ATD. Un pic légèrement endothermique de 250 à 400 °C est observable sur le signal de flux. La décomposition des nitrates est quasi-totale à partir de 450 °C, prouvée par la fin de la pente des courbes ATD. Une température finale de décomposition des nitrates de rhodium ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$), sur un support à base de cérium a été estimée à 550 °C d'après V. R. Prérez, en bon accord avec nos résultats [134]. Un dernier phénomène endothermique est enfin observable aux environs de 700 °C, sans perte de masse apparente. Il a été associé à la modification de phase des oxydes de rhodium amorphe vers des phases cristallisées, $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ ou $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ [135].

Une température seuil de 450 °C a donc été choisie dans le reste de cette étude pour la calcination des phases actives. Les analyses ATD-ATG ont été complétées par des analyses HTDRX, pour « *Diffraction des Rayons X à Hautes Températures* », afin de déterminer quels composés se forment et se décomposent lors des traitements thermiques sous air.

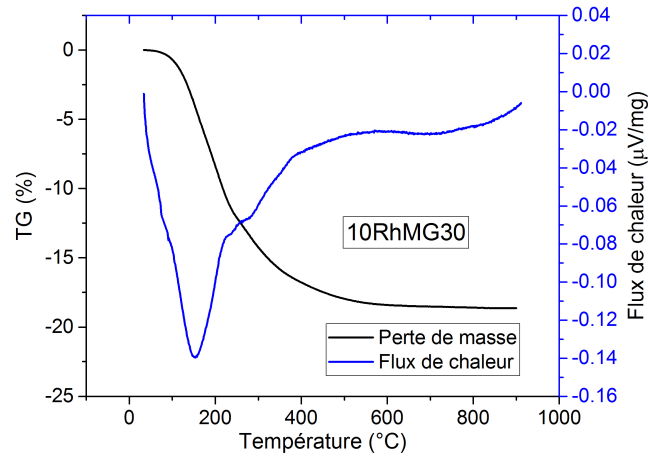


Figure 2-14 Analyse ATD-ATG sous air dynamique (10 °C/min) d'un catalyseur 10RhMG30 synthétisé avant calcination

Les évolutions cristallographiques des oxydes Rh_xO_y en température ont été étudiées dans des travaux précédents au laboratoire par R. Faure [59]. Des catalyseurs 20RhMG30-450 avaient été élaborés, préalablement calcinés pendant 4 heures à 450 °C puis analysés par HTDRX à des températures comprises entre 450 et 1100 °C. Une teneur importante en phase active avait été utilisée afin de pouvoir détecter la présence des oxydes, dont la limite de détection est de l'ordre de quelques pourcents massiques. Les résultats de ces travaux ont permis d'estimer une corrélation entre la température de calcination et l'évolution de la composition de la phase active suivant la température. La nature des phases actives est cependant susceptible d'être différente pour des taux moins élevés de rhodium (< 20 m% en Rh). L'évolution estimée de la nature des phases actives sur un catalyseur 20RhMG30-450 en fonction de la température est donnée Figure 2-15.

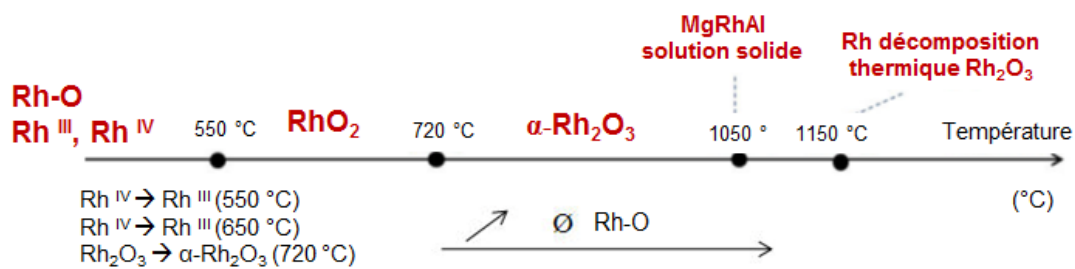


Figure 2-15 Évolution de la nature des phases actives en fonction de la température de calcination, estimée dans les travaux de R. Faure, pour un catalyseur 20RhMG30-450 [59]

Une analyse similaire a été effectuée dans notre cas avec des proportions plus faibles afin de confirmer la présence des phases cristallographiques identifiées sur les deux supports. Deux catalyseurs chargés à 10 m% en Rh ont été élaborés et calcinés à 450 °C pendant 4 heures sous air. Les évolutions cristallographiques suivant la température ont été suivies *in situ* par HTDRX. Les analyses ont montré des comportements bien distincts suivant le support utilisé. La déformation observée pour les angles de diffraction inférieurs

à 25 ° sur les deux échantillons résulte de la configuration du montage et n'est pas propre aux échantillons. A la température de calcination seuil (450 °C), seule la phase correspondant à l'aluminate de magnésium de structure spinelle est identifiée. Jusqu'à 650 °C, les oxydes de rhodium présents semblent tous sous une forme amorphe et n'ont pas pu être détectés. Au-dessus de cette température, des pics correspondant à des oxydes de rhodium III (Rh_2O_3) probablement sous leur forme basse température, corindon $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$, apparaissent [136]. Ils sont issus de la transformation de l'oxyde de rhodium IV (RhO_2) de structure rutile, précédemment amorphe et ayant en partie cristallisé. Au-dessus de 850 °C, cette observation est en effet particulièrement visible dans le cas du support S30CR où les oxydes de rhodium III ont cristallisé. Ils se trouvent alors probablement majoritairement sous leur forme d'oxyde de rhodium III haute température, identifiée comme la phase orthorhombique $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ [137] [135] [136]. Ces raies s'affinent avec une augmentation de la température de calcination (toutes les courbes ne sont pas présentées ici), témoignant d'une augmentation de l'arrangement des cristallites d'oxyde. Malgré la proportion conséquente d'oxyde de rhodium en surface des supports, aucun signe de cristallisation dans le cas du spinelle MG30 n'a été observé, contrairement aux résultats de l'étude précédente avec 20 m% de Rh. Il est en effet rapporté des différences de températures importantes pour les transformations de phases actives suivant la nature et les défauts de surface des supports [135]. Enfin, à une température supérieure à 1100 °C, les oxydes de rhodium disparaissent, laissant place à un rhodium sous forme métallique par décomposition des oxydes [138].

L'analyse des résultats des HTDRX a montré un décalage des pics de diffractions vers les faibles angles (indifféremment du support choisi) à partir de 900 °C. Ce phénomène pourrait témoigner de l'insertion de Rh dans la structure cristalline du spinelle. Nous verrons par la suite que cette formation de solution solide est validée, et par les analyses ATD-ATG et par les analyses de chimisorption réalisées sur les catalyseurs calcinés à 900 °C.

Egalement, l'analyse du catalyseur utilisant le support MG30 a révélé la présence d'un composé non identifié aux environs de 30 ° pour une température de 900 °C. Il pourrait être dû à la transformation d'un hydroxyde d'aluminium ou de magnésium, résultant de la synthèse du support par le fournisseur. Cette observation est confirmée par la non stoechiométrie de cette poudre en surface comme précédemment observé par XPS. Ce pic pourrait également provenir d'une pollution lors du broyage à haute intensité réalisé sur ce support à l'aide de billes en zircone yttrée.

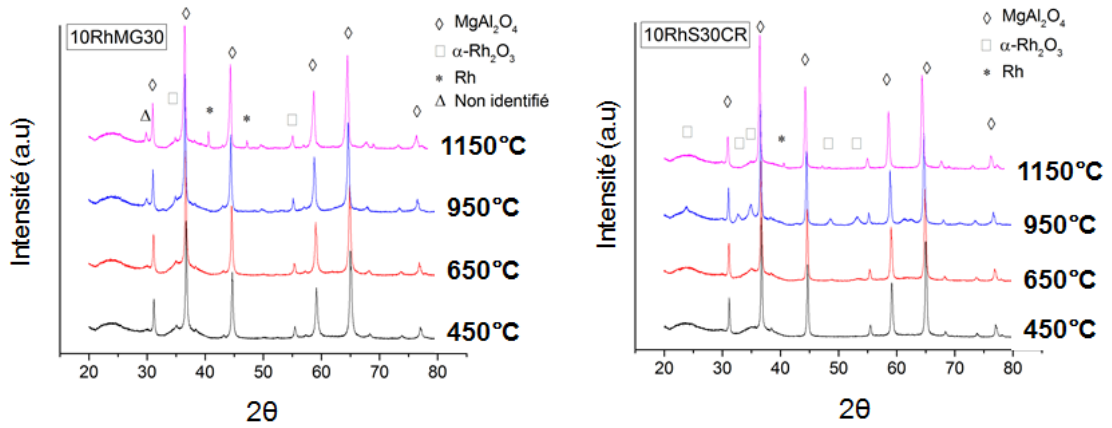


Figure 2-16 Analyses HTDRX des catalyseurs 10RhMG30-450 et 10RhS30CR-450

Les résultats de diffraction sont en accord avec les résultats des analyses ATD-ATG présentés ci-après. L'étude a été réalisée sous air entre la température ambiante et 1400 °C sur un même échantillon de catalyseur imprégné, évaporé et calciné à 450 °C pendant 4 h sous air. Une perte de masse d'environ 1 m% entre la température ambiante et 200 °C corrélée à un pic endothermique a été identifiée comme un départ d'eau, qui s'est de nouveau physisorbée en surface de la poudre. Entre 450 et 600 °C, une perte de masse continue a été imputée comme vu précédemment à la décomposition des nitrates restants. Ensuite de 600 à 1000 °C, un pic endothermique sans perte de masse est associée à la transformation de l'oxyde de rhodium IV (RhO_2) en deux formes polymorphes d'oxyde de rhodium III (Rh_2O_3), le premier sous sa forme hexagonale basse température et le second sous sa forme orthorhombique haute température [137]. Aux environs des 1100 °C une perte de masse brutale associée à un pic endothermique est attribuée à la réduction spontanée des oxydes de rhodium α . Avec l'augmentation de la température et dès 1133 °C, l'oxyde de rhodium β se volatilise et la pente de la courbe de masse s'adoucit au fur et à mesure que la part de rhodium sous forme oxyde diminue. La réduction spontanée en rhodium métallique est confirmée par les analyses DRX et en conformité avec la littérature [139]. Lors de la descente en température, le rhodium métallique restant en surface se ré-oxyde, à une température inférieure à sa température de réduction spontanée, vers 950 °C. Le gain de masse observé se situe autour de 1 m%, témoignant d'une oxydation simplement partielle en surface des particules de rhodium métallique. Une évolution de la nature des phases actives pour une teneur en rhodium de 10 m% a été finalement proposée Figure 2-18.

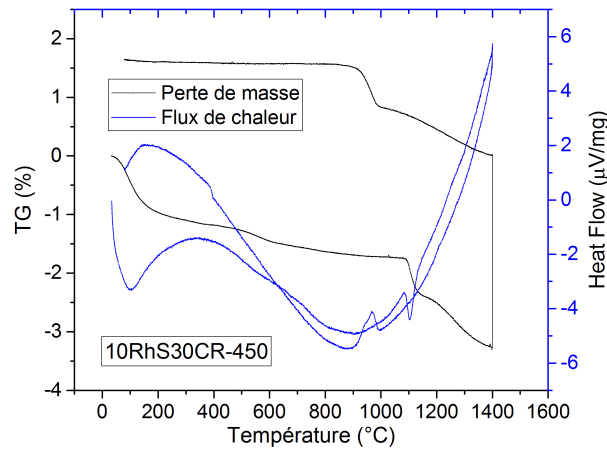


Figure 2-17 Analyse ATD-ATG sous air (10 °C/min) d'un catalyseur 10RhS30CR-450

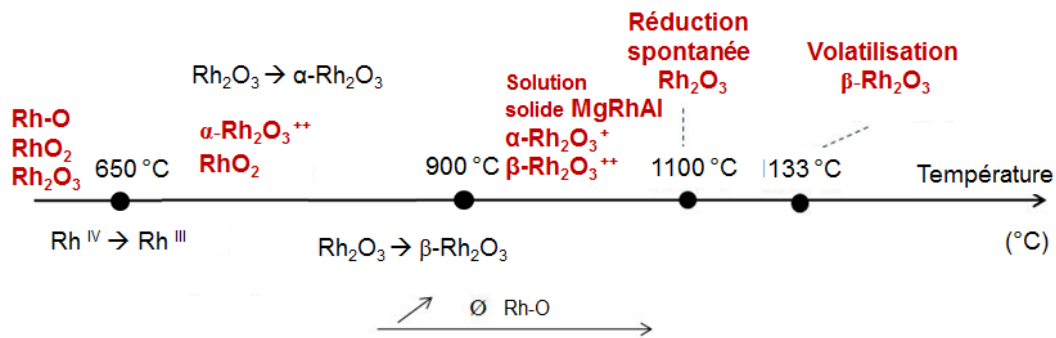


Figure 2-18 Évolution estimée de la nature des phases actives en fonction de la température de calcination pour les catalyseurs supportés 10RhMG30-450 et 10RhS30CR-450

Une analyse complémentaire d'oxydation en température programmée, TPO pour « Temperature Programmed Oxidation » sous He/5%O₂, a été réalisée sur un catalyseur 5RhS30CR-450 (Figure 2-19). Elle a révélé une oxydation très faible lors de la montée en température du catalyseur traduisant le fait que les phases actives sont dans leur état quasi maximal d'oxydation après un traitement thermique à 450 °C. Un léger pic de consommation d'oxygène entre 450 et 600 °C est observable et valide la fin de la décomposition des nitrates en surface comme le suggère l'analyse ATD-ATG (Figure 2-14). La consommation d'oxygène est probablement associée à la formation de composés NO_x, associée aux produits de la décomposition. La dérive positive du signal aux températures supérieures pourrait être la conséquence d'un changement de phase des oxydes.

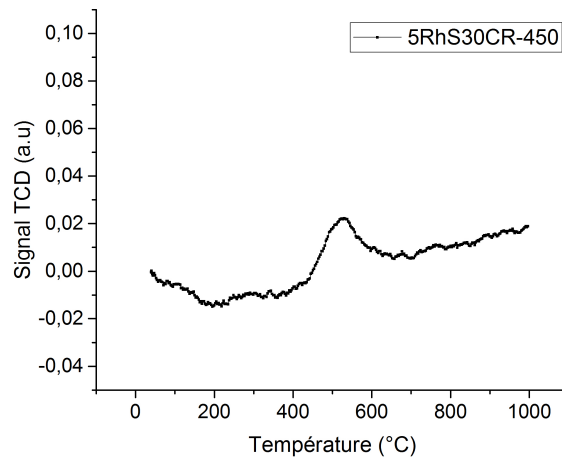


Figure 2-19 Analyse TPO d'un catalyseur 5RhS30CR-450

2.3. Activation des catalyseurs sous atmosphère réductrice

2.3.1. Aspect général et méthodes de caractérisation

L'activation d'un catalyseur consiste à réduire les particules d'oxydes de ou des métaux actifs en surface des supports sous leur forme métallique afin qu'ils puissent jouer leur rôle pour la réaction chimique. Les conditions de réduction des catalyseurs impactent également fortement les propriétés des catalyseurs et leur activité catalytique. Globalement, plus les particules présentent une taille faible, plus leur SMA est élevée et plus le nombre de molécules converties par unité de temps est important [56]. Les catalyseurs industriels présentent cependant parfois des tailles de phases actives importantes du fait des fortes proportions massiques incorporées. Des particules de nickel de diamètre compris entre 20 et 50 nm et présentant des dispersions faibles (entre 2 à 5 %) sont reportées [47]. Le comportement des phases actives supportées au cours de traitements en température sous atmosphère réductrice dépend essentiellement : i) de la nature et du degré d'oxydation des oxydes, ii) de leur teneur ainsi que des interactions avec le support iii) de la taille des phases actives et iv) de la nature de l'atmosphère [140] [141] [142]. Plus les interactions entre le support et la phase active sont fortes, plus la température à laquelle les oxydes se réduisent est élevée. De plus, la géométrie des particules de phase active est déterminée par les interactions métal/support, de même que leur état de dispersion sur le support. Les oxydes réduits à basse température se présentent ainsi généralement sous la forme de cristallites en 3D ou d'agrégats de particules amorphes en faible interaction avec le support, via des liaisons de type Van der Waals. Ceux réduits à plus haute température se trouvent sous la forme de complexes de surface 2D du fait d'une forte interaction avec le support via des liaisons iono-covalentes de type Rh-O-Al ou Rh-O-Mg. Ces complexes de surface en 2D se retrouvent généralement sur des catalyseurs très faiblement chargés en métaux nobles et présentent la particularité de pouvoir se redisperser lors de traitements thermiques sous atmosphère oxydante à partir de 500 °C, contrairement aux catalyseurs fortement chargés en MPG, dont la phase active coalesce davantage. Enfin, ces particules de très petite taille ont

tendance à s'oxyder facilement en atmosphère oxydante car elles présentent une fraction d'atomes de surface plus importante sur lesquels les atomes d'oxygène peuvent se chimisorber.

Les températures de réduction de l'ensemble des oxydes de rhodium ont dans un premier temps été caractérisées après calcination par des analyses de réduction en température programmée TPR pour « *Temperature Programmed Reduction* » sous gaz réducteur (Ar/5%H₂). Le fonctionnement et les détails des mesures ainsi que les équations théoriques de cette méthode sont donnés en annexe. Afin de comparer l'intensité des signaux TCD des catalyseurs RhMG30 et RhS30CR, les résultats des analyses TPR et TPO ont été normalisés par rapport à la masse totale de catalyseur.

Ces analyses ont été complétées par des mesures de chimisorption statique d'hydrogène à température ambiante. Les échantillons sont au préalable réduits *in-situ* dans l'appareil sous Ar/5%H₂ à une température de 450 °C pendant une heure. La chimisorption d'hydrogène permet, grâce à l'adsorption sélective de molécules d'hydrogène en surface des phases actives réduites, de remonter à la taille, la dispersion et la surface métallique développée. Les valeurs obtenues par les équations de chimisorption sont cependant fortement influencées par l'état d'agglomération et les interactions entre les particules actives et les supports. Une légère augmentation de la taille des cristallites de phase active modifie ainsi fortement les valeurs de dispersion et de SMA calculées notamment pour des phases actives bien dispersées. Une courbe représentant l'évolution (calculée à partir des équations de chimisorption statique) de la SMA d'un catalyseur à base de rhodium en fonction de la taille moyenne des particules actives est donnée Figure 2-20.

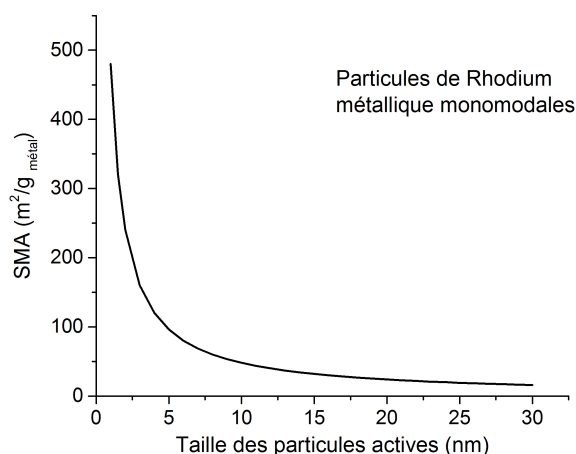


Figure 2-20 Surface développée par des phases actives exprimée en $m^2 \cdot g^{-1}_{\text{métal}}$ en fonction du diamètre des particules métalliques (pour un facteur stœchiométrique = 2)

Cette méthode n'est cependant précise que lorsque la quantité totale de phase active est connue et si l'ensemble de cette phase métallique est sous sa forme réduite. Elle est également entachée d'une erreur résultant de l'incertitude découlant des postulats faits concernant le facteur stœchiométrique à utiliser pour la phase active (considéré ici comme

égal à 2). Il est important de compléter les mesures de chimisorption par de la microscopie électronique en transmission à haute résolution, HR(S)TEM pour « *High Resolution (Scanning) Transmission Electronic Microscopy* » qui permet d'observer directement les particules. Les méthodes de préparation des échantillons utilisées pour les deux techniques précédentes sont détaillées en annexe.

2.3.2. Détermination des températures de réduction

2.3.2.1. Réductibilité des phases actives supportées 1RhMG30 et 1RhS30CR

Nous avons étudié dans un premier temps la réduction de catalyseurs contenant 1 m% en Rh sur les deux supports. Différentes températures sont identifiables sur les signaux TCD des échantillons (Figure 2-21). Celles-ci sont attribuées à la réduction de phases Rh-O dont les natures ont été déterminées précédemment par DRX et ATD-ATG. Ainsi, le catalyseur 1RhMG30-450 présente majoritairement deux signaux de réduction à environ 100 et 300 °C. Le premier pic, autour de 100 °C, correspond à la réduction d'oxydes de rhodium IV (RhO_2) sous forme de cristallites 3D bien dispersées sur le support [139]. Le second pic de réduction (300 °C) correspond lui plutôt à la réduction de complexes d'oxyde de rhodium III (Rh_2O_3) amorphes. Un épaulement de faible intensité autour de 380 °C a été également identifié. Ce pic pourrait être la résultante d'un début de transformation de complexes RhO_{2-x} vers des oxydes métastables de rhodium III ou IV amorphes. En effet, une TPR réalisée sur un échantillon identique calciné une seconde fois voit la présence de cet épaulement disparaître au profit d'une augmentation de l'intensité du signal à 100 et 300 °C et une ligne de base modifiée au-dessus de 500 °C avec un léger pic à 750 °C (Figure 2-22). La diminution de la consommation d'hydrogène entre 100 et 300 °C associée à l'affinement des pics de réduction, traduit ainsi une meilleure « définition » des oxydes en surface.

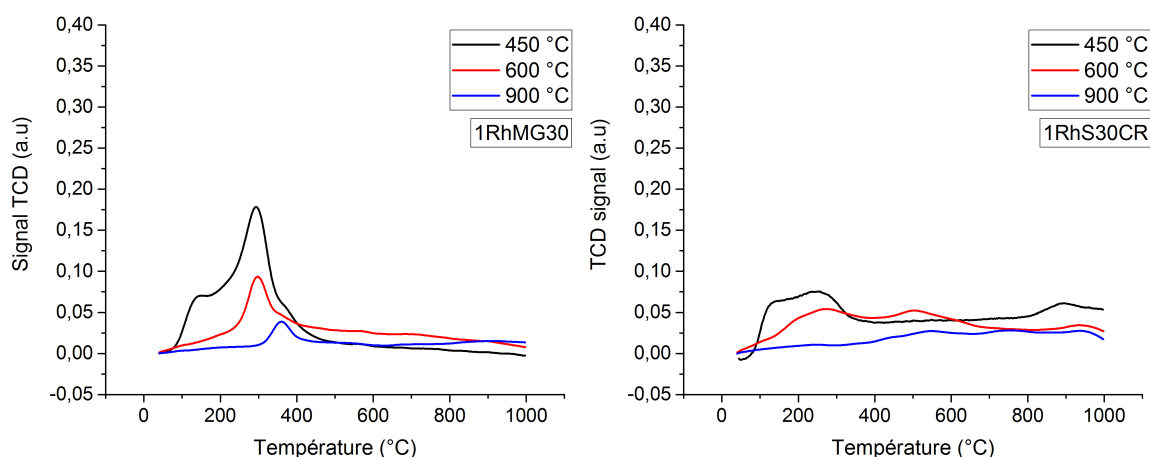


Figure 2-21 Analyses TPR réalisées sur des catalyseurs 1RhMG30 et 1RhS30CR calcinés sous air à 450, 600 et 900 °C pendant 4 heures

Le signal TPR de l'analyse du catalyseur 1RhS30CR-450 révèle un comportement différent. Ainsi un volume d'hydrogène consommé pour la réduction environ deux fois plus

faible que pour le catalyseur 1RhMG30-450. Le pic large entre 100 et 300 °C peut être déconvolué notamment en deux pics distincts identiques à ceux observés sur le catalyseur 1RhMG30-450. Un autre pic à 900 °C correspondrait lui à la réduction d'une solution solide de type Mg-Rh-O. Ce support semble ainsi favoriser la formation de solutions solides dès les basses températures de calcination, ce qui pourrait suggérer un ancrage chimique plus important des phases actives sur ce support. La présence d'une solution solide caractéristique du pic de réduction à haute température justifie la faible intensité des pics de réduction entre 100 et 300 °C.

Après calcination de ces mêmes catalyseurs à 600 °C, l'intensité des pics de réduction diminue fortement. Pour le catalyseur 1RhMG30-600, quasiment 50 % d'hydrogène en moins est consommé pour la réduction des phases actives. Les quantités d'oxydes à réduire diminuent différemment suivant le support, mais résultent globalement de la transformation progressive des oxydes IV en oxyde III. La contribution des oxydes de rhodium IV disparaît ainsi totalement dès 600 °C. Une déformation de la ligne de base entre 400 et 800 °C apparaît pour le catalyseur 1RhMG30-600 ainsi qu'un nouveau pic de réduction à 500 °C dans le cas du catalyseur 1RhS30CR-600. Ceci suggère la présence de phases de transition 2D en interaction plus importante avec le support. Elles semblent mieux définies dans le cas du support S30CR, confirmant notre hypothèse que ce support favorise un ancrage chimique des particules.

Une fois calciné à 900 °C, plus aucun pic associé à la réduction de complexe de rhodium IV n'est observé. L'ensemble du rhodium se trouve soit sous la forme d'oxydes III 2D soit sous forme de solutions solides. Dans le cas du catalyseur 1RhMG30-900, un pic de réduction des oxydes III bien défini autour de 350 °C, est décalé vers les hautes températures probablement du fait de l'agrandissement de la taille des particules d'oxydes. Dans le cas du catalyseur 1RhS30CR-900, l'ensemble des oxydes de rhodium III sont sous la forme d'oxyde 2D en forte interaction avec le support car réduits au-dessus de 500 °C. Les deux catalyseurs présentent à cette température de calcination des signes de réduction de solutions solides au-dessus de 900 °C. Tant que la limite de solubilité des cations Rh^{3+} dans la structure cristalline du support n'est pas dépassée, il pourrait y avoir formation de solutions primaires, voire secondaires, accompagnées de la formation de compositions chimiques intermédiaires. Ces dernières expliqueraient la largeur des pics de consommation d'hydrogène à haute température.

Les analyses de chimisorption réalisées sur les catalyseurs 1RhMG30-450 ayant subi respectivement une et deux calcinations successives révèlent une chute rapide de la dispersion des phases actives de 80 % à 55 %, associée à un grossissement modéré de la taille moyenne des particules de 1,3 à 1,9 nm. La seconde calcination conduit donc à une diminution de la SMA calculée de 370 à 250 $m^2 \cdot g^{-1}_{\text{métal}}$. Cette très forte dispersion du catalyseur après la première calcination rend donc compte d'une forte mobilité des oxydes de rhodium en surface en faible interaction sur ce support.

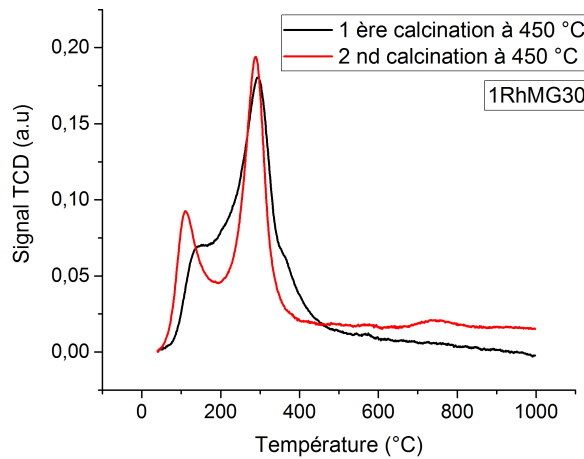


Figure 2-22 Analyses TPR réalisées sur deux catalyseurs 1RhMG30 après une et deux calcinations successives à 450 °C/4 h sous air (1 °C/min)

Une analyse complémentaire de cyclage programmée de réduction, oxydation puis de nouveau réduction, appelée TPR/TPO/TPR a été réalisée sur les catalyseurs 1RhMG30-450 et 1RhS30CR-450 afin de déterminer le comportement des phases actives réduites face à une atmosphère oxydante, et d'étudier la réductibilité des phases actives une fois oxydées (Figure 2-23).

La première réduction réalisée est identique à celles observées sur les TPR effectuées précédemment. Il est observé une réduction des oxydes de rhodium III et IV quasi-totale sur les deux supports entre 100 et 300 °C et une formation de solution solide réduite à haute température pour le cas du catalyseur 1RhS30CR-450. Lors du cycle d'oxydation, une consommation d'oxygène dès 200 °C est observée, traduisant l'oxydation rapide et à basse température du rhodium métallique. Dans le cas du catalyseur 1RhMG30-450, cette oxydation se produit majoritairement jusqu'à 400 °C puis diminue alors qu'elle continue jusqu'à 600 °C pour le catalyseur 1RhS30CR-450. Cela suggère que les particules de rhodium métallique en surface du support MG30 sont moins ancrées sur le premier support. Une consommation d'oxygène prononcée entre 800 et 1000 °C est également rapportée et pourrait traduire des changements de structure au sein des solutions solides, pour former des composés de type $Mg_{1-x}Rh_xO_2$ ou $MgRh_{2x}Al_{2-x}O_4$.

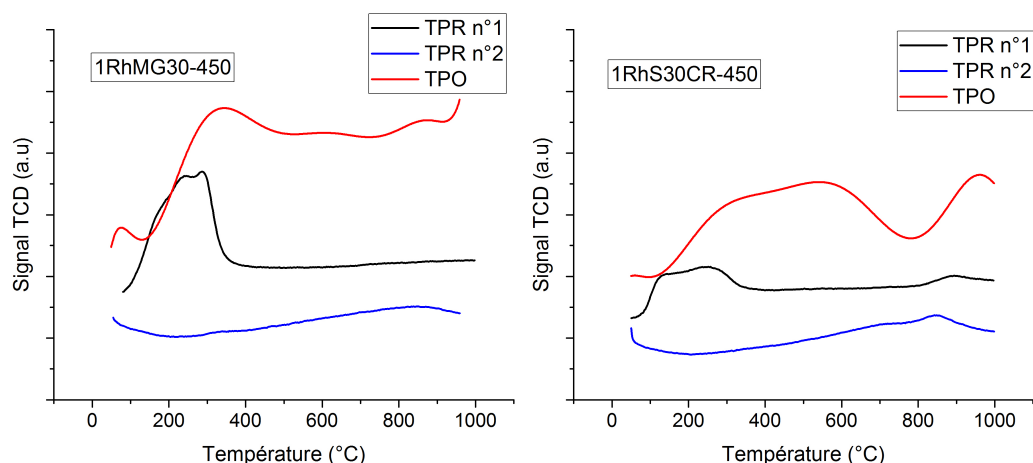


Figure 2-23 Analyses TPR/TPO/TPR réalisées sur les catalyseurs 1RhMG30-450 et 1RhS30CR-450

La seconde TPR réalisée après l'oxydation va dans le sens de cette hypothèse avec la faible réductibilité des oxydes de rhodium formés sur une large plage de température depuis 600 jusqu'à 900 °C. L'ensemble des phases actives est alors inséré dans la structure du spinelle.

2.3.2.2. Réductibilité des phases actives supportées 5RhMG30 et 5RhS30CR

L'influence de la teneur en phase active sur les propriétés catalytiques des supports a également été étudiée par le biais de la caractérisation de catalyseurs chargés à 5 m% en Rh. Nous l'avons décrit précédemment, l'intensité des pics de réduction dépend en partie de la quantité totale d'oxyde à réduire. Deux remarques peuvent alors être faites quant aux résultats obtenus et présentés Figure 2-24 :

- L'intensité des pics de réduction est globalement supérieure pour la réduction des catalyseurs 5Rh par rapport aux catalyseurs 1Rh. Les volumes d'hydrogènes consommés ne sont cependant pas proportionnels aux quantités de phases actives incorporées.
- Les températures de réduction des oxydes diffèrent des catalyseurs précédents, témoignant de phases actives de nature distinctes. Théoriquement, des taux de métal actif faibles engendrent la formation d'agrégats d'oxydes de petite dimension, en forte interaction avec le support, ayant pour conséquence des températures de réduction supérieures.

Dans le cas du catalyseur 5RhMG30-450, les températures de réduction sont identiques à celles observées pour le catalyseur 1RhMG30-450, à savoir une réduction entre 100 et 200 °C des oxydes 3D de rhodium III et une réduction autour de 300 °C des oxydes 2D amorphes de rhodium IV. Deux pics distincts de réduction des oxydes 3D à 100 et 170 °C sont discernables et pourraient témoigner d'une distribution bimodale des oxydes 3D en surface. La taille moyenne des cristallites de rhodium déterminée par chimisorption et présentée au paragraphe 2.3.3 est effectivement supérieure comparée au

catalyseur 1RhMG30-450. Le catalyseur 5RhS30CR-450 présente deux pics bien définis à 100 et 270 °C qui sont indexés de la même manière que précédemment. Le ratio d'intensité entre les pics de réduction associés aux oxydes III et IV est inversé par rapport aux catalyseurs 1Rh. Ceci peut être attribué à une saturation de la surface du support par les oxydes de rhodium, qui se regroupent sous forme d'oxyde 3D pour minimiser leurs énergies de surface. Aucun phénomène de réduction à haute température attribué à la formation de solution solide n'est observable.

Après calcination à 600 °C, la majeure partie des oxydes de rhodium du catalyseur 5RhMG30-600 se trouvent sous forme d'oxyde de rhodium III et sont réduits autour de 300 °C. La contribution des oxydes de rhodium IV disparaît progressivement sur les deux supports. Ceci, ajouté à une déformation positive de la ligne de base vers les hautes températures, traduit encore le développement d'interactions entre les phases actives et le support avec l'augmentation progressive de la température de calcination. Un pic de réduction à 200 °C, témoin d'un début de cristallisation de la phase d'oxyde de rhodium III sur les deux supports est également observé. Parfaitement défini sur le catalyseur 5RhS30CR-600, il apparaît également si l'on déconvolue le signal de réduction du catalyseur 5RhMG30-600 entre 100 et 300 °C.

Après calcination à 900 °C, le catalyseur 5RHMG30-900 présente deux pics de réduction à 200 et 320 °C, correspondant respectivement à la réduction de clusters d'oxydes III cristallisés et à la réduction de la phase amorphe Rh_2O_3 . Cette observation est plus aisée sur le catalyseur 5RhS30CR-900, pour lequel nous avons montré par DRX que la cristallisation de la phase Rh_2O_3 était plus prononcée. En effet, sur ce catalyseur, seule la phase Rh_2O_3 cristallisée se réduit et aucun autre oxyde amorphe ne semble présent. Le pic de réduction de cette phase cristallisée est décalé vers les hautes températures, possiblement par augmentation de la taille des cristallites ou par transformation de la phase $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ en $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$. Les deux catalyseurs calcinés à 900 °C présentent en plus un large pic de réduction depuis 550 °C jusqu'à 1000 °C, associé probablement à la réduction d'une partie des phases actives en très forte interaction avec le support, probablement sous forme de complexes oxydes, de solutions solides ou encapsulées dans le support [143].

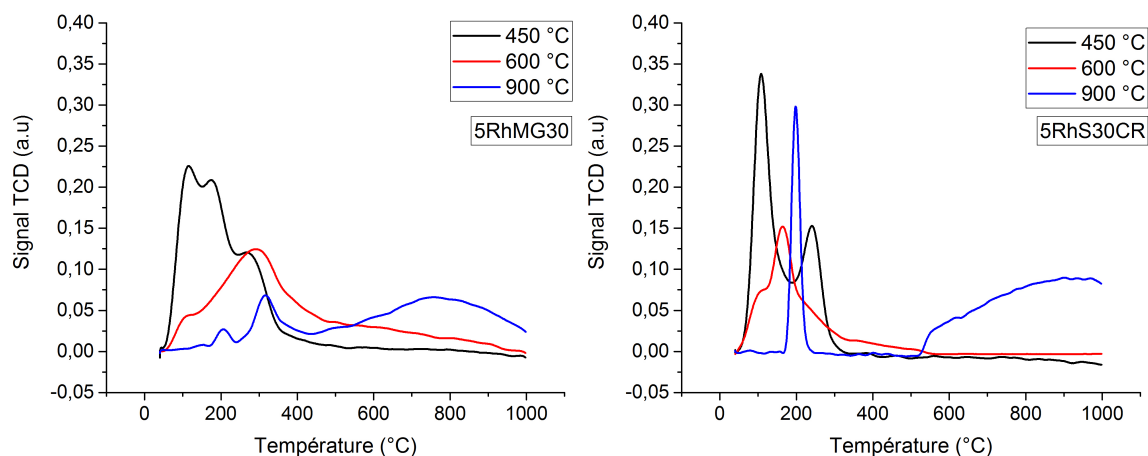


Figure 2-24 Analyses TPR des catalyseurs 5RhMG30 et 5RhS30CR calcinés à 450, 600 et 900 °C pendant 4 heures sous air

Une analyse TPR/TPO/TPR a été réalisée sur un catalyseur 5RhMG30-450 (Figure 2-25). Cette analyse a révélé un comportement similaire aux catalyseurs 1Rh lors de l'oxydation bien que celle-ci débute à plus haute température. La seconde réduction a également permis d'observer une consommation d'hydrogène unique centrée autour de 170 °C. Celle-ci pourrait correspondre à la réduction de particules de rhodium métalliques oxydées à leur surface lors de l'analyse TPO.

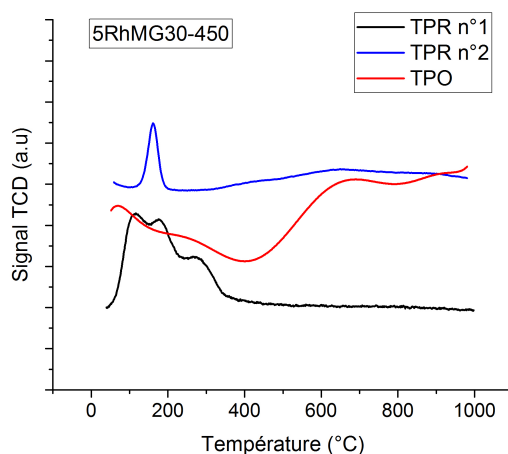


Figure 2-25 Analyses TPR/TPO/TPR du catalyseur 5RhMG30-450

2.3.3. Caractérisation des phases activées

2.3.3.1. Influence de l'atmosphère réductrice

Les analyses TPR et TPO résumées au paragraphe précédent ont permis de déterminer l'influence de la température de calcination sur la réductibilité des phases actives sous atmosphère fortement chargée en hydrogène (Ar/5% H_2). La configuration de notre laboratoire ne nous permet cependant pas de réaliser la réduction des phases actives dans une atmosphère aussi réductrice que celle pratiquée pendant les analyses TPR. Afin

d'étudier les microstructures des phases actives avant leur vieillissement hydrothermal, ces dernières sont dites « pré-réduites » *in-situ* dans un four sous un flux d'argon hydrogéné ($\text{Ar}/2\%\text{H}_2$) puis sont caractérisées par chimisorption d'hydrogène et analyse d'images HRSTEM. La valeur moyenne de la taille des phases actives est calculée sur un minimum de 100 particules métalliques mesurées sur au moins trois clichés HRSTEM, sur des zones différentes. L'objectif est de déterminer l'influence de la température de calcination sur l'activité des catalyseurs. Dans le cadre de cette étude, un vieillissement en conditions hydrothermales a également été effectué au laboratoire dans le banc décrit ci-après.

Une série d'analyses TPR des phases actives pré-réduites a été effectuée dans le but de connaître l'influence de la composition de l'atmosphère réductrice sur la réduction des complexes métalliques. Pour cela, des catalyseurs 1RhMG30-450 ont été pré-réduits à différentes températures, à savoir 350, 600 et 900 °C et comparés ensuite aux catalyseurs sans réduction préalable (Figure 2-26).

Sur le catalyseur 1RhMG30-450 pré-réduit à 350 °C sous $\text{Ar}/2\%\text{H}_2$, l'absence de pic de consommation d'hydrogène en dessous de 200 °C témoigne de la réduction quasi complète des complexes d'oxydes III en 3D. Cette analyse nous donne une première indication sur la taille de ces phases actives. En effet, une réduction à basse température sous une faible pression partielle en hydrogène suggère des tailles de cristallites d'oxydes de rhodium de faible dimension facilement réductible. Un pic déjà rencontré à 300 °C n'est que faiblement réduit à cette température et sous cette faible pression partielle en hydrogène. A 360 °C, un pic caractéristique de réduction présent sur le signal de réduction du catalyseur non pré-réduit confirme la réduction d'oxydes 2D sous deux interactions différentes avec le support. Contrairement à l'étude de la réduction des catalyseurs 1RhMG30 calcinés deux fois à 450 °C, cette pré-réduction ne s'accompagne pas d'une formation de composés se réduisant à plus haute température.

Les phénomènes de coalescence sont globalement cinétiquement accrus au-dessus de 600 °C [144]. Après pré-réduction à 600 °C, l'ensemble des oxydes de rhodium IV et une partie des oxydes de rhodium III sont réduits. L'intensité du pic de réduction autour de 300 °C laisse suggérer qu'une part encore importante des oxydes est en interaction relativement forte avec le support et ne peut pas encore être réduit, à cette température et sous $\text{Ar}/2\%\text{H}_2$.

Dès le prétraitement thermique réducteur à 900 °C, la quasi-totalité des phases actives est sous la forme métallique. Une consommation d'hydrogène d'intensité faible à 300 °C est encore visible et suggère d'augmenter encore légèrement la température de pré-réduction. Une légère déformation de la ligne de base du signal TCD entre 400 et 600 °C pourrait correspondre à la réduction de certains oxydes de rhodium partiellement cristallisés. Il est intéressant de noter que cette activation n'engendre pas, quelle que soit la température de traitement thermique, de formation de solution solide. Ceci est particulièrement intéressant pour pouvoir corrélérer ensuite les résultats des analyses TPR aux mesures de chimisorption et HRSTEM.

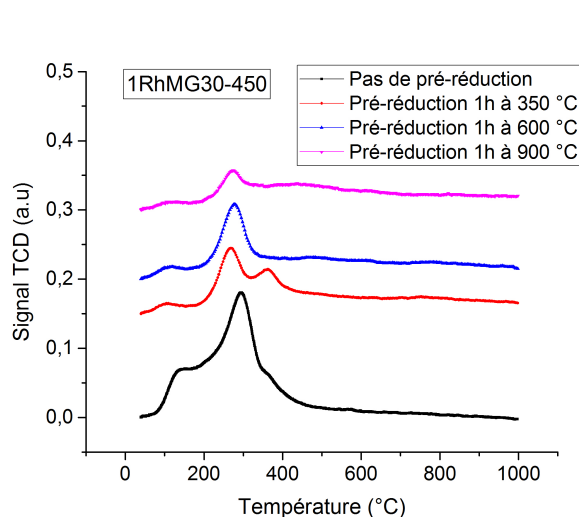


Figure 2-26 Analyses TPR des catalyseurs 1RhMG30-450 pré-réduits dans les conditions disponibles en laboratoire pour la réduction préliminaire au vieillissement hydrothermal ($Ar/2\%H_2$, débit $140\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$)

Des analyses de chimisorption d'hydrogène ont été réalisées sur des catalyseurs 1RhMG30-450 calcinés et pré-réduits et comparés au catalyseur uniquement calciné. Le catalyseur réduit uniquement *in-situ* dans l'appareil présente une dispersion des particules très élevée (Tableau 2-2). L'instabilité de cet état est confirmée par les analyses réalisées après une seconde calcination ou une pré-réduction de ce même échantillon à 350 °C . Les observations HRSTEM du catalyseur pré-réduit à 350 °C révèlent ainsi que les phases actives ne sont pas totalement définies (Figure 2-27-a,b). La taille des phases actives a été mesurée par analyse d'images entre 1 et 2 nm. Il est intéressant de noter à ce stade la proximité importante entre les particules de rhodium qui recouvrent uniformément l'ensemble de la surface.

Après réduction, à 1000 °C (Figure 2-27-c,d), la distribution en taille des particules devient bimodale avec une population moyenne centrée autour de 3 nm environ. Des particules de taille jusqu'à 5 nm sont présentes, bien que minoritaires en nombre par rapport aux particules de taille 2 nm. Celles-ci sont probablement dues à la coalescence de particules de plus petites tailles qui ont migré jusqu'à une position plus stable notamment au niveau des arrêtes du support. Elles sont à l'origine du diamètre moyen plus élevé déterminé par chimisorption.

La même étude réalisée sur un catalyseur 1RhS30CR-450 a montré un comportement similaire au catalyseur 1RhMG30-450 uniquement dans le cas de la pré-réduction à 350 °C (Figure 2-28-e,f). Une distribution monomodale avec des tailles proches du nanomètre a également été déterminée. Cependant, après réduction à 1000 °C , et bien que la taille des phases actives ne varie que faiblement, le nombre et la proximité des phases actives en surface ont fortement diminué (Figure 2-28-g,h). Cette différence explique la taille supérieure déterminée par chimisorption qui n'est pas en accord avec la taille moyenne déterminée par analyse d'images HRSTEM. Ainsi, même sous atmosphère légèrement réductrice, le support S30CR semble développer des interactions fortes avec les phases actives et il est possible qu'une partie des phases actives soit rentrée au sein de la

structure du spinelle. La taille des particules réduites déterminée par chimisorption n'est alors pas en concordance avec les observations réalisées sur ce catalyseur. Une surestimation importante de la quantité de phases actives disponibles pour le calcul est prise en compte par l'appareil.

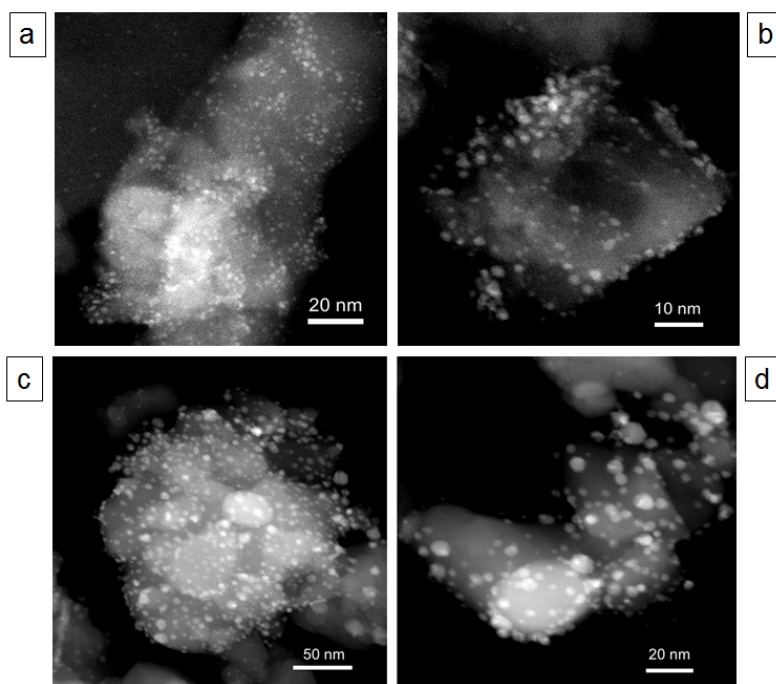


Figure 2-27 Observations HRSTEM des catalyseurs 1RhMG30-450 à l'état frais et pré-réduits à 350 °C/1h (a et b) et à 1000 °C/1h (c et d)

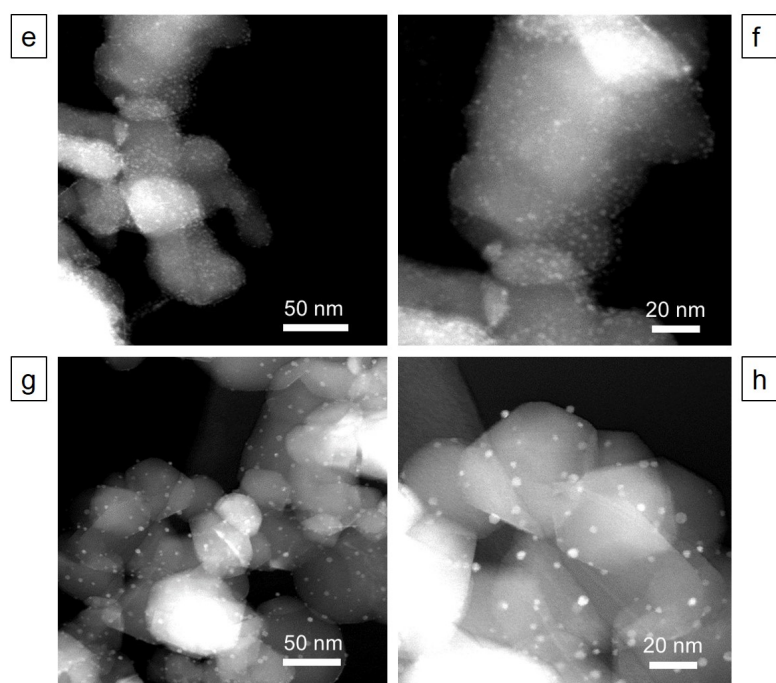


Figure 2-28 Observations HRSTEM des catalyseurs 1RhS30CR-450 à l'état frais et pré-réduits à 350 °C/1h (e et f) et à 1000 °C/1h (g et h)

Tableau 2-2 Résumé des mesures de chimisorption H_2 en mode statique et des analyses d'images HRSTEM réalisées sur les catalyseurs 1RhMG30-450 et 1RhS30CR-450 en fonction de l'atmosphère de réduction

Catalyseur	T° de calcination ^a /pré-réduction ^b (°C)	Analyse par chimisorption d'hydrogène en mode statique ^c			Analyse d'images HRSTEM ^d
		Dispersion métallique (%)	Surface spécifique métallique (m ² /g métal)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)
1RhMG30	450/-	84	369	1,3	-
	450+450/-	55	250	1,9	-
	450/350	57	254	1,9	1,5
	450/600	41	180	2,7	-
	450/900	39	167	2,9	-
	450/1000	36	158	3,0	3,1
1RhS30CR	450/-	69	304	1,6	-
	450/350	50	221	2,2	1,4
	450/1000	15	67	7,1	3,3

^a Calcination sous air, 4 h, vitesse de montée et descente 1 °C/min
^b Pré-réduction sous Ar/2 %H₂, 140 ml.min⁻¹, 1h, vitesse de montée et descente 5 °C/min
^c Chimisorption d'hydrogène après réduction *in-situ* à 400 °C/1h sous Ar/5 %H₂
^d Analyse d'images sur des clichés MET en mode HRSTEM après pré-réduction

2.3.3.2. Propriétés microstructurales des phases 1RhMG30 et 1RhS30CR

L'étude précédente, en accord avec les résultats des analyses TPR, a permis de mettre au jour le développement d'interactions fortes entre le support et les phases actives, notamment en fonction de la nature du choix du support. Afin de caractériser ces interactions, les morphologies des phases actives après calcination sous différentes températures et réduites sous Ar/2%H₂ à 1000 °C ont été déterminées par HRSTEM et confrontées aux analyses de chimisorption H₂.

Les analyses d'images HRSTEM ont montré des morphologies de phases actives sur le catalyseur 1RhS30CR globalement identiques après réduction quelle que soit la température de calcination préalable (Figure 2-30-g-l). Cette observation est en accord avec les valeurs très proches déterminées par chimisorption. Le nombre de particules métalliques présentes en surface est globalement plus faible que dans le cas du catalyseur 1RhMG30 mais celles-ci sont réparties de manière plus uniforme et espacées de façon quasi équidistante les unes des autres. Cette répartition pourrait permettre en théorie de limiter la coalescence par mûrissement d'Ostwald de ces phases actives, car la mobilité des particules réduites, définie par les lois de Hüttig et Tamman, est somme toute limitée dans le cas de l'utilisation de rhodium [145]. Globalement en accord avec les TPR, une part importante du rhodium est en interaction forte avec le support. Ces phases actives ont été observées par HRTEM après pré-réduction et leur forme a révélé des particules en interaction forte avec le support, expliquant leur étalement sur le support (Figure 2-29). Certaines d'entre elles sont encapsulées (Figure 2-29-c) [146].

Les calcinations effectuées à 900 °C ne semblent cependant pas avoir conduit à la coalescence trop importante d'oxydes qui auraient été réduits sous forme de clusters de taille importante. Au contraire, quelle que soit la température de calcination, 450, 600 ou 900 °C, les particules métalliques sont de très faibles dimensions, proche d'un ou deux nanomètres (Figure 2-30-h,j,l). En accord avec les TPR, les toutes petites particules peuvent être dues à la réduction de solutions solides formées dès les basses températures et réduites sous Ar/5%H₂ autour de 900 °C.

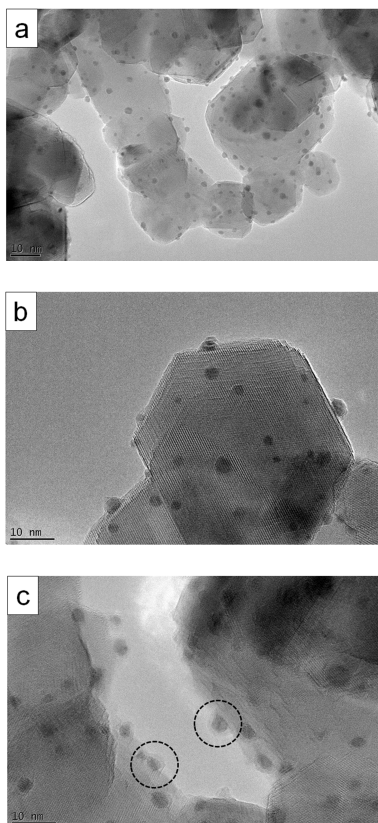


Figure 2-29 Images HRTEM d'un catalyseur 1RhS30CR-450 pré-réduit à 1000 °C/1h (a), et zoom sur des phases actives en interaction forte avec le support (b) et encapsulées (c)

A contrario, le catalyseur 1RhMG30 présente un comportement singulier selon la température de calcination. L'échantillon 1RhMG30-450 montre après réduction une distribution fortement bimodale des phases actives dont la taille varie autour de 1,5 nm pour les particules les plus divisées, et 5 nm pour celles issues de la coalescence (Figure 2-30-a,b). La calcination à basse température semble avoir conduit à des phases actives en interaction faible avec le support, qui ont en partie déjà coalescées entre elles. Les observations des catalyseurs réduits après calcination à plus haute température (600 °C, Figure 2-30-c,d) présentent en effet presque exclusivement des particules de taille environ 3 à 4 nm, suggérant la création d'interactions chimiques plus fortes avec le support. Cette hypothèse est en accord avec la déformation de la ligne de base des signaux TPR entre 300 et 600 °C.

Après calcination à 900 °C, un nombre plus faible de phases actives est observable en surface du support MG30 (Figure 2-30-e,f). Cela suggère qu'au moins une partie des

phases actives est elle aussi non réduite. Il est possible que l'atmosphère ne soit pas assez réductrice pour réduire l'ensemble des solutions solides formées lors de la calcination.

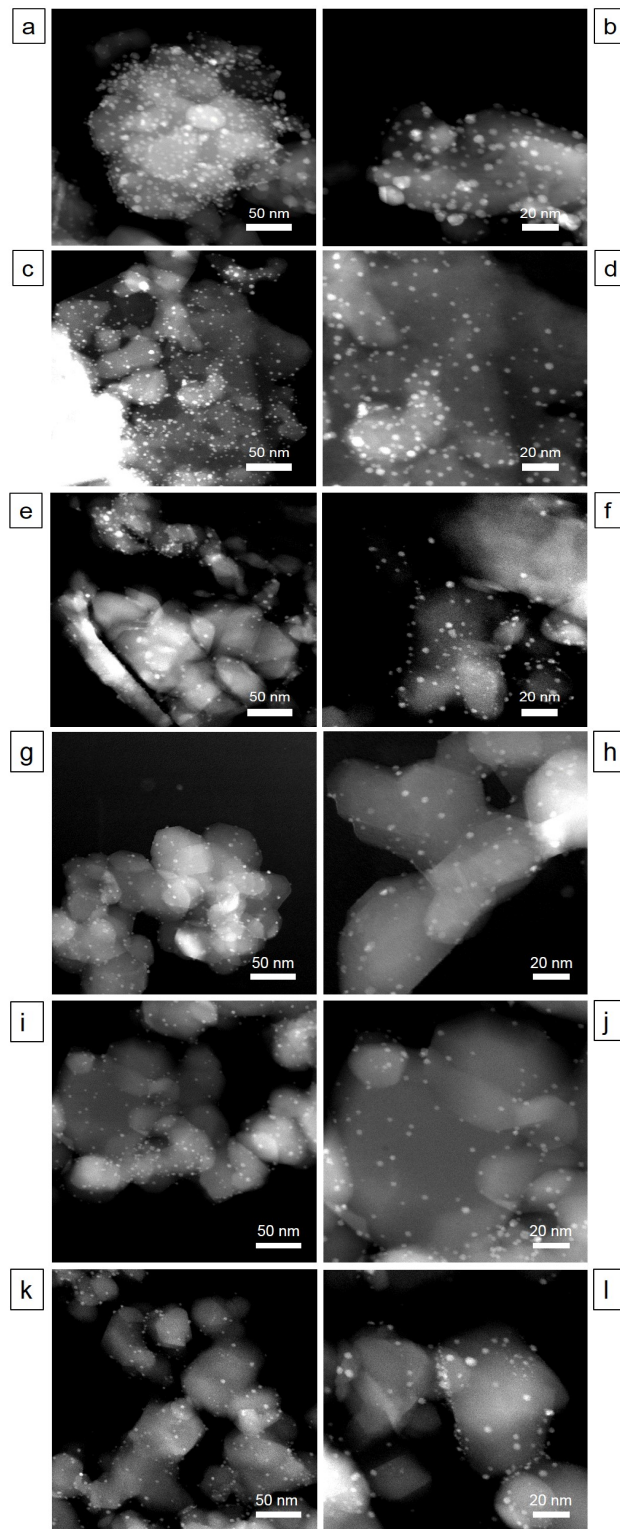


Figure 2-30 Observations HRSTEM des catalyseurs 1RhMG30 (a-f) et 1RhS30CR (g-l) à l'état frais, calcinés à 450 °C (a, b, g et h), 600 °C (c, d, i et j), et 900 °C (e, f, k et l) et pré-réduits à 1000 °C/1h

Les analyses de chimisorption réalisées sur l'ensemble des catalyseurs pré-réduits après différentes températures de calcination ont révélé des valeurs bien différentes par rapport aux observations HRSTEM (Tableau 2-3). L'augmentation générale des SMA et tailles de particules calculées sont à mettre en relation avec la diminution du nombre de phases actives accessibles pour le gaz d'analyse. Une partie des phases actives après calcination à plus haute température n'est sûrement pas réduite sous la faible pression partielle en hydrogène et explique cette surestimation des valeurs en chimisorption par rapport aux valeurs calculée depuis les observations HRSTEM. Avec l'augmentation de la température de calcination, le nombre de phases actives réduites est plus faible, expliquant les valeurs inférieures de SMA calculées par chimisorption. Ceci est largement visible sur le support MG30, tandis que le support S30CR présente un comportement globalement inchangé lors de l'augmentation de la température.

Tableau 2-3 Résumé des mesures de chimisorption H_2 en mode statique et des analyses d'images HRSTEM réalisées sur les catalyseurs 1RhMG30 et 1RhS30CR en fonction de la température de calcination

Catalyseur	T° de calcination ^a /pré-réduction ^b (°C)	Analyse par chimisorption d'hydrogène en mode statique ^c			Analyse d'images HRSTEM ^d
		Dispersion (%)	Surface spécifique métallique (m ² /g métal)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)
1RhMG30	450/1000	36	158	3,0	3,8
	600/1000	22	96	5,0	3,7
	900/1000	18	80	5,6	3,6
1RhS30CR	450/1000	15	67	7,1	3,3
	600/1000	13	62	7,7	3,4
	900/1000	14	58	8,3	3,6

^a Calcination sous air, 4 h, vitesse de montée et descente 1 °C/min

^b Pré-réduction sous Ar/2 %H₂, 140 mL.min⁻¹, 1h, vitesse de montée et descente 5 °C/min

^c Chimisorption d'hydrogène après réduction *in-situ* à 400 °C/1h sous Ar/5 %H₂

^d Analyse d'images sur des clichés MET en mode HRSTEM après pré-réduction

2.3.3.3. Propriétés microstructurales des phases 5RhMG30 et 5RhS30CR

Les analyses TPR ont montré de grandes disparités entre la réduction des catalyseurs 1Rh et 5Rh. La même étude que celle présentée ci-avant a été réalisée afin d'étudier l'influence de la teneur initiale en phase active sur la morphologie des phases réduites après les différents cycles thermiques proposés.

Le nombre de particules actives métalliques observable par HRSTEM en surface des catalyseurs est en accord avec les volumes d'hydrogène consommés lors des analyses TPR et bien supérieur que dans le cas des catalyseurs 1Rh (Figure 2-31). Une distribution en nombre de phases actives plus importante par particule de support est observée sur les deux supports contrairement. Ceci est également en accord avec les TPR où l'aire mesurée sous les pics de réduction des signaux TCD est plus importante sur les deux supports.

Une distribution bimodale des particules actives centrée autour de 3 et 8 nm est observée sur les deux catalyseurs 1RhMG30-450 et 1RhS30CR-450 (Figure 2-31-a,b,g,h). Comme pour les catalyseurs 1Rh, la distribution des tailles des particules s'homogénéise avec l'augmentation de la température de calcination à 600 °C et la coalescence des toutes petites particules, pour atteindre des tailles approximatives entre 3 et 5 nm (Figure 2-31-c,d,i,j). Pour 5 m% de rhodium, une diminution moins flagrante du nombre de phases actives réduites est observée que sur les catalyseurs 1 m%. Des taux importants de phases actives conduisent en effet généralement à la formation d'oxydes de grande dimension en faible interaction avec le support qui sont réduits sous la forme de particules agglomérées. Les catalyseurs supportés sur le support S30CR présentent toujours moins de particules réduites que sur le support MG30, ceci étant confirmé par les analyses de chimisorption, où des SMA plus importantes sont déterminés.

On observe sur les deux catalyseurs la présence d'un nombre important de toutes petites particules dont la taille est proche du nanomètre, notamment après calcination à 900 °C (Figure 2-31-e,f,k,l). Elles pourraient provenir de la réduction de solutions solides. Les mesures de chimisorption réalisées sur les catalyseurs 5Rh ne sont pas totalement représentatives des tailles réelles observées en HRSTEM (Tableau 2-4). Il est en effet probable qu'une partie des phases actives imprégnées n'ont pas pu être réduites. Les TPR réalisées ont en effet montré que pour les catalyseurs calcinés à 900 °C, une partie importante des oxydes est réduite à partir de 600 °C. Or les mesures de chimisorption sont réalisées après pré-réduction à 1000 °C sous atmosphère Ar/2%H₂ puis réduction *in-situ* sous une atmosphère identique aux TPR à seulement 400 °C (Ar/5%H₂). Les proportions de rhodium sous forme réduite, prises en compte dans le calcul, sont donc très probablement surestimées par le logiciel de calcul et conduisent à une surestimation de la taille réelle des particules et à des dispersions trop faibles. Une partie de ces phases en solutions solides, réduites sous Ar/2%H₂, expliquent les valeurs de dispersion du catalyseur 5RhS30CR-900.

Les morphologies des phases actives portées par les deux supports, quelque soit la température préalable de calcination sont globalement assez proches et ne diffèrent que par le nombre de phases actives à l'état réduit, par particule.

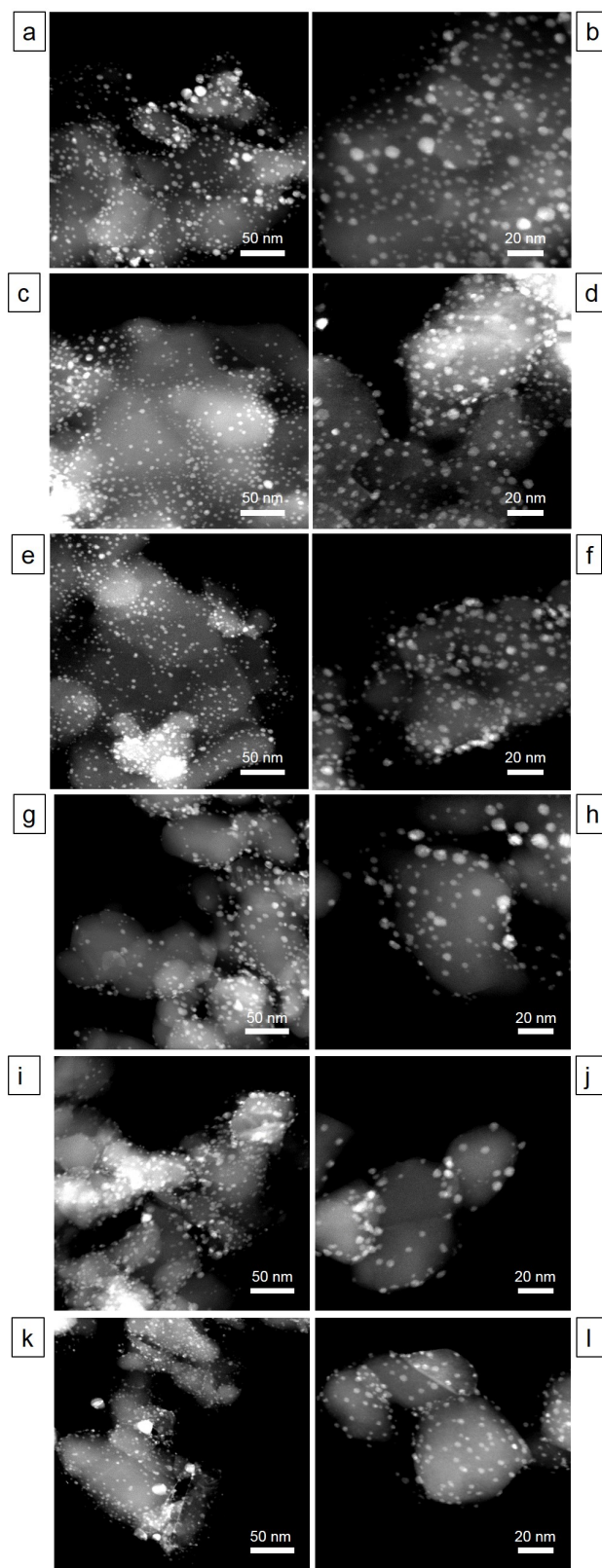


Figure 2-31 Observations HRSTEM des catalyseurs 5RhMG30 (a-f) et 5RhS30CR (g-l) à l'état frais, calcinés à 450 °C (a, b, g et h), 600 °C (c, d, i et j), et 900 °C (e, f, k et l) et pré-réduits à 1000 °C/1h

Tableau 2-4 Résumé des mesures de chimisorption H_2 en mode statique et des analyses d'images HRSTEM réalisées sur les catalyseurs 5RhMG30 et 5RhS30CR après pré-réduction en fonction de la température de calcination

Catalyseur	T° de calcination ^a /pré-réduction ^b (°C)	Analyse par chimisorption d'hydrogène en mode statique ^c			Analyse d'images HRSTEM ^d
		Dispersion (%)	Surface spécifique métallique (m ² /g _{métal})	Taille moyenne des particules métalliques (nm)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)
5RhMG30	450/1000	18	78,8	6,1	4,2
	600/1000	14	61	7,8	4,8
	900/1000	11	52	9,1	5,2
5RhS30CR	450/1000	10	43	11,3	4,3
	600/1000	8	36	13,6	4,7
	900/1000	10	45	10,7	4,0

^a Calcination sous air, 4 h, vitesse de montée et descente 1 °C/min
^b Pré-réduction sous Ar/2 %H₂, 140 ml.min⁻¹, 1h, vitesse de montée et descente 5 °C/min
^c Chimisorption d'hydrogène après réduction *in-situ* à 400 °C/1h sous Ar/5 %H₂
^d Analyse d'images sur des clichés MET en mode HRSTEM après pré-réduction

2.4. Comportement des catalyseurs sous atmosphère hydrothermale

2.4.1. Dispositif de vieillissement

Afin de simuler la désactivation des phases actives en conditions opératoires lors de la réaction SMR, des traitements hydrothermaux en four ont été réalisés. Un banc de vieillissement conçu au laboratoire commun IRCER/AIR LIQUIDE permet de travailler avec des mélanges gazeux jusqu'à 1000 °C sous différentes atmosphères et sous vapeur d'eau. Il permet également de réaliser la pré-réduction *in-situ* des catalyseurs avant les tests de vieillissement. Contrairement aux conditions réelles de la réaction SMR, les vieillissements hydrothermaux ont été réalisés à pression atmosphérique. Une représentation du schéma PID du montage du four de vieillissement est donnée Figure 2-32.

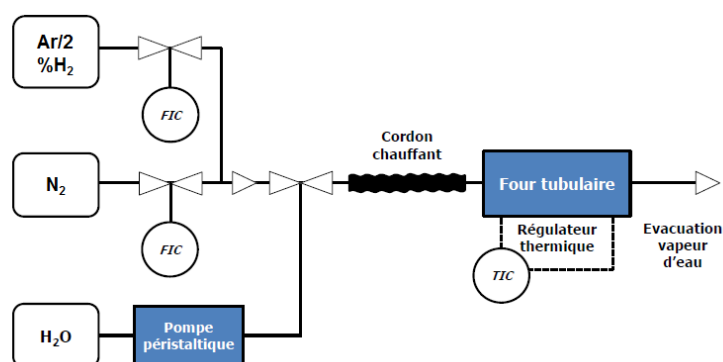


Figure 2-32 Schéma PID du banc de réduction et de vieillissement hydrothermal des catalyseurs

Différents débitmètres à bille FIC, pour « Flow rate Indication and Control » (marque Aalborg Instruments & Controls Inc., Etats-Unis) adaptés à chaque gaz en entrée ainsi qu'une pompe péristaltique (Watson & Marlow Inc., Etats-Unis) permettent de

contrôler la composition du mélange gazeux et de simuler différents rapports S/C. Le mélange gazeux est vaporisé avant l'entrée du four au moyen d'un cordon chauffant réglé à 350 °C. Une température de 850 °C à l'intérieur du four, voisine de celle classiquement rencontrée en fonctionnement industriel et une présence importante de vapeur d'eau dans le mélange gazeux (ratio molaire $H_2O/N_2 = 3$) a été choisie. L'échantillon est placé au centre du four tubulaire dans une nacelle en alumine (Umicore, Belgique) puis pré-réduit *in-situ* à la température choisie en fonction des TPR puis vieillis sous flux hydrothermal. La composition du mélange gazeux à la température de vieillissement (atteinte lors d'une montée à 5 °C/min) est présentée Tableau 2-5. Les températures internes sont contrôlées par des thermocouples (type K) placés au niveau des échantillons. La composition du mélange gazeux a été réglée pour un renouvellement complet du mélange gazeux dans le four toutes les 15 s (débit total de 2,1 l/min à la température du four).

Tableau 2-5 Composition du mélange gazeux à la pression atmosphérique et à température ambiante à l'entrée du cordon chauffant

	Ar/2% H_2	N_2	H_2O
Réduction	100 %	-	-
	140 ml.min ⁻¹	-	-
Vieillissement	-	25 % molaire	75 % molaire
	-	138 ml.min ⁻¹	0,3 ml.min ⁻¹

2.4.2. Influence sur les propriétés des supports spinelle

La capacité d'un support à maintenir une dispersion élevée des phases actives est gouvernée principalement par les interactions qu'il développe avec les oxydes après imprégnation. Cependant, la stabilité physique en conditions hydrothermales des supports est également très importante. Afin d'évaluer l'impact des traitements thermiques sur la structure des supports de spinelle, des poudres MG30 et S30CR mises en forme mais non imprégnées ont été calcinées sous différentes températures et vieilles sous flux hydrothermal pendant 15 heures à 850 °C. L'évolution de la surface spécifique développée par ces supports au cours des différents traitements thermiques a été suivie par physisorption de N_2 .

Les deux supports présentent après calcination à 450 °C, des surfaces spécifiques identiques avoisinant les 30 m².g⁻¹ (Figure 2-33). Une décroissance régulière de la surface spécifique est ensuite observée lors de l'augmentation de la température de calcination. Celle-ci est bien plus marquée dans le cas du spinelle MG30 après calcination à 900 °C où celui-ci retrouve quasiment sa surface spécifique d'avant attrition (12 m².g⁻¹), alors que le support S30CR présente une stabilité bien plus importante et développe encore presque 27 m².g⁻¹. L'influence du vieillissement sur les deux supports a également montré un comportement bien distinct. En effet, quelle que soit la température de calcination préalable, après 15 heures sous flux hydrothermal à 850 °C, le support MG30 ne développe plus que 30 % de sa surface spécifique initiale après attrition. Le support S30CR développe après vieillissement une surface quasi double par rapport au support MG30 et conserve cette surface quelle que soit la température de calcination préalable.

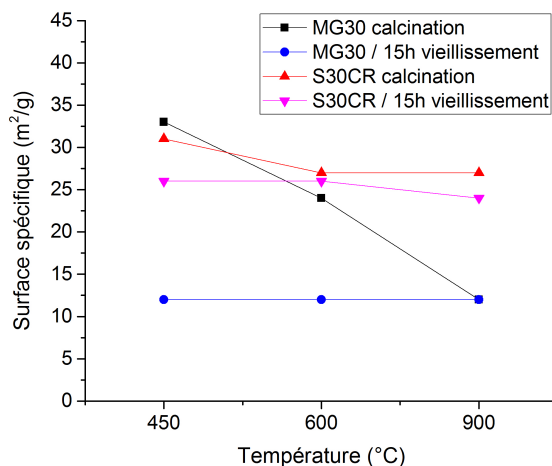


Figure 2-33 Influence de la température de calcination et du vieillissement hydrothermal sur la surface spécifique développée par les supports de catalyseur MG30 et S30CR

2.4.3. Caractérisation des phases vieilles

2.4.3.1. Propriétés microstructurales des phases 1RhMG30 et 1RhS30CR

Les analyses précédentes ont permis de mettre en évidence le développement d'interactions fortes entre le support et les phases actives lors de la calcination des catalyseurs. Ces interactions ont une influence directe sur la réduction et la morphologie des phases actives. Il est intéressant désormais d'observer l'évolution des catalyseurs dans des conditions proches de celles de la réaction SMR. Après pré-réduction *in-situ* à 1000 °C, puis vieillissement dans le four hydrothermal, les phases actives ont été caractérisées par HRSTEM.

Les analyses ont montré une évolution significative des phases actives supportées sur le support spinelle MG30 lors du vieillissement. La présence de vapeur d'eau est en effet connue pour favoriser largement le phénomène de coalescence des phases actives [147]. Le catalyseur 1RhMG30-450 vieilli, présente une distribution bimodale de taille de particules tout comme après pré-réduction (Figure 2-34-a). Des particules métalliques de diamètre proche de 2 nm sont observables, de même que des agglomérats de taille bien plus conséquente, proche de la dizaine de nanomètres. Ces dernières pourraient être la conséquence d'une migration de particules métalliques en surface. Les catalyseurs calcinés à plus haute température (600 °C) présentent une évolution morphologique identique avec toutefois un volume moindre de phases actives, notamment celles de faibles dimensions (Figure 2-34-b). Une majeure partie des phases actives semble en effet avoir coalescé. De petites particules sont encore observables dans les environnements lointains des agglomérats, et sont désormais trop isolées pour coalescer. Des clusters de phase active de très grande dimension (environ 25 nm) sont observés sur le catalyseur 1RhMG30-900 vieilli, témoin que l'augmentation de la température favorise la coalescence par migration des phases actives (Figure 2-34-c).

L'influence du vieillissement est beaucoup plus marquée pour les phases actives supportées sur le spinelle S30CR. Quelle que soit la température de calcination préalable à la pré-réduction, le volume des phases actives présentes après vieillissement est bien plus faible que pour le support MG30 (Figure 2-34-d-f). Cela traduit une possible insertion des cations Rh^{3+} au sein de la structure du spinelle [93], ou une encapsulation des particules réduites sur le support, comme démontré au paragraphe précédent sur les phases réduites. Les particules métalliques observables ont une taille moyenne bien supérieure à celle avant vieillissement. Le support semble développer des interactions importantes avec les oxydes en surface lors de la calcination, mais ne permet pas d'ancrer physiquement ou chimiquement les phases actives une fois celles-ci réduites. Un même constat est donné pour les catalyseurs calcinés à 600 °C. Pour les phases actives calcinées à 900 °C, la réduction de solutions solides a permis la conservation de particules de rhodium de petite dimension, encore visibles en surface après vieillissement. Des clusters de phases actives de grande dimension sont visibles à l'interface entre plusieurs particules de support, comme pour le catalyseur 1RhMG30-900 vieilli.

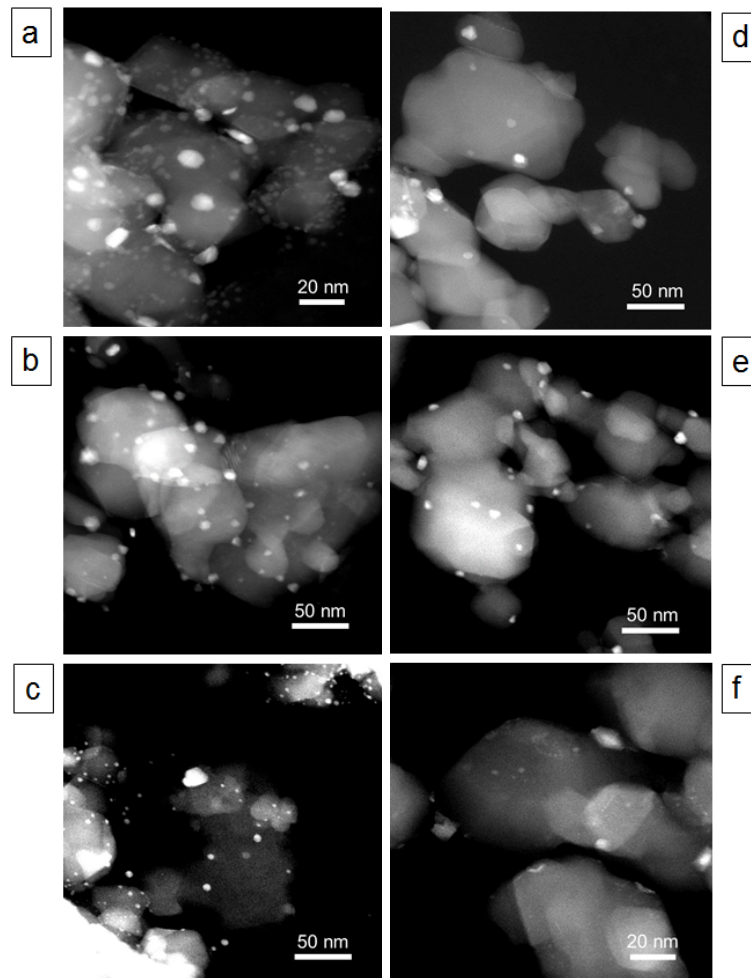


Figure 2-34 Observations HRSTEM des catalyseurs 1RhMG30 (a, b et c) et 1RhS30CR (d, e et f) calcinés à 450 °C (a et d), 600 °C (b et e) et 900 °C (c et f), pré-réduits à 1000 °C/1h et vieillis sous conditions hydrothermales (850 °C, ratio molaire $H_2O/N_2 = 3$) pendant 15 heures

Des images HRTEM prises sur les catalyseurs 1RhMG30 et 1RhS30CR vieillis montrent que de nombreuses phases actives se présentent après vieillissement sous forme de polygones à la surface du support. Leur forme est différente selon le support et la température de calcination, et traduit la formation à haute température de composés interfaciaux (Figure 2-35-a,b,c) [118]. L'ensemble des tailles moyennes de particules actives observées sur les catalyseurs vieillis est résumé Tableau 2-7. Il est à noter qu'une incertitude importante est donnée sur ces mesures et notamment dans le cas du catalyseur 1RhS30CR-900 vieilli, où le nombre faible de particules observables diminue la précision de la mesure.

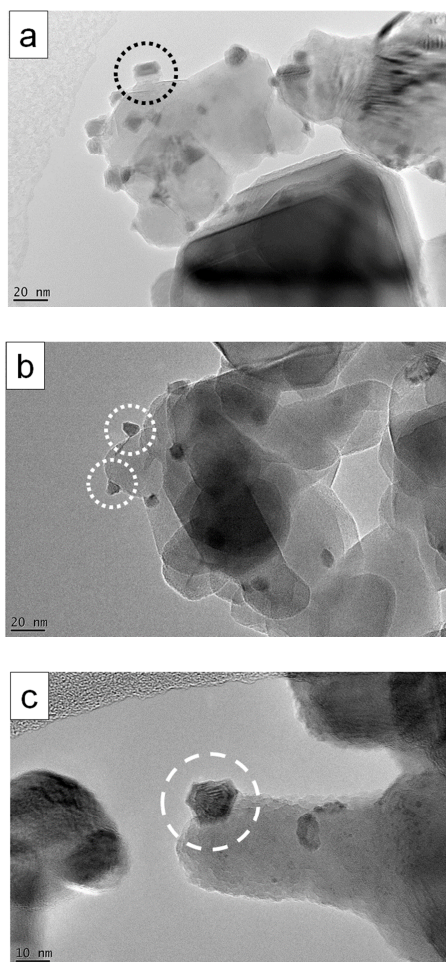


Figure 2-35 Observations HRTEM des catalyseurs 1RhMG30-600 (a), 1RhS30CR-600 (b) et 1RhS30CR-900 (c), pré-réduits à 1000 °C/1h et vieillis sous conditions hydrothermales (850 °C, ratio molaire $H_2O/N_2 = 3$) pendant 15 heures

Afin de distinguer les phases actives accessibles se trouvant à la surface du support de celles inaccessibles, car piégées dans la structure cristalline du support, deux techniques de minéralisation ont été testées suivant les protocoles décrits en annexe [148]. La première consiste à réaliser une minéralisation dite totale des supports et des phases actives afin de dissoudre l'ensemble des catalyseurs et la seconde est une minéralisation partielle qui permet de n'attaquer que les phases actives en surface, en ne dégradant pas complètement les supports. Des analyses ICP-OES ont ensuite été réalisées sur les échantillons minéralisés et les pourcentages massiques des éléments Al, Mg et Rh ont été

quantifiés. Les proportions des acides et les conditions de minéralisation de l'analyse par ICP-OES sont données en annexe. La différence entre les deux résultats de minéralisation totale et partielle renseigne sur la nature des phases actives à la surface ou au sein de la structure.

Les résultats présentés dans le Tableau 2-6 indiquent que les deux catalyseurs 1Rh analysés présentent un comportement similaire. Les minéralisations totales et partielles des catalyseurs calcinés à 450 °C/4h conduisent à une estimation de l'ensemble des phases actives théoriquement incorporées. Ceci confirme l'hypothèse qu'à cette température, les phases actives ne sont pas encore massivement insérées dans la structure du spinelle. Après vieillissement cependant, une proportion plus faible de Rh est mesurée après minéralisation partielle. Une proportion similaire de Rh minéralisé a été mesurée pour les deux supports, malgré les observations bien différentes d'HRSTEM. Ceci laisse penser que dans le cas du catalyseur 1RhS30CR-450, d'autres interactions sont en jeu. Elles pourraient correspondre à la formation d'alliages métalliques ou de solutions solides qui sont difficiles à réduire.

Tableau 2-6 Résultat des analyses ICP-OES réalisées après minéralisation totale et partielle des catalyseurs 1RhMG30-450 et 1RhS30CR-450 aux états calciné et vieilli sous conditions hydrothermales

Catalyseur	Etat	Protocole de minéralisation	% Al	% Mg	% Rh
1RhMG30-450	Calciné 450 °C/4h	Total	34,63	16,17	0,96
		Partiel	10,41	5,52	0,96
	Vieilli 15h	Total	34,82	16,77	0,94
		Partiel	10,59	6,32	0,87
1RhS30CR-450	Calciné 450 °C/4h	Total	36,67	15,90	1,02
		Partiel	9,43	4,27	1,00
	Vieilli 15h	Total	37,29	16,47	1,02
		Partiel	11,39	4,97	0,85

Tableau 2-7 Résultat des analyses d'images HRSTEM des catalyseurs 1RhMG30 et 1RhS30CR après vieillissement sous conditions hydrothermales

Catalyseur	T °C de calcination ^a /réduction ^b	Vieillissement hydrothermal à 850 °C H ₂ O/N ₂ = 3 (mol/mol) ^c	Taille moyenne des phases actives HRSTEM ^d
	(°C) / (°C)	(h)	(nm)
1RhMG30	450/1000	-	3,8
	450/1000	15 h	6,5
	600/1000	-	3,7
	600/1000	15 h	8,3
	900/1000	-	3,6
	900/1000	15 h	8,1
1RhS30CR	450/1000	-	3,3
	450/1000	15 h	10,8
	600/1000	-	3,4
	600/1000	15 h	9,1
	900/1000	-	3,7
	900/1000	15 h	7,7

^a Calcination sous air, 4 h, vitesse de montée et descente 1 °C/min
^b Réduction sous Ar/2 %H₂, 140 ml.min⁻¹, 1h, vitesse de montée et descente 5 °C/min
^c Vieillissement sous H₂O/N₂ (ratio molaire = 3), 140 ml.min⁻¹, 15h, 850 °C
^d Analyse d'images sur des clichés MET en mode HRSTEM après pré-réduction

2.4.3.2. Propriétés microstructurales des phases 5RhMG30 et 5RhS30CR

Les catalyseurs 5RhMG30 et 5RhS30CR ont également été vieillis sous conditions hydrothermales après calcination à différentes températures et pré-réduction à 1000 °C. La taille moyenne des particules actives observées est supérieure pour l'ensemble des catalyseurs étudiés, sur les deux supports, comparé à leurs homologues 1Rh vieillis dans les mêmes conditions. Il est également possible d'observer des disparités de composition au sein d'un même catalyseur en fonction de la zone observée. Ceci est particulièrement visible sur le catalyseur 1RhMG30 où des zones fortement chargées en particules se juxtaposent à des zones plus clairsemées (Figure 2-36-a-c). Le frittage de ce support sous traitement thermique, et en particulier à 900 °C pourrait expliquer ce phénomène. Des distributions bimodales de particules sont observables quelle que soit la température de calcination préalable sur les catalyseurs supportés 5RhMG30. Il semble tout de même que le nombre de phases métalliques disponibles pour la réaction soit plus important sur ce support que dans le cas du catalyseur 5RhS30CR. Le faible nombre de phases actives réduites en surface de ce dernier après calcination supérieure à 600 °C explique qu'elles aient moins coalescées lors du vieillissement (Tableau 2-8). Cette observation est en accord avec les analyses ICP-OES réalisées après minéralisation des catalyseurs vieillis (Tableau 2-9). Pour les deux supports, une part importante de la phase active incorporée n'est pas dissoute lors de la minéralisation partielle après vieillissement. La quantité de rhodium, déterminée pour le catalyseur 5RhS30CR-450 vieilli, est finalement inférieure à la moitié de celle incorporée initialement. Un même comportement, mais dans une moindre mesure, a été mesuré sur le catalyseur 5RhMG30.

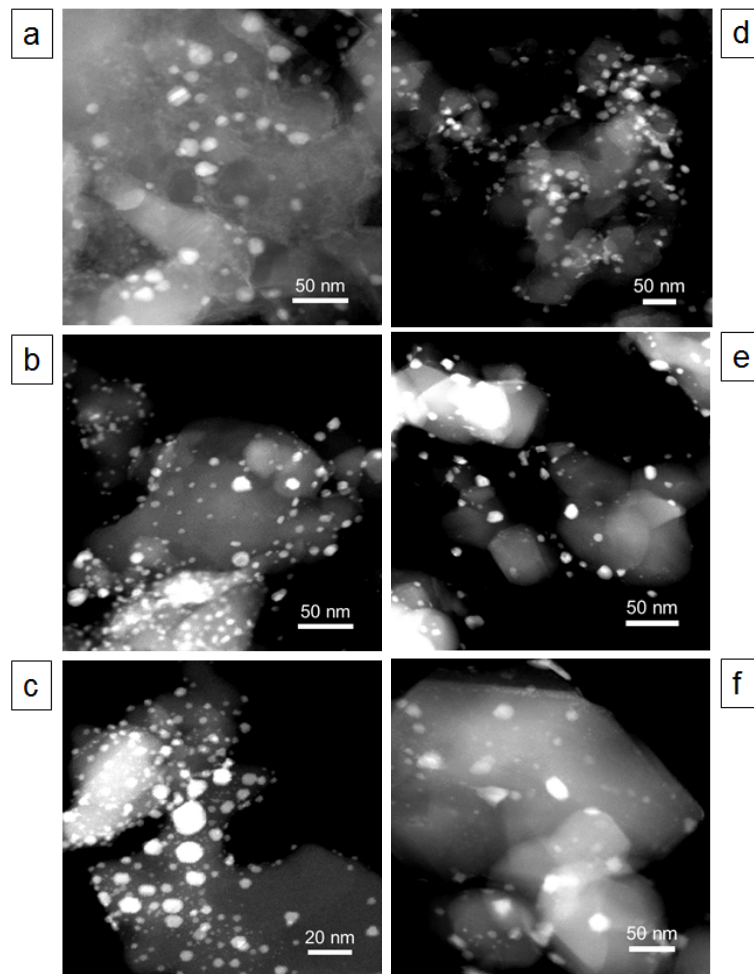


Figure 2-36 Observations HRSTEM des catalyseurs 5RhMG30 (a, b et c) et 5RhS30CR (d, e et f) calcinés à 450 °C (a et d), 600 °C (b et e) et 900 °C (c et f), pré-réduits à 1000 °C/1h et vieillis sous conditions hydrothermales (850 °C, ratio molaire $H_2O/N_2 = 3$) pendant 15 heures

Tableau 2-8 Résultat des analyses d'images HRSTEM des catalyseurs 5RhMG30 et 5RhS30CR après vieillissement sous conditions hydrothermales

Catalyseur	T °C de calcination ^a / réduction ^b	Vieillissement hydrothermal à 850 °C H ₂ O/N ₂ = 3 (mol/mol) ^c	Taille moyenne des phases actives HRSTEM ^d
	(°C) / (°C)	(h)	(nm)
5RhMG30	450/1000	-	4,2
	450/1000	15 h	7,2
	600/1000	-	4,8
	600/1000	15 h	7,6
	900/1000	-	6,2
	900/1000	15 h	8,5
5RhS30CR	450/1000	-	4,3
	450/1000	15 h	7,6
	600/1000	-	4,7
	600/1000	15 h	8,9
	900/1000	-	4,0
	900/1000	15 h	7,9

^a Calcination sous air, 4 h, vitesse de montée et descente 1 °C/min
^b Réduction sous Ar/2 %H₂, 140 ml.min⁻¹, 1h, vitesse de montée et descente 5 °C/min
^c Vieillissement sous H₂O/N₂ (ratio molaire = 3), 140 ml.min⁻¹, 15h, 850 °C
^d Analyse d'images sur des clichés MET en mode HRSTEM après pré-réduction

Tableau 2-9 Résultats des analyses ICP-OES réalisées après minéralisation totale et partielle des catalyseurs 5RhMG30-450 et 5RhS30CR-450 calcinés et vieillis sous conditions hydrothermales

Catalyseur	Etat	Protocole de minéralisation	% Al	% Mg	% Rh
5RhMG30-450	Calciné 450 °C/4h	Total	33,45	15,84	4,91
		Partiel	13,48	6,77	4,8
	Vieilli 15h	Total	34,48	16,10	5,00
		Partiel	9,72	5,24	3,16
5RhS30CR-450	Calciné 450 °C/4h	Total	34,97	15,35	4,76
		Partiel	15,37	6,81	4,50
	Vieilli 15h	Total	34,90	15,2	4,85
		Partiel	15,78	7,04	2,26

2.5. Conclusions

Différentes phases actives supportées ont été élaborées au laboratoire. Deux poudres de support de catalyseur de structure spinelle ont pour cela été utilisées. Dans l'optique de remplacer le support actuel qui nécessite une étape préliminaire d'optimisation de sa surface spécifique, le second support a été approvisionné avec des caractéristiques similaires au support classique après mise en forme. L'obtention de phases actives stables est en effet favorisée par des surfaces spécifiques importantes. Le nouveau support choisi (S30CR) présente une stabilité importante associée à une structure cristalline ordonnée, qui lui permet de conserver la quasi-totalité de sa surface spécifique lors de traitements thermiques en conditions oxydantes et sous conditions hydrothermales. Au contraire le support MG30 est fortement sujet à l'abatement de sa surface spécifique par frittage, favorisé par des défauts de structure importants.

Les compositions des oxydes de rhodium en surface issus de l'imprégnation en voie liquide des supports par des précurseurs de rhodium ont été étudiées après différentes températures de calcination. Les résultats des analyses ATD-ATG et HTDRX ont permis de déterminer la température de décomposition des précurseurs de rhodium. Les températures de transformation d'oxydes de rhodium IV (RhO_2) métastables vers des oxydes de rhodium III (Rh_2O_3) amorphes et partiellement cristallisés (structure α hexagonale à température modérée et β orthorhombique ensuite) ont également été déterminées. Les phases actives déposées sur le support S30CR ont présenté une tendance à la cristallisation plus prononcée que leurs homologues sur le support MG30.

La réductibilité des oxydes métalliques sous atmosphère réductrice a été étudiée via des analyses TPR et dépend largement de la teneur en précurseurs de rhodium initialement incorporée et de la nature des oxydes formés lors de la calcination. Grâce aux analyses HR(S)TEM réalisées sur des phases actives pré-réduites, il a été possible d'observer l'influence de la température sur les morphologies des phases actives associées au développement d'interactions avec les supports. La poudre spinelle S30CR a alors présenté une tendance favorable au développement d'interactions fortes par le biais d'oxydes mixtes Rh-Mg-Al-O et de solutions solides notamment pour une teneur faible en rhodium (1 m%). Le support MG30 a présenté un comportement plus linéaire avec un volume de phases actives réduites globalement décroissant avec la température. La quantité de rhodium incorporée influe grandement sur la taille des particules métalliques. Celles-ci coalescent rapidement pour un taux de charge de 5 m% mais conservent une surface métallique importante et accessible pour la réaction. Les oxydes de rhodium des catalyseurs S30CR sont bien plus difficiles à réduire car en partie encapsulés dans le support ou possiblement au sein même de la structure. Ceci a été confirmé par des analyses ICP-OES, qui ont permis de comparer les quantités de rhodium présentes en surface avant et après vieillissement hydrothermal sur les deux supports.

Une fois à l'état métallique, les particules semblent coalescer d'autant plus que la surface spécifique du support reste élevée. L'ensemble des résultats des analyses d'images HRSTEM réalisées sur les catalyseurs a été résumé au sein du Tableau 2-10. Les particules semblent en effet plus fortement mobiles au niveau atomique sur le support S30CR lors du vieillissement. Les mesures d'XPS sur l'extrême surface des deux supports ont ainsi révélé une sur-stœchiométrie associée à un enrichissement en magnésium de la surface du spinelle MG30. Cette composition différente de la surface pourrait conduire à une stabilisation chimique des phases actives par la formation de composés interfaciaux avec le support.

Tableau 2-10 Résultat des mesures d'analyses d'images HRSTEM des catalyseurs RhMG30 et RhS30CR avant et après vieillissement sous conditions hydrothermales à 850 °C (ratio molaire $H_2O/N_2 = 3$)

Catalyseur	T °C de calcination ^a /réduction ^b	Vieillissement hydrothermal à 850 °C $H_2O/N_2 = 3$ (mol/mol) ^c	Taille moyenne des phases actives HRSTEM ^d
	(°C) / (°C)	(h)	(nm)
1RhMG30	450/1000	-	3,8
	450/1000	15 h	6,5
	600/1000	-	3,7
	600/1000	15 h	8,3
	900/1000	-	3,6
	900/1000	15 h	8,1
5RhMG30	450/1000	-	4,2
	450/1000	15 h	7,2
	600/1000	-	4,8
	600/1000	15 h	7,6
	900/1000	-	6,2
	900/1000	15 h	8,5
1RhS30CR	450/1000	-	3,3
	450/1000	15 h	10,8
	600/1000	-	3,4
	600/1000	15 h	9,1
	900/1000	-	3,6
	900/1000	15 h	7,7
5RhS30CR	450/1000	-	4,3
	450/1000	15 h	7,6
	600/1000	-	4,7
	600/1000	15 h	8,9
	900/1000	-	4,0
	900/1000	15 h	7,9

^a Calcination sous air, 4 h, vitesse de montée et descente 1 °C/min

^b Réduction sous Ar/2 %H₂, 140 ml.min⁻¹, 1h, vitesse de montée et descente 5 °C/min

^c Vieillissement sous H₂O/N₂ (ratio molaire = 3), 140 ml.min⁻¹, 15h, 850 °C

^d Analyse d'images sur des clichés MET en mode HRSTEM après pré-réduction

Chapitre 3

Elaboration et caractérisation de suspensions catalytiques

Sommaire

3.1. Introduction.....	97
3.1.1. Revue des suspensions de catalyseurs.....	98
3.1.2. Formulation de suspensions catalytiques.....	101
3.1.3. Protocole de préparation et méthodes de caractérisation	104
3.2. Suspensions Butanone/Ethanol.....	107
3.2.1. Formulation et caractérisation des suspensions	107
3.2.2. Traitements thermiques.....	113
3.3. Suspensions aqueuses	116
3.3.1. Propriétés électrocinétiques des catalyseurs synthétisés	116
3.3.2. Formulation et caractérisation des suspensions	122
3.3.3. Traitements thermiques.....	128
3.4. Influence de la mise en suspension sur les phases actives.....	129
3.5. Conclusions	130

3.1. Introduction

Le développement des technologies de fabrication additive a rendu possible la fabrication d'échangeurs-réacteurs milli-structurés possédant des architectures complexes. Ces structures internes doivent être *a posteriori* fonctionnalisées pour effectuer la réaction de SMR. Comme rappelé dans le chapitre 1, le procédé SMR utilise classiquement des catalyseurs sous forme de barillets d'oxydes supports de tailles centimétriques, recouverts de phases actives. L'intensification du procédé via les échangeurs-réacteurs requiert une modification de l'architecture des catalyseurs. Le passage à un catalyseur supporté déposé sous la forme d'une couche fine de l'ordre de quelques dizaines de microns en surface des canaux est envisagé. Cette étape représente un vrai défi tant du point de vue de la surface à recouvrir, que de la complexité du procédé de par la forme des échangeurs-réacteurs. Plusieurs articles et brevets décrivent les techniques possibles pour l'enduction de monolithes micro et milli-structurés avec des géométries complexes. Les systèmes enduits les plus décrits sont les structures en nids d'abeilles utilisées dans l'industrie automobile, à des fins de dépollution des gaz d'échappement. Sur l'ensemble des techniques envisageables pour l'élaboration de dépôts catalytiques (« électrodéposition » [149], « projection plasma » [150], « dépôt physique en phase vapeur » PVD [151], « dépôt chimique en phase vapeur » CVD [152], etc.), l'enduction par *dip-coating* [104] est la plus utilisée car une des plus aisées à mettre en œuvre. Elle facilite également le *scale-up* de la

fonctionnalisation à l'échelle industrielle. Chacune de ces méthodes présente cependant ses propres avantages et inconvénients et le choix de la technique finale d'enduction est surtout conditionné par la morphologie des substrats et les spécifications requises concernant les propriétés du dépôt [102].

L'élaboration des dépôts catalytiques dans les échangeurs-réacteurs de cette étude est envisagée au moyen d'une technique proche du *dip-coating* (chapitre 4&5) pour laquelle la préparation de suspensions dites de « *washcoat* » est nécessaire.

3.1.1. Revue des suspensions de catalyseurs

La préparation d'une suspension est la première étape pour l'élaboration de dépôts et consiste à disperser des particules de catalyseurs (précurseurs oxydes, supports de catalyseurs ou phases actives supportées) dans un milieu liquide. L'élaboration de dépôts homogènes requiert une suspension stable à *minima* pendant la durée du procédé d'enduction. Cette stabilité est gouvernée par quatre facteurs principaux : les propriétés des poudres de catalyseurs (taille, forme, masse volumique, charge de surface, etc.), le taux de charge en matière solide au sein du liquide, l'ajout d'additifs (dispersants, liants, modificateurs de tension de surface, etc.) et le type de solvant utilisé (eau, alcool, etc.) [153] [154]. La littérature regorge ainsi de formulations de suspensions catalytiques qui peuvent globalement être classées en trois catégories suivant la nature des oxydes supports en présence dans les solutions [155]:

- Précurseurs dispersés sous forme de sols
- Phases actives supportées
- Mélange d'un sol et de phases supportées

3.1.1.1. Sols

La méthode la plus simple d'élaboration de dépôts catalytiques est l'utilisation de précurseurs en voie liquide. Elle consiste à utiliser des sols de précurseurs des oxydes et des phases actives que l'on souhaite déposer. Les principaux paramètres influençant les propriétés des sols sont : le pH, la quantité de matière et la nature des phases mises en solution. Les techniques de trempage-retrait (*i.e. dip-coating*) (Figure 3-1), ou de *dip-blowing* dans le cas où le sol est déplacé à l'aide d'un gaz, sont les plus couramment employées et permettent d'obtenir directement des dépôts homogènes et d'épaisseurs variables. Le sol polymérise ainsi en surface du substrat lors du processus de dépôt, pour former un gel, assurant la cohésion en cru du dépôt. L'utilisation de précurseurs d'oxydes présente certains avantages comme l'obtention de supports présentant des surfaces spécifiques très élevées, et des phases oxydes contrôlables par modification des températures de traitements thermiques. Il est aussi possible d'ajouter directement aux précurseurs divers agents de stabilisation de phases actives, ou promoteurs, comme ceux évoqués au premier chapitre (K, La et Mg), pour doper les phases déposées. L'utilisation de sols permet donc de s'affranchir de l'étape de préparation d'une suspension de particules, ce qui réduit la difficulté et la durée globale du procédé.

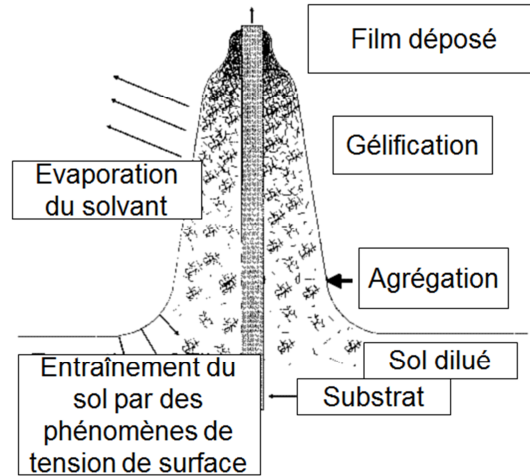


Figure 3-1 Représentation du phénomène de dépôt en surface d'un substrat via le procédé sol-gel mis en œuvre par la technique de dip-coating [156]

Ce procédé présente cependant plusieurs inconvénients. Il est parfois difficile de contrôler le processus de formation du sol et son évolution dans le temps, notamment dans le cas de sols fortement concentrés en précurseurs. Ce paramètre est particulièrement important dans notre cas puisque, lors du dépôt, celui-ci se structure et s'organise depuis la surface au contact de l'air vers le substrat. La polymérisation du sol en surface des substrats est un point clé à maîtriser, et le séchage du gel formé peut conduire à des dépôts qui s'écaillent ou se décolent facilement si le séchage n'est pas maîtrisé (Figure 3-2). L'ajout d'additifs, tels que des liants pour assurer la cohésion du dépôt avant traitement thermique, est régulièrement effectué. L'épaisseur et la porosité des dépôts réalisés sont souvent limitées par la teneur maximale en précurseurs pour l'obtention d'un sol stable.

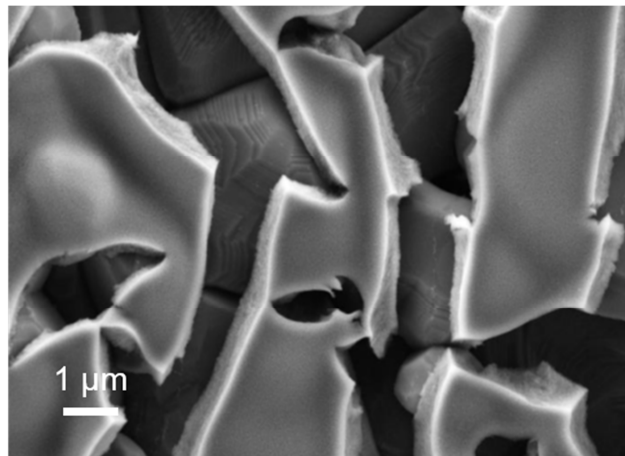


Figure 3-2 Observation MEB d'un dépôt par dip-coating de sol de spinelle $MgAl_2O_4$ après calcination[87]

Des sols d'hydroxydes d'aluminium $Al(OH)_3$ ou de boehmite $AlO(OH)$ sont les plus couramment utilisés. Ils conduisent à des oxydes d'aluminium dont les phases peuvent être contrôlées en modifiant la température de calcination. Les phases gamma et alpha de

l'alumine figurent parmi les plus fréquemment utilisées comme support pour les phases actives des catalyseurs SMR. L'objectif est de tirer profit de leur stabilité thermique en termes de maintien de surfaces spécifiques relativement importantes en fonctionnement.

Les sols sont le plus souvent employés pour déposer, dans un premier temps, l'oxyde support des catalyseurs. Dans un second temps, une post-imprégnation par des précurseurs des métaux du groupe MGP est nécessaire [157].

3.1.1.2. Suspensions de poudres

Une autre voie consiste à utiliser des poudres d'oxydes déjà synthétisées. Un certain nombre d'études rapportées dans la littérature se concentrent sur l'utilisation d'alumine gamma synthétisée en amont par voie sol-gel par hydrolyse, gélification puis calcination de nitrates d'aluminium. Afin de maîtriser la stabilité et la viscosité de ces suspensions de poudres, qui contribuent principalement à l'homogénéité des dépôts, il est nécessaire de contrôler parfaitement le choix des solvants (généralement de l'eau, un solvant alcoolique ou un mélange des deux), la taille et la forme des particules, la fraction en volume de solide et le taux d'additifs ajoutés. Comme évoqué dans le chapitre 2, une diminution de la taille des particules favorise l'activité intrinsèque du catalyseur, par ancrage mécanique des phases actives dans la porosité du support. Elle présente également l'avantage de favoriser la stabilité des suspensions via une diminution des forces de Stokes responsables de la sédimentation. L'utilisation de poudres fines de catalyseurs est donc à privilégier pour une dispersion stable. Il est parallèlement nécessaire de maintenir un bon état de dispersion des poudres qui tendent à se ré-agglomérer par le biais d'interactions de type Van der Waals.

3.1.1.3. Suspensions de poudres dans un sol

La dernière voie rapportée dans la littérature est une combinaison des deux méthodes précédentes et consiste à disperser des poudres de catalyseurs dans un sol de particules plus fines [158] [159]. Ce sol joue alors le rôle de dispersant inorganique pour maintenir en suspension les particules de catalyseurs. Il permet également d'apporter une cohésion au dépôt en cru, tel un liant, en formant une phase continue entre les particules de catalyseurs. La maîtrise des propriétés du sol est alors très importante pour empêcher la formation d'un gel lors de la mise en présence des poudres de catalyseurs et du sol. L'influence du pH sur la stabilité des suspensions est alors prépondérante. Il est également nécessaire de contrôler que les particules constituant le sol n'interagissent pas avec les phases actives supportées ou ne perturbent pas l'accès aux phases actives pour les réactifs par un obturation des pores du support [160].

L'utilisation d'oxydes tels que des hydroxydes d'aluminium ou de la boehmite, pourtant très utilisés pour l'élaboration de sols, ne nous a pas paru pertinent, du fait notamment que ces composés sont peu stables thermo-chimiquement comparé à l'aluminate de magnésium sélectionné pour le support des catalyseurs.

Dans le cadre de cette thèse, une seule voie de suspension de *washcoat* a donc été étudiée : la mise en suspension directe des poudres de catalyseurs élaborées au chapitre

précédent. Deux solvants différents (un mélange MEK/EtOh pour « Butanone/Ethanol », noté et de l'eau distillée) ont été testés avec des formulations spécifiques.

3.1.2. Formulation de suspensions catalytiques

Le choix du solvant, du taux de charge en matière sèche, des dispersants et autres additifs influe grandement sur la stabilité des suspensions, leur viscosité et affecte donc au final les performances des dépôts catalytiques [102] [161].

3.1.2.1. Taille des particules

La taille des particules joue un rôle prépondérant dans la stabilisation des suspensions. Bien qu'il soit plus aisé de stabiliser de petites particules, la diminution de la taille des particules supportant les phases actives engendre une augmentation de la viscosité des suspensions pour un taux de charge identique [160]. Globalement, une taille de particules de l'ordre du micron à quelques microns permet de maximiser à la fois l'homogénéité et la compacité des dépôts et d'améliorer l'adhérence de ces derniers [153] [162] [163]. Germani *et al.* ont obtenu des résultats qui tendent à montrer que plus les particules mises en jeu sont fines, plus les dépôts sont adhérents [103]. Agrafiotis *et al.* ont par exemple démontré que des dépôts de particules d'un diamètre d'environ 2 μm présentent une adhérence bien supérieure à des dépôts de particules de taille 10 à 20 fois supérieures [164]. Des dépôts de catalyseurs sur des structures métalliques Catacel SSR commercialisées par JOHNSON MATTHEY, récupérés après utilisation dans les usines SMR d'AIR LIQUIDE, présentent même des tailles de particules supports inférieures au micromètre.

3.1.2.2. Solvant

Le choix du solvant est également primordial pour la préparation des suspensions de *washcoat*. Il dépend généralement du matériau à déposer et de la capacité d'obtention d'une suspension stable, conduisant à des dépôts homogènes. Les formulations de suspensions en voie aqueuse sont globalement les plus populaires et sont plus simples à mettre en œuvre en termes de nombre de constituants [160]. Elles présentent l'intérêt d'être peu dangereuses pour l'environnement et ne nécessitent pas de précautions particulières lors de leur manipulation par des opérateurs. D'autres solvants organiques peuvent être utilisés (éthanol, diéther, butanone, etc.) suivant les contraintes du procédé de dépôt et/ou de la géométrie des pièces à enduire [165]. Des études ont montré la possibilité d'élaborer des dépôts de catalyseurs aussi bien en voie aqueuse qu'en voie alcoolique [166]. De meilleures propriétés en termes d'homogénéité ont même été rapportées grâce à l'utilisation de solvants alcooliques présentant des tensions de surface faibles et donc une mouillabilité de la surface des substrats plus importante. Les solvants alcooliques ont également l'avantage d'avoir une vitesse élevée d'évaporation, ce qui limite la durée des procédés industriels et notamment le temps de séchage des dépôts entre plusieurs inductions successives [166].

Le solvant choisi en priorité dans le cadre de cette étude est un mélange azéotropique butanone (MEK) et éthanol (EtOh) (60/40 en volume). Un tel choix a été

fait sur le retour d'expérience acquis sur des formulations de suspensions destinées au coulage de bandes céramiques. Ce solvant présente plusieurs intérêts :

- Une faible tension de surface qui garantit une mouillabilité élevée des surfaces à enduire et une grande homogénéité des dépôts.
- Une faible interaction chimique avec les poudres supports.
- Une vitesse d'évaporation du solvant élevée à température ambiante.

L'utilisation de solvants de type alcool présente cependant des inconvénients connus, notamment en termes d'adhérence des dépôts. De faibles valeurs d'adhérence de dépôts avec l'utilisation de solvants alcooliques ont été trouvés. Zamaro *et al.* [167] ont ainsi observé des dépôts catalytiques moins adhérents en voie alcoolique qu'en voie aqueuse. Ils ont de plus décrit leur plus grande difficulté à disperser des particules dans un solvant alcoolique, ce qui a conduit à la formation d'agrégats dans les suspensions, à l'origine des faibles performances d'adhésion.

3.1.2.3. Dispersants et additifs

Une description détaillée des rôles respectifs des différents additifs tels que les dispersants, liants, et plastifiants est donnée dans les travaux de Agrafiotis et Tsetsekou [106]. Bien que ce soit rarement le cas, il existe dans la littérature des exemples de suspensions utilisées pour des dépôts de matériaux catalytiques ne présentant dans leur formulation aucun additif. Seuls un solvant et la poudre sont utilisés [168] [169]. Liguras *et al.* ont ainsi préparé des suspensions de catalyseur Ni/La₂O₃ ne contenant que de la poudre et de l'eau distillée et les ont employées pour enduire des substrats céramiques [170]. L'ajout de dispersants permet cependant d'éviter l'agglomération des particules en suspension et est la plupart du temps utilisé. En se fixant à la surface des particules et en créant des forces répulsives ou en formant un réseau d'intercalation au sein du liquide, les dispersants stabilisent le milieu particulaire et aident à garantir des dépôts homogènes (Figure 3-3).



Figure 3-3 Représentation du mode d'action des différents dispersants par adsorption en surface [171]

Les suspensions aqueuses de catalyseurs utilisent pour la plupart des acides pour assurer la stabilité des particules par répulsion électrostatique (acide nitrique, citrique ou acétique) [172]. Il est également possible de jouer sur le comportement rhéologique des suspensions par modification du pH, notamment dans le cas de taux de charge en particules élevés [173]. Des valeurs de pH entre 2 et 6,5 sont globalement rapportées dans la littérature pour des catalyseurs supportés sur des alumines gamma comme dans les publications de Jia *et al.* [104] et Peela *et al.* [159]. Shi et Zhang ont suggéré un optimum

de dispersion pour des pH compris entre 3 et 4 pour des catalyseurs type Al_2O_3 [174], proches chimiquement de ceux étudiés dans notre cas. Ces valeurs sont en bon accord avec la recommandation de Blachou *et al.* d'un pH proche de 3,7 [105]. Dans certains cas cependant, l'utilisation d'acide pour la dispersion des particules n'est pas envisageable. Plusieurs cas de dégradation des propriétés catalytiques ont été rapportés notamment pour des catalyseurs à base de cuivre $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [175]. Une décomposition des oxydes métalliques en surface a été observée du fait de la présence d'acide.

D'autres voies de stabilisation sont alors possibles telles que celles utilisées dans les suspensions de particules céramiques. L'ajout d'additifs de stabilisation dans de faibles proportions (généralement inférieures à 2 ou 3 m% par rapport à la quantité de poudre), permet d'augmenter suffisamment la répulsion des particules pour garantir une stabilité du milieu [106]. L'utilisation d'un dispersant électrostatique permet d'éviter l'agglomération des particules par le développement de charges à leurs surfaces, grâce à l'adsorption d'espèces chargées (*i.e.* des polyélectrolytes). De façon similaire, l'ajout d'un dispersant stérique engendre une stabilisation par adsorption de polymères à longues chaînes à la surface des particules, qui présentent alors entre elles une forte répulsion. Finalement, des dispersants organiques de types électrostériques permettent de cumuler les avantages des deux dispersants précédemment mentionnés, en provoquant une répulsion électro-stérique entre les particules. Parmi ceux-ci, deux des plus efficaces pour la stabilisation de particules colloïdales d'alumine en milieu aqueux sont : le polyméthacrylate d'ammonium PMA (Darvan C) et le polyméthacrylate de sodium [176] [177] [178].

Dans le cas des solvants non aqueux, l'ajout de dispersant se révèle quasi indispensable. La faible polarité (constante diélectrique) de ces liquides entraîne généralement une sédimentation rapide des particules en suspension. Des dispersants électrostériques sont le plus souvent utilisés. L'ajout d'esters de phosphate est également classiquement rencontré dans la stabilisation de pigments de peintures car ils présentent l'avantage de modifier d'une part la stabilité et d'autre part la tension de surface des suspensions [179] [180].

Des modificateurs de viscosité peuvent également être nécessaires pour adapter les propriétés des suspensions aux structures à enduire [181]. L'ajout de polymères organiques permet de diminuer ou d'augmenter la viscosité suivant leurs poids moléculaires (Cybervis[®], isopropanol, alcool polyvinylique (PVA), hydroxyethylmethylcellulose, etc.) [103]. En outre, une augmentation très importante de la viscosité conduisant à des valeurs bien supérieures à celles décrites dans la littérature sont rapportées pour l'ajout de quelques pourcents massiques de PVA (entre 1 et 4 m%) à des suspensions de particules d'alumine dans des taux de charges identiques à ceux utilisés pour notre étude [159]. Des polymères comme le polyéthylène glycol (PEG), pour améliorer la cohésion en cru des dépôts, peuvent aussi engendrer une augmentation de la viscosité [182]. A noter, que l'addition de composés organiques peut aussi être la source de fissures lors de l'étape de calcination des organiques et l'ajout de liants inorganiques est alors parfois préféré. Des particules colloïdales d'alumine ou de silice sont ainsi souvent rencontrées pour assurer la

cohésion de particules de catalyseurs. Une augmentation de la viscosité des suspensions est alors observée [160].

3.1.2.4. Taux de charge en matière sèche

Le choix du taux de charge en matière sèche des suspensions est particulièrement important pour la préparation de suspensions présentant des viscosités faibles, adaptées à l'induction de structures complexes. Des viscosités comprises entre 1 et 50 mPa.s sont ainsi généralement préconisées dans la littérature, préférentiellement entre 1 et 30 mPa.s [183] [155]. L'influence du taux de charge, entre 30 et 50 % massique sur la viscosité a été étudiée par Binner et McDermott [184], et Agrafiotis et Tsetsekou [106]. Moins évident au premier abord, le taux de charge joue également un rôle important dans l'adhérence des dépôts. Des faibles viscosités conduisent ainsi à des dépôts fins et bien structurés. Ils sont décrits comme plus adhérents comparés à des dépôts épais. De même, une succession de dépôts de faible épaisseur est préférée à un unique dépôt de même épaisseur, ce dernier étant généralement moins adhérent [102].

Dans le cas de suspensions de catalyseurs pour le *dip-coating*, des suspensions contenant entre 15 et 50 m% de poudre et présentant un comportement rhéofluidifiant sont les plus utilisées. Jia *et al.* [185] ont ainsi étudié le dépôt de suspensions de poudres γ -Al₂O₃ de taille comprise entre 1 et 35 μ m à des taux de charge entre 15 et 45 m%. Ces valeurs sont en bon accord avec celles de Zhou *et al.* [104] qui ont préconisé l'emploi de concentrations en dessous de 25 m% avec le dépôt d'une couche primaire d'accroche de boehmite. Au contraire, Blachou *et al.* recommandent des suspensions à des taux de charge de 42 m%, dispersées à pH 3,7 [105].

Il n'existe au final pas de consensus sur un taux de charge optimum permettant de déposer une couche de catalyseur homogène et parfaitement adhérente. La nature et la charge en matière sèche varient en fonction de l'application, du substrat et de la taille des poudres en suspension. Il apparaît néanmoins une tendance globale, centrée autour de taux de charges compris entre 15 et 45 m% pour lesquels des viscosités faibles et bien adaptées au procédé de *dip-coating* sont obtenues.

3.1.3. Protocole de préparation et méthodes de caractérisation

3.1.3.1. Préparation des suspensions

Les poudres de catalyseurs supportées synthétisées au chapitre précédent et notamment car. Bien que les poudres MG30 chargées à 5 m% en rhodium aient montré une forte proportion de phases accessibles pour la réaction SMR, et que le support S30CR ait présenté un ancrage important des phases actives, la poudre 1RhMG30 sert de référence pour ces essais. Des tests préalables de dépôt dans les travaux de D. Di Marco ont permis de décrire les bases d'un protocole de préparation de suspensions [87] et ce catalyseur est actuellement utilisé pour la fonctionnalisation des échangeurs-réacteurs chez AIR LIQUIDE. Ces suspensions sont préparées dans le but de tester leur dépôt sur des substrats représentatifs des échangeurs-réacteurs. Les protocoles de réalisation de suspensions peuvent varier d'une publication à une autre mais comprennent généralement deux étapes [108] [186] :

- Une première étape de désagglomération
- Une seconde étape d'homogénéisation et de conservation

L'utilisation de deux solvants différents a été comparée dans le cadre de notre étude (butanone/ethanol et eau distillée) et les formulations associées seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

La première étape de préparation des suspensions de cette étude consiste à désagglomérer les poudres de catalyseurs. Elle est identique pour les deux solvants utilisés. Cette étape est particulièrement critique car la calcination des supports imprégnés de précurseurs de phase active métallique conduit à la formation de blocs d'agglomérats de particules de support. Un broyage grossier est effectué sur les blocs de poudres récupérés après imprégnation de la phase active et évaporation du solvant, dans le but de favoriser les échanges thermiques et l'évacuation des nitrates métalliques lors de la calcination. Ce broyage ne permet cependant pas d'obtenir des particules à l'état dispersé lorsque la poudre est mise en présence du solvant (Figure 3-4). Un apport énergétique plus important est nécessaire pour rompre les interactions entre les particules. La majorité des particules présente la même granulométrie que celle après attrition mesurée au chapitre précédent, mais des agglomérats résultant d'interactions faibles doivent être re-dispersés pour l'obtention de dépôts homogènes. L'étape de désagglomération est réalisée à l'aide d'un broyeur planétaire en présence du solvant choisi et du dispersant pendant 1 h à 250 tr.min⁻¹ à l'aide de billes de zircone (rapport masse billes/masse poudre = 3 g/g) [186] [108] [175]. La distribution granulométrique avant et pendant le broyage a été suivie par granulométrie laser jusqu'à atteindre les distributions bimodales observées Figure 2-4.

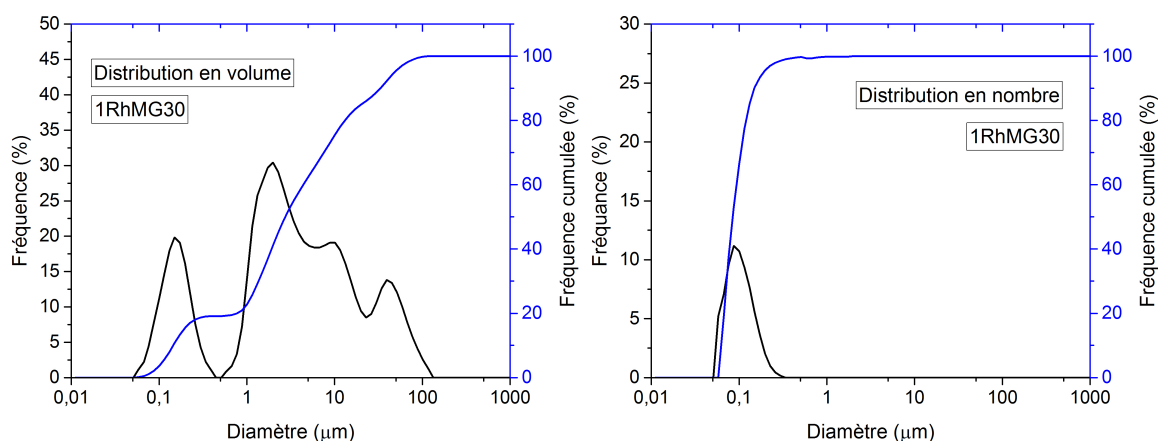


Figure 3-4 Distribution granulométrique des particules de catalyseurs supportés 1RhMG30 après imprégnation et calcination, suivi d'un broyage grossier (distributions observées à gauche en volume et à droite en nombre, en phase liquide, sans dispersion préalable)

La seconde étape consiste en l'ajout des additifs nécessaires à la bonne cohésion en cru du dépôt. Cette étape est réalisée dans le cas du premier solvant (MEK/EtOh) au planétaire pendant 12h à 150 tr.min⁻¹ dans le but d'homogénéiser la suspension finale en présence d'un liant. Dans le cas des suspensions aqueuses, aucun broyage supplémentaire n'est ajouté et seule l'évolution du pH des suspensions au cours du temps après

désagglomération est contrôlée et modifiée au besoin une fois les suspensions stabilisées. Aucun autre additif n'est ajouté dans le but de conserver des suspensions avec des viscosités faibles. Les suspensions de catalyseurs obtenues sont ensuite stockées dans des bidons étanches et conservées sous rotation lente sur des rouleaux pour prévenir toute sédimentation.

L'influence des différents constituants des formulations des suspensions sur les propriétés rhéologiques finales est évaluée dans la suite de ce chapitre.

3.1.3.2. Propriétés rhéologiques des suspensions

Les propriétés rhéologiques des suspensions sont particulièrement importantes pour la compréhension des mécanismes régissant l'élaboration de dépôts homogènes, d'épaisseurs contrôlées [155]. Deux modes particuliers permettent d'étudier le comportement des suspensions face à l'application d'une contrainte de cisaillement : le régime de cisaillement oscillatoire et le régime régulier. Le régime de cisaillement oscillatoire permet d'apporter des informations sur les propriétés viscoélastiques des suspensions [184]. Il est majoritairement appliqué dans le cas de suspensions fortement chargées (entre 50 et 85 m%), ce qui n'est pas le cas pour les suspensions catalytiques où des dépôts fins sont recherchés. Il est de plus en plus évident de caractériser les propriétés élastiques de suspensions de très faibles viscosités. Le régime régulier a permis de caractériser les comportements rhéologiques de nos suspensions. Les mesures sont effectuées via un accroissement constant des contraintes de cisaillement ou du taux de cisaillement appliqué [103] [104] [187]. Le contrôle de la viscosité des suspensions a été réalisé au moyen d'un viscosimètre AR 1500 de la marque TA Instrument (UK). Une géométrie cône/plan de 60 mm avec un angle de 2° spécialement adaptée pour les très faibles viscosités a permis d'étudier les viscosités des suspensions pour une large gamme de taux de cisaillement, variant linéairement de 0 à 300 s⁻¹. Le couple M (μN.m) imposé au cône et la vitesse de rotation angulaire $\dot{\theta}$ (rad.s⁻¹) de celui-ci sont reliés à la contrainte τ (Pa) et au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) appliqués au fluide [188].

$$\text{Équation 3-1} \quad \tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} = \frac{\dot{\theta}}{\Phi}$$

Avec :

R = rayon (mm)

Φ = angle du cône (degrés)

La viscosité est alors déterminée.

$$\text{Équation 3-2} \quad \tau = \mu * \dot{\gamma}$$

Seule la viscosité en fonction du taux de cisaillement est représentée par la suite pour plus de clarté mais les contraintes de cisaillement ont permis de calculer les valeurs des coefficients associés aux lois de puissance. La loi de Herschel–Bulkley a été utilisée pour décrire les comportements rhéologiques mesurés sur les suspensions [189].

Équation 3-3
$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$$

Avec :

τ = contrainte de cisaillement et τ_0 la contrainte seuil (Pa)

$\dot{\gamma}$ = taux de cisaillement (s^{-1})

k = facteur de consistance (Pa.sⁿ)

n = facteur adimensionnel qui décrit le comportement viscoélastique : si $n < 1$ le fluide est rhéofluidifiant, si $n = 1$ alors le fluide est newtonien et si $n > 1$ le fluide est rhéoépaississant

Il est communément admis que l'évolution de la viscosité, dans le cas de suspensions aqueuses, peut être définie suivant la teneur en matière sèche par la relation de Krieger-Dougherty [190] [191] [192].

Équation 3-4
$$\mu = \mu^0 \left(1 - \frac{c_v}{c_{v \max}}\right)^{-[\mu]c_{v \max}}$$

Avec :

μ et μ^0 = viscosités respectives de la suspension et du solvant pur (Pa.s)

c_v = concentration en solide (vol %)

$c_{v \max}$ = concentration maximale (vol %) après laquelle le fluide se comporte comme un solide

$[\mu]c_{v \max}$ = viscosité intrinsèque dépendant de la forme des particules (Pa.s), souvent donnée proche de 2 dans le cas des suspensions de particules d'alumine γ

Cette relation prévoit une augmentation de la viscosité en fonction du taux de charge en matière sèche suivant une loi de puissance, généralement égale à 2 pour des suspensions d'alumine.

3.2. Suspensions Butanone/Ethanol

3.2.1. Formulation et caractérisation des suspensions

La formulation de suspensions catalytiques utilisant le solvant MEK/EtOh fait suite à des travaux précédents menés au laboratoire IRCER sur l'élaboration par coulage en bandes de films et pièces céramiques. Du fait du solvant choisi, il n'est pas aisé de conserver en suspension des particules céramiques même si celles-ci sont de taille submicrométrique. La dispersion des particules de catalyseur dans ces formulations est réalisée au moyen de l'ajout d'un ester phosphorique, le Beycostat CP213. Il se présente sous la forme d'une pâte qu'il est nécessaire de dissoudre dans le solvant avant de la mélanger à la poudre.

Pour information, deux autres dispersants, le dodécylsulfate de sodium (SDS) et cétyltriméthylammonium bromide (CTAB) à des taux de charge compris entre 0,5 et 4 m/m% ont également été testés. Ils possèdent de longues chaînes carbonées qui s'adsorbent en surface des particules et permettent de former un réseau tridimensionnel au sein des suspensions, pour restreindre le phénomène de sédimentation. Ces derniers dispersants ont présenté de propriétés intéressantes en termes de dispersion et de stabilisation des poudres d'oxydes mais ont conduit à l'élaboration de dépôts présentant une très forte porosité avec une faible cohésion après calcination. Leur utilisation a donc été abandonnée au final.

Un liant est également ajouté pour assurer la cohésion en cru des dépôts. Il s'agit d'un poly-méthacrylate de méthyle, le LP 51/03 fabriqué par EVONIK, ajouté (sous forme d'une poudre à l'aspect cristallin) après l'étape de dé-agglomération. Il est spécialement adapté pour les solvants alcooliques types esters et cétones. L'étape d'homogénéisation permet sa solubilisation complète. La formulation type des suspensions en voie MEK/EtOh est présentée dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 Formulations types des suspensions étudiées

Composant	Nom commercial	Composition / Formule chimique	Fournisseur	Quantité
Poudres de catalyseurs	-	m%Rh/MgAl ₂ O ₄	-	15-40 m%
Solvant	Butanone/Ethanol (MEK/EtOh)	C ₄ H ₈ O/C ₂ H ₆ O (60/40 vol/vol%)	Alpha Aesar, Royaume-Uni	Reste
Dispersant	Beycostat® CP213	Mono et polyester phosphorique	CECA, Groupe Arkema, France	0-4 m/m%*
Liant	Degalan® LP 51/03	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	Evonik Industries AG, Allemagne	1-8 m/m%*

* Les quantités de dispersant et de liant ajoutées sont données en fonction de la masse de catalyseur

3.2.1.1. Influence du protocole de mise en forme des suspensions sur le comportement rhéologique

Il est primordial pour l'obtention de suspensions stables et de dépôts homogènes, de disperser efficacement et durablement les particules. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la durée de la première étape du protocole de désagglomération. Les propriétés rhéologiques et la distribution en taille des particules, à iso-formulation de suspensions et après l'étape d'homogénéisation, ont été mesurées.

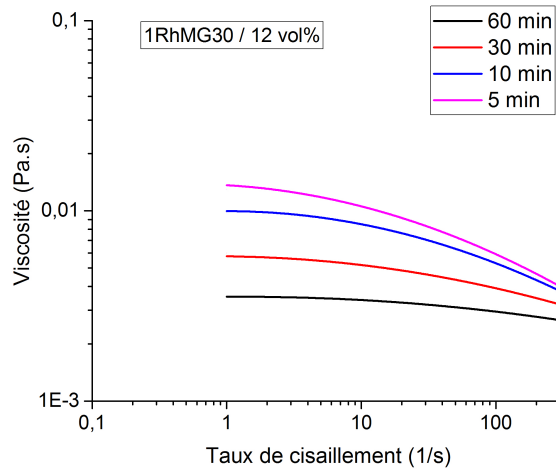


Figure 3-5 Influence du temps de broyage (désagglomération) à 250 tr.min^{-1} sur la viscosité de la suspension finale après homogénéisation pendant 12 h à 150 tr.min^{-1} . Les suspensions sont chargées à 12 vol% de matière sèche, 2 m/m% de dispersant, et 4 m/m% de liant

Les résultats des mesures rhéologiques ont montré une diminution progressive de la viscosité globale des suspensions avec l'augmentation de la durée de broyage, notamment pour les faibles taux de cisaillement. Des taux importants de cisaillement appliqués peuvent en effet entraîner une désagglomération « réversible » des particules au même titre que le broyage et expliquent des viscosités proches, pour les taux de cisaillement élevés. Une évolution du comportement rhéologique des suspensions est également rencontrée au cours du broyage avec la transformation d'un caractère fortement rhéofluidifiant à un comportement quasi Newtonien après 1 heure de broyage au planétaire. Ce changement de comportement rhéologique a été imputé à la dispersion progressive des particules. Au début du broyage, le dispersant est probablement en surface d'agglomérats de particules et en quantité trop important pour la surface spécifique développée [193]. Après 1 heure de broyage, la quasi-totalité des agglomérats de poudres sont dispersés. La suspension ne contient alors presque plus exclusivement que des particules dispersées comme le montre la distribution granulométrique quasi monomodale des particules après broyage (Figure 3-6). La distribution en volume des particules s'inverse avant et après broyage, signe que les tailles de particules aux diamètres les plus élevés correspondent bien à des agglomérats faiblement liés. L'intensité faible du second pic de la distribution granulométrique après broyage témoigne également de l'efficacité du dispersant utilisé. Il apparaît donc que cette étape est cruciale pour la re-dispersion des agglomérats formés lors de la calcination *post-imprégnation*.

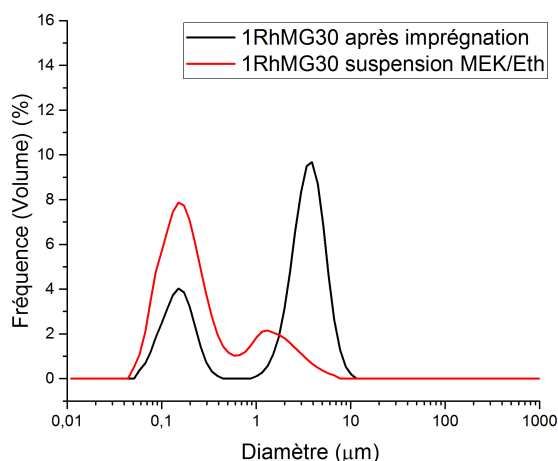


Figure 3-6 Distribution granulométrique en volume des particules de catalyseurs supportés 1RhMG30 après imprégnation et après mise en suspension dans le solvant MEK/EtOh (60 min à 250 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et 12 heures à 150 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$)

L'utilisation d'un broyage fortement énergétique entraîne l'augmentation de la température de la suspension [194]. Il est ainsi intéressant de se demander si ce facteur a une influence sur les propriétés rhéologiques des suspensions, notamment celles en voie MEK/EtOh où une évaporation du solvant est à craindre. Des mesures de viscosité sous trois températures distinctes ont été réalisées (10, 20 et 30 °C). Une faible évolution des propriétés rhéologiques sans changement du comportement global a été observée avec une diminution de la viscosité lors de l'augmentation de la température. Ce facteur influence finalement peu les propriétés des suspensions en comparaison des autres paramètres.

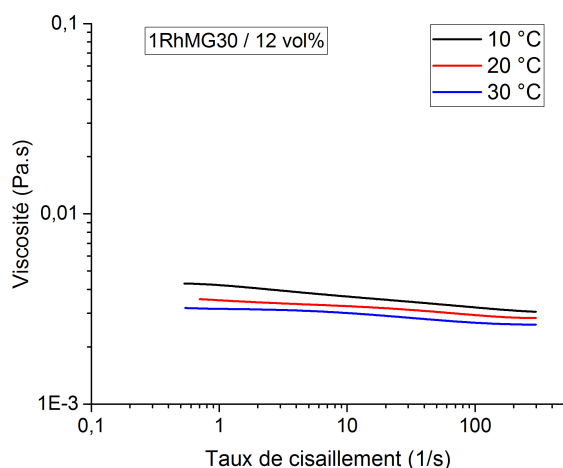


Figure 3-7 Influence de la température (10 ; 20, et 30 °C) sur la viscosité des suspensions catalytiques 1RhMG30-450. Les suspensions sont chargées à 12 vol% de matière sèche, 2 m/m% de dispersant, 4 m/m% de liant

3.2.1.2. Influence du taux de dispersant

Le paragraphe précédent a mis en évidence l'influence de l'état de dispersion global des poudres au sein des suspensions. Afin d'étudier plus en détails l'influence de ce paramètre, des formulations contenant différents taux d'agent dispersant ont été testées. Les suspensions ont été broyées pendant 1 h et homogénéisées pendant 12 h. La détermination de la composition optimale des suspensions, conduisant à un état stable et bien dispersé des particules au sein du milieu, est recherchée. Pour mettre en évidence l'impact du dispersant, un taux volontairement élevé de matière solide en suspension (12 vol%) a été choisi.

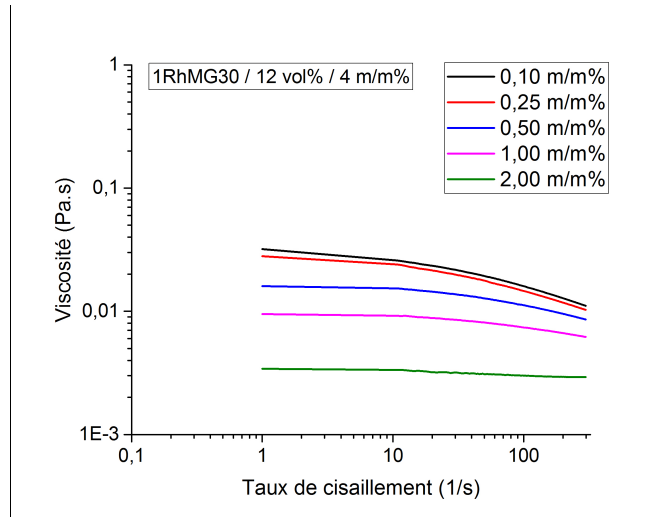


Figure 3-8 Influence du taux de dispersant (0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 m/m%) sur la viscosité d'une suspension de catalyseur 1RhMG30. Les suspensions sont chargées à 12 vol%, et à 4 m/m% de liant

Tableau 3-2 Evolution des paramètres rhéologiques des suspensions MEK/EtOh de catalyseur 1RhMG30 pour différents taux de dispersant (0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 et 2 m/m%). Les suspensions sont chargées à 12 vol%, et à 4 m/m% de liant

Taux de charge massique (m/m%)	Contrainte seuil τ_0 (Pa)	Indice de consistance k (Pa.s ⁿ)	Indice de comportement n	Précision* r ²
0,1	0,001	6,6E-2	0,63	0,99
0,25	0,003	5,7E-2	0,65	0,99
0,50	0,004	4,2E-2	0,75	0,97
1,00	0,005	3,1E-2	0,85	0,96
2,00	0,009	1,1E-2	0,96	0,97

*r le coefficient de corrélation entre le modèle et les valeurs mesurées

Cette étude a confirmé le caractère fortement rhéofluidifiant de suspensions de poudres lorsqu'elles ne sont pas correctement dispersées. En effet, pour des faibles taux de dispersant, inférieurs à 0,5 m%, soit en deçà des teneurs classiquement rencontrées pour des suspensions de particules céramiques (environ 1 à 2 m%)[193], la viscosité des suspensions décroît de près de 60 %, entre des taux de cisaillement de 1 et 100 s⁻¹. Une variation importante de la viscosité globale est également observable en dessous de 1 m% de dispersant, teneur seuil à partir de laquelle un comportement quasi Newtonien est

atteint (Tableau 3-2). La modification du comportement rhéologique et de la diminution importante de la viscosité entre une teneur en dispersant de 0,1 et 2 m/m% peut s'expliquer par la quantité d'ester phosphorique adsorbée en surface de la poudre. Une décroissance importante de la viscosité de suspensions de particules de zircone dans le même solvant et avec le même dispersant est rapportée jusqu'à un taux de 4 m/m%, après lequel la viscosité ré-augmente fortement [193]. Au final, une concentration de 2 m/m% a donc été jugée adaptée dans notre cas.

3.2.1.3. Influence du taux de liant

Dans le but d'obtenir des dépôts homogènes présentant une bonne cohésion en cru, un liant est ajouté aux formulations des suspensions catalytiques de la voie MEK/EtOh. L'influence de son ajout dans des proportions classiques (entre 1 et 4 m/m%) et en excès (8 m/m%) sur le comportement rhéologique des suspensions a été étudié. Des valeurs globalement proches, entre 1,5 à 2 mPa.s, ont été mesurées pour des taux de liant inférieur à 5 m% (Figure 3-9). L'ajout de liant modifie légèrement le comportement rhéologique en apportant une relative rhéofluidité. Dans un cas extrême où un taux de liant important serait utilisé, le comportement rhéologique des suspensions n'est pas modifié mais une augmentation de la viscosité d'un facteur environ 1,5 est quand même observée.

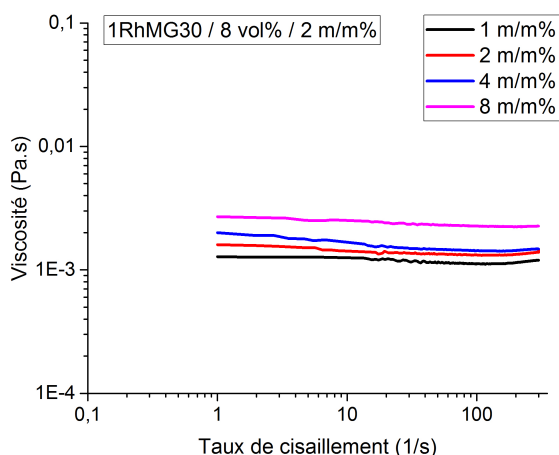


Figure 3-9 Influence du taux de liant (1 ; 2 ; 4 ; et 8 m/m%) sur la viscosité d'une suspension de catalyseur 1RhMG30. Les suspensions sont chargées à 12 vol% de matière sèche, et à 2 m/m% de dispersant

3.2.1.4. Influence du taux de charge en matière sèche

Le dernier critère sur lequel il est possible de jouer est la teneur en matière sèche dans les suspensions. Une augmentation progressive logique de la viscosité globale a été mesurée en augmentant la teneur en poudre de catalyseur (Figure 3-10).

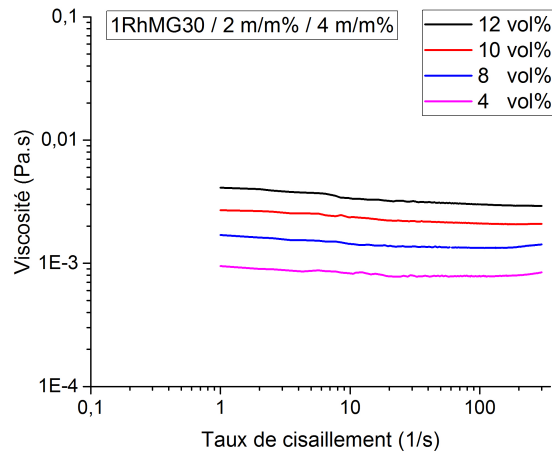


Figure 3-10 Influence du taux de charge volumique en matière sèche (1RhMG30) sur la viscosité des suspensions MEK/EtOh (4 ; 8 et 12 vol%). Les suspensions sont chargées à 2 m/m% de dispersant, et à 4 m/m% de liant

Aucune modification notable du comportement rhéologique n'a été reportée dans la gamme des concentrations étudiées (Tableau 3-3). Des viscosités comprises entre 0,8 et 3,9 mPa.s ont été déterminées avec une augmentation quasi linéaire de la viscosité en fonction du taux de charge.

Tableau 3-3 Evolution des paramètres rhéologiques des suspensions MEK/EtOh de catalyseur 1RhMG30-450 à différents taux de charge volumique en matière sèche (4 ; 8 et 12 vol%). Les suspensions sont chargées à 2 m/m% de dispersant, et à 4 m/m% de liant

Taux de charge vol (%)	Contrainte seuil τ_0 (Pa)	Indice de consistance k (Pa.s ⁿ)	Indice de comportement n	Précision* r ²
4	0,010	4,3E-4	0,96	0,99
8	0,008	7,6E-4	0,95	0,99
10	0,006	1,8E-3	0,93	0,99
12	0,006	3,0E-3	0,91	0,99

*r le coefficient de corrélation entre le modèle et les valeurs mesurées

3.2.2. Traitements thermiques

L'ajout d'additifs aux formulations des suspensions catalytiques pose le problème de leur élimination. S'ils ne sont pas éliminés correctement, ces composés pourraient interagir avec les réactifs présents en phase gazeuse lors de la réaction SMR, mais aussi gêner la détermination des quantités réelles de matière déposée pendant le procédé de dépôt. Pour ne conserver que les poudres supports des catalyseurs et ne pas endommager les phases actives supportées, il est impératif de déterminer les températures minimales de décomposition des additifs. Des analyses ATD-ATG ont ainsi été réalisées sur le liant et le dispersant seul, puis confirmées sur un catalyseur récupéré d'une suspension évaporée.

L'analyse ATD-ATG du liant LP51-03 a révélé plusieurs phénomènes thermiques lors du traitement en température (Figure 3-11). Un premier pic exothermique autour de 200 °C sans perte de masse suggère une cristallisation du composé. Ensuite entre 300 et

350 °C la décomposition complète et rapide du composé organique s'opère. Une perte de masse unique entre ces températures associée à un fort pic endo puis exothermique typique de la combustion des organiques est observée. La totalité de la masse initiale de l'additif est éliminée après traitement thermique. Une part résiduelle, de quelques ppm, pourrait probablement encore se retrouver dans les dépôts de catalyseurs, sous forme de pollution carbonée.

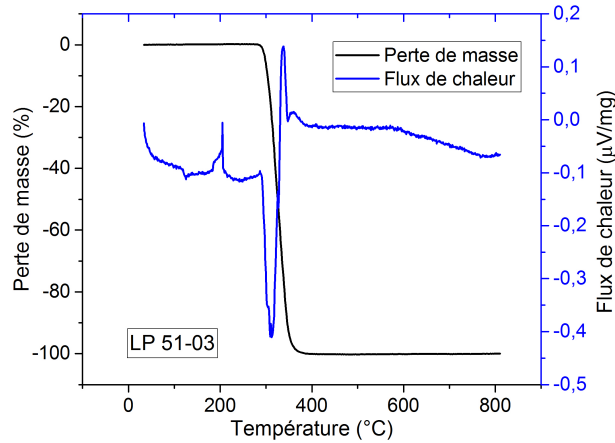


Figure 3-11 Analyse thermogravimétrique ATD-ATG sous air dynamique du liant (LP51-03) (1 °C/min)

L'analyse ATD-ATG réalisée sur le dispersant révèle un comportement différent (Figure 3-12). Une déformation endothermique sans perte de masse aux faibles températures de traitement thermique (inférieures à 200 °C), témoigne de la modification de la structure du composé. Le dispersant se décompose ensuite progressivement entre 200 et 300 °C (perte de masse quasi-totale associée à un pic exothermique). Une légère perte de masse entre 350 et 800 °C est ensuite mesurée, attribuée au départ progressif des résidus carbonés issus de la décomposition du dispersant, sous le flux gazeux. Ces résultats mettent en évidence la nécessité de diminuer au maximum le nombre et les concentrations en additifs dans les suspensions et de réaliser une calcination lente des dépôts pour laisser le temps aux organiques de se décomposer et d'être éliminés.

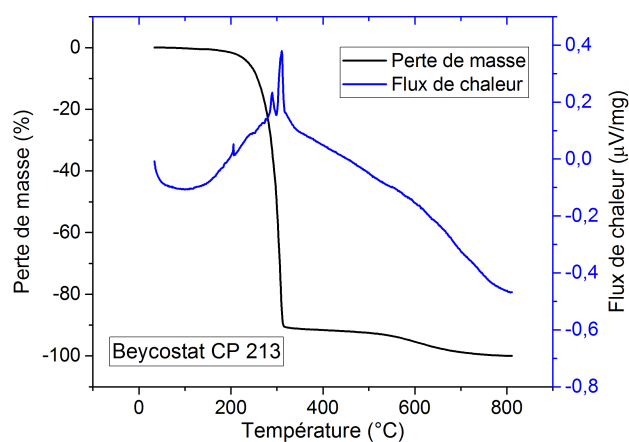


Figure 3-12 Analyse thermogravimétrique ATD-ATG sous air dynamique du dispersant (CP213) (1 °C/min)

Nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les traitements thermiques influents grandement sur les propriétés des phases actives. Afin de compléter les résultats obtenus précédemment, une poudre de catalyseur a été récupérée depuis une suspension MEK/EtOh évaporée en étuve à 50 °C pendant 12h. Une analyse ATD-ATG a été réalisée pour observer la calcination des additifs ajoutés aux poudres de catalyseurs. Le cycle de calcination utilisé est décrit ci-après et les résultats sont présentés Figure 3-13 :

- Montée à 1 °C/min de 40 °C à 450 °C
- Palier de 4h à 450 °C
- Montée à 1 °C/min de 450 °C à 750 °C
- Descente libre

L'évaporation du solvant de la suspension initiale a été volontairement réalisée à une température basse pour laquelle les composés organiques ne sont pas encore décomposés. Deux phénomènes sont clairement identifiables et sont associés au départ du solvant restant et à la décomposition des additifs incorporés. Une perte de masse finale à 750 °C de 7,8 % a été déterminée. Celle-ci est supérieure à la masse totale d'additifs (6 m/m%), traduisant le départ de solvant encore présent au sein de la poudre récupérée. Au-dessus de 150 °C, les pertes de masses mesurées suggèrent que la totalité du solvant est évaporé, correspondant à une perte de masse d'environ 1,6 % de la masse initiale d'échantillon. La totalité des organiques sont donc décomposés lors du traitement thermique jusqu'à 750 °C, et notamment grâce au palier à 450 °C pendant 4 h. Une analyse carbone a été effectuée sur un échantillon de poudre récupéré d'une suspension 1RhMG30 et calciné à 450 °C/4 h. L'analyse a révélé la présence d'environ 0,2 m% de carbone, suggérant qu'une partie est toujours présente dans la poudre calcinée et donc dans les dépôts finaux. Dans l'optique d'améliorer les conditions de calcination, un balayage sous flux d'air de l'atmosphère du four pourrait permettre de réduire la proportion résiduelle de carbone.

En tenant compte des résultats de décomposition des nitrates de rhodium obtenus au chapitre précédent, il a été déterminé une température seuil minimale de 450 °C pour la calcination des catalyseurs synthétisés dans cette thèse.

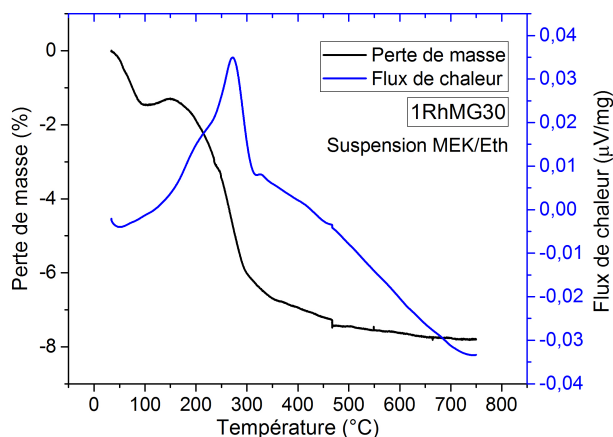


Figure 3-13 Analyse thermogravimétrique ATD-ATG sous air dynamique d'une poudre de catalyseur 1RhMG30, récupérée après évaporation à 50 °C d'une suspension MEK/EtOh (2 m/m% de dispersant, 4 m/m% de liant). Perte de masse comparée par rapport à la masse totale d'échantillon après évaporation. (1 °C/min)

Dans la littérature, les solvants type alcool sont globalement très minoritaires dans les formulations de suspensions de *washcoat*. Le plus souvent, la voie « aqueuse » est privilégiée. Cette solution a été testée dans le cadre de la thèse pour la préparation des suspensions plus aisée à mettre en œuvre et possédant des propriétés tout aussi intéressantes par rapport à la voie décrite précédemment.

3.3. Suspensions aqueuses

3.3.1. Propriétés électrocinétiques des catalyseurs synthétisés

La plupart des formulations de suspensions catalytiques utilisées dans les publications et brevets décrivent la dispersion de particules en voie aqueuse. En milieu polaire, les particules d'oxydes sont généralement plus faciles à disperser. En plus des forces attractives de Van der Waals qui sont à l'origine de l'agglomération des particules entre elles, les poudres d'oxydes possèdent une charge de surface propre, qui peut varier en fonction du pH, d'ions ou d'autres espèces adsorbées. Ces charges électrostatiques de courte portée peuvent contrebalancer l'attraction due aux forces de Van der Waals et conduire à un système dispersé stable [195].

La présence de forces électrostatiques conduit à la formation de couches électriques en surface des particules qui régissent les phénomènes à l'interface entre la phase dispersée et le milieu environnant. Le modèle de la double couche permet alors de décrire la répartition des ions du milieu autour des particules chargées et notamment à l'interface oxyde-solution (Figure 3-14).

Les techniques expérimentales de mesure du potentiel zêta ainsi que de la conductivité reposent sur l'analyse de la mobilité électrophorétique, qui correspond à la réponse des particules chargées (entités électrocinétiques) à l'action d'un champ électrique extérieur. Lors du déplacement relatif des particules et de leur double couche électrostatique (de charge inverse au plan de cisaillement) par un champ électrique alternatif, le mouvement oscillatoire va produire une onde acoustique de même fréquence que le champ appliqué et dont l'amplitude peut être reliée au potentiel électrocinétique. Cette onde est appelée amplitude sonore électrocinétique, notée ESA pour « *Electrokinetic Sonic Amplitude* ». Elle représente la somme de toutes les contributions des ondes individuelles de chaque particule. La mesure de l'ensemble de ces signaux renseigne alors sur la densité de charges à la surface des particules.

Dans le modèle de la double couche (Figure 3-15), la couche de Stern est la couche électrique compacte la plus proche de la surface de l'oxyde. C'est dans cette couche que les molécules d'eau sont chimisorbées et immobilisées par l'intermédiaire d'un réseau de liaisons hydrogène dans le plan IHP pour « Inner Helmholtz Plane ». Une adsorption spécifique d'ions peut se produire sur les espèces chargées en solution : leur attraction vers la surface de l'oxyde est gouvernée par les forces coulombiennes proportionnelles au nombre de charges. Les oxydes présentent alors une charge apparente σ_β (au plan interne de Helmholtz) différente de leur charge de surface initiale σ_0 . Des ions de charge opposée à cette charge apparente sont alors attirés par interactions électrostatiques au voisinage de la surface. Ces ions physisorbés ne pénètrent pas dans la couche fortement structurée de Stern et ne sont liés avec la surface que de manière très faible. Ils forment alors la couche diffuse. La frontière entre la couche de Stern et la couche diffuse est matérialisée par le plan OHP pour « Outer Helmholtz Plane » aussi appelé plan de glissement. Celui-ci caractérise la transition entre le solvant structuré par les interactions électrostatiques, solidaire des déplacements des particules d'oxyde en suspension, et le solvant libre représenté par la couche diffuse.

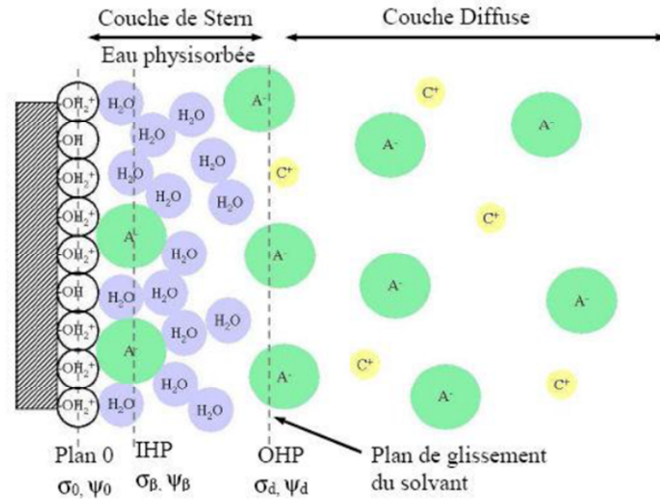


Figure 3-14 Représentation schématique du modèle de la double couche et de l'interaction oxydation [196]

La connaissance de la charge de surface est approchée par la mesure du potentiel zêta qui est le potentiel au plan de glissement entre la couche de Stern et la couche diffuse. Plus le potentiel zêta des particules est élevé, plus les particules ont tendance à se repousser mutuellement, ce qui favorise la stabilisation de la dispersion.

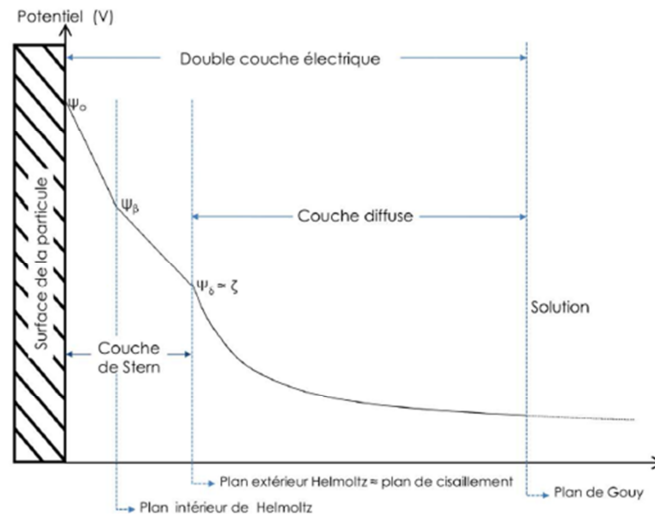


Figure 3-15 Evolution du potentiel électrostatique à partir d'une surface chargée et position du plan de cisaillement associé au potentiel zêta (modèle de Stern-Gouy-Chapman) [197]

La détermination des propriétés électrocinétiques des particules, gouvernées par les charges de surface au niveau de la couche de Stern permet donc de déterminer les conditions pour lesquelles des suspensions stables, au moins pendant la durée de l'enduction, sont obtenues [198][199]. L'évolution en fonction du pH des charges de surface et de la conductivité des poudres catalytiques supports utilisées au chapitre précédent ont été déterminées au laboratoire à l'aide d'un appareil de marque Colloidal Dynamics (USA). Les mesures de potentiel zêta et de conductivité ont été réalisées sur des suspensions chargées à 1 vol% en support de catalyseur attrité, préalablement dispersées

au broyeur-mélangeur planétaire dans de l'eau osmosée (250 tr.min⁻¹ pendant 1 heure). La variation du pH a été effectuée au moyen de l'ajout d'une solution d'acide nitrique (HNO₃ concentrée à 0,1 mole.l⁻¹). Un volume de 200 ml de suspension a été utilisé pour éviter une influence trop importante de l'ajout de solution acide sur la concentration totale en poudre.

Le pH naturel des deux poudres est globalement identique : 9,8 et 10,1 respectivement pour le support spinelle S30CR et le support MG30. Cette différence confirme ici cependant la présence d'une différence de composition en surface des deux poudres, déjà observée par XPS au chapitre 2. Ces valeurs correspondent bien à un matériau type aluminate de magnésium, avec des valeurs comprises entre 8 et 12 respectivement retrouvées dans la littérature pour l'alumine γ -Al₂O₃ et l'oxyde de magnésium MgO [109] [195]. Pour chacun des supports, les valeurs de potentiel zêta au pH naturel sont faibles en valeur absolue, témoignant d'une proximité par rapport au IEP pour « Iso Electric Point ». Ce point critique correspond au pH pour lequel la charge nette de surface est nulle. Le potentiel zêta ζ est donc nul et les répulsions ioniques sont inexistantes. Les forces d'attraction de Van der Waals sont alors dominantes et conduisent à l'agglomération des particules et à des suspensions faiblement stabilisées.

Le potentiel zêta observé pour les deux poudres supports est bien différent et varie globalement entre 5 et 40 mV et entre 15 à 65 mV, respectivement pour le support spinelle MG30 et S30CR. Dans le cas de S30CR, l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH (entre 10 et 2) est quasi linéaire. L'ajout d'une faible quantité d'acide conduit instantanément à une diminution du pH entre 10 et 3, où le potentiel zêta atteint déjà des valeurs supérieures à 30 mV (Figure 3-16 & Figure 3-17), autorisant la stabilisation de la suspension [200]. Une quantité relativement plus importante d'acide devient alors nécessaire afin de diminuer encore le pH et le potentiel zêta croit alors quasi linéairement pour atteindre des valeurs d'environ 65 mV à pH 2.

A contrario, pour le spinelle MG30, la diminution du pH jusqu'à une valeur approximative de 4 nécessite l'ajout d'une quantité trois fois supérieure d'acide par rapport au support S30CR. L'évolution du potentiel zêta est de plus marquée par un palier compris entre les pH 4 et 5, à des valeurs d'environ 20 mV. Ce palier peut être assimilé à un effet tampon, associé à une réaction entre la poudre d'oxyde et l'acide. Cet effet est particulièrement mis en évidence par l'évolution du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée. Non seulement l'ajout d'acide nécessaire pour la diminution du pH est plus important, mais le pH de la suspension n'est pas stable instantanément et évolue dans le temps en dessous de pH 5. En effet, pour l'ensemble des volumes d'acide ajoutés compris entre 10 et 60 ml d'acide, le pH augmente et se stabilise à une valeur qui peut atteindre une unité supérieure à celle mesurée juste après l'ajout d'acide.

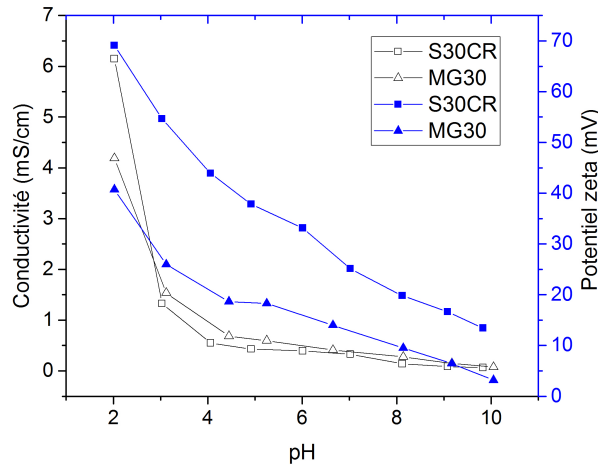


Figure 3-16 Evolution du potentiel zêta et de la conductivité en fonction du pH, pour les deux poudres supports de catalyseurs utilisées

Ce phénomène a été attribué à la remise en solution d'ions (hydroxydes de magnésium et d'aluminium) par acidification d'espèces hydrosolubles. Celles-ci viennent perturber l'équilibre acido-basique à la surface des particules et augmenter la force ionique au sein de la suspension. Cette dernière grandeur, caractéristique de la capacité du milieu à accommoder la charge développée à la surface des particules, a une influence sur plusieurs niveaux. Premièrement, à l'intérieur de la couche de Stern : plus la concentration en ions est élevée, plus l'adsorption spécifique est grande et donc plus la différence de potentiel entre ψ_0 et ψ_d est grande. Deuxièmement, aux pH les plus faibles, l'augmentation de la concentration en ions dans la solution entraîne une compression de la couche diffuse. Au contraire, lorsque la concentration en électrolytes est faible, la double couche est donc plus étendue et la portée de la répulsion est plus importante. La remise en solution d'espèces pourrait donc favoriser la formation d'agglomérats par floculation au sein de la suspension. L'évolution de la conductivité traduit ce phénomène. Aucune variation n'est observée entre le pH naturel et un pH égal à 3,5. En dessous de cette valeur, la conductivité augmente exponentiellement et est multipliée par 10 entre le pH 3,5 et le pH 2.

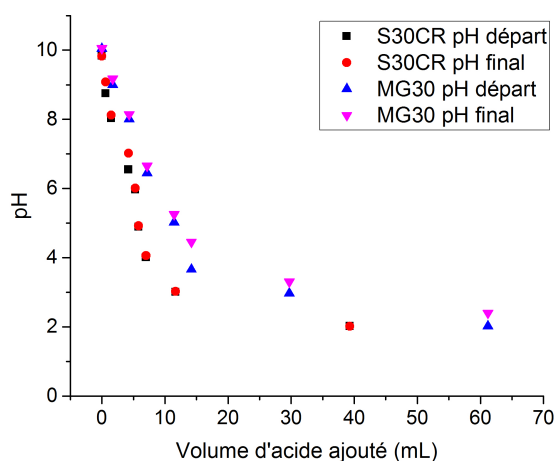


Figure 3-17 Evolution du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée (juste après l'ajout d'acide et après 30 min de stabilisation)

Des mesures d'espèces présentes en solutions par ICP-OES ont été réalisées (Figure 3-18). Pour cela, des suspensions chargées à 1 vol% ont été préparées et acidifiées selon les mêmes critères que précédemment à trois pH différents (pH 9, pH 5 et pH 2,5) et laissées au repos pendant 24 h pour stabilisation complète des réactifs. Les suspensions ainsi réalisées ont ensuite été centrifugées (10 000 tr.min⁻¹ pendant 10 min) afin de séparer la poudre et le surnageant contenant les espèces présentes en solution. Une partie du surnageant a été récupéré et analysé par ICP-OES dans le but de déterminer la concentration en ions de trois espèces distinctes remises en solution par le procédé d'acidification : Mg²⁺, Al³⁺ et Rh³⁺. Comme attendu, les volumes d'ions remis en solution augmentent avec la diminution du pH. Des quantités très faibles ont cependant été déterminées, même pour les faibles pH. Il est possible de remarquer que l'aluminium du support présente une plus grande solubilité dans le cas du support MG30 que dans le cas du support S30CR. Ceci pourrait expliquer les résultats des analyses XPS (Tableau 2-1) où un appauvrissement en Al de la surface avait été observé sur des catalyseurs contenant 10 m% d'oxyde de rhodium après imprégnation. Les nitrates étant dispersés en solution acide (pH entre 3 et 4), une possible dissolution de la surface du support pourrait s'opérer lors de l'imprégnation. Les pourcentages massiques remis en solution sont cependant très faibles et inférieurs à 0,5 m%. On peut remarquer également une augmentation importante de la remise en solution des oxydes de rhodium lorsque le pH est inférieur à 4,5. Ceci va dans le même sens que la décomposition des oxydes de cuivre par les acides, évoquée plus en amont de ce chapitre. Il est donc primordial de limiter le pH des suspensions pour empêcher une trop forte décomposition des phases actives.

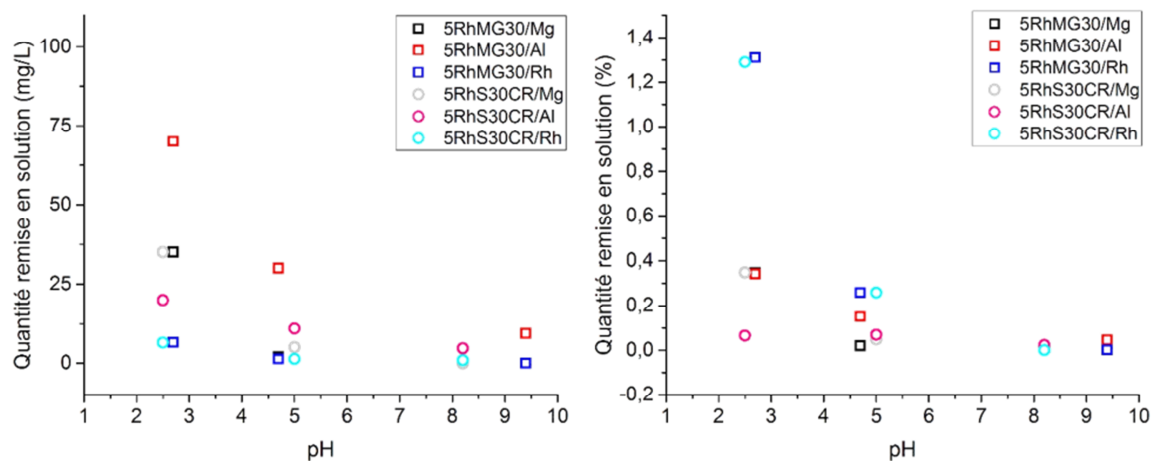


Figure 3-18 Mesures ICP-OES réalisées sur des suspensions de catalyseurs 5RhMG30 et 5RhS30CR acidifiées à pH 9 ; 5 et 2,5. La quantité de matière est mesurée en fonction de la quantité massique incorporée, en mg/l et en %.

Des valeurs optimales de stabilisation des suspensions, à pH autour de 4, présentant des valeurs de potentiel zêta supérieures à 20 mV, ont ainsi été déterminées. Des valeurs quasi nulles de conductivité sont de plus reportées pour ce pH. De plus, une augmentation importante de la quantité d'acide pour atteindre des pH en dessous de 3 pourrait impliquer, comme les valeurs de dosages ICP-OES le prouvent, une remise en solution du support et des phases actives. Cette valeur optimale de pH est de plus en bonne adéquation avec les valeurs citées dans les travaux de Agrafiotis et Tsetsekou et Blachou *et al.* pour des catalyseurs à base d'alumine [106].

3.3.2. Formulation et caractérisation des suspensions

Dans la suite de cette étude nous nous sommes donc attachés à la préparation de suspensions de catalyseurs à des pH proches de l'optimum déterminé précédemment (autour de 4). Avant de décrire plus en détails les formulations étudiées, il convient de décrire deux rapports communément utilisés dans la littérature et dans la suite de cette étude :

- La quantité de matière sèche dans la suspension. Le rapport $H_2O/MgAl_2O_4$, est exprimé soit en gramme par gramme de poudre catalytique, (g/g), soit directement en vol%.
- La quantité d'acide par rapport à la quantité de poudre. Cette grandeur est identique à une quantité de dispersant dans l'étude des suspensions en voie MEK/EtOh. Elle est ici exprimée en mmol par gramme de poudre, mmol/g.

Il est rapporté dans les publications un taux de charge en matière sèche fixe et une modification des propriétés des suspensions par modification du pH. L'obtention de suspensions aux pH cités précédemment pour des catalyseurs types Al_2O_3 est généralement réalisée en utilisant des quantités d'acide comprises entre 1 et 4 mmol/g [88] [108] [161]. Des essais préliminaires de mise en suspension de poudres d'un catalyseur 1RhMG30 à des taux de charge en matière sèche équivalents à ceux utilisés dans l'étude précédente avec le

solvant MEK/EtOh, ont montré une bonne adéquation entre les valeurs de la littérature et celles expérimentales. Au contraire, sur le support S30CR, conformément aux mesures par acoustophorèse où de faibles quantités d'acide ont rapidement permis de diminuer le pH, des ratios acide/poudre similaires ont conduit à des pH extrêmement bas et pourraient amener à de probables dissolutions d'espèces. Seul le support MG30 a été conservé dans la suite pour la préparation des suspensions. L'influence du taux de charge en matière sèche et des concentrations en acide a été étudiée (Tableau 3-4).

Tableau 3-4 Formulations types des suspensions aqueuses étudiées

Composant	Nom commercial	Composition chimique	Fournisseur	Quantité*
Poudres de catalyseurs	-	m%Rh/MgAl ₂ O ₄	-	13-32 m%
Solvant	Eau osmosée	H ₂ O	-	Balance
Dispersant	Acide nitrique	HNO ₃ (15,5 N)	Sigma Aldrich, USA	1-3 mmol/g

* La quantité de dispersant ajoutée est donnée en fonction de la masse de catalyseur

Dans le but de comparer l'influence du taux d'acide sur la stabilité de suspensions catalytiques, des formulations de suspensions avec un rapport H₂O/MgAl₂O₄ fixe ont été réalisées. La quantité d'acide a été modifiée au moyen d'une solution fortement concentrée en HNO₃ afin de ne pas diluer les suspensions. Ces dernières ont été conservées sous rotation constante afin d'éviter toute sédimentation des particules.

L'évolution temporelle du pH de suspensions (présentée Figure 3-19) a été suivie entre 1 heure et 5 jours pour des ratios HNO₃/MgAl₂O₄ compris entre 1,6 et 2,1 mmol/g dans le cas d'une suspension chargée à 8 vol% en matière sèche. Elle a permis notamment de renseigner sur la relation entre la dispersion des particules et la viscosité des suspensions.

Pour l'ensemble des formulations, le pH augmente progressivement durant les premières heures de mise en contact avec l'acide, avant de se stabiliser après environ 48 h. Des résultats similaires ont été décrits dans la littérature par Cristiani *et al.* pour des catalyseurs Ni/Al₂O₃ présentant une stabilisation du pH après 2 jours de vieillissement [201]. L'évolution du pH est plus marquée pour des taux d'acide importants, témoignant d'un relargage d'espèces par réaction entre l'acide et la poudre, comme observé au paragraphe précédent.

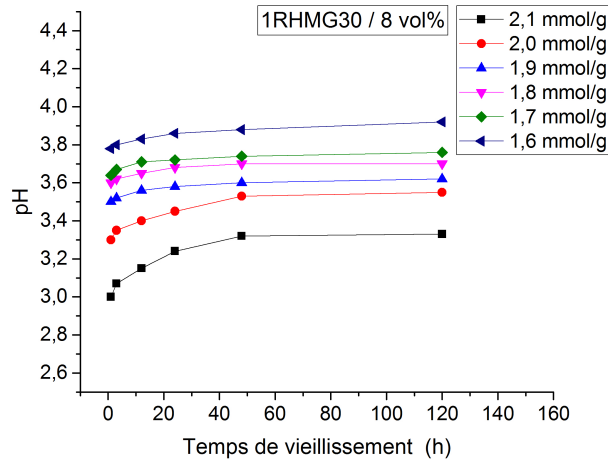


Figure 3-19 Evolution du pH en fonction de la durée de vieillissement de suspensions aqueuses, pour différents ratios $HNO_3/MgAl_2O_4$, à un taux de charge en matière sèche constant de 8 vol%

Bien que dans notre cas, les variations de pH soient faibles, une évolution significative des propriétés rhéologiques des suspensions est observée au cours du vieillissement (Figure 3-20). Le comportement rhéologique des suspensions est en effet fortement rhéofluidifiant après leur réalisation et tend à devenir quasi Newtonien après plusieurs dizaines d'heures (Tableau 3-5).

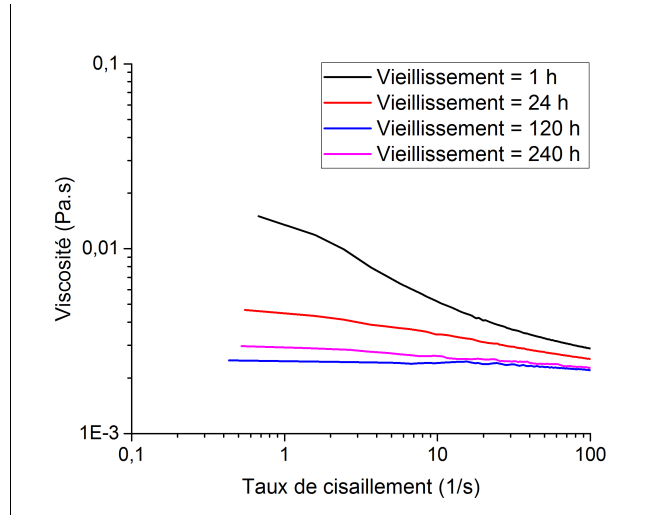


Figure 3-20 Evolution de la viscosité au cours du temps pour des suspensions aqueuses avec des ratios $\text{HNO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1,7 \text{ mmol/g}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 3,1 \text{ g/g}$ (i.e. 8 vol% en catalyseur)

Tableau 3-5 Evolution des paramètres rhéologiques des suspensions aqueuses au cours du temps pour des ratios $\text{HNO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1,7 \text{ mmol/g}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 3,1 \text{ g/g}$ (i.e. 8 vol% en catalyseur)

Durée de vieillissement (h)	Contrainte seuil τ_0 (Pa)	Indice de consistance k (Pa.s ⁿ)	Indice de comportement n	Précision* r^2
1	0,026	3,0E-4	0,80	0,99
24	0,017	2,2E-3	0,91	0,99
120	0,012	1,7E-3	0,95	0,99
240	0,013	1,4E-3	0,98	0,99

* r le coefficient de corrélation entre le modèle et les valeurs mesurées

Au contact d'un acide fort, les poudres en suspension peuvent réagir selon deux phénomènes : une dissolution partielle en groupements hydroxyles des supports peut s'opérer et une adsorption spécifique de groupements OH en surface des poudres peut avoir lieu. Ces phénomènes peuvent conduire à une modification de l'état général de dispersion des particules en suspension. Il est cependant plutôt rapporté dans la littérature une augmentation de la viscosité au cours du vieillissement des suspensions [201]. Dans notre cas, la diminution progressive de la viscosité suggère une redispersion partielle d'agglomérats. L'augmentation du pH conduisant à des potentiels zêta plus favorables à une dispersion des particules pourrait alors expliquer la diminution progressive de la viscosité.

3.3.2.1. Influence du rapport $\text{HNO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$

L'évolution de la viscosité au cours du temps a été étudiée pour différentes concentrations en acide avec un taux de charge maintenu constant à 8 vol%. Un comportement rhéologique similaire à celui présenté ci-avant a été rencontré pour l'ensemble des compositions (Figure 3-21). Néanmoins deux conditions distinctes peuvent être observées. Pour des teneurs en acide inférieures à 1,9 mmol/g, le vieillissement des suspensions conduit après 10 jours à un comportement quasi Newtonien. Au-dessus de cette valeur seuil, un comportement rhéofluidifiant est conservé et des viscosités aux

faibles taux de cisaillement jusqu'à 5 fois supérieures à celles mesurées à 100 s⁻¹ sont observées.

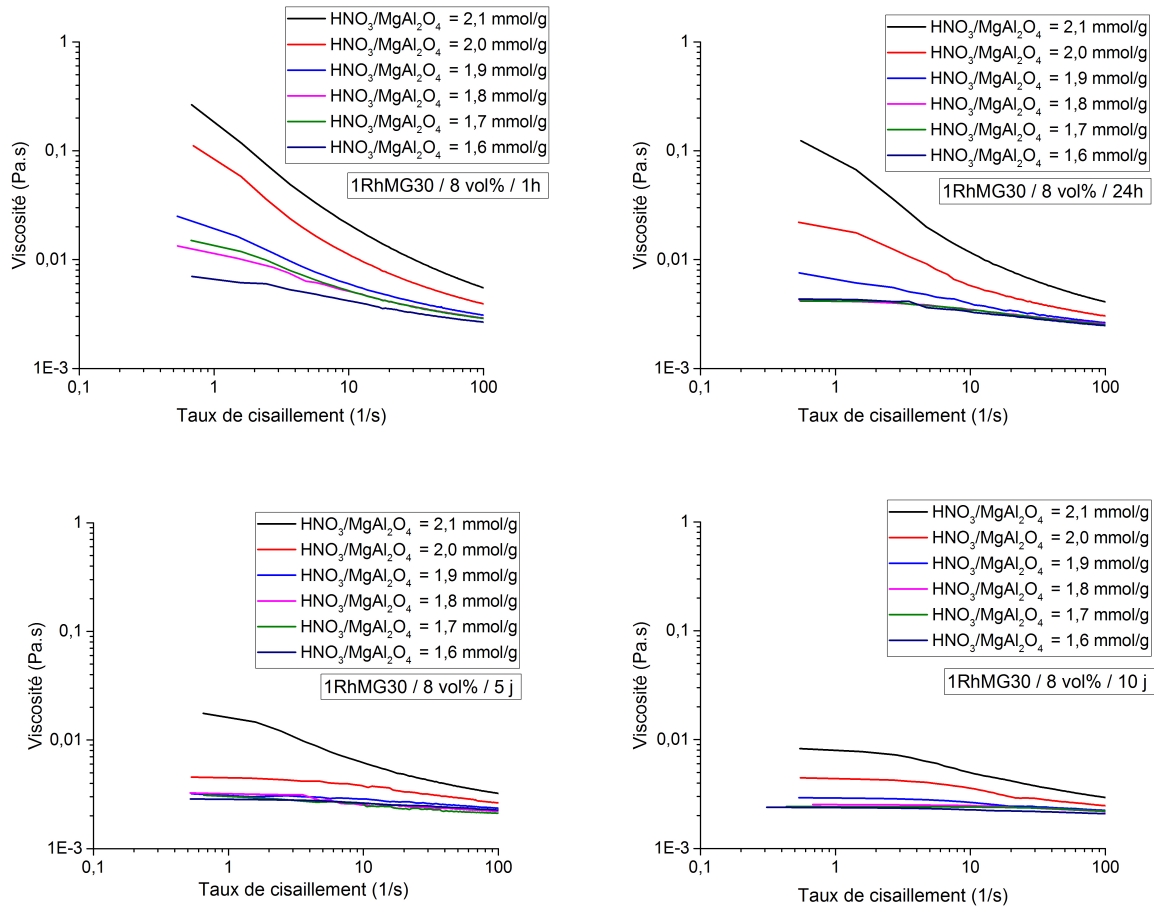


Figure 3-21 Evolution de la viscosité au cours du vieillissement (1 h ; 24 h ; 120 h ; 240 h) pour différentes teneurs en acide

Le comportement rhéologique des suspensions n'est ainsi impacté que pour des faibles taux de cisaillement. Une représentation de la viscosité pour différents taux de cisaillement permet de mieux appréhender ce comportement. En dessus de 50 s⁻¹, la viscosité de l'ensemble des suspensions est quasi identique (Figure 3-22).

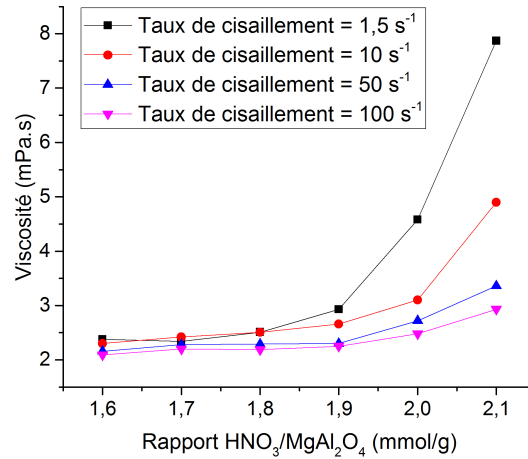


Figure 3-22 Résumé des valeurs de viscosité mesurées pour sur les suspensions aqueuses pour différents rapports HNO₃/MgAl₂O₄ après 10 jours de vieillissement ($H_2O/MgAl_2O_4 = 3,1 \text{ g/g}$, 8 vol%)

Afin de confirmer une remise en solution d'espèces hydrosolubles, un suivi de concentration en ions Mg²⁺, Al³⁺ et Rh³⁺ par analyses ICP-OES a été réalisé sur des surnageants prélevés sur l'ensemble des formulations après 1, 24 et 120 heures (5 jours) (Figure 3-23). Les analyses n'ont pas montré d'évolution des quantités de matière remises en solution au cours du vieillissement.

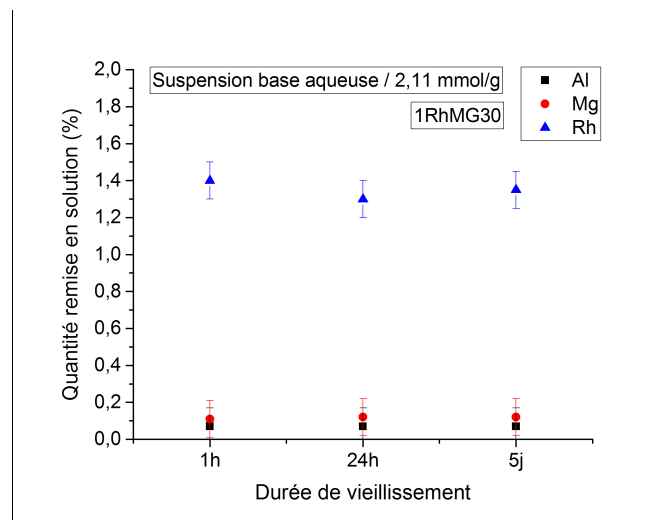


Figure 3-23 Mesures ICP-OES réalisées sur des surnageants prélevés une suspension de catalyseur 1RhMG30 acidifiée à 2,11 mmol/g après différents temps de vieillissement (pH 3,5). Quantité de matière mesurée en fonction de la quantité massique incorporée (en %) après 1 h ; 24 h et 5 j.

3.3.2.2. Influence du taux de charge en matière sèche

Pour maximiser l'épaisseur des dépôts, il serait plus pertinent d'utiliser des suspensions au comportement rhéofluidifiant. Leur élaboration dans la gamme de taux de cisaillement impliqués dans cette étude n'est cependant pas aisée. De plus, dans le but d'étudier l'influence des paramètres de dépôt de manière indépendante (vitesse de retrait

et viscosité) et pour limiter le nombre de suspensions à élaborer, il est plus pratique de préparer des suspensions quasi newtoniennes. Il est également nécessaire de préparer des suspensions qui présentent des viscosités distinctes, afin d'observer l'évolution des masses déposées en fonction de ce paramètre. Tout comme pour les suspensions en voie MEK/EtOh, l'évolution de la viscosité a été étudiée en fonction de la concentration volumique en catalyseur. Le comportement rhéologique de suspensions en voie aqueuse présentant des taux de charges similaires à ceux de l'étude des suspensions en voie MEK/EtOh (4, 8 et 12 vol %) a été étudié pour un rapport $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ constant de 1,7 mmol/g. Les suspensions présentent un pH proche de 4 après stabilisation complète.

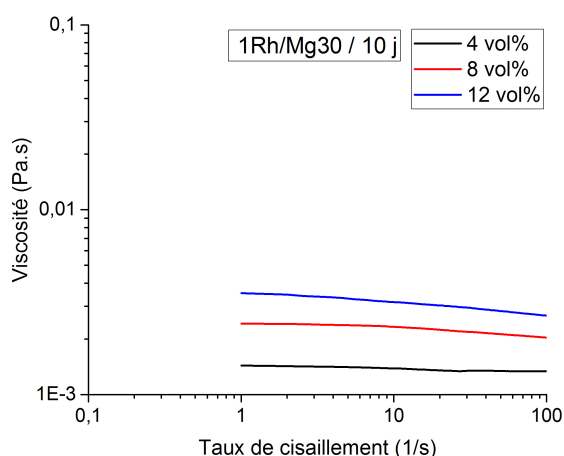


Figure 3-24 Influence du taux de charge volumique en matière sèche sur la viscosité de suspensions aqueuses après 10 jours de vieillissement (rapport constant $\text{HNO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1,7$ mmol/g)

Tableau 3-6 Evolution des paramètres rhéologiques pour des suspensions aqueuses à différents taux de charge volumique en catalyseur 1RhMG30-450 (4 ; 8 et 12 vol%). Le rapport $\text{HNO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1,7$ mmol/g est conservé constant

Taux de charge vol (%)	Contrainte seuil τ_0 (Pa)	Indice de consistance k (Pa.s ⁿ)	Indice de comportement n	Précision* r ²
4	0,001	5E-4	1,02	0,99
8	0,001	1E-3	0,95	0,99
12	0,009	3E-3	0,90	0,99

*r le coefficient de corrélation entre le modèle et les valeurs mesurées

En dépit du fait que le taux de charge des suspensions est presque triplé entre les différentes formulations, la viscosité reste faible et similaire aux valeurs observées pour les suspensions MEK/EtOh (Figure 3-10 & Figure 3-24). En outre, la viscosité évolue quasi linéairement avec l'augmentation de la teneur en matière sèche, conformément aux travaux similaires de Binner et McDermott, et de Agrafiotis et Tsetsekou, pour des taux de charge légèrement plus élevés (entre 30 et 51 m%) [184] [106].

3.3.3. Traitements thermiques

Compte tenu des résultats des analyses ATD-ATG réalisées sur la calcination des précurseurs des phases actives et des différents constituants des suspensions en voie

MEK/EtOh, une température identique de calcination de 450 °C a été considérée. Elle permet l'élimination de l'eau physisorbée des suspensions et assure une reproductibilité des traitements thermiques par rapport aux dépôts MEK/EtOh. Les dépôts de suspensions aqueuses sont cependant plus sujets à la fissuration lors du séchage (Figure 3-25), même si des études ont montré un impact faible de cette étape sur l'adhérence finale des dépôts [109]. Un séchage à température ambiante, à faibles températures ou bien de type « flash » permettant l'évaporation instantanée de l'ensemble de l'eau, sont reportés dans la littérature [161]. Dans un souci constant de scale-up de nos activités pour la fonctionnalisation d'échangeurs-réacteurs, pour lesquels un séchage flash n'est pas envisageable, un séchage à température ambiante ou à l'étuve à 50 °C a été réalisé.

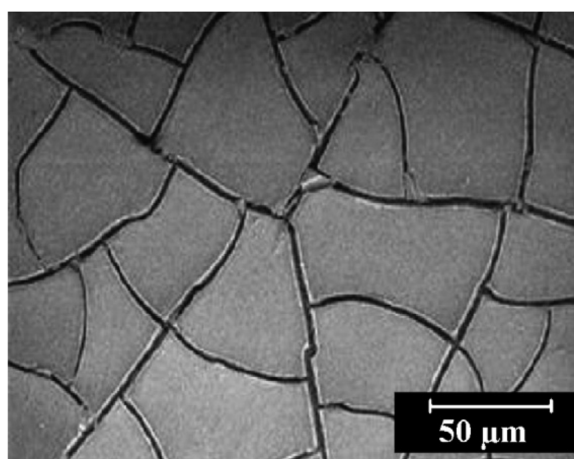


Figure 3-25 Fissures lors du séchage d'un sol de précurseurs [104]

3.4. Influence de la mise en suspension sur les phases actives

Les propriétés des phases actives supportées élaborées au chapitre précédent ont été caractérisées pour des catalyseurs directement sous forme de poudre n'ayant pas subi de mise en suspension. Afin de voir si le protocole de préparation des suspensions pouvait avoir une influence sur la morphologie des phases actives, un catalyseur récupéré après une mise en suspension a été caractérisé. Une partie des oxydes métalliques pourraient être dissous et se refixer ensuite sur le support lors d'une nouvelle calcination, conduisant à des phases réduites de taille importante. Bien que les analyses ICP-OES n'aient déterminé que des quantités faibles de phase active remise en suspension, une mise en contact prolongée des phases actives avec des pH faibles pourrait affecter les propriétés catalytiques (Figure 3-18). Un catalyseur volontairement laissé en suspension pendant deux mois dans des conditions défavorables (voie aqueuse, pH = 4) a été analysé par chimisorption et HRSTEM après recalcination et réduction à 1000 °C/1 h sous Ar/2%H₂.

Les phases actives ont présenté des tailles et une répartition identique au catalyseur avant mise en suspension, signe que les phases actives sont stables en solution, même en présence d'acide. Le résultat de l'analyse de chimisorption d'hydrogène réalisée sur le catalyseur après calcination a révélé une dispersion de 57 %, une SMA de 251 m².g⁻¹_{métal} et une taille moyenne de phases actives de 1,9 nm, confirmant les résultats HRSTEM.

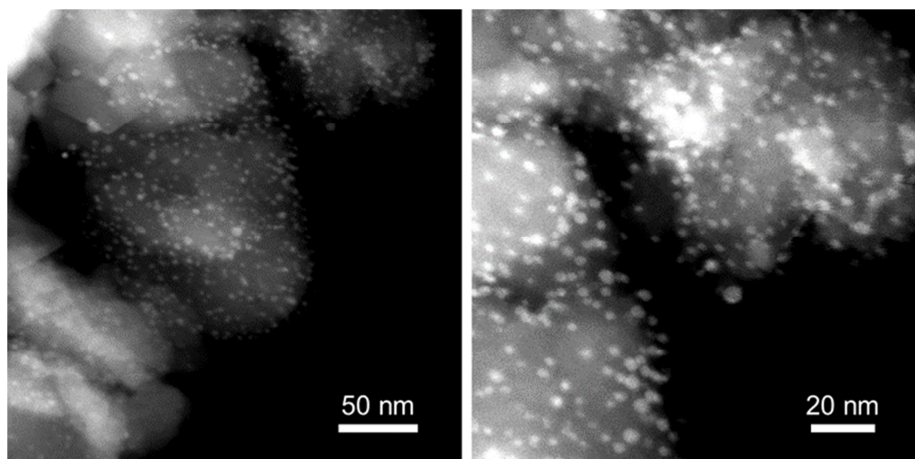


Figure 3-26 Observations HRSTEM d'un catalyseur 1RhMG30-450 récupéré d'une suspension en base aqueuse maintenue 2 mois sous rotation à pH 4 et évaporée. Le catalyseur a été recalciné à 450 °C/4 h sous air puis réduit à 1000 °C/1 h sous Ar/2%H₂

3.5. Conclusions

Des suspensions de poudres ont été préparées en utilisant les catalyseurs supportés précédemment synthétisés. Deux voies de mise en forme de suspensions catalytiques ont été étudiées : la voie alcoolique avec un solvant azéotropique MEK/EtOh et la voie aqueuse avec un solvant contenant uniquement de l'eau distillée. L'étude de l'impact des différents additifs ainsi que la détermination des propriétés électrocinétiques a permis d'obtenir des suspensions stables et bien dispersées. La dispersion des agglomérats de particules formés lors de la calcination et la stabilisation des suspensions a été permise, tantôt par l'ajout d'un dispersant de type électrostatique (l'ester phosphorique Beycostat CP213) pour le solvant MEK/EtOh, tantôt par modification du pH au moyen de l'ajout de solution de HNO₃ fortement concentrée (15,5 N), pour le solvant aqueux. L'importance de l'étape de désagglomération du protocole de préparation des suspensions a été étudiée et a permis de déterminer des paramètres adéquats pour l'obtention de distributions bimodales stables de particules au sein des suspensions. Des formulations optimisées pour l'obtention de suspensions présentant des faibles viscosités de l'ordre de quelques mPa.s, quasi identiques pour les deux solvants, ont été déterminées. L'influence des concentrations des différents additifs et des conditions de vieillissement des suspensions a été étudiée pour obtenir un comportement pseudo-Newtonien, en vue de permettre l'étude des paramètres expérimentaux de dépôt de catalyseur sur des substrats d'étude.

Chapitre 4

Enduction de substrats à l'échelle laboratoire

Sommaire

4.1. Introduction	133
4.1.1. Caractérisation des substrats d'étude	134
4.1.2. Prétraitement des substrats	135
4.2. Fonctionnalisation de surface	139
4.2.1. Généralités sur les techniques de dépôt	139
4.2.2. Focus sur le procédé de <i>dip-coating</i>	140
4.3. Dépôt de suspensions MEK/EtOh	154
4.3.1. Influence de la vitesse de retrait et de la viscosité	155
4.3.2. Influence du nombre de dépôts successifs	156
4.3.3. Modification de la surface	160
4.3.4. Relation masse surfacique/épaisseur	163
4.3.5. Relation procédé/épaisseur pour les suspensions MEK/EtOh	165
4.3.6. Influence de l'état de surface des substrats	168
4.4. Dépôt de suspensions aqueuses	171
4.4.1. Influence de la vitesse de retrait et de la viscosité	172
4.4.2. Influence du nombre de dépôts successifs	173
4.4.3. Modification de la surface	174
4.4.4. Relation masse surfacique/épaisseur	177
4.4.5. Relation procédé/épaisseur pour les suspensions aqueuses	178
4.5. Corrélation avec les prédictions des modèles après un <i>dip</i>	180
4.5.1. Définition des rapports K_x	180
4.5.2. Comparaison entre les valeurs expérimentales	181
4.6. Détermination de l'adhérence des dépôts catalytiques	183
4.6.1. Techniques de mesure et dispositif utilisé	183
4.6.2. Influence des traitements thermiques associés	185
4.6.3. Influence de la présence d'une couche primaire	186
4.7. Conclusions	187

4.1. Introduction

De nombreux procédés industriels requièrent de déposer une couche déterminée de matière solide sur une surface : dépôt de couche photosensible, zincage et chromage, émaillage, etc. [202]. Ce dépôt, de quelques micromètres à plusieurs millimètres, doit répondre à de nombreux critères que ce soit en matière d'épaisseur, d'homogénéité ou encore de tenue mécanique et de coût opérationnel. La fonctionnalisation catalytique est

en pleine essor et le nombre de publications et brevets traitant du dépôt de catalyseurs n'a fait que croître depuis les 30 dernières années [203]. Dans le cadre de ce projet, un dépôt fin de catalyseur, d'environ 15 à 20 μm , est envisagé en surface des canaux internes des échangeurs-réacteurs. La méthode de fabrication additive par fusion de lit de poudre (LBM) permet l'élaboration de structures complexes optimisées du point de vue du fonctionnement, mais limite grandement le choix des techniques envisageables pour la fonctionnalisation. De plus, cette méthode de fabrication génère des pièces avec des états de surface très caractéristiques, qui diffèrent fortement des procédés classiques comme le coulage et le laminage, et nécessite donc d'adapter les procédés en aval de la fabrication.

4.1.1. Caractérisation des substrats d'étude

Contrairement aux feuilles ou plaques laminées de FeCrAlloy utilisées classiquement dans la littérature, les objets élaborés en LBM présentent des aspérités en surface résultant de projections de métal partiellement fondu, ou de stries dues au trajet emprunté par le laser. La morphologie de surface de coupons plans a été caractérisée par interférométrie optique et par imagerie MEB afin de mesurer la rugosité de surface et d'observer la taille et la forme des défauts de surface. Avant toute manipulation, les coupons ont été nettoyés pendant 30 min, dans un premier bac à ultrasons (75 W) rempli d'eau, puis dans un second rempli cette fois-ci d'éthanol. Les coupons présentent en effet en surface des résidus de poudres d'alliage non frittés. Ils ont été ensuite séchés à l'étuve à 100 °C pendant 12 h avant d'être caractérisés.

Deux types de défauts en surface des coupons plans peuvent être observés et sont caractéristiques de la méthode de fabrication (Figure 4-1). Des marches, parallèles au sens de balayage du laser et régulièrement distribuées sont présentes sur l'ensemble de la surface du substrat. Elles correspondent au diamètre du faisceau laser incident. De plus, des nodules, particules sphériques de métal partiellement fondu puis projetées, de diamètres compris entre 5 et 30 μm , sont répartis aléatoirement à la surface des coupons. Ces nodules ont été retrouvés sous forme divisée ou regroupés en agglomérats. Des analyses par interférométrie optique réalisées sur une dizaine de coupons en différents points ont permis de déterminer une valeur de rugosité moyenne (R_a), d'environ 7 à 8 μm . La combinaison de marches et nodules conduit à une rugosité maximale (R_z), pouvant atteindre 60 μm (Figure 4-2). L'inhomogénéité de surface est un problème important dans notre application et gêne la détermination correcte de l'épaisseur des dépôts. En effet, certaines aspérités en surface ont une dimension de plusieurs fois l'épaisseur envisagée du dépôt (15 à 20 μm). Le procédé d'enduction par *dip-coating* conduit aussi forcément à des rétentions de suspension au sein des aspérités, ce qui peut engendrer une surestimation de l'épaisseur déposée.

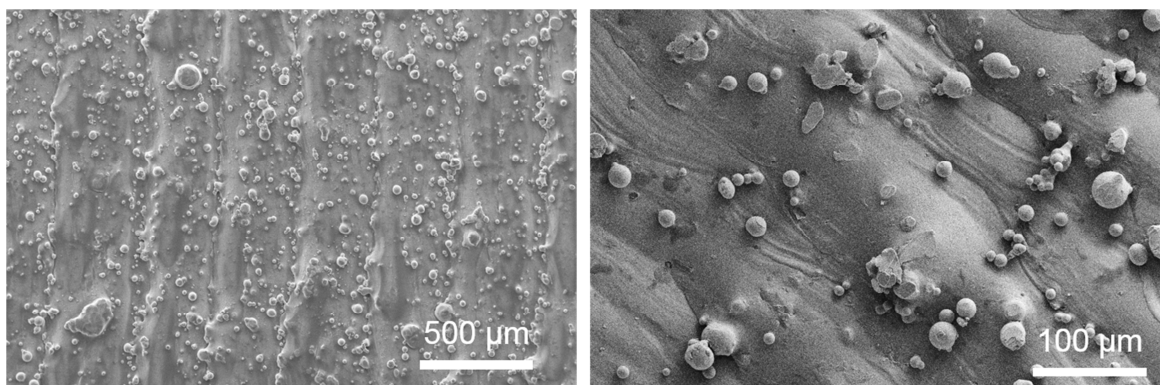


Figure 4-1 Observations MEB en surface d'un coupon brut en Inconel 625 élaboré par LBM

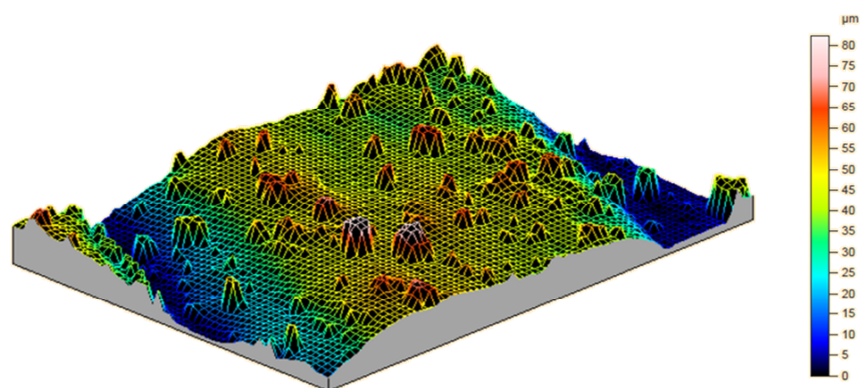


Figure 4-2 Caractérisation de la surface des coupons par interférométrie optique

4.1.2. Prétraitement des substrats

La plupart des études disponibles dans la littérature traitent de dépôt de catalyseurs, réalisés sur des matériaux métalliques de type superalliages alumino-ferreux, comme le FeCrAlloy. Dans notre cas, l'inconel 625, un alliage contenant une forte proportion de nickel a été choisi pour l'élaboration des échangeurs-réacteurs. Contrairement aux substrats catalytiques en céramique (ex. cordiérite), qui développent une porosité ouverte importante, les matériaux métalliques présentent généralement une très forte densité et une surface lisse. Les substrats de notre étude ont ainsi subis plusieurs traitements thermiques post-fabrication et notamment un traitement HIP, pour « Hot Isostatic Pressing ». Ce traitement a pour but d'obtenir un matériau, le plus dense possible, à la métallurgie désirée, et dont les propriétés mécaniques sont maximisées. Il en résulte une faible porosité qui limite l'accroche des dépôts en surface. Des étapes additionnelles sont classiquement réalisées pour améliorer l'adhérence des dépôts sur les substrats en alliage métalliques [204]. Plusieurs études ont montré une amélioration significative de l'adhérence des dépôts de catalyseurs par l'ajout d'une ou plusieurs couches intermédiaires entre le substrat et le catalyseur [204] (Figure 4-3). Ces couches ont plusieurs rôles :

- Elles servent de zone tampon dans le but d'adapter les contraintes de dilatation thermique différentielles entre le substrat et le dépôt de catalyseur, qui pourraient conduire à une délamination du dépôt.

- Elles présentent généralement une forte adhérence avec le substrat et une plus grande rugosité de surface que le substrat lui-même.
- Dans le cas où les couches primaires et le catalyseur sont de nature similaire, un ancrage chimique peut être également considéré.
- Elles protègent les substrats métalliques contre une oxydation complète [205] et confèrent une protection anticorrosion auto-cicatrisante en température [206].
- Une couche poreuse d'oxyde d'aluminium issue du prétraitement des substrats métalliques est même parfois utilisée directement comme support des phases actives (exemple pour des microréacteurs [207]).

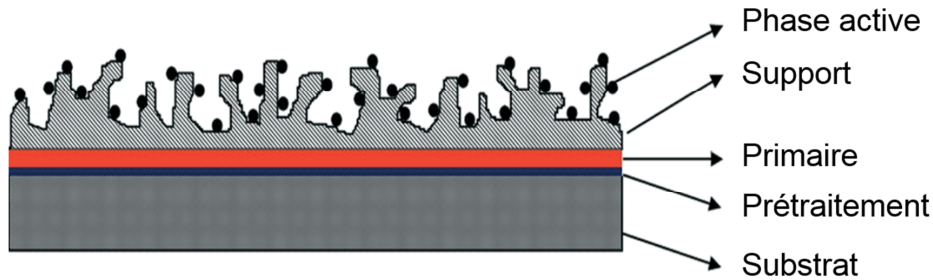


Figure 4-3 Structure d'un dépôt catalytique en surface d'un substrat métallique, avec les différentes couches intermédiaires possibles [160]

Il est communément admis que l'élaboration de dépôts adhérents est plus aisée sur des matériaux céramiques que sur des métaux. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène : la composition chimique des oxydes des substrats est plus proche de celle des catalyseurs que des métaux et se comporte donc d'une manière similaire en température; les substrats céramiques possèdent généralement une structure poreuse avec une rugosité de surface importante qui sert d'ancrage mécanique au dépôt.

Les alliages métalliques sont donc traités pour favoriser l'adhérence des dépôts. Une première couche, issue non pas d'un dépôt, mais d'un prétraitement, est ainsi régulièrement réalisée. La méthode de formation de cette couche intermédiaire dépend principalement de la nature chimique du substrat [160]. Ainsi, une oxydation anodique ou un traitement chimique (avec des acides forts) sont préférés, dans le cas des alliages à base d'aluminium [208], à une oxydation thermique qui est plutôt réservée pour les alliages réfractaires à base de nickel et de fer [209] [210]. Dans le cas du FeCrAlloy, une préoxydation est presque systématiquement réalisée. Elle a pour objectif de former une couche d'oxyde d'aluminium texturée, par migration ou ségrégation d'espèces depuis le substrat jusqu'à la surface [183] [211] [212]. Une amélioration de l'adhésion par ancrage mécanique des catalyseurs sur cette couche intermédiaire est largement rapportée dans la littérature [165] [211]. Des aiguilles d'oxyde d'aluminium sont ainsi observées, après calcination sous air des substrats, à des températures généralement comprises entre 800 et 1000 °C, pendant plusieurs heures (classiquement de 5 à 20 heures de traitement) [104] [213] [183]. La température, mais aussi la durée des traitements thermiques, influent sur les propriétés des oxydes formés lors de la préoxydation. Des températures inférieures mais associées à de longues durées de préoxydation peuvent conduire à des couches d'oxydes de même morphologie [214]. A partir de 900 °C et après plusieurs centaines d'heures de

préoxydation, la couche d'alumine formée présente cependant une morphologie sous forme de sphères, qui n'est plus optimale [215].

Le dépôt d'une sous couche d'accroche est également parfois utilisé dans le but d'améliorer l'adhérence du dépôt catalytique. Ce dépôt préalable est généralement réalisé en utilisant une suspension colloïdale ou un sol de précurseurs de la même manière que celle évoquée au chapitre précédent pour la réalisation de suspensions catalytiques. Des sols de boehmite sont le plus souvent utilisés comme rapportées dans les publications de Jia *et al.* et Valentini *et al.* [104][161]. L'utilisation de sols commerciaux (*e.g.* NYACOL) est régulièrement retrouvée dans la littérature [154]. Il est toutefois important de souligner que ce dépôt de couche primaire engendre naturellement une perte de rugosité de surface [216]. Il a également été montré que cette sous-couche d'accroche ne permet d'améliorer l'adhérence que de dépôts de faible masse surfacique [216].

L'étude de la préoxydation des substrats en Inconel 625 à base de nickel a été réalisée sous air à 450, 800, 900 et 1000 °C. Un traitement thermique pendant 10 heures a été choisi avec une vitesse de montée et de descente de 5 °C/min. L'influence du traitement thermique sur la modification de la surface a été suivie par analyse gravimétrique, par DRX (D8 Advance, Brüker, USA) et par des observations MEB (LEO 1530, ZEISS, DE). Aucune variation de masse ni de modification de la morphologie de surface n'a été observée après un traitement thermique à 450 °C (Figure 4-4). L'analyse DRX a confirmé l'unique présence à la surface de l'inconel 625 (Figure 4-6). Après oxydation à 800 °C, une formation d'aiguilles de formes similaires à celles rencontrées dans la littérature, dans le cas de substrats FeCrAlloy, a été observée. Une évolution croissante de la masse a en effet été reportée en fonction de la température de préoxydation, à partir de cette température. L'inconel 625 possède une forte proportion massique de chrome dans sa composition et est normalement chromino-formeur en atmosphère oxydante. La présence d'un enrichissement en chrome de la surface dès 800 °C a été détectée par EDS (Figure 4-7), puis confirmée par DRX. Un oxyde de chrome de structure Cr₂O₃ a été déterminé. La phase majoritaire reste l'alliage métallique en dessous de 1000 °C. Après calcination à 900 °C, la structure de l'oxyde qui s'est formé précédemment est fortement modifiée. La couche d'oxyde se présente désormais sous la forme de plaques, perdant ainsi l'intérêt premier d'ancrage mécanique. Le résultat de l'oxydation à 1000 °C confirme cette observation avec la ségrégation de l'oxyde en surface sous forme de sphères, moins efficaces pour l'ancrage mécanique des catalyseurs. L'épaisseur de cette couche augmente comme le montre l'accroissement de la masse de l'échantillon et l'intensité croissante des pics de diffraction relatifs à l'oxyde de chrome Cr₂O₃. Contrairement aux substrats FeCrAlloy pour lequel des températures optimales de 900 et 950 °C, respectivement pour des durées de 10 et 5 heures ont été déterminées, la température optimale dans notre cas semble être de 800 °C.

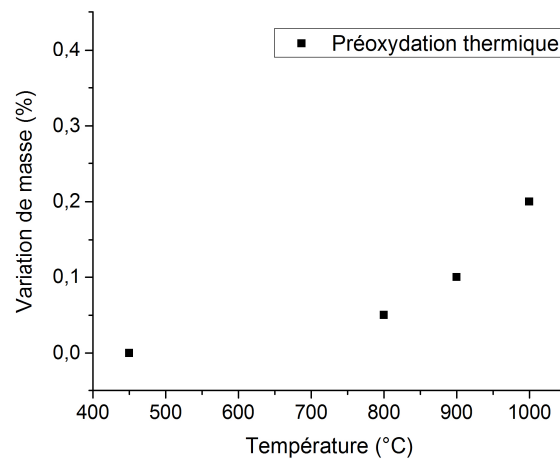


Figure 4-4 Variation de masse relative à la croissance d'une couche d'oxyde en surface des substrats en Inconel 625, lors de la préoxydation sous air à différentes températures, pendant 10 h (montée et descente à 10 °C/min)

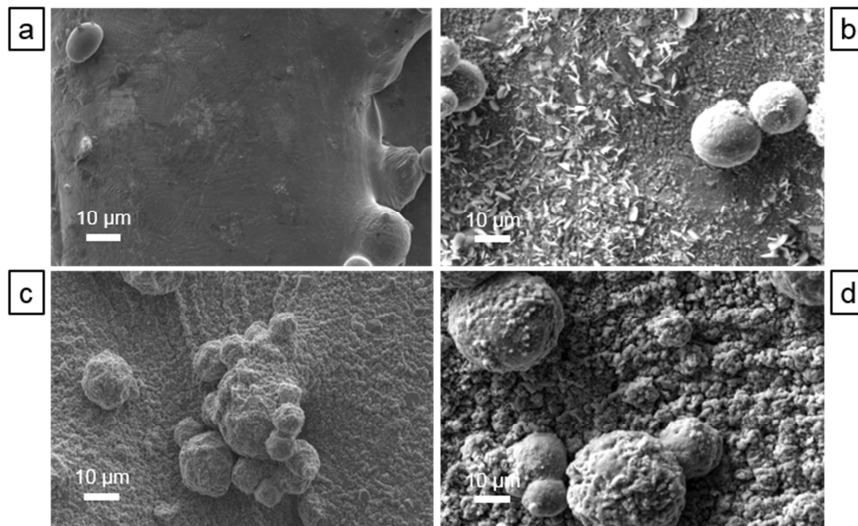


Figure 4-5 Observations MEB de la surface des coupons après préoxydation sous air pendant 10 h à différentes températures : 450 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c) and 1000 °C (d)

Cette température (800 °C) conduit à la formation d'une surface presque entièrement recouverte d'aiguilles d'oxydes de chrome (Figure 4-5). Celles-ci présentent cependant des dimensions caractéristiques (environ 5 µm de longueur) plus faibles que les aiguilles d'oxyde d'aluminium formés dans le cas de la préoxydation des alliages FeCrAlloy. Dans la suite de cette étude, une préoxydation thermique des coupons à 800 °C pendant 10 heures est systématiquement effectuée.

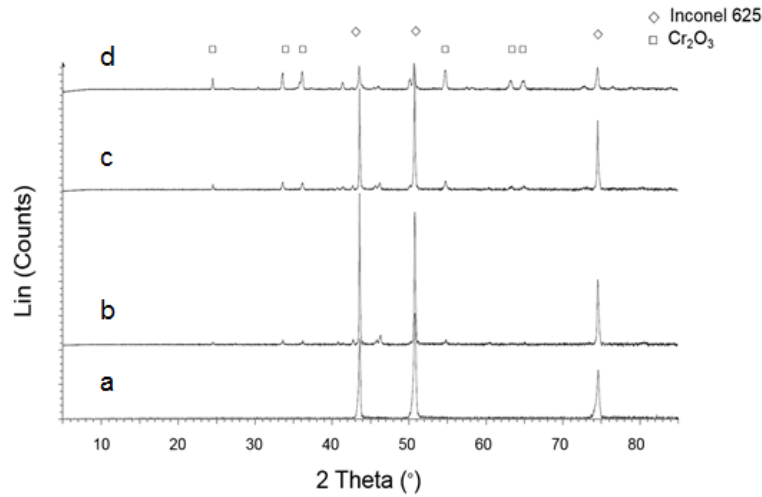


Figure 4-6 Analyse DRX de la surface de coupons après préoxydation sous air pendant 10 h à différentes températures : 450 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c) and 1000 °C (d)

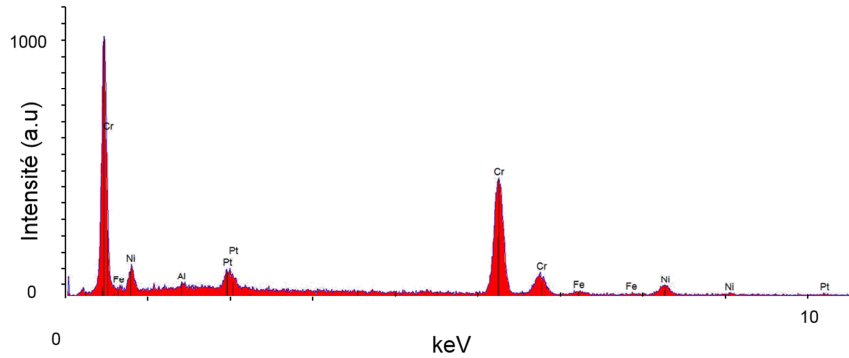


Figure 4-7 Analyse EDS de la surface d'un coupon après préoxydation à 900 °C pendant 10 h sous air

4.2. Fonctionnalisation de surface

4.2.1. Généralités sur les techniques de dépôt

Il existe une multitude de méthodes de dépôt de catalyseurs parmi lesquelles nous pouvons différencier : les techniques par voie liquide (*spray-coating*, *dip-coating*, *spin-coating*, et électrophorèse), les techniques par voie gazeuse telles que la PVD et CVD, et les voies mixtes (*spray plasma*).

Largement répandu dans l'industrie automobile depuis le 20^{ème} siècle, le *spray-coating* est très utilisé de nos jours dans les chaînes de production [217][218][219]. Il consiste à répandre sur un substrat, à l'aide d'un gaz comprimé, un *spray* fin de liquide contenant des précurseurs ou directement les phases solides. Cette technique est particulièrement adaptée à l'enduction de larges surfaces planes et permet de plus la fonctionnalisation directe et unilatérale des substrats. La technique de *dip-coating*, qui utilise des suspensions similaires, implique par contre de plonger l'ensemble de la pièce et permet de recouvrir uniformément la totalité de la surface d'une pièce. Le *spin-coating* diffère des deux techniques précédentes car cette méthode n'est applicable que pour des

substrats à géométries simples. Elle implique une mise en rotation de la pièce à enduire pour l'homogénéisation des épaisseurs de films en surface. L'électrophorèse quant à elle nécessite l'application d'un courant dont l'intensité va contrôler les propriétés d'épaisseur des dépôts par attraction des particules les plus chargées. Les suspensions mises en jeu dans chacune des techniques de la voie liquide diffèrent généralement par leurs viscosités.

Les techniques de CVD et PVD sont plus rarement utilisées à l'échelle industrielle pour la fonctionnalisation catalytique, bien que quelques exemples de dépôts sur des microréacteurs existent [152]. Elles utilisent la vaporisation des précurseurs solides pour l'élaboration de dépôts fins. Plus récentes, les techniques de *spray plasma* utilisent des torches à plasma pour déposer des précurseurs liquides ou solides. Elles permettent le dépôt de particules à haut point de fusion.

Le choix de la technique de dépôt dépend donc fortement de la morphologie des substrats à enduire et des matières à déposer [102]. Les propriétés des films, pas seulement la quantité de matière déposée et l'épaisseur, mais aussi l'adhérence et la porosité, dépendent de la technique utilisée. Des dépôts, plus adhérents bien qu'identiques en termes d'épaisseur, ont été rapportés par exemple par la technique de *spray-coating* que par *dip-coating* [220]. Lorsque les structures se composent de plaques unitaires et que leur fonctionnalisation peut être réalisée avant leur assemblage, la plupart des techniques citées précédemment peuvent être utilisées. Dans le cas de monolithes complexes qu'il faut fonctionnaliser après fabrication et où un accès direct aux surfaces à enduire n'est pas possible, la plupart des techniques ne sont alors plus utilisables et seule des techniques telles que le *dip-coating* ou *dip-blowing* sont adaptées.

4.2.2. Focus sur le procédé de *dip-coating*

Les techniques de *dip-coating* et *dip-blowing* sont en effet les plus à même de permettre l'enduction de structures complexes. Méthodes d'enduction par voie humide les plus simples, elles ne nécessitent qu'un système de translation vertical ou une faible pression de gaz. Elles présentent en outre l'avantage d'être faciles à mettre en œuvre et largement industrialisables. La technique de *dip-coating* sera détaillée par la suite. Elle consiste dans un premier temps à immerger des structures de géométries et dimensions variables que l'on souhaite enduire, dans une solution contenant les éléments à déposer et, dans un second temps, à retirer le fluide en excès. Cette seconde étape est généralement effectuée par retrait du solide de la suspension à vitesse variable. Elle permet, grâce à l'utilisation de suspensions de *washcoat*, dont les propriétés rhéologiques sont optimisées (faible viscosité notamment), de déposer un film dont les caractéristiques sont facilement contrôlées en jouant sur les propriétés du liquide et sur la vitesse de retrait du fluide par rapport au substrat [202]. Dans le cadre d'une application en tant que dépôt de catalyseur, un processus en une ou deux étapes est généralement utilisé. Une seule étape est nécessaire si les suspensions contiennent directement les phases actives supportées, et deux étapes sont préférées si dans un premier temps seul le support du catalyseur est déposé, puis l'imprégnation par les phases actives est réalisée *a posteriori*.

Une étude préliminaire avant la fonctionnalisation des échangeurs-réacteurs a été réalisée. Elle a consisté à démontrer la possibilité d'enduire de manière homogène des

substrats plans par la technique de *dip-coating*, avec des suspensions contenant les catalyseurs préalablement synthétisés. L'étude des paramètres optimaux pour la réalisation de dépôts homogènes est réalisée dans le même temps. Malgré la relative simplicité de ce procédé, des dépôts inhomogènes sont régulièrement rencontrés dans les nombreuses études qui traitent de la fonctionnalisation de structures métalliques ou céramiques [221][154][211][104]. Ainsi industriellement, ces paramètres sont le plus souvent déterminés de manière empirique et il existe un grand besoin de comprendre les relations entre les propriétés des suspensions, les paramètres d'enduction, et les propriétés des dépôts. Cette affirmation est particulièrement valable pour l'enduction de substrats réels (non lisses). Cette étude servira ensuite de base de recherche pour l'enduction de structures complexes par une méthode similaire qui sera détaillée au chapitre suivant. Nous nous intéresserons ici à l'influence des paramètres qui régissent l'épaisseur et l'homogénéité des dépôts : vitesse de déplacement du fluide par rapport au substrat, caractéristiques de la suspension, ou encore propriétés du substrat. Les suspensions élaborées au chapitre précédent sont utilisées pour ce travail.

4.2.2.1. Choix des paramètres de dépôt

Les épaisseurs moyennes de dépôts obtenus par le procédé de *dip-coating* varient globalement de quelques microns à la centaine de microns. Elles correspondent à des masses spécifiques exprimées en fonction de la surface qui varient le plus souvent entre 1 et 100 mg.cm⁻² [222]. La masse déposée dépend principalement des suspensions utilisées mais aussi des choix des paramètres de *dip-coating*. Il est courant de retrouver une approximation de l'épaisseur des films de fluide déposés par *dip-coating* qui varie à la puissance 2/3 de la vitesse de retrait fluide/substrat. Il apparaît dès lors une contrainte au niveau du procédé quant aux vitesses à considérer pour le dispositif expérimental. Ainsi, il est bon ici de rappeler que l'objectif final de notre étude est l'élaboration de dépôts dans des structures possédant plusieurs centaines de canaux parallèles de diamètre avoisinant le millimètre. Le débit des pompes utilisées pour l'injection et le retrait de la suspension variant linéairement avec le nombre de canaux et le choix de la vitesse linéique (mm/s), les débits mis en jeu peuvent atteindre rapidement des valeurs importantes.

Il apparaît donc peu judicieux de chercher à déposer des suspensions à des vitesses linéiques trop importantes dans le but d'espérer atteindre les épaisseurs de dépôt recherchées. La littérature décrit d'ailleurs le plus souvent l'utilisation de vitesses de retrait moyennes, généralement de quelques cm/min [166] [157]. Tout comme l'utilisation de suspensions de faibles viscosités est préférable pour le dépôt d'un *coating* homogène, il semble plus prudent de multiplier le nombre de dépôts successifs, à des vitesses plus faibles, que d'utiliser des suspensions particulièrement visqueuses. Il a de plus été prouvé que l'homogénéité et l'adhérence de multiples dépôts fins successifs est meilleure qu'un dépôt unique d'épaisseur identique. Le nombre maximal d'enductions successives est cependant limité par l'homogénéité et l'adhérence des dépôts [161]. Nous verrons aussi par la suite qu'un phénomène de drainage prononcé apparaît pour les films de fluides épais [223]. Afin d'observer une différence significative dans l'épaisseur des dépôts après calcination, les épaisseurs de films doivent tout de même être suffisamment différentes les unes des autres.

4.2.2.2. Dispositif expérimental, substrats et caractérisation des dépôts

Comme évoqué précédemment, la fonctionnalisation de canaux de diamètre millimétrique a dans un premier temps été approximée par l'étude de l'enduction de substrats métalliques plans, issus du même procédé de fabrication additive que les échangeurs-réacteurs (LBM). Des coupons plans de dimension 30 x 0,8 x 1 mm élaborés par la société PolyShape ont été utilisés pour cette étude.

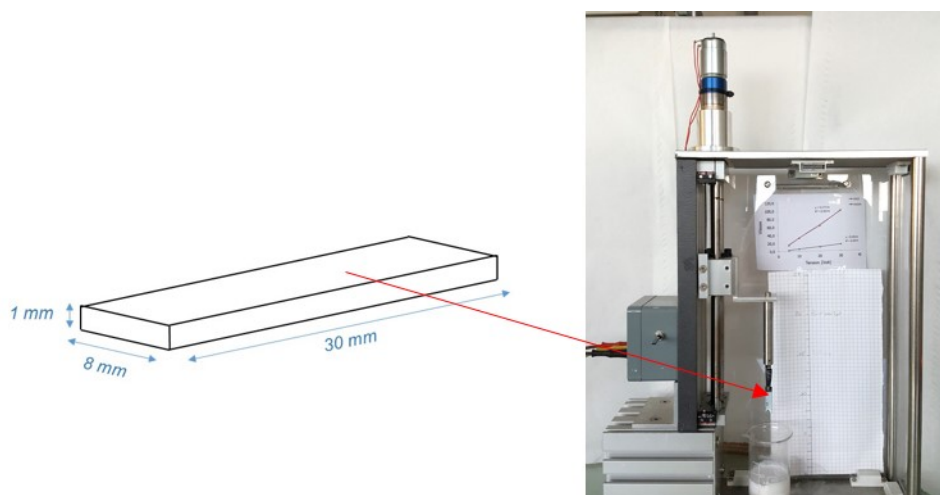


Figure 4-8 Dispositif expérimental de dip-coating utilisé pour l'enduction des coupons

Afin de réaliser l'enduction de ces éléments, nous avons utilisé un dispositif expérimental de *dip-coating* présent au sein du laboratoire (Figure 4-8). Les coupons à enduire sont positionnés sur un support mobile (déplacement vertical maximal de 25 cm). Un moteur pas à pas permet de contrôler la vitesse de déplacement linéique du support via une vis micrométrique. La modification de la vitesse linéique s'effectue par modification de la tension appliquée au moteur, entre 0 et 30 Volts. Un abaque correspondant a permis de déterminer une gamme de vitesses linéiques entre 0,1 et 17 mm/s (ou 0,3 et 100 cm/min) (Figure 4-9).

Des vitesses linéiques de fluide par rapport au substrat comprises entre 1 et 12,5 mm/s ont donc été choisies en accord avec la littérature et nous ont paru être un bon compromis entre un débit moyen pour les pompes utilisées dans les échangeurs-réacteurs et une vitesse minimale permettant de décrire une loi de comportement à l'échelle laboratoire.

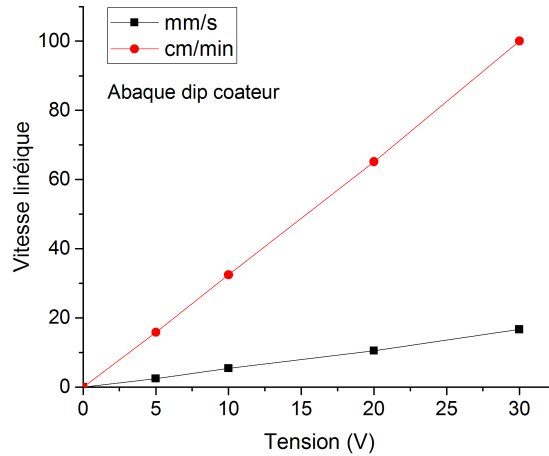


Figure 4-9 Abaque du dispositif de dépôt par dip-coating disponible au laboratoire. Vitesse linéique exprimée en fonction de la tension appliquée au moteur pas à pas

La suspension est fixe et placée dans un bécher de 2 cm de diamètre, maintenu sous agitation entre deux enductions au moyen d'un agitateur magnétique, pour éviter tout problème de sédimentation. Les coupons sont plongés dans les suspensions à une vitesse de descente identique à la vitesse de retrait, maintenus dans le liquide pendant 5 secondes, puis retirés à la vitesse désirée. Plusieurs études ont conclu à l'absence d'influence de la phase de descente et de stagnation dans le liquide sur les propriétés des dépôts après retrait. Il n'y a pas de phénomènes physiques identifiés dans la littérature lors de ces phases, autres qu'une possible rétention de bulles de gaz à l'interface substrat/liquide. Les tensions de surface étant faibles et les liquides jugés suffisamment mouillants, il ne nous a pas paru pertinent d'étudier ces deux phases du procédé. Afin de ne pas fausser la valeur de l'épaisseur moyenne déposée, si un bourrelet venait à se créer en bas du coupon, dû à une accumulation de suspension à la fin du retrait, celui-ci est retiré à l'aide d'un papier absorbant et la zone non prise en compte dans le calcul de la surface développée.

Les dépôts formés sont ensuite séchés à l'air libre ou à l'étuve à 50 °C avant d'être calcinés sous air à 450 °C/4h. La caractérisation des dépôts est effectuée après calcination dans le but de déterminer la masse de catalyseur déposée par unité de surface.

Équation 4-1
$$M_{\text{surfacique}} = \frac{M_{\text{dépôt}}}{S_{\text{dépôt}}} = \frac{(M_2 - M_1)}{S_{\text{dépôt}}}$$

Avec :

$M_{\text{surfacique}}$ = masse surfacique du dépôt (mg.cm⁻²)

$M_{\text{dépôt}}$ = masse du dépôt (mg)

$S_{\text{dépôt}}$ = surface recouverte par le dépôt (cm²)

M_2 = masse après dépôt et calcination

M_1 = masse avant enduction du coupon

Une incertitude sur la valeur de la surface développée par le substrat découle nécessairement des nombreuses aspérités de surface et de la rugosité. Le caractère aléatoire de ces aspérités rend cependant difficile l'appréciation d'une surface réelle développée. Celle-ci varie de plus après chaque enduction car le dépôt tend à diminuer la surface totale à enduire. La surface recouverte par le catalyseur est donc la surface géométrique, mesurée au pied à coulisse, définie par les dimensions du coupon et du front de dépôt.

L'homogénéité des dépôts est étudiée par interférométrie optique ainsi que par imagerie MEB. Les épaisseurs de dépôts sont mesurées en coupe, sur des échantillons résinés, découpés puis polis et observés au MEB après métallisation [185] [157] [166]. D'autres techniques permettent de donner une approximation plus rapide de l'épaisseur des dépôts. Il est ainsi possible de réaliser une indentation ou des stries dans le dépôt de poudre pulvérulente, sans endommager la surface du coupon, et d'observer par interférométrie la profondeur de la marche correspondante à l'épaisseur du dépôt [224]. Cette technique s'est cependant révélée peu reproductible sans système d'indentation fiabilisé, et notamment du fait d'un écrasement/décollement d'une partie du dépôt aux bords de la zone indentée. Des techniques d'observation après ablation d'une partie de la surface du dépôt par FIB sont également utilisées [166].

La détermination de la masse surfacique déposée sur les coupons ainsi que la mesure de l'épaisseur des dépôts permet d'estimer la masse volumique moyenne des dépôts.

$$\text{Équation 4-2} \quad \rho_{\text{dépôt}} = \frac{M_{\text{dépôt}}}{V_{\text{dépôt}}}$$

Avec :

$\rho_{\text{dépôt}}$ = masse volumique du dépôt (mg.cm^{-3})

$V_{\text{dépôt}}$ = volume du dépôt (cm^3)

$e_{\text{dépôt}}$ = épaisseur du dépôt (cm)

Celle-ci a ensuite été utilisée afin d'estimer l'épaisseur moyenne des dépôts en fonction de la charge surfacique.

$$\text{Équation 4-3} \quad e_{\text{dépôt}} = \frac{M_{\text{surfacique}}}{\rho_{\text{dépôt}}}$$

Avec :

$e_{\text{dépôt}}$ = épaisseur du dépôt (cm)

Une méthode identique est reportée dans la littérature pour l'estimation des épaisseurs de dépôts réalisés par *dip-coating* sur des membranes céramiques [225]. Un taux de porosité global du dépôt peut également être calculé en comparant la masse volumique du dépôt à la masse volumique du catalyseur.

Équation 4-4
$$\varphi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{dépôt}}}{\rho_{\text{catalyseur}}}\right)$$

Avec :

φ = taux de porosité du dépôt

$\rho_{\text{catalyseur}}$ = masse volumique de la poudre de catalyseur (mg.cm^{-3})

4.2.2.3. Détermination des propriétés physiques des suspensions

Afin de déterminer les épaisseurs théoriques de films déposés par la méthode de *dip-coating*, il est nécessaire de caractériser les propriétés physiques des suspensions élaborées au chapitre précédent. Outre les viscosités et les comportements rhéologiques des suspensions, il est nécessaire de connaître l'impact de la mise en suspension de particules céramiques sur la masse volumique totale des suspensions. Pour s'assurer d'une bonne mouillabilité des liquides en surface des substrats, il nous faut également déterminer les tensions de surface des suspensions mises en jeu.

Les masses volumiques de l'ensemble des formulations de suspensions élaborées dans le cadre de cette étude ont été déterminées par pesée d'un volume constant de suspension. La méthode de Wilhemy a été utilisée pour déterminer les tensions de surface associées au moyen d'un tensiomètre disponible au laboratoire (DCAT 9, marque DataPhysics, GE) (Figure 4-10). Elle consiste à déterminer la tension superficielle d'un liquide à l'équilibre, grâce à une lame mince métallique (ici en platine), placée perpendiculairement par rapport au liquide et reliée à une balance de précision, dans le but de mesurer la force exercée sur cette plaque [226].

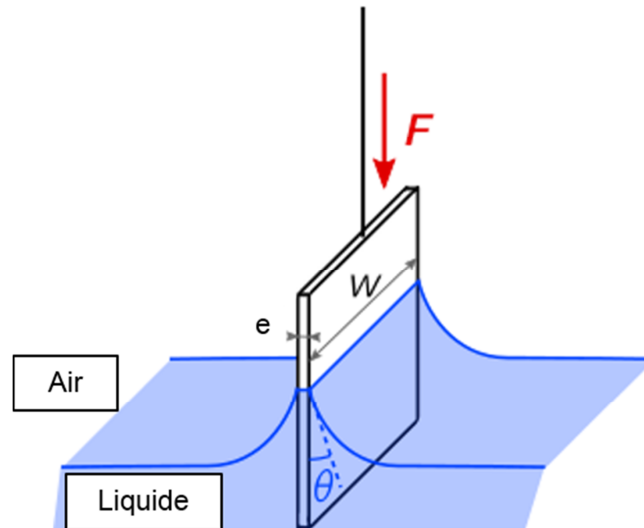


Figure 4-10 Dispositif de mesure de tension de surface à l'aide d'une lame de Wilhelmy en platine (modèle PT11) [227]

La viscosité des suspensions rhéofluidifiantes dépend du taux de cisaillement qui leurs est appliqués. Pourtant, la plupart des publications sur le dépôt de catalyseurs ne précisent pas les contraintes appliquées aux fluides lors du dépôt. Elles se contentent bien

souvent de déterminer l'évolution du comportement sur une large gamme de taux de cisaillement et de donner une valeur de viscosité à un taux fixé de cisaillement, généralement à 100 s^{-1} . Nous avons cherché à déterminer les taux de cisaillement qui s'appliquent aux suspensions lors de l'enduction. La détermination des taux de cisaillement a été effectuée en considérant un écoulement laminaire dans le fluide entre les parois. Une vitesse relative de déplacement du fluide par rapport à la paroi, notée V , et une distance entre la partie mobile et la paroi appelée entrefer, notée h , sont considérées. Dans le cas du retrait dans un canal, en considérant le phénomène de glissement aux parois comme nul, il est possible d'estimer le taux de cisaillement en considérant la vitesse relative du centre du ménisque par rapport à la paroi fixe d'un canal. Il est alors possible de calculer les taux de cisaillement appliqués aux fluides pour différentes vitesses de retrait du substrat dans la suspension et pour différentes valeurs d'entrefer (Figure 4-11).

Équation 4-5
$$\dot{\gamma} = \frac{V_L}{h}$$

Avec :

$\dot{\gamma}$ = taux de cisaillement (s^{-1})

V_L = vitesse de déplacement linéique du fluide (mm/s)

h = largeur de l'entrefer (mm)

L'ensemble des vitesses de retrait considérées dans cette étude, associées à des valeurs d'entrefer dans le cas de l'enduction de coupons dans des béchers ($h = 1 \text{ cm}$), et dans le cas des canaux des échangeurs-réacteurs ($h = 1 \text{ mm}$), conduisent à des taux de cisaillement appliqués aux fluides très faibles (compris entre $0,1$ et 25 s^{-1}). Le comportement rhéofluidifiant mesuré dans le cas des suspensions non optimisées confirme l'intérêt pour l'étude des propriétés des suspensions au chapitre précédent. Le comportement quasi Newtonien des suspensions mises au point au chapitre précédent permet de donner une valeur approximative des viscosités pendant le *dip-coating*, dans les gammes de taux de cisaillement considérées (cf. Figure 3-10 & Figure 3-21). L'ensemble des propriétés physiques des suspensions utilisées dans le reste de cette étude est résumé dans le Tableau 4-1.

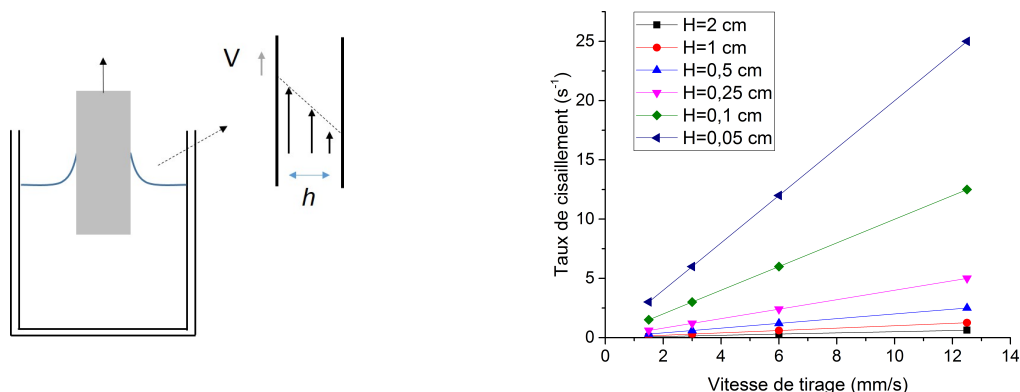


Figure 4-11 Relation entre la vitesse de retrait et le taux de cisaillement appliqué à la suspension pour des tailles d'entrefer comprises entre 2 cm et 0,05 cm

Tableau 4-1 Résumé des mesures de tension de surface, masse volumique et viscosité des suspensions catalytiques utilisées

Solvant	Taux de charge en matière sèche Rh/MgAl ₂ O ₄		Tension de surface γ_{LV} (mN.m ⁻¹)	Masse volumique ρ (g.cm ⁻³)	Viscosité μ (mPa.s)
	Volumique (%)	Massique (%)			
MEK pur	0	0	24,5	0,79	0,4
EtOh pur	0	0	22,1	0,80	1,2
MEK/EtOh	4	15	24,1	0,95	0,8
	8	30	24,3	1,00	1,6
H ₂ O pure	12	40	24,4	1,10	3,3
	0	0	72,8	1,00	1,0
H ₂ O	4	13	50,2	1,05	1,3
	8	24	50,3	1,10	2,2
	12	32	50,5	1,20	3,2

4.2.2.4. Forces en présence

Le dépôt d'un film en surface d'un coupon, pendant son retrait hors de la suspension est le résultat de plusieurs forces [156] :

- Des forces gravitationnelles qui tendent à tirer le fluide vers le bas.
- Des forces de capillarité qui tendent, elles, à faire remonter le film de fluide le long de la paroi.
- Les forces visqueuses caractéristiques des fluides (si la condition de non glissement à la surface du substrat est validée), qui sont à l'origine de l'entraînement du fluide et qui s'opposent aux forces de gravité.

L'épaisseur du film en surface dépend du résultat de la compétition entre ces forces. Les travaux de Landau Levich Derjaguin (LLD) ont ainsi permis de poser les bases de la prédiction de l'épaisseur de films de fluide en surface d'un substrat plan, sous réserve de validation de certains critères [228] [229] :

- Les fluides doivent être Newtoniens.
- L'écoulement doit être laminaire au voisinage du substrat.

- Les épaisseurs des films doivent être faibles pour négliger l'influence de la gravité (inférieures à la centaine de microns).
- Les nombres capillaires décrits ci-après (Tableau 4-2) doivent être faibles et inférieure à 10^{-2} [230].

Le comportement rhéologique Newtonien des suspensions a été démontré dans la gamme de vitesse de retrait considérée. Les travaux de J. Seiwert [228] ont permis de déterminer des nombres de Reynolds d'ordre 1 pour des films de suspension d'une épaisseur d'environ 10 μm , avec des paramètres d'enduction similaires à ceux impliqués dans cette étude. Des vitesses de quelques cm/min pour des huiles siliconées présentant des viscosités et des masses volumiques quasi identiques ont en effet été utilisées. La nature laminaire de l'écoulement est donc supposée validée.

Équation 4-6
$$Re = \frac{\rho V_L e}{\mu}$$

Avec

Re = nombre de Reynolds

e = épaisseur du film de fluide déposé en surface (m)

μ = viscosité de la suspension (Pa.s)

Les nombres de Reynolds étant faibles, nous pouvons également supposer que l'inertie du fluide en surface est négligeable. Les premiers résultats de dépôts de nos suspensions ont révélé des épaisseurs de dépôt après évaporation du solvant de quelques microns, ce qui tend à finir de valider les conditions nécessaires pour l'application de la loi de LLD. Des films d'épaisseur supérieure à la centaine de microns, même après un léger drainage lors du séchage (les volumes de fluide récupérés lors du drainage sont faibles) ne devraient en effet pas conduire à des dépôts aussi fins.

Lors de la mise en contact d'un substrat dans un fluide, la tension de surface γ propre à chaque liquide induit la formation d'un ménisque à l'interface entre la suspension et le substrat, qui tend à faire remonter le liquide le long de la paroi. La gravité limite le rôle des forces de capillarité et empêche la remontée infinie du fluide en surface de la paroi. Un équilibre entre ces forces permet donc de définir une extension verticale maximale « a » que l'on peut estimer dans le cas où le liquide ne mouille pas totalement la surface par l'équation suivante.

Équation 4-7
$$a = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho g}}$$

Avec :

a = longueur capillaire du liquide (m)

γ_{LV} = tension de surface du liquide (N.m^{-1})

g = accélération (m.s^{-2})

Elle vaut environ 1,5 mm et 2 mm respectivement pour les suspensions voie MEK/EtOh et aqueuse de cette étude. Dans le cas d'un mouillage total de la surface, une hauteur maximale du ménisque est $\sqrt{2a}$.

Lorsque l'on tire le coupon hors de la suspension pour y déposer un film d'épaisseur e_d , le ménisque statique est localement perturbé (Figure 4-12). Il en résulte un gradient de pression qui s'oppose alors à l'extraction du fluide. Un ménisque dynamique est alors considéré, supposé de longueur faible devant la taille du ménisque statique, et un nouvel équilibre entre les forces de pression de Laplace et les forces visqueuses dans l'ensemble du ménisque s'applique. La taille du ménisque dynamique peut alors être évaluée et permet de donner une approximation de l'épaisseur du film entraîné.

$$\text{Équation 4-8} \quad e_d = a \frac{(\mu V_L)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \rho g^{1/2}}$$

Une expression simplifiée de cette équation est présentée ci-dessous en négligeant la gravité.

$$\text{Équation 4-9} \quad e_d \sim a \left(\frac{\mu V_L}{\gamma_{LV}} \right)^{2/3} \sim a Ca^{2/3}$$

Cette dernière expression fait intervenir le nombre capillaire Ca , qui permet de comparer les effets visqueux aux forces dues à la tension de surface, et d'illustrer les différents moyens de contrôler l'épaisseur déposée.

$$\text{Équation 4-10} \quad Ca = \frac{\mu V_L}{\gamma_{LV}}$$

L'épaisseur du film augmente ainsi suivant $(\mu V_L)^{2/3}$. La viscosité et la vitesse de retrait jouent donc en théorie des rôles analogues dans les mêmes proportions. La variation de l'épaisseur avec la tension de surface est quant à elle moins marquée. En effet, cette dernière intervient à la fois dans le nombre capillaire et dans la longueur capillaire a . L'épaisseur e_d diminue donc avec la tension de surface γ_{LV} (la force qui s'oppose à l'entraînement est d'origine capillaire), avec un facteur à la puissance (-1/6). Enfin, bien que nous ayons négligé la gravité dans ce problème, celle-ci intervient dans la longueur capillaire, ce qui fait que l'épaisseur varie comme $(\rho g)^{-1/2}$.

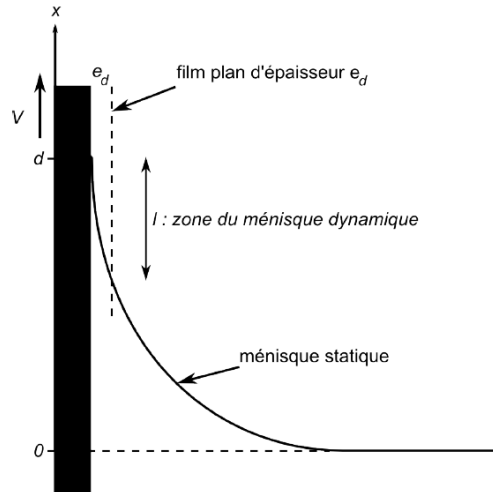


Figure 4-12 Représentation du ménisque formé lors du retrait du solide de la suspension [228]

L'ensemble des longueurs et des nombres capillaires a été calculé pour les suspensions utilisées (Tableau 4-2). Quatre vitesses de retrait bien distinctes ont été choisies dans la gamme disponible du dispositif de *dip-coating* : 1,5 ; 3 ; 6 et 12,5 mm/s. On observe ainsi que les nombres capillaires sont tous compris dans l'intervalle prescrit ci-avant et que les longueurs capillaires varient peu avec l'ajout de matière sèche en suspension.

Tableau 4-2 Détermination des longueurs et nombres capillaires associés aux vitesses de retrait pour l'ensemble des suspensions

Solvant	Taux de charge en matière sèche Rh/MgAl ₂ O ₄ (vol%)	Longueur capillaire a (mm)	Nombre capillaire Ca			
			Vitesse de retrait (mm/s)			
			1,5	3	6	12,5
MEK/EtOh	4	1,62	5,6 E-05	1,1 E-04	2,2 E-04	4,7 E-04
	8	1,56	9,4 E-05	1,9 E-04	3,7 E-04	7,8 E-04
	12	1,49	2,1 E-04	4,1 E-04	8,2 E-04	1,7 E-03
Eau	4	2,19	3,9 E-05	7,8 E-05	1,6 E-04	3,2 E-04
	8	2,15	6,6 E-05	1,3 E-04	2,6 E-04	5,5 E-04
	12	2,06	9,6 E-05	1,9 E-04	3,8 E-04	8,0 E-04

4.2.2.5. Théorie de Landau Levich et corrections

De nombreuses études réalisées sur les forces en présence dans le ménisque se formant à l'interface solide/solution ont permis de modéliser les épaisseurs de films de fluide déposées en fonction des paramètres de dépôt (vitesse de retrait de la suspension par rapport au fluide) et des caractéristiques des suspensions (viscosité et tension de surface). Il est ainsi convenu que la loi de LLD permet d'approximer avec une précision acceptable l'épaisseur de films déposés sur des substrats plans dans la plupart des cas.

Équation 4-11

$$e_d = 0,94 aCa^{2/3}$$

La loi de LLD n'est cependant vraie que dans le cas de films minces (inférieures à quelques dizaines de micromètres), White et Tallmadge [102] ont proposé une expression analytique de l'épaisseur de liquide déposée tenant compte de la gravité pour les films plus épais.

Équation 4-12

$$e_d = 0,94 a \left(Ca - \frac{e_d^2}{a^2} \right)^{2/3}$$

Dans notre cas, les films sont jugés suffisamment fins pour être approximés par la loi de LLD. Cette loi n'est également valable que pour des liquides Newtoniens "simples". En particulier, la présence de tensioactifs dans la solution augmente l'épaisseur déposée [231] [232]. Il est rapporté que l'ajout de surfactant épaissit ainsi le film d'un facteur au plus égal à 2,4 [233]. Ce facteur de correction de la loi de LLD a été choisi dans le but de donner une première idée de la corrélation entre les épaisseurs théoriques et les épaisseurs réelles.

Équation 4-13

$$e_d = 2,4 aCa^{2/3}$$

Les épaisseurs théoriques de films de fluide ont été calculées dans le cas de la relation classique de LLD et pour la correction maximale due à la présence de tensioactifs, pour des vitesses de retrait dans la gamme de l'étude, *i.e.* comprises entre 1 et 20 mm/s (Figure 4-13).

Dans le cas de la relation simple de LLD, une épaisseur de film de fluide comprise entre 2 et 30 μm est reportée pour les deux solvants considérés. Cette épaisseur théorique augmente dans le cas de la relation de LLD modifiée et est comprise entre 4 et 60 μm . On peut remarquer que l'influence de la viscosité est plus marquée dans le cas des suspensions en voie MEK/EtOh qu'en voie aqueuse pour les deux relations. Ceci s'explique aisément par la masse volumique du MEK/EtOh et les tensions de surface plus faibles des suspensions pour ce solvant. Les épaisseurs théoriques sont cependant globalement proches dans les deux cas, du fait que la tension de surface intervient uniquement selon un facteur à la puissance (-1/6) sur l'épaisseur du film de fluide formé en surface et que les masses volumiques ne diffèrent que d'un facteur au plus égal à 1,1.

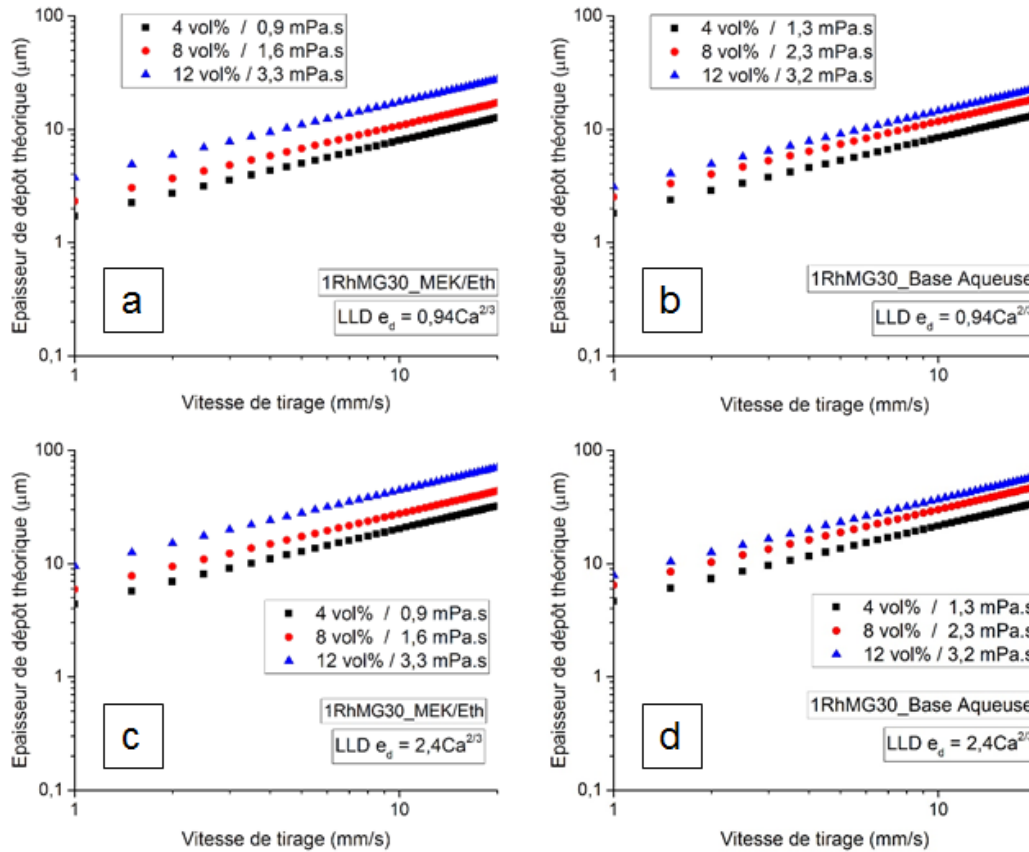


Figure 4-13 Epaisseurs théoriques de films de suspension déposés pour les suspensions MEK/EtOh (a, c) et H_2O (b, d) suivant la loi de LLD (a et b) et LLD modifiée tenant compte de l'action maximale des tensioactifs (c et d)

Dans notre cas, c'est l'épaisseur après évaporation puis calcination de la suspension qui doit être prise en compte. Cette épaisseur découle directement de l'épaisseur des films de fluide. Deux autres phénomènes rentrent cependant alors en jeu, le drainage du fluide en surface et l'évaporation du solvant.

4.2.2.6. Influence de l'état de surface

Toutes les études citées ci-avant sur la détermination des épaisseurs théoriques de films de suspensions traitent de l'enduction de substrats parfaitement plans et ne tiennent donc pas compte de la rugosité de surface comme dans un cas réel. Il apparaît ainsi évident que dans le cas de substrats texturés, la rugosité augmente la quantité de matière déposée et l'épaisseur finale des dépôts. Des études complémentaires à la loi de LLD ont depuis été réalisées et ont permis d'extrapoler la théorie à des surfaces plus représentatives de la réalité. Les travaux de J. Seiwert sur le drainage de fluides sur des surfaces texturées ont montré que l'épaisseur finale des films dans le cas de liquides ne s'évaporant que très lentement, tend vers la hauteur de la texturation [228]. L'influence de la viscosité sur l'épaisseur finale déposée devrait donc être nulle si les solvants utilisés s'évaporent lentement et que l'on laisse les dépôts sécher seuls pendant des durées relativement longues.

L'épaisseur du film lors du dépôt est déterminée par un équilibre entre les forces visqueuses et les forces capillaires. Lorsque l'on arrête l'entraînement du film, l'influence de la gravité dans l'épaisseur du film n'est plus négligeable et le film de liquide déposé sur la surface s'écoule alors sous son propre poids, et s'amincit. La vitesse typique v_d de drainage d'un fluide sur un substrat lisse peut être évaluée en équilibrant les forces de gravité et de viscosité dans un film liquide d'épaisseur e .

$$\text{Équation 4-14} \quad v_d \sim \frac{e^2 \rho g}{\mu}$$

Le temps t_d caractéristique de drainage d'une surface de longueur L peut être caractérisé.

$$\text{Équation 4-15} \quad t_d \sim \frac{\mu L}{\mu e^2 \rho g}$$

En considérant des grandeurs typiques pour les dépôts sur nos coupons : une longueur $L \sim 2$ cm, une masse volumique $\rho \sim 10^3$ kg/m³, des épaisseurs de films $e = 10$ μ m, et des viscosités de suspensions $\mu = 2$ mPa.s, on estime la vitesse $v_d \sim 500$ μ m/s et le temps caractéristique $t_d \sim 41$ s. Dans le cas de nos substrats réels, cette vitesse et ce temps caractéristiques sont évidemment plus longs mais devraient rester dans un ordre de grandeur similaire. Bien que les dépôts de suspensions utilisées dans le cadre de notre étude s'évaporent relativement rapidement, les durées impliquées sont de l'ordre de la minute à quelques minutes seulement. Le phénomène de drainage n'est donc en théorie pas négligeable. Celui-ci a été en effet vérifié par des bourrelets d'enduction, rencontrés dans le cas des dépôts de suspensions les plus chargées, en voie MEK/EtOh et sur de nombreux dépôts en voie aqueuse.

Krechetnikov et Homsy ont montré expérimentalement que le film déposé sur un solide rugueux est toujours plus épais que celui obtenu sur une surface lisse [232]. J. Seiwert a aussi proposé un modèle de double couche dans lequel le film de liquide entraîné est scindé en deux parties : la première, appelée « couche captive », est constituée du liquide s'écoulant dans la rugosité de surface, d'épaisseur fixe ; la seconde, dite de « couche libre », est entraînée par-dessus la couche captive [228]. Les épaisseurs théoriques de films de fluides en surface ont été recalculées en tenant compte de cette théorie, avec une loi de LLD modifiée (Figure 4-14).

$$\text{Équation 4-16} \quad e_d = Ra + 2,4 aCa^{2/3}$$

Il est nécessaire pour cela de considérer que la rugosité est totalement remplie, *i.e.* que la couche captive fait ici environ 7 μ m et que l'épaisseur de la couche libre n'est pas impactée par la couche captive. Ceci n'apparaît vraisemblable que si l'épaisseur théorique du film libre est supérieure à la valeur moyenne de la rugosité. Nous pouvons ainsi voir que plusieurs épaisseurs théoriques dans le cas de la loi simple de LLD sont en deçà de cette valeur de Ra et notamment pour les suspensions chargées à 4 et 8 vol% et pour des

vitesse inférieure ou égale à 6 mm/s. La quasi-totalité des épaisseurs théoriques dans le cas de la loi de LLD (modifiée) respectent cependant cette contrainte, exceptée pour une seule valeur de vitesse de retrait (1,5 mm/s) et pour les suspensions les moins chargées (4 vol%).

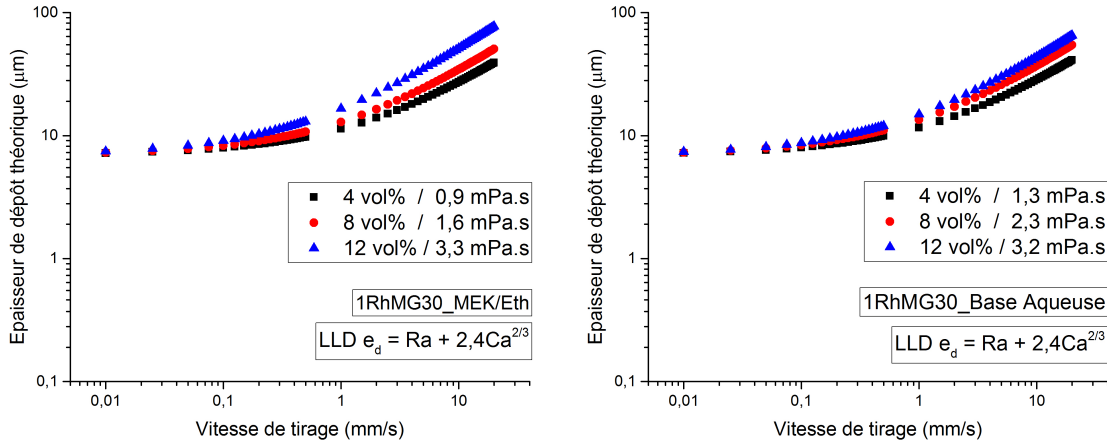


Figure 4-14 Epaisseurs théoriques des dépôts de films de suspensions pour les solvants MEK/EtOh et H₂O dans le cas de la loi de LLD modifiée prenant en compte le système de double couche de J. Seiwert

4.3. Dépôt de suspensions MEK/EtOh

Le dépôt des suspensions préparées au chapitre précédent avec le solvant MEK/EtOh a dans un premier temps été étudié. Les substrats plans fabriqués par la société PolyShape, et présentant une rugosité moyenne de 7 μm, ont été utilisés dans cette partie. Un aperçu visuel d'une partie des dépôts du plan d'expériences pour les trois suspensions et les différentes vitesses, laisse directement apparaître l'influence des propriétés des suspensions et des paramètres de dépôts sur les quantités de matières déposées (Figure 4-15).

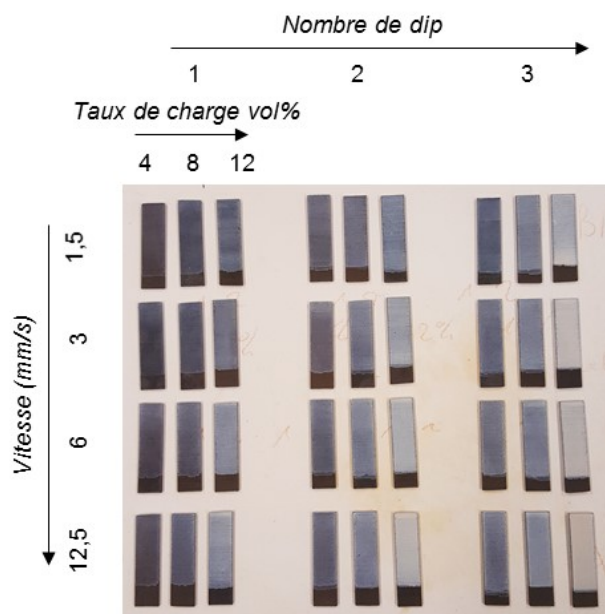


Figure 4-15 Vue d'ensemble d'une partie des dépôts de suspensions catalytiques (voie MEK/EtOh) sur des coupons (1RhMG30, taux de charge à 4, 8 et 12 vol%) à quatre vitesses de retrait différentes (1, 3, 6 et 12,5 mm/s) et après 1, 2 et 3 dips successifs

Premièrement, le front de dépôt a été caractérisé dans le but de savoir s'il était possible de déterminer une surface totale recouverte par le dépôt. Une démarcation nette entre la zone enduite et la zone brute non recouverte de catalyseur a été confirmée par analyse MEB (Figure 4-16). Une remontée capillaire identique après trois enductions successives permet d'approximer, avec une bonne précision, la surface de coupon recouverte de catalyseur.

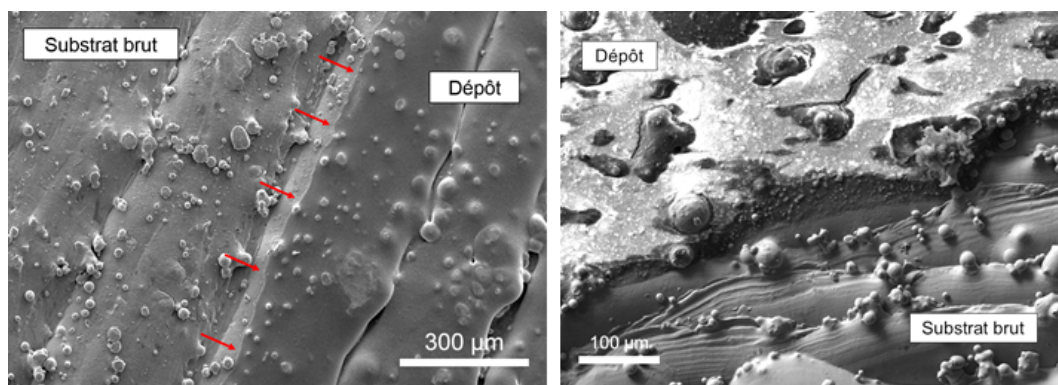


Figure 4-16 Observations MEB du front de dépôt sur un coupon après 3 enductions de catalyseur 1RhMG30 avec une suspension chargée à 8 vol% déposée à une vitesse de retrait de 6 mm/s

4.3.1. Influence de la vitesse de retrait et de la viscosité

Le premier paramètre de dépôt étudié est la vitesse de retrait. Les masses surfaciques mesurées sur les coupons après calcination d'un seul dépôt montrent un accroissement de la quantité de catalyseur déposée lors de l'augmentation de la vitesse de retrait (Figure 4-17). Ce résultat, bien qu'attendu, confirme que l'on est bien dans des conditions similaires à celles prévues dans les lois de comportement citées précédemment.

L'évolution de la masse surfacique déposée ne suit cependant pas une loi à la puissance $2/3$ comme suggérée par LLD. Dans le cas des suspensions chargées à 4 vol%, cette évolution est même presque non visible, avec seulement un léger accroissement de la masse déposée aux plus faibles vitesses. L'augmentation de la masse surfacique avec la vitesse de retrait est d'autant plus marquée que la viscosité des suspensions est importante. Ceci est en bon adéquation avec les prévisions, arguant d'une influence combinée de la vitesse et de la viscosité. Ainsi, pour les suspensions chargées à 8 et 12 vol%, la masse surfacique reportée a augmenté respectivement d'environ 40 et 85 % lorsque la vitesse de retrait a été quasiment multipliée par 10.

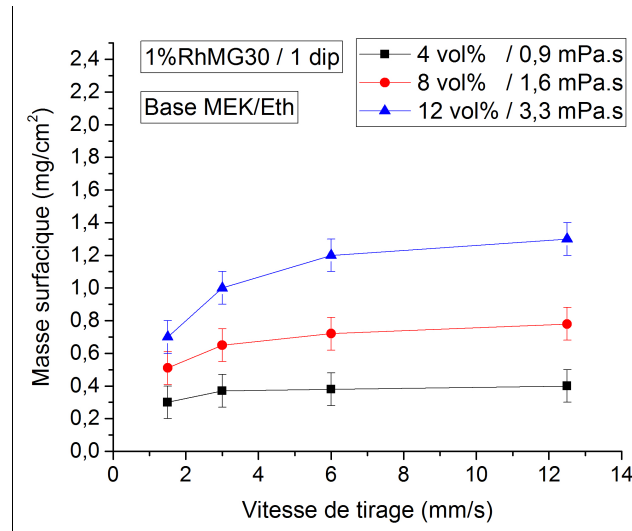


Figure 4-17 Influence de la vitesse de retrait sur la masse surfacique déposée, après un dip, pour les trois suspensions MEK/EtOH étudiées

4.3.2. Influence du nombre de dépôts successifs

Les quantités de matière déposées ci-avant sont relativement faibles par rapport à celles citées dans la littérature. Les suspensions utilisées dans notre étude sont en effet très fluides, avec des viscosités bien inférieures à celles classiquement rencontrées. Il a donc été choisi de multiplier le nombre de dépôts dans le but d'augmenter la quantité de matière déposée. Afin d'estimer l'influence de la vitesse de retrait et de la viscosité sur plusieurs dépôts successifs, les masses déposées suivant plusieurs cycles d'enduction ont été mesurées. Il est bon de rappeler ici que les dépôts sont uniquement séchés entre chaque enduction et calcinés une fois l'ensemble des dépôts successifs réalisés. Les additifs tels que le dispersant et le liant, servant à la cohésion du dépôt en cru, ne sont donc pas retirés entre deux enductions successives. Cela implique un nombre d'échantillons plus importants pour le plan d'expériences mais reflète la procédure réelle envisagée sur les échangeurs-réacteurs, où une calcination entre chaque enduction n'est pas envisageable en termes de durée de manipulation. Peu de publications traitent ainsi le dépôt d'autant de dips successifs. De rares travaux décrivent des nombre de dépôts successifs supérieurs à 4 [234]. D'un point de vue procédé, il est préférable d'augmenter la viscosité des suspensions plutôt que d'envisager un nombre important de dépôts. De plus, un problème d'homogénéité rédhibitoire a été observé après plus de cinq dips pour les suspensions au-

dessus de 8 vol%. Un problème d'adhérence peut aussi intervenir quand le nombre de dépôts augmente [161] [157].

Les résultats du plan d'expériences sont présentés Figure 4-18. Giani *et al.* ont mesuré un doublement de la quantité de matière déposée lors d'une seconde enduction sur des mousses métalliques [157]. Dans notre cas, la quantité de matière déposée en fonction du nombre de *dips* augmente progressivement mais pas linéairement.

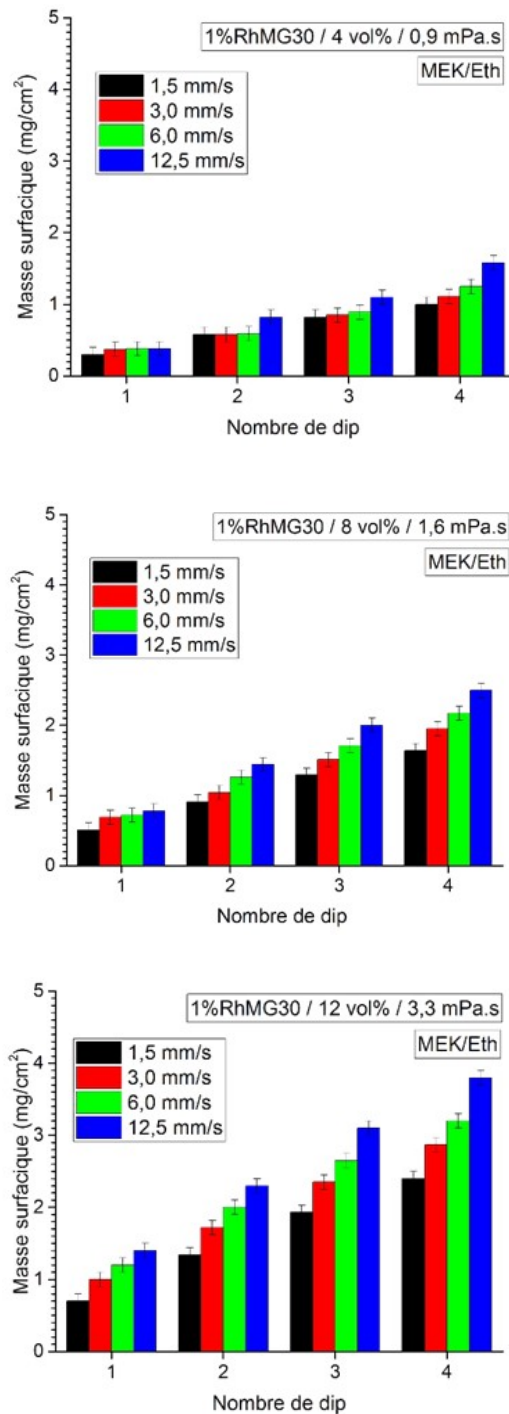


Figure 4-18 Evolution de la masse surfacique déposée sur les coupons en fonction du nombre de dépôts pour différentes vitesses de retrait et les trois suspensions MEK/EtOh étudiées

Afin de mieux appréhender l'évolution de la quantité de matière déposée après chaque *dip*, les masses surfaciques déposées après chaque enduction ont été mesurées et reportées en fonction de la vitesse de retrait (Figure 4-19). Une décroissance de la quantité de matière déposée à chaque *dip* est observée globalement pour les suspensions à 8 et 12 vol% pour toutes les vitesses de retrait. Après 4 *dips*, les suspensions les plus chargées conduisent à une quantité de matière déposée presque 50 % plus faible que celle réalisée après la première enduction. Des baisses plus importantes encore sont rapportées par

Jiang *et al.* [235]. Cette observation est moins marquée pour la suspension à 4 vol% où les masses surfaciques sont presque toutes dans la même gamme de valeur. Globalement, en bon accord avec les publications, plus la viscosité de la suspension utilisée est importante, plus la baisse de la quantité de matière déposée lors de l'enduction suivante est importante [235]. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène :

- Les suspensions sont de moins en moins chargées au fur et à mesure des enductions.
- Une remise en suspension d'une partie du dépôt précédent s'opère.
- Les précédents dépôts modifient la morphologie de la surface et diminuent la masse possible à déposer en lissant la surface.

La première hypothèse semble intéressante. En effet, les particules ont une tendance à s'agglomérer préférentiellement à la surface du substrat et donc le taux de charge en matière sèche des suspensions vient à diminuer. Mais l'évaporation progressive du solvant lors des enductions devrait compenser les effets de la diminution de la concentration en particules. L'évaporation du mélange de solvants MEK/EtOh tendrait plutôt à une augmentation générale de la viscosité et donc de la quantité déposée. Il est cependant peu probable que les masses déposées sur de si faibles surfaces aient permis de modifier substantiellement la concentration de suspensions, initialement de plusieurs dizaines de millilitres de suspensions. Des mesures de taux de charge en matière sèche au cours des enductions ont été effectuées (par évaporation et pesée d'un volume connu de suspension) et n'ont pas révélé de diminution significative de la concentration en particules dans ces suspensions.

La seconde hypothèse est la plus difficile à vérifier. Il se pourrait que le dépôt de matière pulvérulente ne soit pas suffisamment ancré à la surface et tende à se redisperser dans la suspension. Les résultats montrent une diminution accrue de l'écart entre la masse déposée au premier et au quatrième *dip*, et ceci semble en accord avec l'hypothèse formulée. Le liant ajouté à la formulation des suspensions devrait cependant limiter fortement ce phénomène. La perte de masse semble accrue pour les vitesses de retrait les plus élevées. Une vitesse de retrait lente engendre une présence de l'échantillon dans la suspension plus longue et devrait conduire à une remise en suspension plus prononcée. La masse déposée à haute vitesse est par contre plus importante et expliquerait cet écart par rapport à la logique. Une contrainte de cisaillement plus importante appliquée par le film sur le précédent dépôt, aux vitesses de retrait élevées, pourrait aussi rentrer en compte.

La dernière hypothèse est finalement la plus plausible. Il est probable que le dépôt d'une première couche de particules vienne modifier la rugosité de surface et tende à déposer les films suivants comme sur des surfaces de plus en plus lisses et donc diminue d'autant la masse déposée par *dip*. Afin de confirmer cette hypothèse, un suivi de la rugosité à la surface a été réalisé par interférométrie optique et la morphologie de surface des échantillons a été observée par MEB.

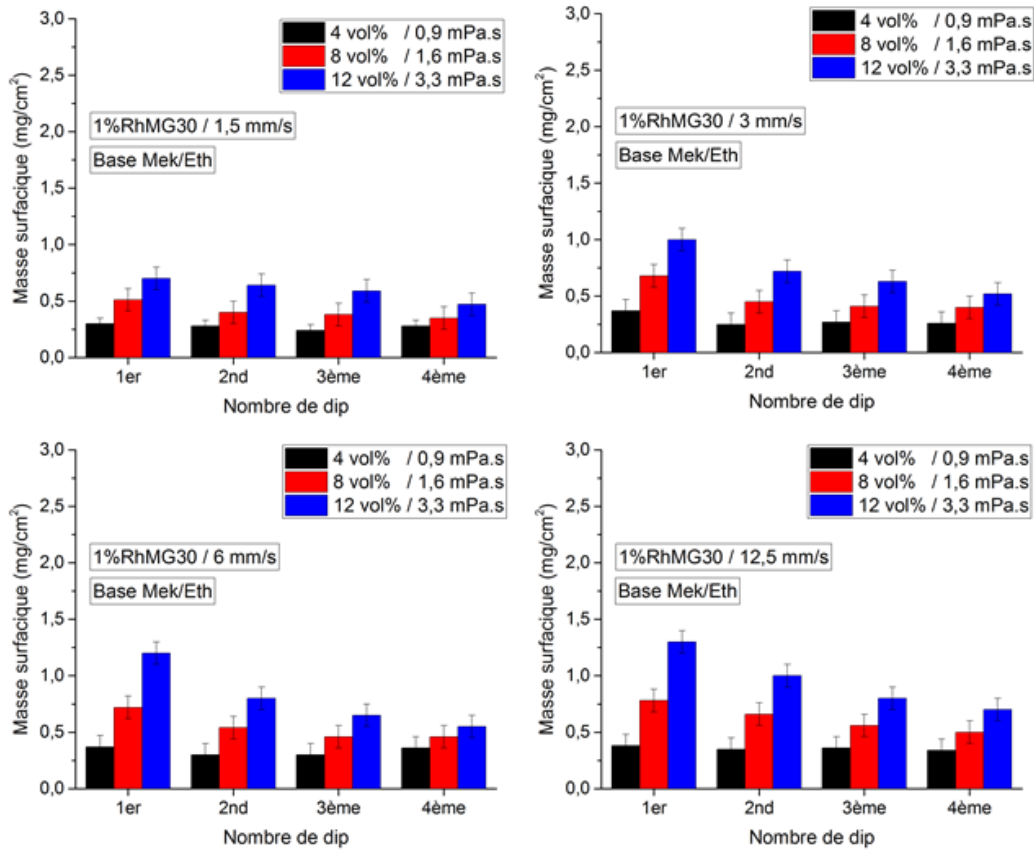


Figure 4-19 Evolution de la masse surfacique déposée sur les coupons après chaque enduction pour les trois suspensions MEK/EtOH préparées. Différentes vitesses de retrait sont étudiées

4.3.3. Modification de la surface

L'homogénéité du dépôt a été observée sur des coupons présentant une masse surfacique comprise entre 0,4 et 3,7 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ après un ou plusieurs dépôts successifs (Figure 4-20). Les observations MEB réalisées montrent que dans le cas de dépôts inférieurs à 0,5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, la surface est quasi identique à celle observée sur le coupon brut. A partir de 0,9 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, les aspérités de surface commencent à être gommées et un dépôt plus prononcé à l'intérieur des « marches », évoquées plus tôt, est bien visible. Une cartographie EDS de la surface à 1 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ a confirmé un taux de recouvrement important de la surface des coupons excepté sur les nodules où l'épaisseur de dépôt semble bien inférieure (Figure 4-21). Contrairement aux procédés de dépôt par *spray*, ou PVD et CVD, le dépôt par *dip-coating* est naturellement moins uniforme pour des substrats rugueux et les arrêtes et points hauts présentent généralement des épaisseurs de dépôt plus faibles.

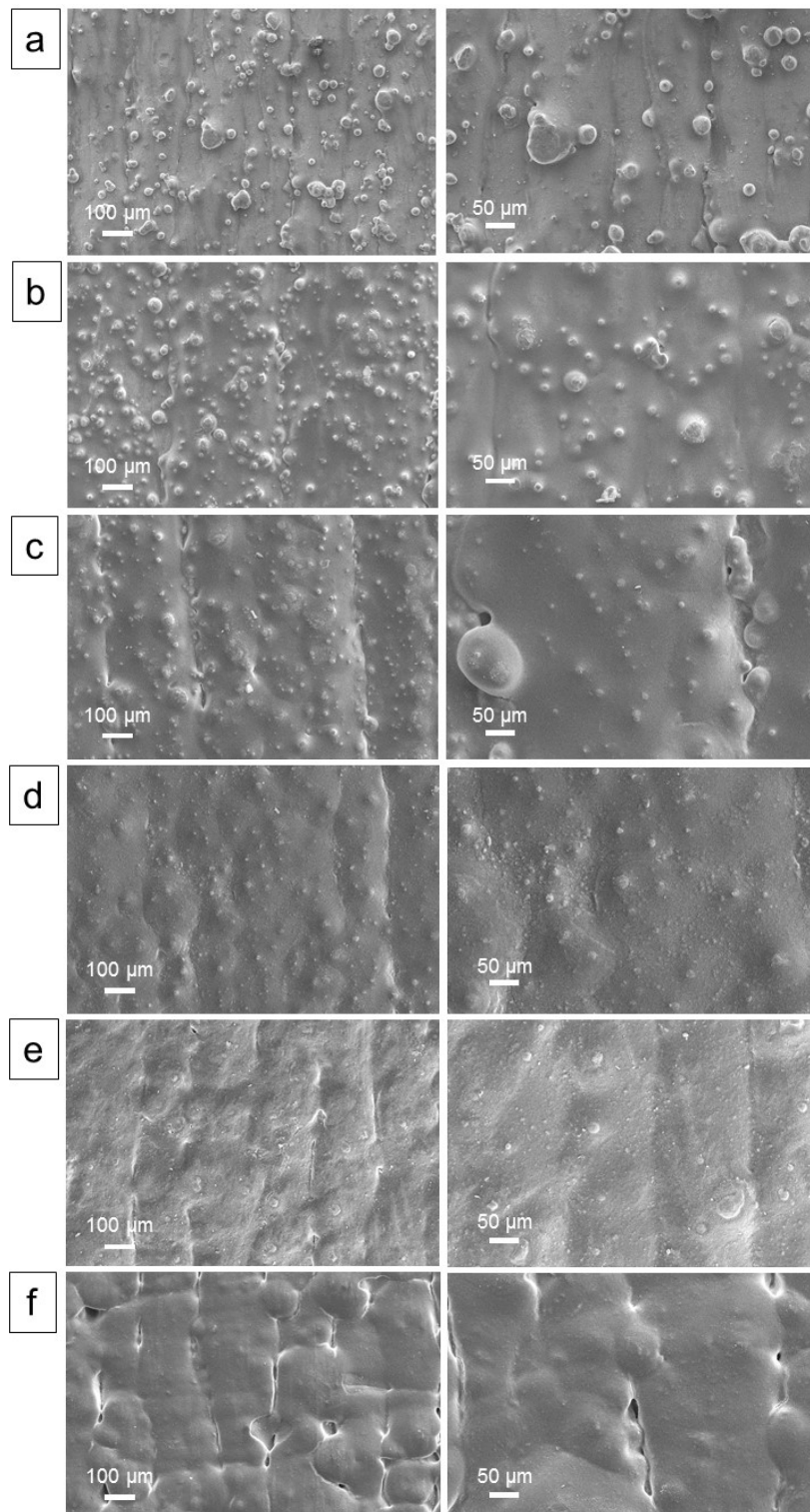


Figure 4-20 Observations MEB de la surface après dépôt de suspensions MEK/EtOh et calcination des coupons à différentes masses surfaciques (a : $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$, b : $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$, c : $1,5 \text{ mg.cm}^{-2}$, d : $2,1 \text{ mg.cm}^{-2}$, e : $3,0 \text{ mg.cm}^{-2}$, f : $3,7 \text{ mg.cm}^{-2}$)

A partir de $2,1 \text{ mg.cm}^{-2}$, la rugosité est comblée et seul le haut de certains nodules est encore visible et affleure à la surface. Au-dessus 3 mg.cm^{-2} , le dépôt suit encore la rugosité du substrat et la présence des marches dues au laser apparaît encore, mais la surface est uniformément recouverte.

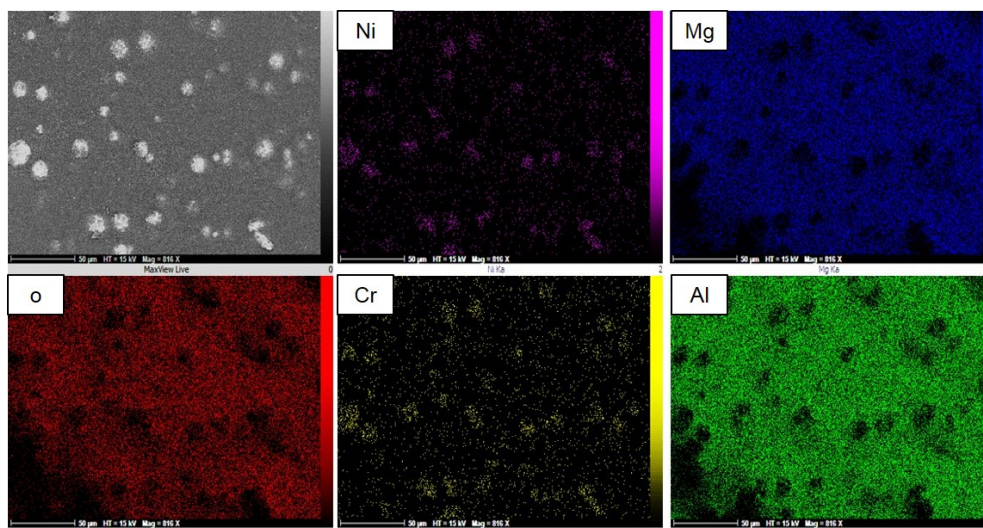


Figure 4-21 Cartographie EDS de la surface d'un coupon présentant un dépôt de catalyseur en surface de 1 mg.cm^{-2}

Ces observations sont corroborées par les mesures de rugosité obtenues par interférométrie optique (Figure 4-22). Les valeurs de Ra et Rz sont en effet en accord avec les images MEB. La rugosité du substrat diminue au fur et à mesure que la masse surfacique augmente, témoignant de l'homogénéisation de la surface. Un palier est atteint autour de 2 mg.cm^{-2} où la rugosité globale n'évolue presque plus. Les valeurs de Rz augmentent même légèrement après 3 mg.cm^{-2} et sont en accord avec la perte d'homogénéité pour les charges surfaciques supplémentaires.

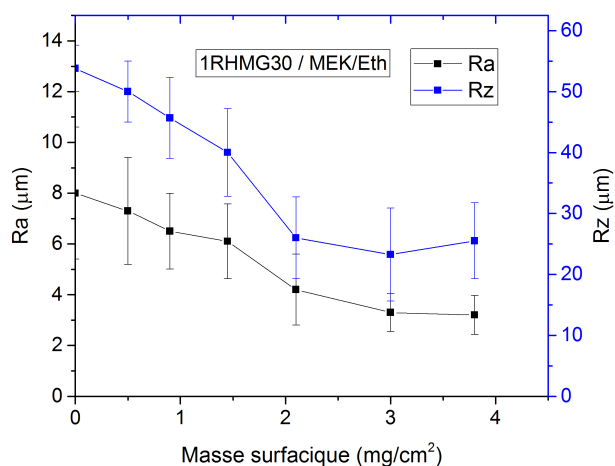


Figure 4-22 Evolution de la rugosité des dépôts sur les substrats, mesurée par interférométrie optique, en fonction de la masse surfacique de catalyseur déposée par voie MEK/EtOh

Des valeurs de diamètre comprises entre 5 et $30 \mu\text{m}$ ont été mesurées pour les nodules présents sur les substrats bruts. Les observations MEB prises en surface pour un taux de charge à partir de $3,7 \text{ mg.cm}^{-2}$ montrent des dépôts recouvrant la quasi-totalité des irrégularités et suggèrent donc des épaisseurs d'environ $20 \mu\text{m}$.

Des défauts sont cependant apparus lors de l'utilisation des suspensions les plus chargées en matière sèche et pour des masses surfaciques déposées importantes. Ainsi, dès 3 enductions successives avec une suspension chargée à 12 vol%, des craquelures apparaissent en surface des dépôts. Cet état de surface pourrait être dommageable car il pourrait compromettre l'adhérence des dépôts et provoquer un décollement massif de catalyseur sous flux gazeux à la pression de travail dans les échangeurs-réacteurs.

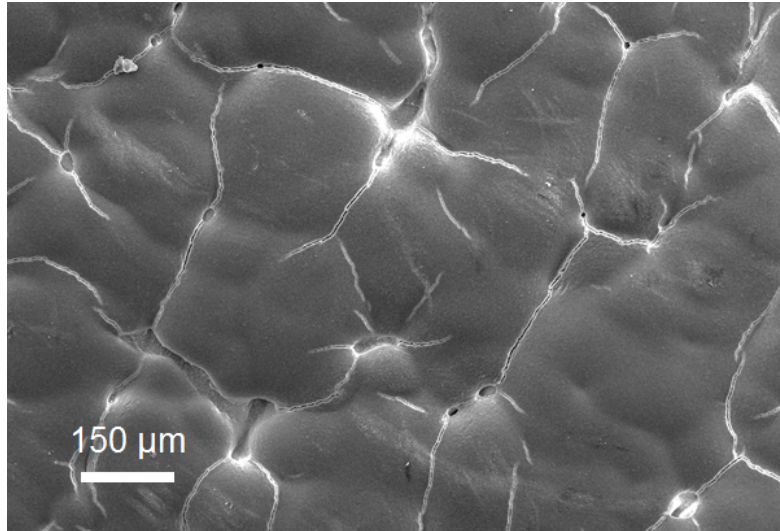


Figure 4-23 Observation MEB de la surface d'un coupon après enduction de suspension catalytique en voie MEK/EtOh et calcination ($3,7 \text{ mg.cm}^{-2}$)

4.3.4. Relation masse surfacique/épaisseur

Les dépôts sur coupons présentant des masses surfaciques de catalyseurs significativement différentes ont été observés en coupe pour déterminer l'épaisseur des dépôts. Les épaisseurs ont été mesurées sur des zones relativement planes et selon plusieurs localisations le long du coupon dans le but de donner une moyenne entre les zones planes, les « fossés » et nodules.

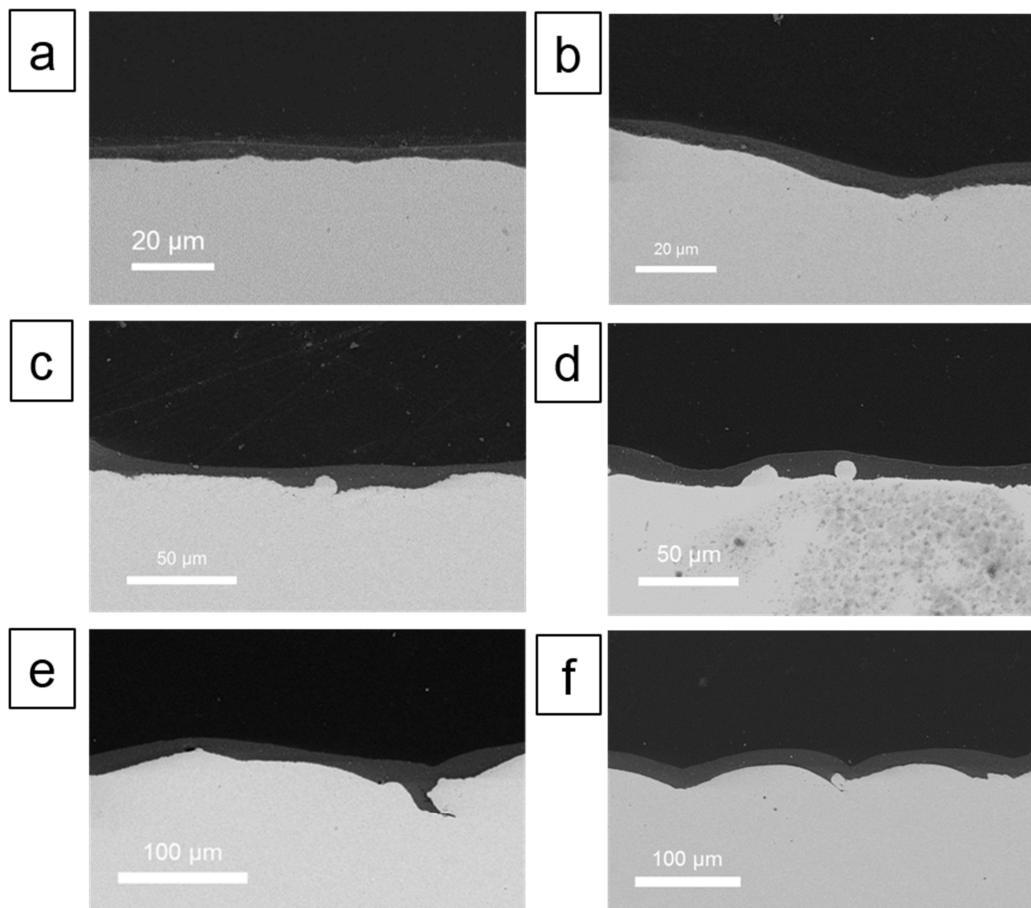


Figure 4-24 Observations MEB en coupe de l'épaisseur de dépôts de suspensions MEK/EtOh. Différentes masses surfaciques sont représentées (a : $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$, b : $1,0 \text{ mg.cm}^{-2}$, c : $1,5 \text{ mg.cm}^{-2}$, d : $2,3 \text{ mg.cm}^{-2}$, e : $2,6 \text{ mg.cm}^{-2}$, f : $3,7 \text{ mg.cm}^{-2}$)

Ces observations ont également permis de vérifier l'homogénéité des dépôts. Les défauts de surface sont ainsi gommés progressivement par le dépôt de catalyseur, qui suit globalement la rugosité (Figure 4-24). Même avec des quantités de matière déposées importantes, le dépôt suit encore la morphologie du substrat. Ceci a été imputé à l'utilisation de suspensions particulièrement fluides.

Les observations en coupe ont permis de déterminer la relation entre la masse surfacique et les épaisseurs de dépôts. Une relation linéaire a été déterminée et a permis de calculer un taux de porosité pour les dépôts en voie MEK/EtOh d'environ 49 % (Figure 4-25).

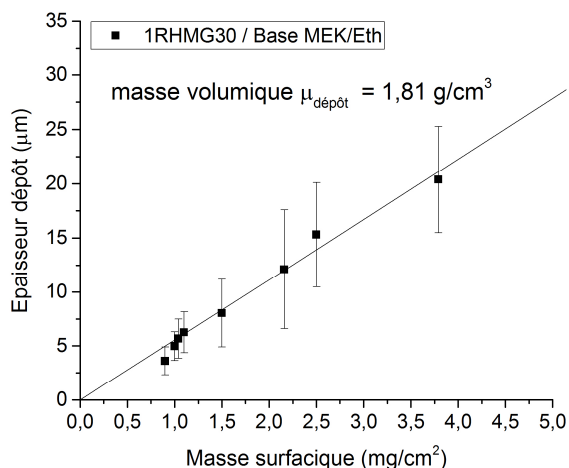


Figure 4-25 Relation entre la masse surfacique et l'épaisseur des dépôts de suspensions catalytiques en voie MEK/EtOh

Une observation MEB de la surface des coupons à fort grandissement semble en bon accord avec cette valeur. Le dépôt n'est en effet qu'un empilement pulvérulent de particules (Figure 4-26).

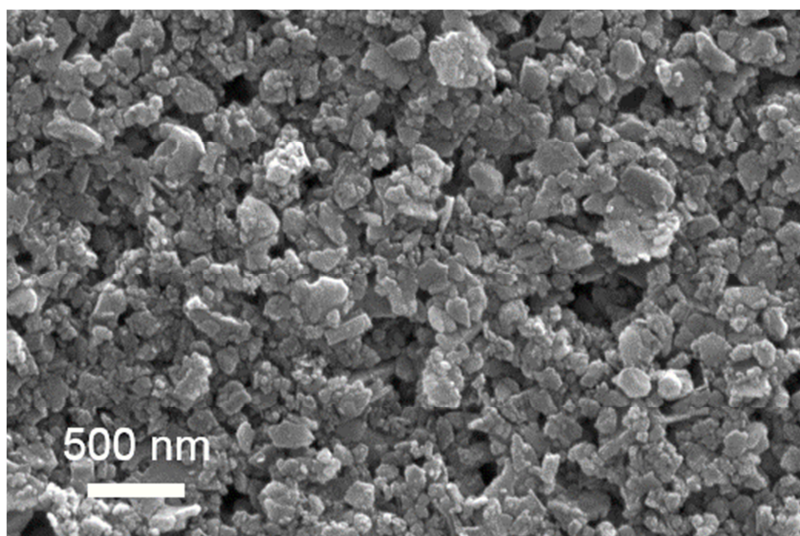


Figure 4-26 Observation MEB de la morphologie de surface d'un dépôt de catalyseur, élaboré par voie MEK/EtOh, permettant d'observer l'organisation granulaire après calcination à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h

4.3.5. Relation procédé/épaisseur pour les suspensions MEK/EtOh

La relation linéaire précédente a permis d'élaborer un abaque permettant de faire correspondre les paramètres de *dip-coating* et les épaisseurs déposées (Figure 4-28). Nous pouvons nous intéresser dans un premier temps à l'épaisseur déposée après le premier dépôt (Figure 4-27). Contrairement aux résultats théoriques prévus par la loi de LLD et ses corrections, il apparaît expérimentalement que l'épaisseur déposée ne varie pas de manière identique en fonction de la vitesse de retrait et de la viscosité. Pour les suspensions étudiées, la vitesse de retrait influe certes conjointement avec la viscosité,

mais le rôle de la vitesse de retrait est assez limité. Ce paramètre n'influe en effet sur l'épaisseur du dépôt final que d'un facteur maximum de 2, malgré des vitesses considérées multipliées par un facteur quasiment égal à 10. La viscosité joue en revanche un rôle bien plus important et des épaisseurs jusqu'à 4 fois plus importantes sont rencontrées pour des viscosités qui varient en fait assez peu, passant de 0,9 à 3,3 mPa.s pour un taux de charge en matière sèche triplé.

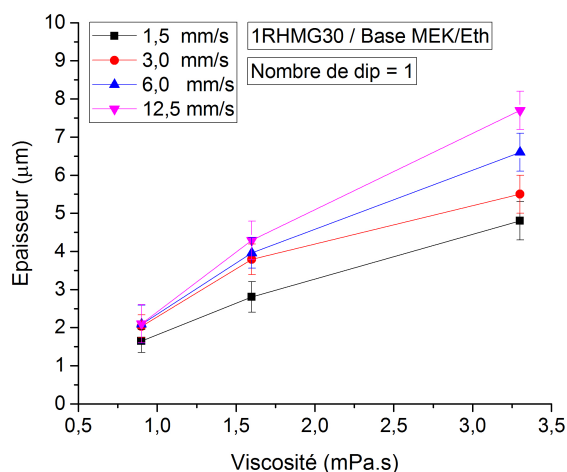


Figure 4-27 Influence combinée de la viscosité et de la vitesse de retrait du coupon sur l'épaisseur de catalyseur déposée après 1 dip avec les suspensions de la voie MEK/EtOh

La variation d'épaisseur de dépôt en fonction de l'ensemble des paramètres d'étude a été déterminée. Globalement, les épaisseurs finales après calcination sont comprises entre 1,5 et 23 µm après un ou plusieurs dépôts successifs. L'influence des paramètres de dépôt est plus marquée pour les suspensions les plus visqueuses. Il apparaît ainsi que l'élaboration d'un dépôt dont l'épaisseur est proche de la cible envisagée au début de ce chapitre (15-20 µm) n'est pas envisageable avec une suspension chargée uniquement à 4 vol% en catalyseur, à moins de multiplier de manière excessive le nombre de cycles de *dip-coating*.

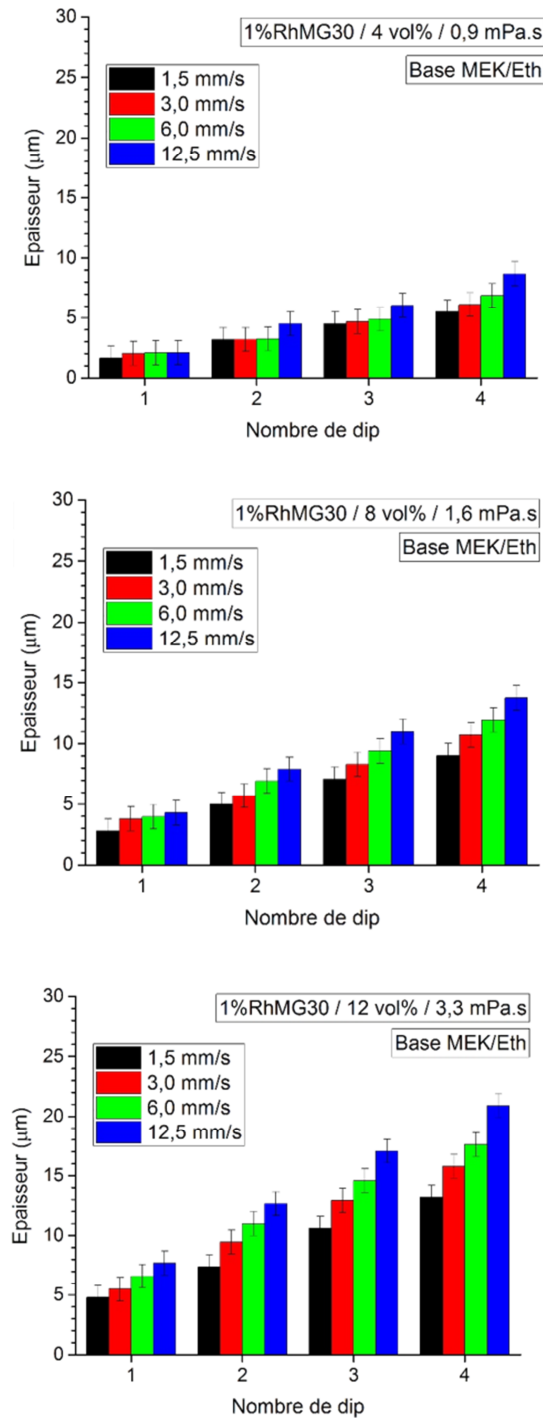


Figure 4-28 Relation entre les paramètres du procédé de dip-coating et les épaisseurs finales des dépôts de catalyseur réalisés avec les suspensions MEK/EtOh

Avec une suspension dont le taux de charge en matière sèche est doublé, l'épaisseur visée est à peine approchée après 4 enductions successives. La cible d'environ 20 µm en surface n'est atteinte qu'en utilisant une suspension chargée à 12 vol%, avec une vitesse de retrait de 6 à 12,5 mm/s et après 4 dépôts.

4.3.6. Influence de l'état de surface des substrats

4.3.6.1. Modification de la rugosité

Dans le but d'observer l'évolution de la quantité de matière déposée en fonction de la rugosité des substrats, des dépôts de suspension de catalyseur ont été réalisés sur des substrats présentant des rugosités de surface différentes. Des coupons ont été fabriqués par LBM par Thibaut de Terris dans le cadre de ses travaux au sein du laboratoire PIMM. Il a été observé qu'une modification de l'angle d'inclinaison du coupon lors de la fabrication influence fortement l'homogénéité de surface des matériaux formés (Figure 4-29). Pour les faibles angles, des aspérités sous forme de nodules préalablement décrits sont présentes et la planéité de la surface est même parfois compromise. L'état de surface des coupons a été caractérisé avant enduction.

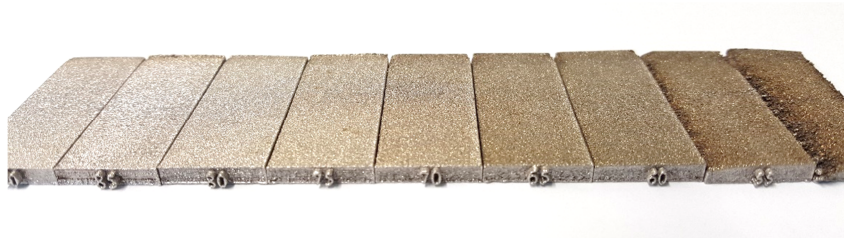


Figure 4-29 Observation de l'état de surface des coupons en fonction de l'angle d'inclinaison du coupon lors de la fabrication, de la gauche vers la droite : 90°, 85°, 80°, 75°, 70°, 65°, 55°, 50°

La rugosité moyenne et maximale de surface des coupons a été mesurée par profilométrie de contact sur plusieurs zones de chaque coupon (Figure 4-30). Une distance de mesure de 2 cm pour chaque zone étudiée a été utilisée. Les résultats des moyennes des mesures de profilométrie sont résumés Figure 4-30.

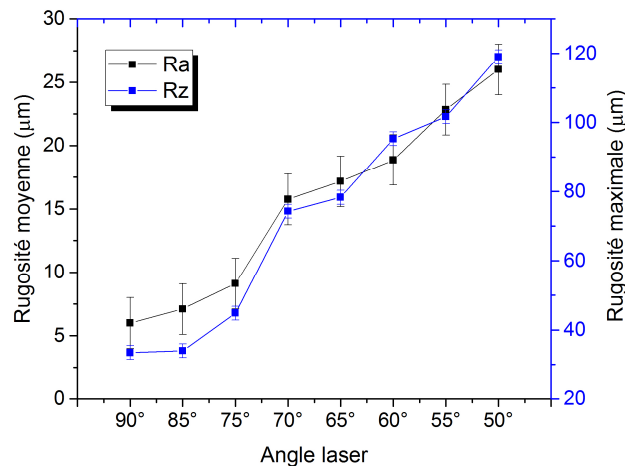


Figure 4-30 Rugosité en surface des coupons en fonction de l'angle d'inclinaison du coupon lors de la fabrication, déterminée par profilométrie de contact

Une relation « quasi linéaire » a été observée entre l'angle de fabrication du coupon et les rugosités moyennes et maximales mesurées, pour des angles inférieurs à 75 °. Des valeurs de Ra comprises entre 7 et 26 µm ont par ailleurs été mesurées, traduisant

l'importance de ce paramètre de fabrication additive sur l'état de surface des coupons. Au-delà de 75 °, un palier semble être atteint et des valeurs de Ra d'environ 7 μm +/- 2 μm sont observées et conduisent à des substrats dont l'homogénéité a été jugée suffisamment acceptable pour l'élaboration de dépôts homogènes. On peut quand même remarquer que la rugosité maximale des coupons avec les meilleurs réglages est une à deux fois supérieure à l'épaisseur envisagée pour les dépôts. Il apparaît finalement important de contrôler la rugosité de chacun des batchs de fabrication additive pour limiter ces défauts de surface, à l'origine de l'inhomogénéité des dépôts.

La fonctionnalisation a été effectuée au moyen de la suspension MEK/EtOh chargée à 8 vol% en matière sèche, et quatre enductions successives à 12,5 mm/s ont été réalisées avec un séchage complet à 50 °C entre chaque dépôt. L'enduction des coupons les plus rugueux a permis de mettre en évidence un phénomène jusque-là non attendu. Une remontée capillaire importante le long des substrats sur une hauteur d'environ 0,5 cm a été observée dans le cas des coupons présentant une valeur de rugosité moyenne supérieure à 20 μm et pour des rugosités maximales qui atteignent alors la centaine de microns. La formation de ponts à la surface entre les aspérités peut expliquer cette forte remontée capillaire qui n'est pas acceptable pour l'enduction des canaux des échangeurs-réacteurs, où un contrôle précis de la hauteur du front de dépôt est requis.

La masse après calcination à 450 °C des dépôts a été mesurée et rapportée en fonction de la surface globale développée. Comme attendu, la rugosité de surface des coupons influe grandement sur la quantité de matière finale déposée. Une croissance quasi linéaire de la masse surfacique déposée en fonction de la rugosité du substrat à partir de Ra=7 μm a été observée (Figure 4-31).

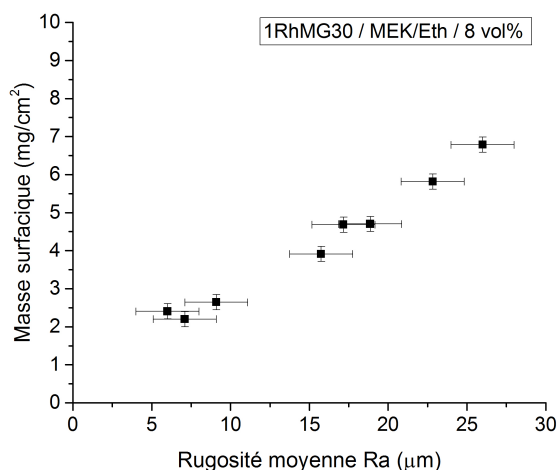


Figure 4-31 Masse surfacique de catalyseur déposée en fonction de la rugosité moyenne du substrat pour des coupons élaborés par LBM au PIMM. Enduction par dip-coating avec une suspension MEK/EtOh à 8 vol%, et après 4 dips successifs à 12,5 mm/s.

4.3.6.2. Dépôt de catalyseur sur une couche primaire

Afin d'observer si des dépôts vraiment plus fins étaient obtenus sur des substrats présentant une faible rugosité, des coupons ont été recouverts d'une couche que l'on

appellera par la suite « primaire ». Cette couche a été déposée à l'aide d'une suspension d'alumine alpha (référence BMA15, BAIKOWSKI) préparée selon le même protocole que celui décrit dans le chapitre précédent (acidification à pH 4, HNO₃, suspension chargée à 50 vol%) et des coupons ont été enduits par *dip-coating* (2 dépôts successifs réalisés à 12,5 mm/s). Après calcination à 850 °C/4h pour assurer une consolidation optimale du dépôt, les rugosités des coupons ont été déterminées par interférométrie optique. Ils ont ensuite été utilisés pour réaliser une enduction de catalyseur selon les mêmes paramètres que dans le paragraphe précédent. Une rugosité moyenne (Ra) à la surface de 4 µm +/- 1 µm a été mesurée après dépôt de la couche primaire. La totalité des aspérités de surface a été recouverte avec une épaisseur de dépôt d'environ 30 µm, déterminée par observation en coupe (Figure 4-32).

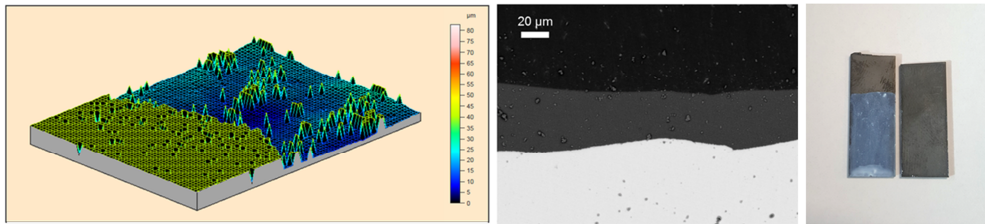


Figure 4-32 Représentation 3D de la surface du coupon recouverte d'une couche primaire et vue en coupe et en surface d'un dépôt de couche primaire

Trois dépôts successifs de la suspension MEK/EtOh chargée à 12 vol% ont ensuite été réalisés. Des pointés EDS ont été réalisés afin de confirmer la composition de la surface. Une épaisseur du dépôt catalytique comprise entre 10 et 15 µm a été mesurée, légèrement inférieure aux valeurs mesurées sur les coupons bruts (Figure 4-33). Ces coupons ont également servi dans un second temps dans ce chapitre de comparaison pour l'étude de la présence d'une couche primaire poreuse sur l'adhérence des dépôts de catalyseur.

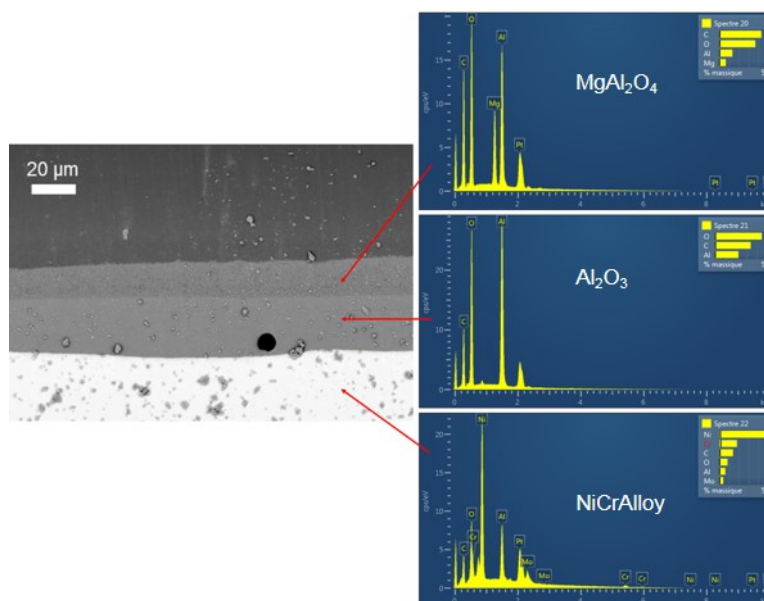


Figure 4-33 Observation MEB et pointés EDS en coupe d'un coupon en Inconel 625 recouvert d'une couche primaire épaisse d'alumine (environ 30 µm) et d'une couche de catalyseur 1RhMG30, déposée par dip-coating en voie MEK/EtOh.

4.4. Dépôt de suspensions aqueuses

La même étude a été réalisée avec les suspensions préparées en solvant aqueux. Des résultats toutefois bien différents ont été observés. Bien que les viscosités engagées soient du même ordre de grandeur, les dépôts en base aqueuse mettent plus de temps à sécher et le phénomène de drainage est ici devenu non négligeable. Il a ainsi été nécessaire de retirer le bourrelet formé en bas des coupons de manière bien plus régulière que précédemment. Une partie du film de dépôt est donc perdue par drainage.

La représentation d'une partie des coupons du plan d'expériences (Figure 4-34) montre ainsi un comportement différent du dépôt de suspension en voie MEK/EtOh. Bien que l'influence du taux de charge soit ici aussi bien marquée, l'influence de la vitesse de retrait est moins évidente. Il est également possible de remarquer une inhomogénéité des dépôts entre les bords et l'intérieur dans le cas de l'utilisation de suspensions aqueuses chargées à 4 vol%, ce qui suggère une quantité de matière plus importante déposée près des arrêtes.

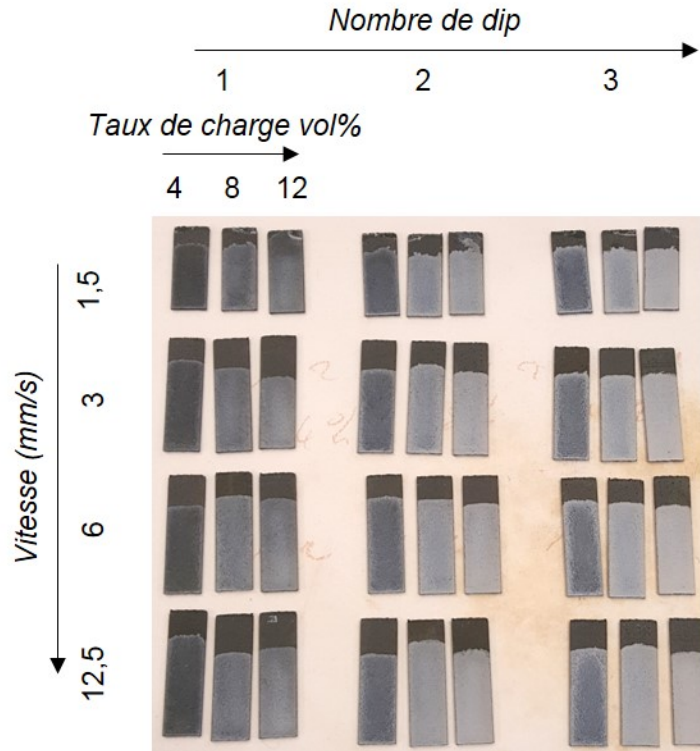


Figure 4-34 Vue d'ensemble d'une partie des dépôts de suspensions catalytiques réalisés en voie aqueuse sur des coupons (1RhMG30, taux de charge à 4, 8 et 12 vol%) à quatre vitesses de retrait différentes (1, 3, 6 et 12,5 mm/s), après 1, 2 et 3 enductions

4.4.1. Influence de la vitesse de retrait et de la viscosité

L'influence de la vitesse de retrait des coupons des suspensions catalytiques a été étudiée (Figure 4-35). Les résultats ont montré une influence plus faible de ce paramètre que pour les suspensions MEK/EtOh. Ainsi, même si un comportement identique semble se dessiner, les masses surfaciques mesurées augmentent peu lors de l'accroissement de la vitesse de retrait, en accord avec d'autres publications de la littérature avec ce solvant [161]. Aux fortes concentrations en matière sèche, la masse surfacique n'évolue ainsi que de 0,8 à 0,95 mg.cm⁻² pour une vitesse de retrait multipliée par 10. D'autres recherches ont également observé un comportement qui n'est pas en accord avec les prédictions de LLD. Des travaux sur l'enduction de canaux texturés à des faibles nombres capillaires ont ainsi montré une épaisseur de film indépendante de la vitesse de retrait [236].

La modification de la viscosité découle directement du taux de charge en matière sèche au sein des suspensions et une relation exponentielle croissante entre le taux de charge des suspensions et la quantité de matière déposée est rapportée dans la littérature [167]. Dans notre cas, la quantité de matière déposée évolue presque linéairement en fonction de la viscosité et une masse surfacique presque trois fois supérieure est mesurée pour la suspension chargée à 12 vol% par rapport à celle à 4 vol%.

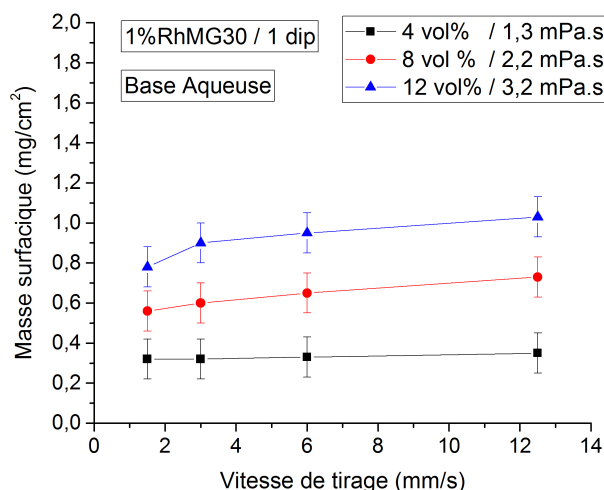


Figure 4-35 Influence de la vitesse de retrait sur la masse surfacique déposée après un dip pour les trois suspensions aqueuses préparées

4.4.2. Influence du nombre de dépôts successifs

Bien que l'étude précédente n'ait pas révélé d'évolution franche de la masse déposée avec la vitesse de retrait, plusieurs dépôts successifs ont quand même été réalisés et les masses surfaciques finales déposées ont été calculées. Comme dans le cas des suspensions MEK/EtOh, l'influence croisée de la vitesse de retrait et du nombre de dépôts est logiquement plus marquée après 4 enductions qu'après une seule. Le faible impact de la vitesse de retrait est globalement confirmé, même si les fortes vitesses tendent à montrer une légère hausse de la masse surfacique. Des valeurs de masses surfaciques comprises entre 0,4 et 3,1 mg.cm⁻² ont été mesurées et sont donc, à viscosité comparable, environ 25 % plus faible que dans le cas des suspensions MEK/EtOh. Pour la plupart des dépôts, et même si cela n'apparaît pas sur la photo des coupons enduits du plan d'expériences (Figure 4-34), il a été nécessaire de récupérer un bourrelet de suspension formé en bas du substrat. Ce phénomène peut être facilement expliqué par l'importance des forces capillaires qui sont bien plus fortes dans le solvant aqueux. Les longueurs capillaires calculées sont ainsi en moyenne deux fois plus importantes dans l'eau que dans le solvant MEK/EtOh, due à une tension de surface doublée. Le phénomène de drainage est donc plus marqué, couplé à une vitesse d'évaporation du fluide bien plus lente, expliquant la formation d'une zone de rétention en bas des substrats. L'utilisation d'une vitesse de retrait faible engendre pourtant un phénomène de rétention de fluide moins prononcé. La rupture d'équilibre entre les forces capillaires et de gravité en surface du coupon et au sein de la suspension contenue dans le bécher, au moment où le coupon quitte la suspension, pourrait expliquer ce phénomène. Par gravité, la goutte de suspension en bas des substrats s'écoule ainsi dans le pont de liquide qui se forme entre les deux surfaces.

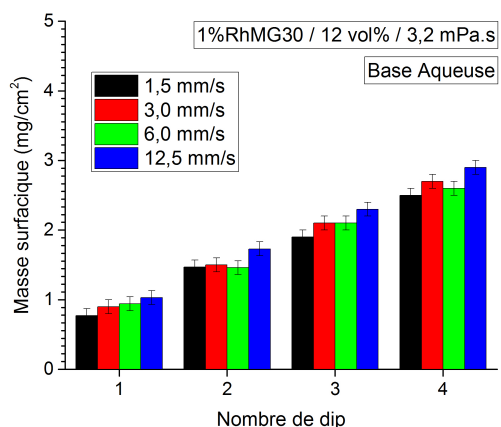
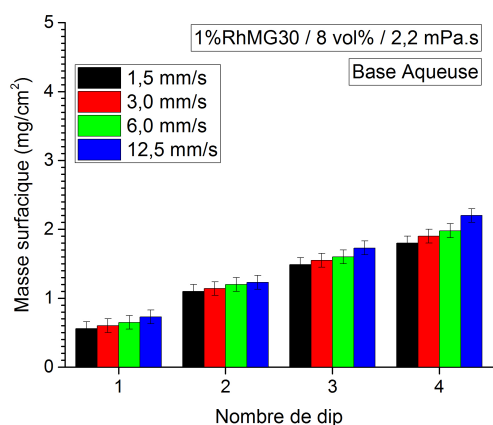
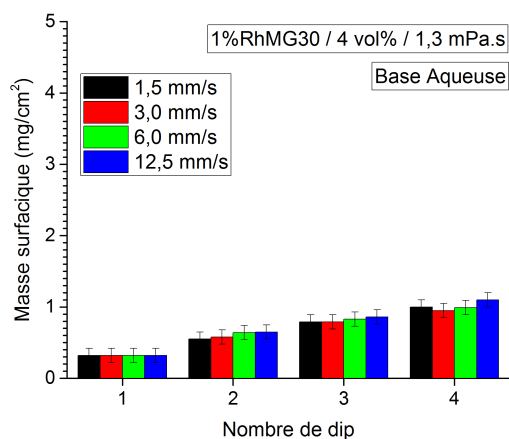


Figure 4-36 Evolution de la masse surfacique déposée sur les coupons en fonction du nombre de dépôts. Différentes vitesses de retrait pour les trois suspensions aqueuses préparées sont représentées

4.4.3. Modification de la surface

L'évolution de la masse surfacique déposée à chaque *dip* a été contrôlée. Le comportement est identique à celui caractérisé pour les suspensions MEK/EtOh avec une diminution de la quantité de matière déposée après une première enduction préalable (Figure 4-37). La quantité de matière déposée diminue cependant de manière moins franche qu'en voie MEK/EtOh. Cela est sûrement dû au fait que les masses impliquées

dans les dépôts sont plus faibles. Un palier est même rencontré pour la suspension chargée à 12 vol% où une masse constante est déposée après le second *dip* (en accord avec les résultats de Jiang *et al.* [235]) d'environ 0,6 mg.cm⁻².

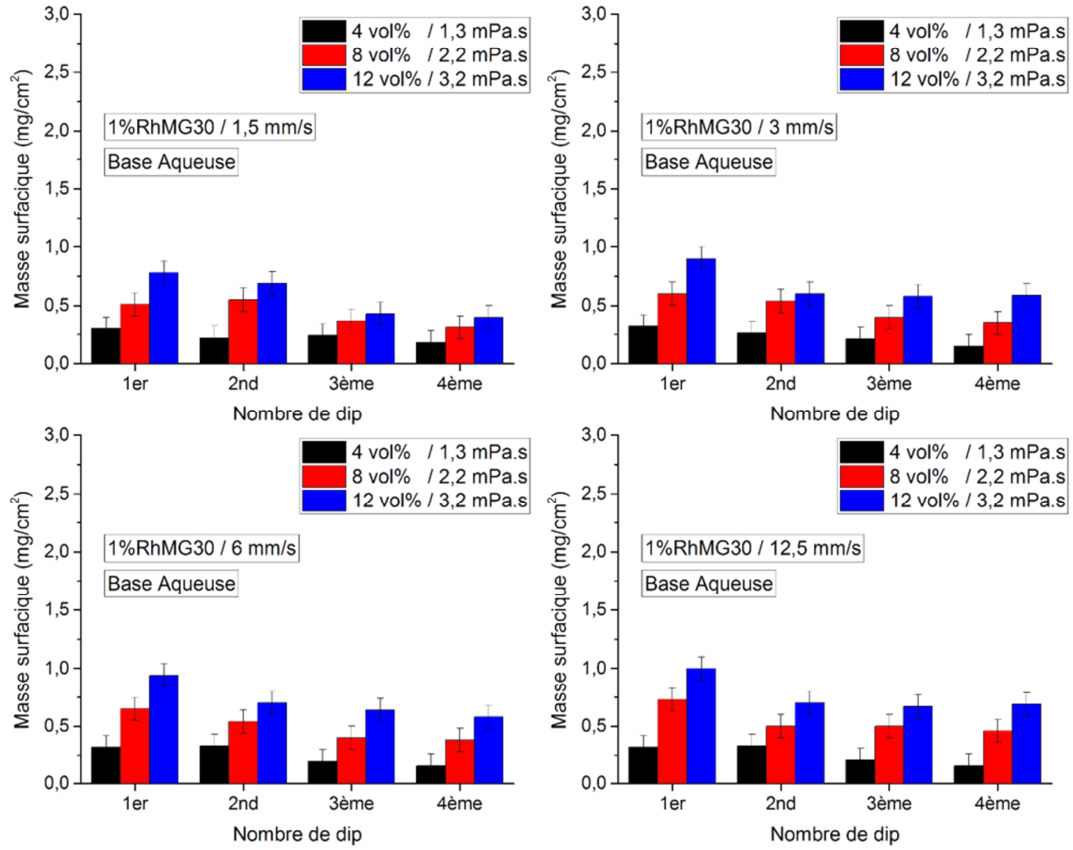


Figure 4-37 Evolution de la masse surfacique déposée sur les coupons après chaque enduction de suspensions aqueuses pour différentes vitesses de retrait

La rugosité en fonction de la masse surfacique a également été suivie par interférométrie. Une décroissance régulière de la rugosité a été observée (Figure 4-39). A 2,7 mg.cm⁻², la rugosité moyenne de surface atteint à peine les 4 μm, pour laquelle une homogénéité globale et une couverture de l'ensemble des aspérités de surface avait été observée pour les dépôts MEK/EtOh. Les observations MEB réalisées en surface confirment cette hypothèse et les nodules de surface sont encore visibles pour cette masse déposée (Figure 4-38). L'homogénéisation de la surface en fonction de la masse surfacique déposée, observable sur les clichés MEB pris en surface, est régulière. Des fissures apparaissent toutefois sur les coupons les plus chargés (2,7 mg.cm⁻²). Un ajout d'additif tel qu'un liant ou plastifiant à la suspension pourrait permettre d'éviter ce phénomène.

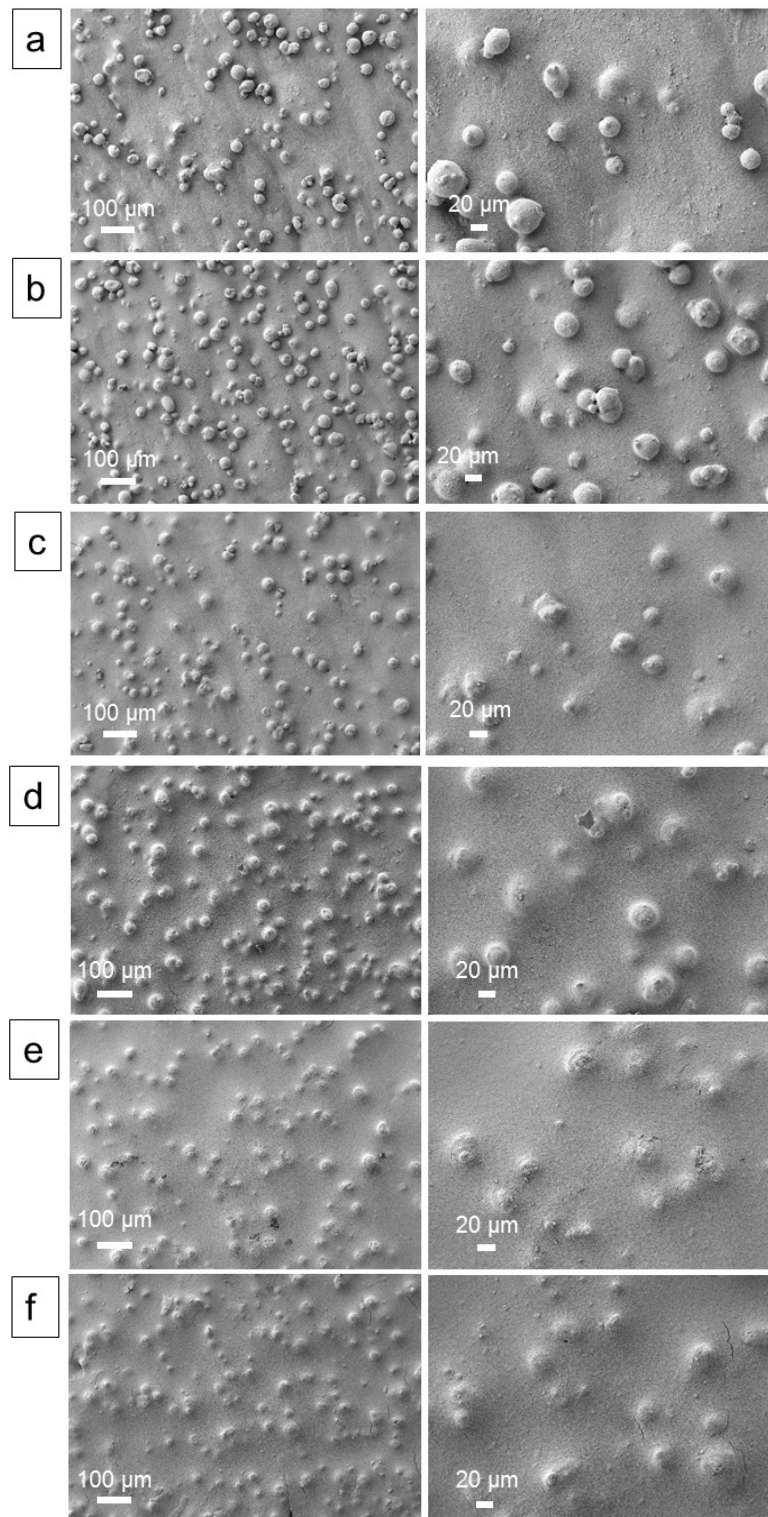


Figure 4-38 Observations MEB de la surface de dépôts de suspensions en voie aqueuse, après calcination. Différentes masses surfaciques sont représentées (a : $0,3 \text{ mg.cm}^{-2}$, b : $0,6 \text{ mg.cm}^{-2}$, c : $1,0 \text{ mg.cm}^{-2}$, d : $1,5 \text{ mg.cm}^{-2}$, e : $2,0 \text{ mg.cm}^{-2}$, f : $2,7 \text{ mg.cm}^{-2}$)

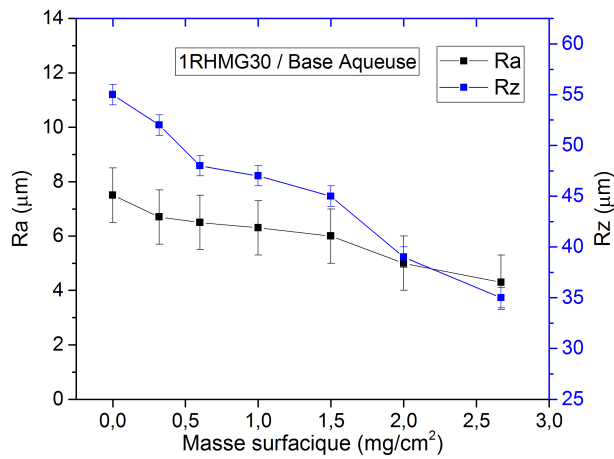


Figure 4-39 Evolution de la rugosité moyenne et maximale des dépôts de suspensions aqueuses sur les substrats, mesurée par interférométrie optique en fonction de la masse surfacique

4.4.4. Relation masse surfacique/épaisseur

L'observation en coupe des dépôts a permis de déterminer la relation entre la masse surfacique déposée et l'épaisseur des dépôts. Les observations en coupe ont révélé des épaisseurs globalement moins importantes, pour des paramètres du procédé identiques, que dans le cas des dépôts issus de la voie MEK/EtOh (Figure 4-40).

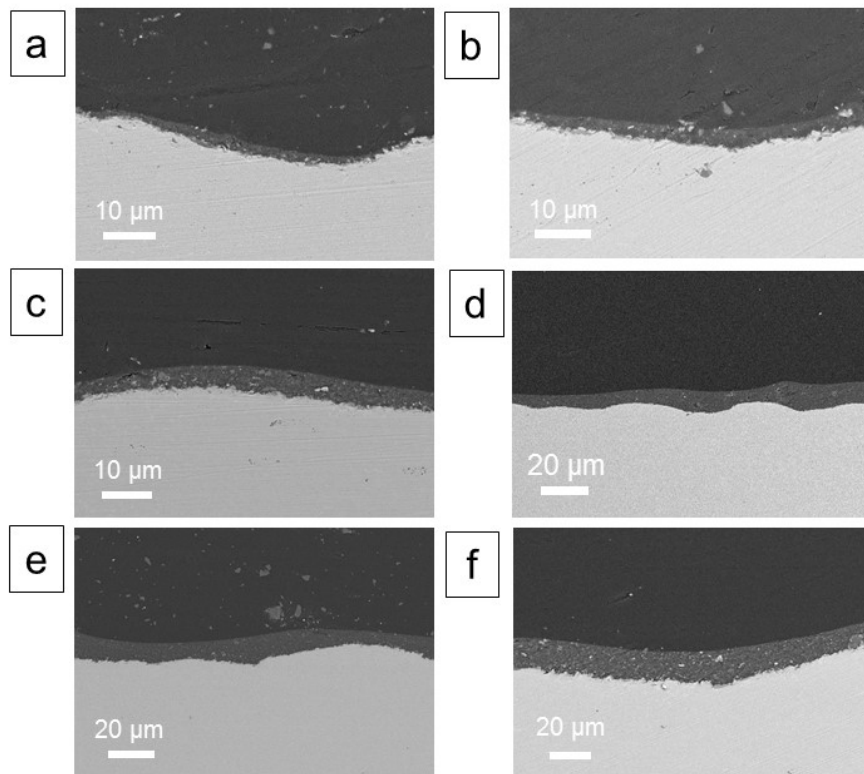


Figure 4-40 Observations MEB en coupe de l'épaisseur de dépôts de suspensions aqueuses. Différentes masses surfaciques sont représentées (a : 0,3 mg.cm⁻², b : 0,5 mg.cm⁻², c : 1,1 mg.cm⁻², d : 1,5 mg.cm⁻², e : 2,1 mg.cm⁻², f : 2,7 mg.cm⁻²)

Une relation linéaire entre la masse surfacique et l'épaisseur des dépôts a également été déterminée et un taux de porosité global de 45 % a été calculé (Figure 4-42). Ce taux de porosité est inférieur à celui déterminé pour la voie MEK/EtOh, bien que la différence soit difficile à estimer par observation MEB de la surface (Figure 4-41). Les particules semblent plus agglomérées. Les dépôts sont relativement inhomogènes, même à des masses surfaciques qui permettaient un recouvrement quasi-total de la rugosité dans le cas des dépôts en voie MEK/EtOh.

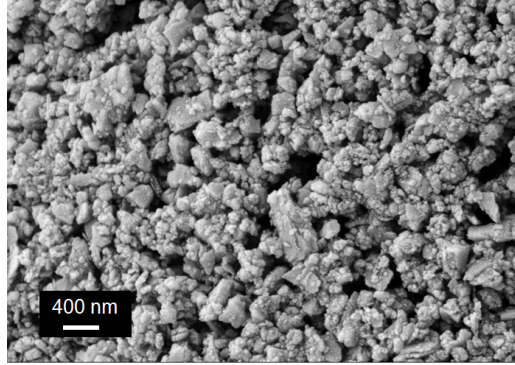


Figure 4-41 Observation MEB de la surface d'un dépôt de catalyseur réalisé en voie aqueuse permettant d'observer la porosité apparente du dépôt et l'organisation granulaire après calcination à 450 °C

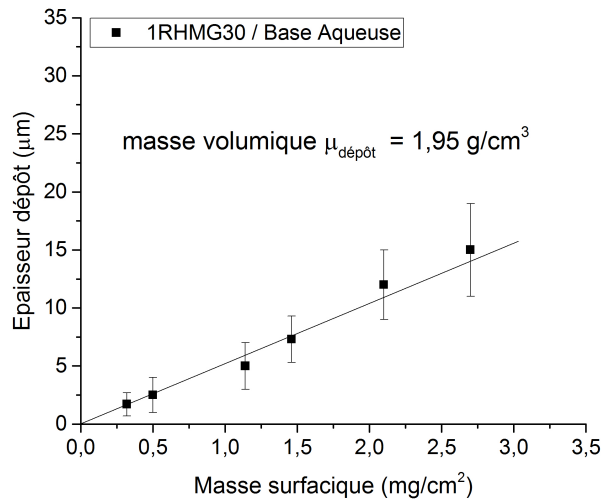


Figure 4-42 Relation entre la masse surfacique et l'épaisseur des dépôts de suspensions catalytiques réalisés en voie aqueuse

4.4.5. Relation procédé/épaisseur pour les suspensions aqueuses

L'épaisseur déposée a été représentée dans un premier temps dans le cas d'un seul *dip*, en fonction de la viscosité pour les différents paramètres de dépôt (Figure 4-43). La viscosité joue en revanche un rôle très important sur l'épaisseur des dépôts. Un comportement quasi linéaire de la quantité et de l'épaisseur déposées en fonction de la viscosité a été déterminé, en accord avec d'autres publications sur le dépôt de suspensions de *washcoat* en voie aqueuse [167].

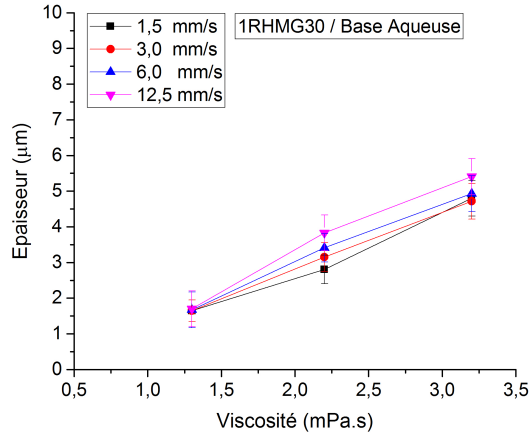


Figure 4-43 Représentation de l'influence combinée de la viscosité et de la vitesse de retrait du coupon sur l'épaisseur déposée après 1 dip avec les suspensions de la voie aqueuse

L'influence de la vitesse de retrait est quasi nulle sur l'épaisseur des dépôts, même après plusieurs dépôts successifs (Figure 4-44). La cible d'environ 20 μm en surface n'est pas atteinte quelle que soit la suspension utilisée et ce même après 4 dépôts successifs avec une suspension chargée à 12 vol% et avec une vitesse de retrait de 6 à 12,5 mm/s. L'utilisation de suspensions plus chargées dans le cas de la voie aqueuse est donc requise.

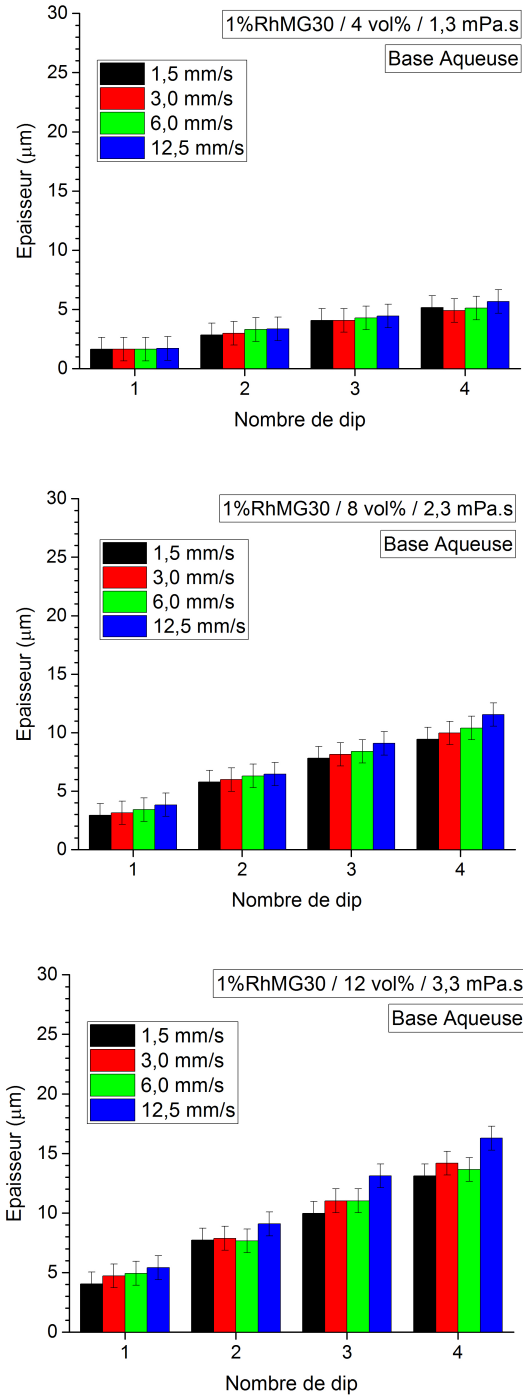


Figure 4-44 Relation entre les paramètres du procédé de dip-coating et l'épaisseur finale de catalyseur déposée dans le cas des suspensions aqueuses

4.5. Corrélation avec les prédictions des modèles après un *dip*

4.5.1. Définition des rapports K_x

Les différentes approximations de LLD permettent de donner une valeur théorique de l'épaisseur du film de fluide retenue en surface lors du retrait de la suspension. Nous avons essayé de vérifier s'il était possible d'estimer les épaisseurs théoriques après évaporation et calcination des films en se basant sur les lois de LLD. En faisant

l'hypothèse que le film de fluide possède un taux de charge en matière sèche identique aux suspensions et que les additifs sont totalement décomposés pendant la calcination, il est possible d'estimer une épaisseur théorique de film après évaporation :

$$\text{Équation 4-17} \quad e_{\text{dépôt calciné théorique}} = e_{\text{LLD X}} \times \%_{\text{vol}} \times (1 + \varphi)$$

Cette relation n'est vraisemblable que si l'étape d'élimination du solvant et des organiques n'a pas d'influence sur le taux de porosité des dépôts, *i.e.* si les dépôts en cru et après calcination présentent une porosité quasi identique. Dans le cas dans les pièces céramiques qui nécessitent une étape de frittage pour être consolidées, le retrait est important. Cependant, les températures maximales de calcination, imposées par la désactivation des phases actives du catalyseur, restreignent les conditions de traitement thermique. Une analyse dilatométrique a été réalisée sur une pastille de poudre 1RhMG30 pressée à 60 MPa (densité de 2 g.cm⁻³, correspondant à un taux de porosité de 56 %, quasi identique à celui des dépôts). Un traitement thermique depuis la température ambiante jusqu'à 1000 °C a été réalisé et n'a pas révélé de retrait sur la pastille. Un comportement identique a été trouvé dans les résultats des travaux effectués par R. Faure [59], qui a montré un frittage du spinelle MG30 à partir de 1230 °C.

L'épaisseur théorique a été comparée aux valeurs expérimentales d'épaisseurs mesurées sur les coupons après une enduction. Nous avons défini pour cela trois grandeurs adimensionnelles, K₁, K₂ et K₃ correspondant aux rapports des épaisseurs réelles sur les épaisseurs théoriques, respectivement déterminées pour les lois de LLD simple, LLD modifiée (pour l'ajout de tensio-actifs) et LLD modifiée + Ra (pour la présence d'une double couche). Les rapports K sont ainsi déterminés par les équations suivantes.

$$\text{Équation 4-18} \quad K_1 = \frac{e_{\text{réelle}}}{e_{\text{dépôt calciné théorique LLD}}}$$

$$\text{Équation 4-19} \quad K_2 = \frac{e_{\text{réelle}}}{e_{\text{dépôt calciné théorique LLD modifiée}}}$$

$$\text{Équation 4-20} \quad K_3 = \frac{e_{\text{réelle}}}{e_{\text{dépôt calciné théorique LLD modifiée+Ra}}}$$

4.5.2. Comparaison entre les valeurs expérimentales

Les valeurs des rapports K₁, K₂, K₃ décrivent les épaisseurs réelles déposées par rapport aux épaisseurs théoriques calculées, suivant les deux solvants choisis (Figure 4-45). L'évolution des rapports K_x varie de manière décroissante avec la vitesse de retrait des coupons. Pour les faibles valeurs de vitesses de retrait, une épaisseur réelle supérieure à l'épaisseur théorique est à chaque fois calculée. L'augmentation de la vitesse de retrait conduit à une approximation des épaisseurs théoriques plus en adéquation avec les épaisseurs réelles.

Les valeurs des rapports K_1 , *i.e.* dans le cas de la loi de LLD simple, ne sont pas cohérentes. Des épaisseurs réelles plusieurs fois supérieures aux valeurs théoriques sont en effet déterminées. Cette loi n'est pas adaptée à la détermination d'épaisseurs de films de fluide, sur des substrats non plans. La loi de LLD modifiée donne une estimation plus conforme de l'épaisseur finale déposée, car les tensio-actifs engendrent des épaisseurs théoriques plus importantes. L'épaisseur réelle est cependant supérieure d'un facteur compris entre 2 et 5, pour les vitesses de retrait entre 1,5 et 6 mm/s. Pour la vitesse de retrait la plus élevée (12,5 mm/s), ce modèle semble prédire correctement l'épaisseur déposée, pour les trois valeurs de viscosité testées.

Les estimations faites en utilisant la loi de LLD modifiée pour laquelle la théorie de la double couche est prise en compte sont finalement les plus proches de la réalité. Pour les vitesses de retrait faibles (1,5 et 3 mm/s), les épaisseurs réelles sont légèrement plus importantes que celles théoriques calculées. Elles diffèrent d'un facteur au plus égal à 2. L'erreur par rapport aux valeurs expérimentales est plus marquée pour les suspensions les moins chargées en matière sèche, du fait de l'épaisseur théorique faible des films pour ces suspensions. On peut ainsi remarquer que les épaisseurs réelles déposées qui sont surestimées par rapport à la théorie, correspondent aux épaisseurs théoriques de films de suspensions inférieures ou égales à la valeur de la rugosité. Pour la vitesse la plus importante (12,5 mm/s), les épaisseurs théoriques sont également supérieures à celles expérimentales, en bonne adéquation avec le fait qu'un bourrelet d'enduction important ait dû être retiré systématiquement pour cette vitesse dans le cas des suspensions aqueuses et MEK/EtOh les plus chargées en matière sèche. Le modèle de la double couche permet donc de donner une approximation correcte de l'épaisseur de dépôt après une enduction, pour des films dont les épaisseurs théoriques sont supérieures à la rugosité moyenne.

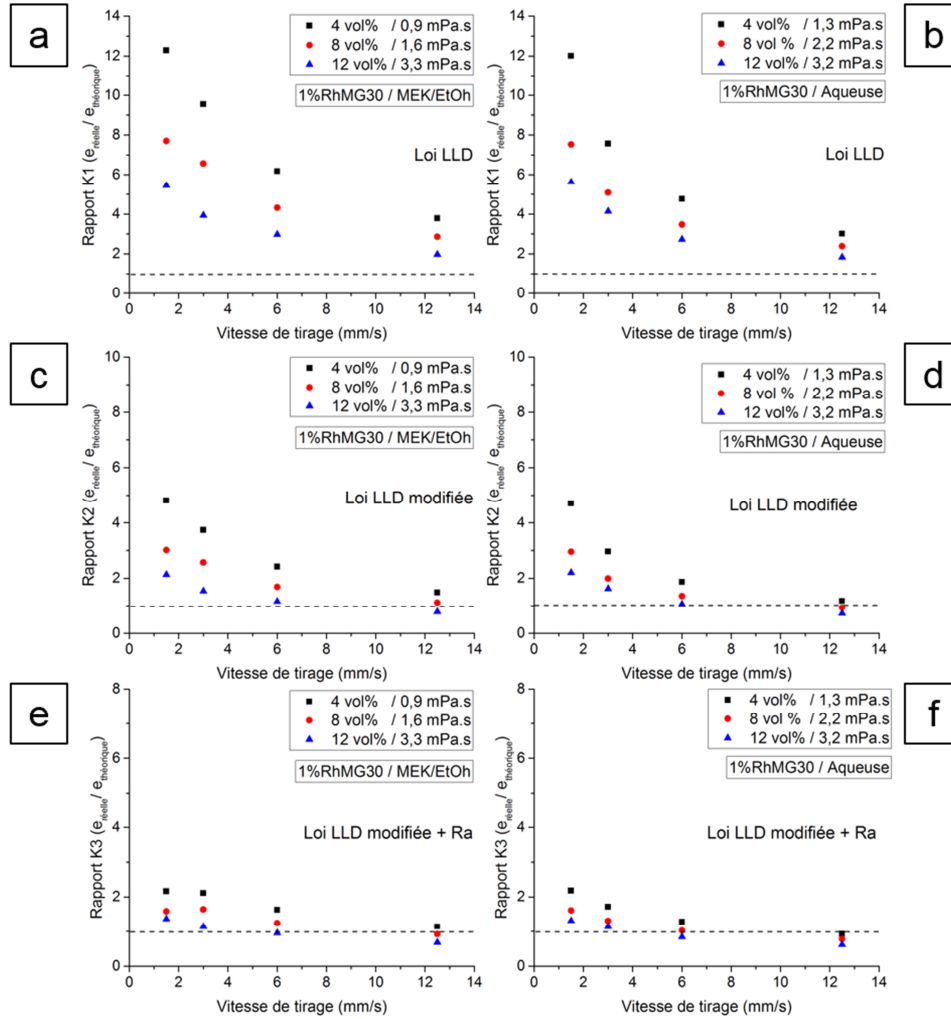


Figure 4-45 Représentation des rapports K_1 , K_2 et K_3 correspondant aux épaisseurs réelles déposées par rapport aux épaisseurs théoriques après une enduction, pour les suspensions en voies MEK/EtOH et aqueuse. Les lois de LLD (a et b) et LLD modifiées (c et d) et LLD modifiée+Ra (e et f) sont considérées.

4.6. Détermination de l'adhérence des dépôts catalytiques

4.6.1. Techniques de mesure et dispositif utilisé

L'adhérence des dépôts en surface des substrats est primordiale dans de nombreuses applications et dépend essentiellement des sollicitations auxquelles devront faire face les dépôts en cours de fonctionnement. Les sollicitations peuvent être de nature multiple : mécanique (arrachement, ablation, érosion, perforation, etc.), chimique (attaque par des acides forts, carburation, etc.), thermique (cycles de montée et de descente en température, trempe etc.) ou une combinaison de ces derniers. Dans notre cas, seul un retour d'expérience après plusieurs centaines d'heures de fonctionnement permet aujourd'hui d'étudier avec précision le comportement d'un dépôt dans un échangeur-réacteur. Les conditions opératoires peuvent cependant être étudiées séparément (réaction chimique sous vapeur d'eau, débits de gaz importants, température et pression). Différentes techniques sont rapportées dans la littérature pour étudier l'adhérence de

dépôts catalytiques sur des substrats (notamment FeCrAlloy) : sollicitation ultrasonique [211] [161], jet d'air comprimé [237], chocs thermiques [238] [185], tests de chute d'une hauteur donnée [103], tests d'arrachement ou « scratch test » [239] [151], frottement et indentation [109]. Aucune de ces techniques n'apparaît cependant vraiment appropriée pour simuler l'influence d'un flux de gaz, d'une réaction chimique sous pression et de modifications de températures (arrêts/redémarrages) et ne pourra remplacer un test en conditions réelles.

L'utilisation d'un jet d'air comprimé ne nous a pas paru pertinente du fait des volumes de gaz à mettre en jeu et des durées nécessaires avant d'avoir un retour d'expérience significatif pour être représentatif. En effet, un simple jet d'air comprimé à 5 bars appliqué en extrême surface des dépôts, même les plus pulvérulents, n'a pas permis d'entrevoir une quelconque perte de masse, suggérant une faible capacité à discriminer les dépôts. Les tests par *drop-test* ou chute semblent non pertinents dans notre application et ont été écartés de même que les tests d'arrachement car notre dépôt ne se présente pas sous forme d'une couche cohésive. Afin d'éviter la désactivation des catalyseurs et pour ne pas diminuer le rendement et l'efficacité du procédé, les cycles thermiques sont généralement longs et les démarrages/redémarrages peu fréquents. Les tests de cyclage thermiques sont donc peu pertinents eux aussi et la littérature relève de toute manière des pertes de matière faibles suivant cette technique [240]. Les sollicitations directes des dépôts par abrasion et frottement sont faibles dans les échangeurs-réacteurs, donc tout test par indentation ou poinçonnage a été écarté. La dernière technique envisageable et la plus utilisée dans la littérature est l'utilisation d'une sollicitation ultrasonique. La littérature regorge de publications et brevets où les substrats enduits sont plongés dans des bains à ultrasons et laissés pendant plusieurs dizaines de minutes sous cette sollicitation [185]. La méthode la plus courante et présentée dans les brevets consiste à mettre les substrats dans un flacon contenant un solvant et à étudier la perte de masse après des durées sous ultrasons comprises entre 1 et 60 min. L'éther de pétrole, solvant non polaire, agit en affaiblissant les liaisons entre les particules et permet en s'évaporant rapidement d'estimer facilement la masse perdue après sollicitation [161].

Des tests simples sur les équipements disponibles au laboratoire ont révélé que de multiples paramètres peuvent influencer grandement la perte de masse. Cependant, les conditions opératoires ne sont pour ainsi dire jamais détaillées dans la littérature. Nous pouvons citer par exemple : la puissance de la sollicitation mécanique (en Watt), la fréquence utilisée (en Hz), la température du bain du bac à ultrasons, la nature du solvant et le volume dans lequel plonge le substrat, la masse de l'échantillon, la masse ainsi que la nature et le volume du conteneur dans lequel est plongé le substrat. Dans notre cas, un bac à ultrasons de puissance 35 W, de fréquence 50 Hz (FISHER SCIENTIST) a été utilisé. Il a été rempli d'eau distillée maintenue à 20 °C. Les coupons recouverts de dépôts ont été placés dans un conteneur en plastique étanche et rempli d'un volume conservé constant (50 ml) d'éther de pétrole renouvelé toutes les 10 min. Le solvant est laissé à dégazer 1 min sous ultrasons au préalable, sans échantillon. Les masses après plusieurs minutes de sollicitation ont été mesurées après évaporation complète de l'éther de pétrole

en étuve à 50 °C pendant 10 min et rapportée par rapport à la masse avant (M_1) et après calcination du dépôt (M_2) (Équation 4-21).

$$\text{Équation 4-21} \quad \Delta M = \left[\frac{(M_2 - M_1)}{M_1} \right] \times 100$$

4.6.2. Influence des traitements thermiques associés

Il est largement décrit dans la littérature une amélioration des performances d'adhérence des dépôts de catalyseurs avec l'augmentation de la température de calcination [161]. La couche de catalyseur est un dépôt pulvérulent et aucun frittage ne s'opère aux températures de fonctionnement habituelles de la réaction SMR. Pourtant, une amélioration certaine de la résistance des dépôts face à la sollicitation ultrasonique a été observée pour une température de calcination passant de 450 à 850 °C (Figure 4-46). Pour chacune des voies de mise en forme des dépôts, cette amélioration est observée. Il est pertinent ici de rappeler l'évolution de la surface spécifique du support du catalyseur en fonction de la température de calcination et lors du vieillissement. Nous pouvons également noter que les adhérences des dépôts obtenus par la voie aqueuse sont sensiblement meilleures que celles obtenues par la voie MEK/EtOH. Cela pourrait être le fait de l'organisation différente des particules au sein des dépôts observée précédemment. Les dépôts présentent ainsi une organisation ainsi qu'un taux de porosité différent en fonction de la méthode de mise en forme. Dans le cas des dépôts en voie MEK/EtOH, la porosité est distribuée de manière plus homogène que dans le cas des dépôts en voie aqueuse. Or, le phénomène de cavitation qui régit la sollicitation par ultrasons s'opère dans le liquide qui s'infiltré au sein de la porosité. Lors de la calcination à haute température ou après vieillissement hydrothermal, une partie de la porosité du support est comblée car la surface spécifique de celui-ci diminue. Ceci pourrait expliquer en partie l'amélioration de la résistance aux ultrasons des dépôts. La croissance de la couche d'oxyde pendant la calcination à haute température, ainsi que pendant le vieillissement hydrothermal, pourrait aussi expliquer l'amélioration des performances d'adhésion des catalyseurs.

La perte de masse ne croît pas de manière linéaire avec la durée de traitement ultrasonore. Le retrait du catalyseur étant associé à l'éclatement de microbulles créées par cavitation au sein du dépôt poreux, il semble logique que la probabilité de formation d'une bulle diminue avec la perte de matière en surface.

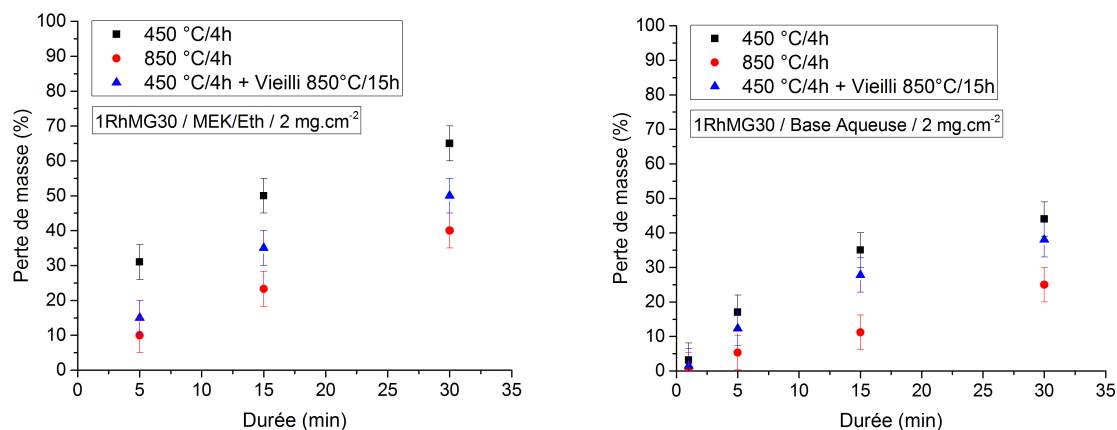


Figure 4-46 Mesures d'adhérence des dépôts par sollicitation sous ultrasons (35 W, éther de pétrole) en fonction de la température de calcination. Masse surfacique déposée de 2 mg.cm⁻² par voie MEK/EtOh et voie aqueuse

Il est intéressant également d'étudier la surface des substrats avant et après retrait du catalyseur pour expliquer la manière dont est retiré le dépôt et comprendre la liaison entre le dépôt et le substrat. Le dépôt tend ainsi plutôt à s'écailler par plaques et les observations MEB prises à la surface après différentes durées de traitement ultrasonore montrent que le départ de catalyseur s'opère en priorité dans les zones de rétention de fluide (*i.e.* les creux du substrat).

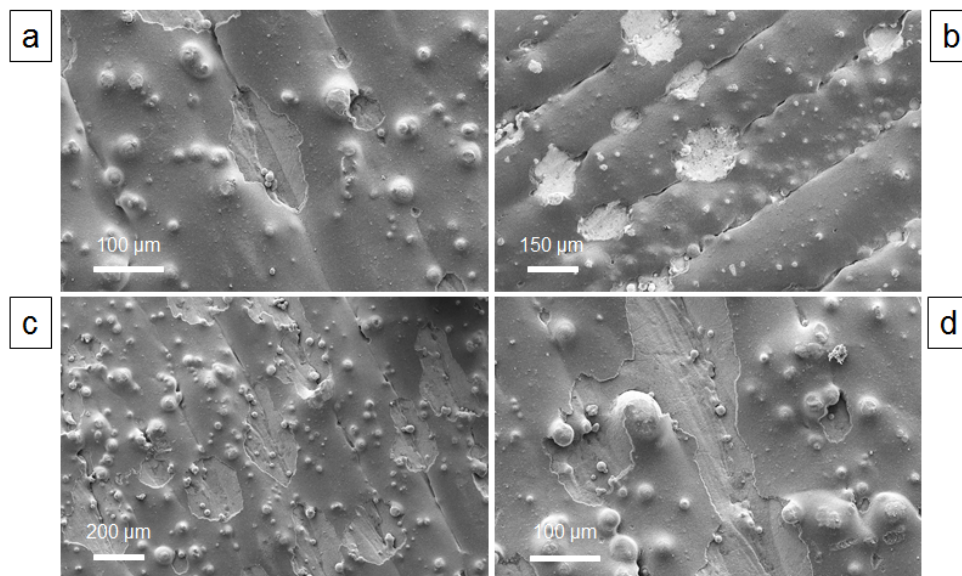


Figure 4-47 Observations MEB de la surface d'un dépôt de suspension base aqueuse calciné à 450 °C pendant 4 heures, après 5 minutes de sollicitation ultrasonique (a et b) et après 30 minutes (c et d) (35 W, éther de pétrole)

4.6.3. Influence de la présence d'une couche primaire

Des dépôts plus adhérents sont rapportés dans la littérature avec des substrats sur lesquels ont été déposés au préalable des couches primaires poreuses d'oxyde. L'adhérence des dépôts sur des coupons recouverts d'une couche d'alumine alpha d'environ 30 µm a été comparée à l'adhérence des dépôts sur des coupons bruts préoxydés, après calcination sous

air des dépôts à 450 °C pendant 4 heures. Il est important de comparer l'impact de la présence de cette couche primaire, pour des dépôts de catalyseur présentant des masses surfaciques similaires [241]. La tenue mécanique de la couche primaire est largement supérieure à celle des dépôts de catalyseurs et pourrait être expliquée par une porosité du dépôt plus faible et/ou un début de pontage des grains d'alumine entre eux (calcination à 850 °C/1 h). Ce pontage pourrait être la conséquence d'une dissolution partielle d'hydrates d'aluminium lors de la diminution du pH des suspensions. Ces hydrates ont pu conduire à la formation d'un sol liant les particules entre elles, expliquant les épaisseurs de dépôt importantes malgré les paramètres de dépôt similaires à ceux utilisés dans l'étude des dépôts de catalyseur.

La perte de masse mesurée après traitement ultrasonique sur des coupons avec une couche primaire d'accroche est plus importante que sur des coupons bruts préoxydés (Figure 4-48). Malgré le fait que la nature chimique de cette couche soit proche de celle du catalyseur, l'adhérence est défavorisée. Il semblerait que la couche de primaire ait lissé la surface au point de ne plus apporter la rugosité nécessaire à un ancrage mécanique du dépôt. Les aspérités du substrat semblent donc importantes pour fixer le dépôt de catalyseur sur la surface.

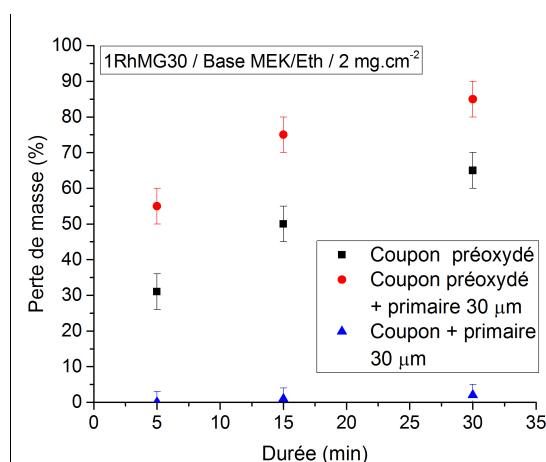


Figure 4-48 Mesures de l'adhérence de dépôts de catalyseur sur des substrats bruts et sur une couche de primaire de 30 µm (35 W, éther de pétrole)

4.7. Conclusions

La technique de *dip-coating* a été préférée aux autres méthodes de fonctionnalisation de surface car c'est la seule qui est à même de permettre de déposer une couche homogène de catalyseur relativement fine (15-20 µm) en surface des canaux internes des échangeurs-réacteurs. La vitesse de retrait du fluide par rapport au substrat conditionne, avec la viscosité des suspensions, les propriétés des films de fluides entraînés en surface comme le suggère la loi de LLD. Les approximations théoriques des épaisseurs de dépôts ne tiennent cependant pas compte des conditions réelles comme le fait que le substrat à enduire ne soit pas parfaitement lisse d'aspérités. Elles ne permettent pas non plus de déterminer une épaisseur réelle de dépôt, une fois le solvant contenu dans les suspensions évaporé, et le catalyseur calciné.

Une étude empirique de l'influence des paramètres de dépôt (vitesse de retrait, viscosité et nombre de *dips* successifs) a permis de déterminer des conditions permettant d'élaborer des dépôts homogènes d'épaisseurs contrôlées comprises globalement entre 1 et 22 μm et entre 1 et 15 μm , respectivement avec les suspensions élaborées en voie MEK/EtOh et en voie aqueuse dans le chapitre précédent. Une influence plus franche de la vitesse de retrait sur l'épaisseur des dépôts a été observée dans le cas de l'utilisation du solvant MEK/EtOh et a été imputée à une vitesse d'évaporation plus importante que pour le solvant polaire. Pour l'utilisation de ce dernier solvant, le phénomène de drainage est prononcé. Le choix du solvant doit être réalisé en fonction des avantages (conditions opératoires moins restrictives, solvant compatible avec les lois REACH, évaporation et séchage rapide des dépôts) et des inconvénients (évolution de la suspension dans le temps, évaporation, nécessité de multiplier le nombre de dépôts) de chacun d'entre eux.

Une approximation théorique des épaisseurs déposées a été réalisée et comparée aux épaisseurs réelles mesurées en coupe par analyse d'images MEB. Les films de fluide entraînés en surface comblent majoritairement la rugosité moyenne de surface et y restent bloqués, conduisant à des épaisseurs déposées supérieures aux épaisseurs théoriques prévues par les lois de LLD simple et modifiée pour tenir compte de l'action des tensio-actifs. Le modèle de la double couche permet cependant de donner une estimation correcte de l'épaisseur de dépôt après calcination, en fonction des paramètres des suspensions et des paramètres de dépôt, pour des films de suspensions d'épaisseur supérieure à la rugosité.

La technique de mesure d'adhérence par sollicitation ultrasonique a permis d'évaluer la cohésion des particules au sein des dépôts. Elle permet de déterminer une accroche mécanique générale et une étude comparative entre les différents dépôts. Il est ainsi possible de noter l'impact des différents traitements thermiques ou de la modification de la surface. Comme rapporté dans la littérature, l'augmentation de la température de calcination permet d'améliorer significativement l'adhérence des dépôts, au détriment cependant des paramètres optimaux déterminés pour maximiser l'activité catalytique au chapitre 2. L'utilisation d'une couche primaire d'accroche constituée d'un dépôt épais d'oxyde de nature proche du catalyseur, n'a pas permis d'améliorer l'adhérence, bien au contraire.

Chapitre 5

Fonctionnalisation d'échangeurs-réacteurs milli-structurés

Sommaire

5.1. Introduction.....	191
5.1.1. Présentation des échangeurs-réacteurs.....	192
5.1.2. Cahier des charges.....	193
5.1.3. Protocole d'enduction.....	194
5.2. Fonctionnalisation de maquettes.....	197
5.2.1. Maquettes simples « à canaux droits »	197
5.2.2. Modules élémentaires d'échangeurs-réacteurs.....	200
5.3. Fonctionnalisation de structures à l'échelle pilote.....	204
5.3.1. Description d'une enduction	204
5.3.2. Caractérisation des dépôts de catalyseurs	206
5.4. Performances des catalyseurs et d'un échangeur-réacteur	208
5.4.1. Test des catalyseurs synthétisés	208
5.4.2. Test d'un échangeur-réacteur fonctionnalisé.....	212
5.5. Retrait du catalyseur	214
5.6. Conclusions.....	215

5.1. Introduction

La fonctionnalisation catalytique de structures métalliques ou céramiques (*e.g.* monolithes en nids d'abeilles), est relativement courante dans le monde industriel et nombre de publications et brevets font référence à l'utilisation de la technique de *dip-coating* pour réaliser le dépôt de catalyseur [219][242]. Quelques procédures d'enduction détaillent même des cas où les pièces ne doivent pas être directement plongées, toutes entières, dans un bain contenant les phases à déposer [243]. La configuration des structures imaginées pour l'intensification du procédé SMR requiert en effet de n'enduire que certains canaux dits « réactifs » où la conversion du méthane en hydrogène s'opère. Les canaux dits « produits » ne doivent pas être recouverts de catalyseur sous peine de voir se reformer à la sortie du réacteur les réactifs injectés en entrée. Les enthalpies de la réaction SMR aux températures mises en jeu dans les parties « produits » sont en effet défavorables à la conversion du CH₄. Un procédé d'enduction par *dip-coating* simple n'est donc pas envisageable et une méthode de dépôt par injection puis retrait de suspensions de *washcoat* uniquement dans certains canaux est envisagée. Cette technique s'apparente alors à un mixte entre la technique de *dip-coating* et celle de *dip-blowing*, pour laquelle le déplacement de fluide au sein d'un canal est opéré par le biais d'une contre-pression de

gaz [244] [157]. Malgré la simplicité générale du procédé, la maîtrise des dépôts est largement compliquée par l'impossibilité de procéder à une mesure directe des épaisseurs de films déposées sur la surface des parois internes des canaux. L'importance du travail réalisé au chapitre précédent, sur des surfaces planes, prend alors tout son sens. La détermination de l'influence possible de chacun des paramètres du procédé de dépôt a permis la mise en place d'abaques pour l'obtention de dépôts homogènes et d'épaisseurs correspondant à la cible visée, qui doivent être confirmés pour des canaux millimétriques. Le *scale-up* de la procédure de dépôt sur des structures de dimensions croissantes, depuis des maquettes de laboratoire jusqu'à des prototypes semi-industriels, est étudié par la suite.

5.1.1. Présentation des échangeurs-réacteurs

Dans le cadre de l'intensification du procédé SMR, les structures à fonctionnaliser prennent la forme de monolithes métalliques composés de sous modules interconnectés, regroupant plusieurs séries de canaux. Comme représenté Figure 5-1, chaque sous module comprend deux circuits de gaz bien distincts, qui ne communiquent pas l'un avec l'autre. Le premier circuit est composé de deux canaux extérieurs et constitue le système de chauffe du sous module. Il y circule des gaz issus généralement de la combustion d'hydrocarbures, de manière identique aux unités classiques de SMR. Ce circuit vient apporter l'énergie calorifique nécessaire à la réaction fortement endothermique, qui prend place au sein du second circuit. Les canaux chauffant enserrant ainsi des canaux réactifs, où se produit la réaction catalytique. Ces mêmes canaux réactifs sont connectés en leurs extrémités et se rejoignent dans des canaux, à un point appelé RP pour « *Reverse Point* ». Cette organisation permet de collecter les produits de la réaction chimique mais aussi pour fonction d'échanger de la chaleur avec les canaux réactifs. Ainsi, la température de sortie du syngas est limitée, ce qui aide à figer les produits de la réaction en sortie. L'échange de chaleur des produits vers les réactifs limite de plus les pertes thermiques et donc l'énergie dépensée pour atteindre la température requise au sein du lit catalytique. Des zones de distribution permettent de répartir les gaz d'entrée et de sortie, de manière uniforme dans les différentes séries de canaux de l'échangeur-réacteur. Nous verrons par la suite que le design de cette zone de distribution est un point important à prendre en compte lors de la fonctionnalisation catalytique.

La capacité de production d'hydrogène étant proportionnelle à la surface totale réactive, il est possible d'ajuster le volume de production d'hydrogène par la modification du nombre de modules de chaque échangeur-réacteur. L'intérêt de la technologie de fabrication additive vient du fait que l'ensemble des modules, zones de distribution et collecteurs de gaz, peuvent être réalisés d'un seul tenant, limitant le nombre d'étapes de finalisation des structures. Les limitations de tels échangeurs-réacteurs ne résident alors plus que du côté des capacités de production des machines de fabrication additive.

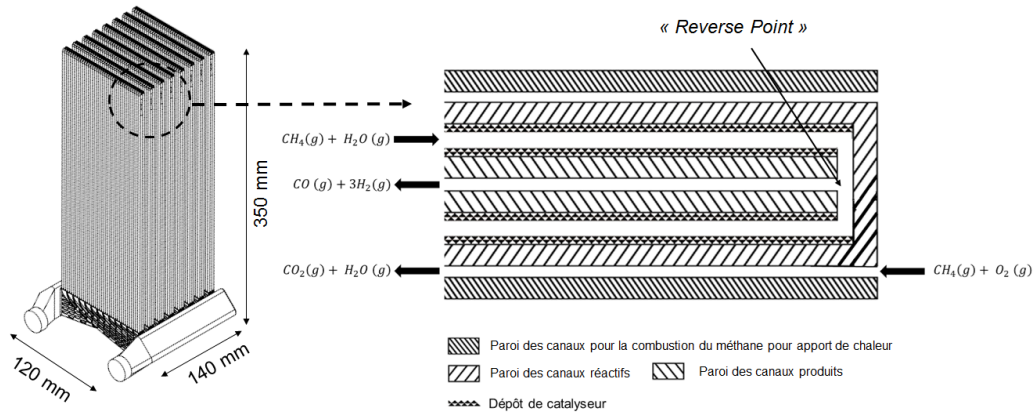


Figure 5-1 Représentation globale d'un échangeur-réacteur et vue en coupe d'un module avec une série de canaux comprenant deux canaux d'apport de chaleur, deux canaux pour les réactifs et un canal pour le retour des produits de la réaction SMR

5.1.2. Cahier des charges

La réaction SMR étant une réaction catalysée, il est nécessaire de fonctionnaliser les canaux réactifs des échangeurs-réacteurs présentés précédemment. Le dépôt d'une couche de catalyseur homogène et d'épaisseur contrôlée, uniquement sur les canaux réactifs, est requis. Le protocole d'enduction doit donc permettre de sélectionner précisément les parties recouvertes par le catalyseur. Sur le schéma précédent, il a été précisé un point, le RP, à partir duquel il faut arrêter la fonctionnalisation. Le sens de circulation du premier circuit contenant les gaz de chauffe est fixé à l'inverse de celui du second circuit, permettant de faire monter progressivement en température les réactifs. Ceci place donc le point le plus chaud de l'échangeur-réacteur, au niveau même du RP. Les taux théoriques de conversion du méthane en hydrogène sont alors les plus élevés dans cette zone et il pourrait être intéressant de catalyser la réaction à cet endroit. Une limite d'environ 1 à 2 cm en dessous du RP est cependant nécessaire pour permettre de garantir de ne pas dépasser le RP lors des enductions. Cette limite est jugée acceptable d'un point de vue thermodynamique et ne devrait pas impacter de manière trop importante le taux de conversion.

Le design des échangeurs-réacteurs a été prévu afin de minimiser les pertes de charge. Afin de ne pas impacter le flux gazeux et conserver toute l'intégrité des dépôts envisagés en surface des canaux, ceux-ci doivent présenter une épaisseur faible et une forte adhérence aux parois. Ce dépôt doit être homogène en termes d'épaisseur le long d'un canal, mais aussi sur l'ensemble des différents canaux de tous les modules. Il doit de plus être suffisamment adhérent pour ne pas s'éroder sous le flux gazeux. Une attention toute particulière doit également être portée à ne pas boucher les canaux réactifs lors de la fonctionnalisation. Toute obturation rendrait bien évidemment inactive une partie des échangeurs-réacteurs. De plus, comme évoqué au premier chapitre, ces canaux bouchés conduiraient à la formation de points chauds, responsables de la dégradation rapide de l'intégrité du métal réfractaire constituant l'échangeur-réacteur.

Une autre fonctionnalisation, dans un but de protection anticorrosion, est réalisée sur les canaux « produits » par un des partenaires académique du projet, l'IJL à Nancy. Cette étape est réalisée en amont des dépôts catalytiques car les traitements thermiques mis en jeu (et notamment une oxydation sous air, pour la formation d'une couche alumineuse) pourraient dégrader les propriétés des phases actives des catalyseurs déposés.

5.1.3. Protocole d'enduction

Un montage d'enduction a été mis au point pour réaliser les premiers essais de dépôt dans des maquettes, avec un protocole général validé et optimisé dans la suite de cette étude. L'enduction consiste à injecter les suspensions catalytiques depuis une zone de stockage jusque dans l'entrée du réacteur, puis dans la zone de distribution et enfin dans les canaux, au moyen d'une pompe péristaltique (Figure 5-2). La vidange s'effectue simplement en inversant le sens de circulation du fluide dans la pompe. Des techniques de vidange de structures catalytiques par centrifugation [245] ou par envoi d'air à contre-courant [182], sont aussi utilisées.

Le choix des suspensions catalytiques s'est porté sur la voie MEK/EtOH, notamment à cause des vitesses de séchage élevées de ce solvant et pour éviter les phénomènes de drainage rencontrés avec la voie aqueuse. Il a été choisi d'utiliser un jeu de pompes péristaltiques sans joints, qui permettent un contrôle aisé des débits d'injection, dans une large gamme de valeur.

Les structures à enduire sont positionnées verticalement, avec l'entrée en point bas, de manière à contrôler avec précision la hauteur de la suspension dans les canaux. Le niveau de remplissage des échangeurs-réacteurs est contrôlé parallèlement selon deux moyens distincts : par un indicateur de niveau de type « à débordement » (jauge métallique coupée à une hauteur correspondant à la hauteur maximale à enduire dans les canaux) et par contrôle du temps d'injection. Les échangeurs-réacteurs se présentant en effet sous la forme de structures ouvertes à pression atmosphérique, la hauteur de suspension dans l'indicateur de niveau est censée être identique à la hauteur dans l'ensemble des canaux. Afin d'éviter toute différence de niveau par remontée capillaire différente par rapport aux canaux internes des échangeurs-réacteurs, l'indicateur de niveau se présente sous la forme d'un tube fabriqué par LBM en Inconel 625, de diamètre identique aux canaux. Les débits des pompes étant connus, la durée nécessaire au remplissage du volume des canaux peut facilement être calculée et comparée à l'arrivée de la suspension en haut de la jauge.

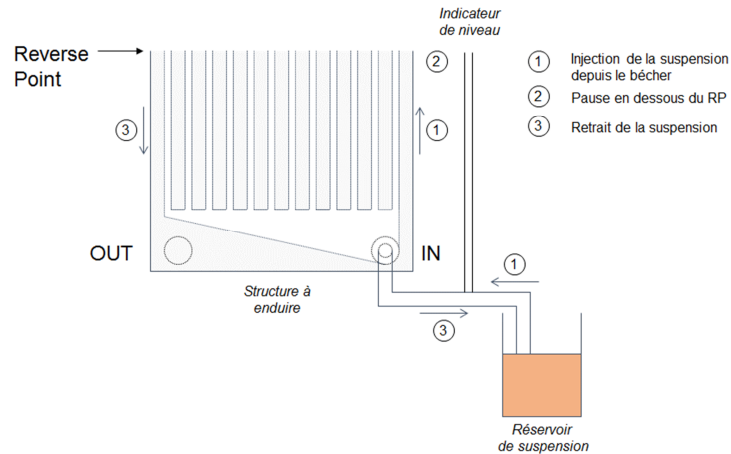


Figure 5-2 Représentation schématique du procédé d'enduction

Les vitesses linéiques relatives du fluide par rapport aux canaux peuvent être reliées aisément aux débits des pompes péristaltiques utilisées, en connaissant le nombre et le diamètre des canaux. Il est ainsi possible d'adapter la pompe au volume des équipements à enduire et aux vitesses linéiques souhaitées.

$$\text{Équation 5-1} \quad D = N \times \pi r^2 \times V_L$$

Avec

N : nombre de canaux de l'échangeur-réacteur

r : rayon d'un canal (cm)

V_L : vitesse linéique de déplacement fluide/substrat dans un canal (cm/min)

Il est ainsi nécessaire de s'assurer que les pompes couvrent une large gamme de débits, car les vitesses linéiques de montée de fluide et de retrait dans les canaux, varient globalement d'un facteur 10 l'une par rapport à l'autre. De plus, dans une optique industrielle, les structures à enduire disposent de plusieurs centaines de canaux et imposent donc l'utilisation de pompes de forts débits (Figure 5-3).

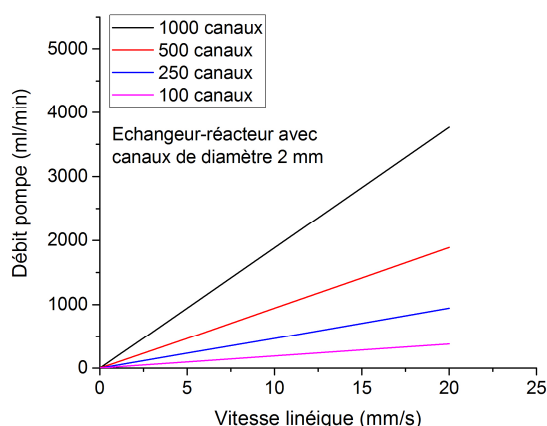


Figure 5-3 Détermination des débits en sortie des pompes péristaltique, en fonction de la vitesse linéique considérée dans des canaux (2 mm de diamètre), pour différents nombres de canaux

Afin de remplir uniformément les multiples canaux des échangeurs-réacteurs et éviter des phénomènes de mal distribution, des débits faibles lors de l'injection des suspensions et correspondant à des vitesses linéiques de montée dans chaque canal entre 0,5 et 0,75 mm/s sont considérées. Au contraire, lors de la vidange, il est nécessaire d'accroître la vitesse linéique de retrait du fluide, afin de réaliser un dépôt épais. Plutôt que de recourir à des suspensions de fortes viscosités pour augmenter l'épaisseur des dépôts, il est habituellement préféré des suspensions de faibles viscosités, favorisant l'homogénéité des dépôts et limitant la mal distribution. Les épaisseurs de dépôt ciblées sont alors obtenues par des enductions successives. Le protocole d'enduction des échangeurs-réacteurs depuis leur réception jusqu'à leur calcination est donné Figure 5-4.

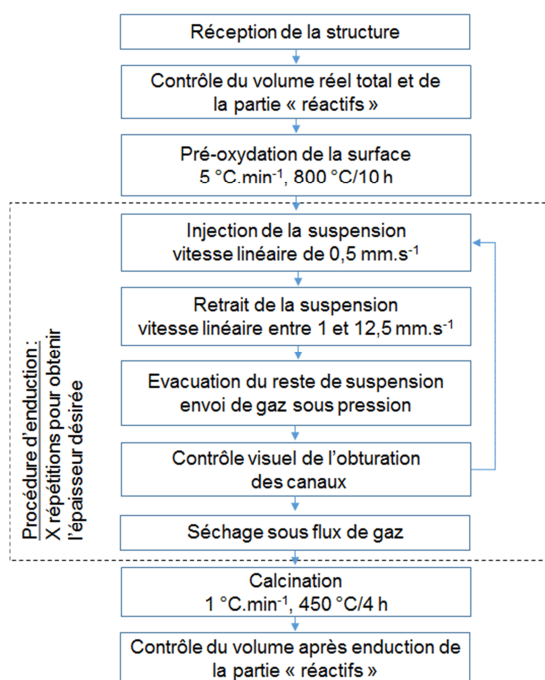


Figure 5-4 Protocole de fonctionnalisation catalytique des maquettes et des échangeurs-réacteurs millistructurés

5.2. Fonctionnalisation de maquettes

5.2.1. Maquettes simples « à canaux droits »

Dans le but de valider la procédure de fonctionnalisation, des maquettes métalliques en Inconel 625, représentatives des échangeurs-réacteurs de grande dimension, ont été réalisées par LBM par la Société POLYSHAPE. Ces maquettes permettent de simuler l'enduction d'un module contenant un nombre fini de canaux réactifs. Un premier type de maquettes dites à « canaux droits » a été utilisé. Elles sont composées d'un ensemble de 20 canaux parallèles, de diamètre 2 mm et de longueur 10 cm, représentant uniquement des canaux réactifs (Figure 5-5). Ces maquettes sont fixées sur une zone de distribution rudimentaire indépendante (de dimension 7 x 1,3 x 1,4 cm) et ont servi de base de départ à l'élaboration de la procédure, en testant différentes conditions de dépôt. Rapides à produire, elles présentent l'avantage d'être faciles à usiner, à fonctionnaliser et à découper, afin de mesurer les propriétés des dépôts formés. Ce sont également les dernières pièces qui présentent des masses suffisamment faibles (environ 100 g) pour être pesées avec précision avant et après fonctionnalisation et permettre ainsi de déterminer expérimentalement les masses surfaciques de catalyseur déposées.

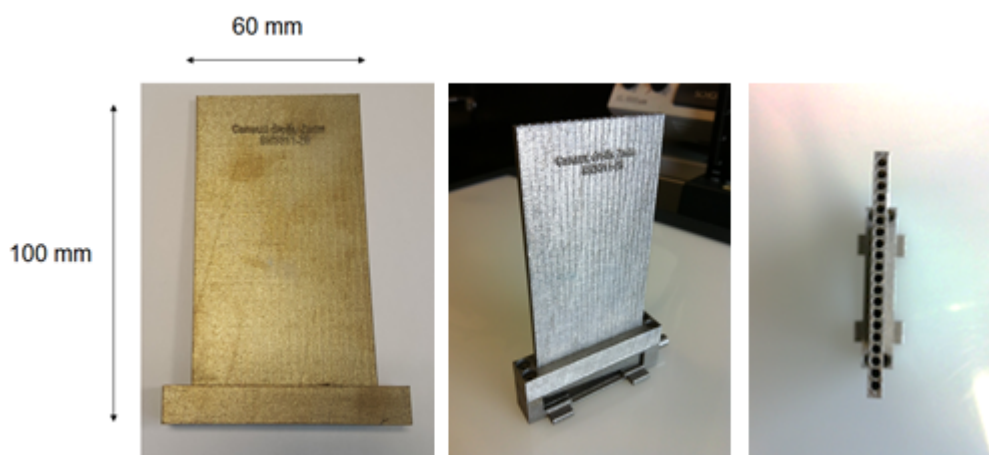


Figure 5-5 Maquette à « canaux droits » possédant 20 canaux parallèles de 2 mm de diamètre sans et avec la zone de distribution démontable

5.2.1.1. Caractérisation des dépôts

L'influence de la vitesse de retrait du fluide dans les canaux, ainsi que l'utilisation de suspensions présentant plusieurs viscosités, ont été étudiées. Les résultats d'enduction de coupons ont montré qu'il était difficile d'atteindre des épaisseurs supérieures à la dizaine de microns, avec des suspensions faiblement chargées en matière sèche. Des suspensions contenant 8, 10 et 12 vol% de catalyseur ont donc été utilisées pour les maquettes. Elles permettent d'étudier le comportement de suspensions quasi newtoniennes avec des viscosités respectives de 1,6 ; 2,5 et 3,3 mPa.s à 10 s^{-1} . La masse déposée a été calculée par pesée avant et après calcination des maquettes et divisée par la surface théorique développée par les 20 canaux (égale à $125,7 \text{ cm}^2$). Un modèle de pompe WATSON MARLOW 120S a été choisi pour l'enduction de ces maquettes, avec une vitesse linéique d'injection de 0,5 mm/s et différentes vitesses de retrait comprises entre 3 et 12,5 mm/s.

Logiquement, la masse surfacique déposée en surface des canaux croît avec la viscosité des suspensions utilisées (Figure 5-6). Une masse déposée environ supérieure de 40 % pour une viscosité quasi doublée a été mesurée. L'étude des paramètres relatifs à la méthode de dépôt n'a pas permis de mettre en évidence une masse surfacique déposée réellement plus importante lors de l'utilisation de vitesses de retrait sensiblement supérieures. Deux hypothèses peuvent être formulées :

- La forme du ménisque suivant la vitesse de retrait considérée peut être différente par rapport aux dépôts sur les coupons, modifiant les épaisseurs de film.
- L'injection d'air comprimé lors de la fin de la procédure d'enduction, pour déboucher et sécher les canaux, peut possiblement drainer une partie du dépôt.

Cette dernière hypothèse est particulièrement crédible. Un débit réduit au strict minimum est donc préconisé pour le débouchage.

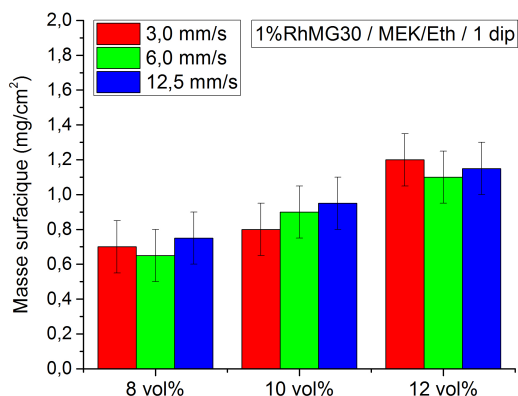


Figure 5-6 Influence du taux de charge en matière sèche dans la suspension catalytique et de la vitesse de retrait dans les canaux, sur la masse surfacique déposée dans les maquettes, mesurée après calcination sous air à 450 °C/4 h

Plusieurs enductions successives ont été réalisées avec une suspension chargée à 8 vol% en catalyseur. Cette suspension sert de référence pour la suite. Les masses surfaciques mesurées pour différentes valeurs de vitesse de retrait du fluide n'ont pas permis de démontrer une influence franche de ce paramètre sur la masse déposée (Figure 5-7). Des valeurs globalement similaires à celles obtenues sur les coupons, quoique légèrement inférieure, ont pu être déterminées, avec environ 1,8 mg.cm⁻² de catalyseur déposé en surface, après 3 enductions à 12,5 mm/s.

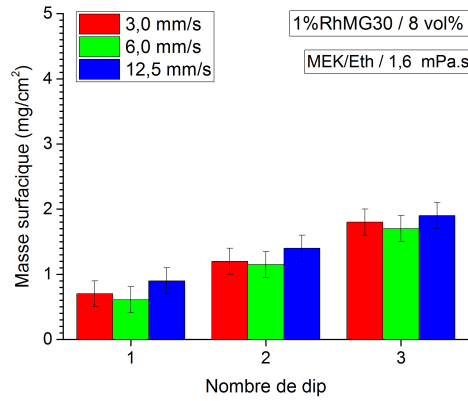


Figure 5-7 Influence de la vitesse de retrait et du nombre d'enductions successives, sur la masse surfacique déposée dans les maquettes, avec une suspension à 8 vol% (1,6 mPa.s), mesurée après calcination sous air à 450 °C/4 h

5.2.1.2. Homogénéité des dépôts

Un des points important du cahier des charges concerne l'homogénéité en termes d'épaisseur des dépôts, sur l'ensemble des canaux des échangeurs-réacteurs. L'homogénéité verticale (*i.e.* sur la longueur totale d'un canal) et la reproductibilité des épaisseurs déposées sur l'ensemble des canaux d'une même série, ont été caractérisées par observations MEB d'une maquette résinée et découpée. Celle-ci a été fonctionnalisée et présente un dépôt de 1,8 mg.cm⁻² (3 dépôts successifs, suspension à 8 vol%, 12,5 mm/s). Un schéma de découpe de la maquette est donné Figure 5-8.

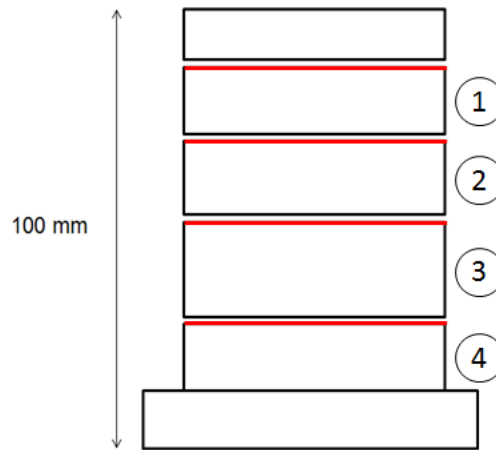


Figure 5-8 Schéma de découpe d'une maquette simple « à canaux droits » pour l'observation de l'homogénéité du dépôt catalytique. 4 sections sont considérées

L'homogénéité verticale a été observée par analyse MEB du dépôt réalisé sur le canal n°11, situé au centre de la maquette. L'observation des sections 1 à 4 a révélé un dépôt de catalyseur homogène sur les zones examinées, sans zone faiblement recouverte, avec une épaisseur moyenne centrée sur 15 µm et des valeurs comprises globalement entre 10 et 20 µm (Figure 5-9).

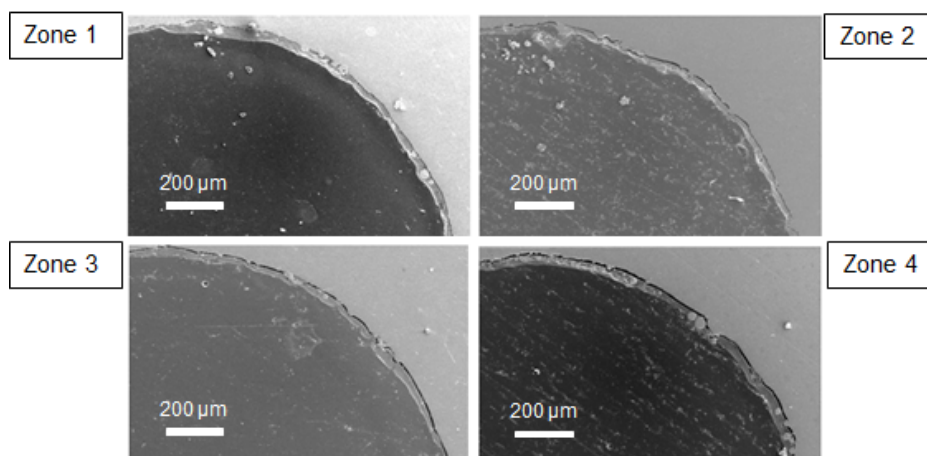


Figure 5-9 Observations MEB en coupe du canal n°11 d'une maquette « à canaux droits » selon 4 sections verticale après dépôt et calcination

L'homogénéité horizontale du dépôt de catalyseur a été observée sur les sections 2 et 4, sur 3 canaux différents (n°4, 11 et 17). Des épaisseurs de dépôts identiques à celle précédemment déterminée et globalement similaire sur chaque section ont été déterminé, confirmant l'homogénéité du dépôt dans la totalité des canaux (Figure 5-10).

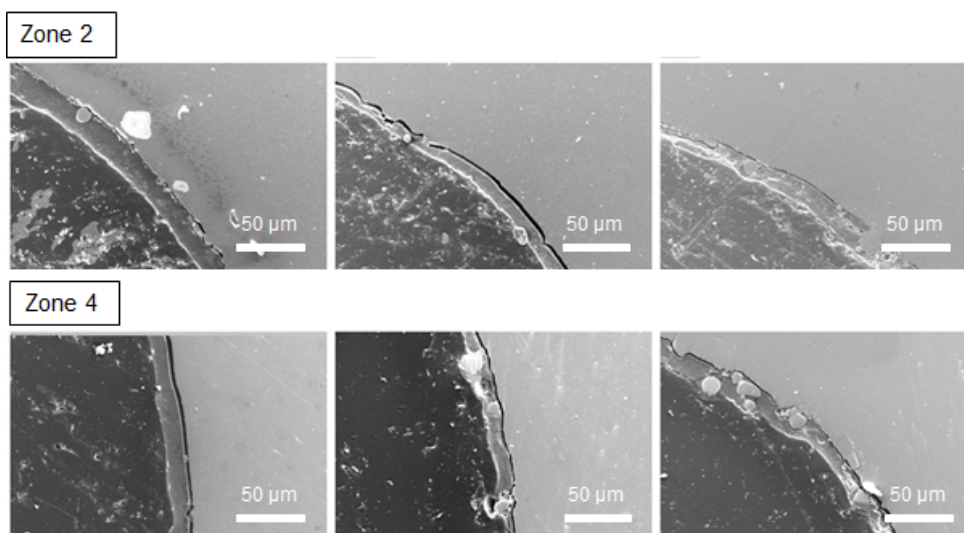


Figure 5-10 Observations MEB en coupe des canaux n° 4, 11 et 17 d'une maquette « à canaux droits » selon les sections 2 et 4 après dépôt et calcination

5.2.2. Modules élémentaires d'échangeurs-réacteurs

5.2.2.1. Description des maquettes

Afin de valider les résultats obtenus précédemment sur des maquettes simplifiées, de nouvelles structures appelées maquettes « d'éclatement », ont été fabriquées. Elles se présentent sous la forme d'un module unitaire, composé de 2 séries de canaux dits de « chauffe », 2 séries de canaux « réactifs » et 1 série de canaux « produits » (Figure 5-11). Ces nouvelles maquettes possèdent de plus deux collecteurs (représentés par les parties cylindriques de chaque côté de la maquette), permettant de distribuer et de récupérer les gaz réactifs et produits. Ces maquettes disposent finalement de zones de distributions

propres à chaque série de canaux réactifs et produits, dont le design est identique à celui des futurs échangeurs-réacteurs. Le design de cette zone de distribution a fait l'objet de plusieurs travaux pour l'optimisation des flux gazeux et ne peut être présenté dans ces travaux. Une représentation simplifiée est donnée sur les figures. Ces maquettes nous ont donc servi à adapter la procédure d'enduction à des designs réels.

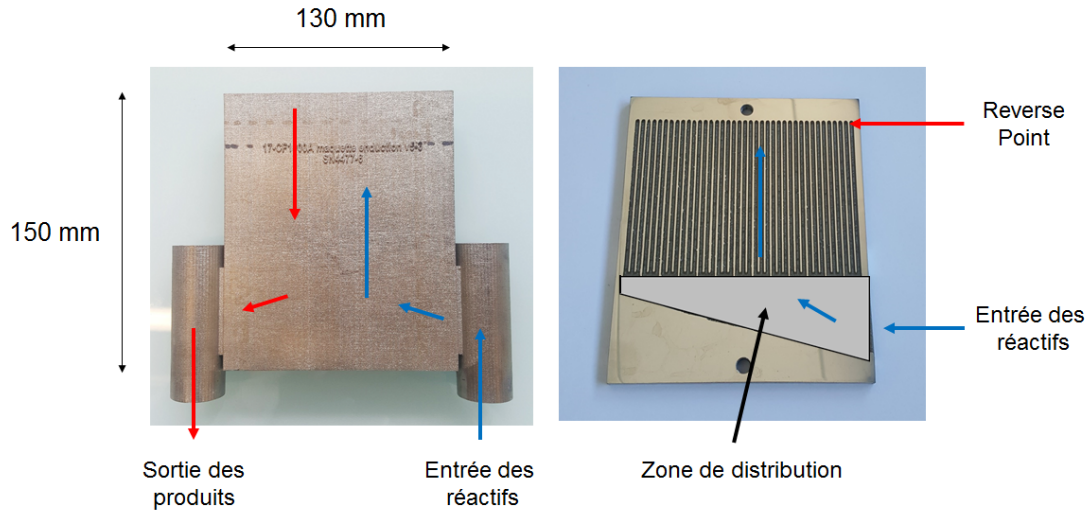


Figure 5-11 Représentation d'une maquette « d'éclatement », de profil et en coupe, permettant d'observer les canaux réactifs ainsi que la zone de distribution utilisée pour homogénéiser la distribution du flux gazeux réactif

5.2.2.2. Validation du protocole et optimisation

Le protocole mis en place précédemment ne tenait pas compte de la mal distribution au sein des canaux du fait d'une zone de distribution rudimentaire. Le design optimisé de cette partie des nouvelles maquettes, et des échangeurs-réacteurs, permet d'homogénéiser la distribution du flux de réactif dans l'ensemble des canaux. Cette zone de distribution, bien que permettant également de distribuer de manière homogène la suspension dans les canaux, complique nécessairement l'étape de vidange. Du fait que cette zone soit quasi horizontale, la suspension injectée lors de l'enduction peut stagner et conduire à une obturation partielle de cette zone après vidange. La procédure d'enduction comprend donc une étape supplémentaire en fin de vidange, qui consiste à incliner les structures afin de laisser s'écouler verticalement la suspension présente dans la zone de distribution. Une représentation du montage d'enduction, ainsi qu'un plan détaillé en coupe des maquettes, sont donnés Figure 5-12.

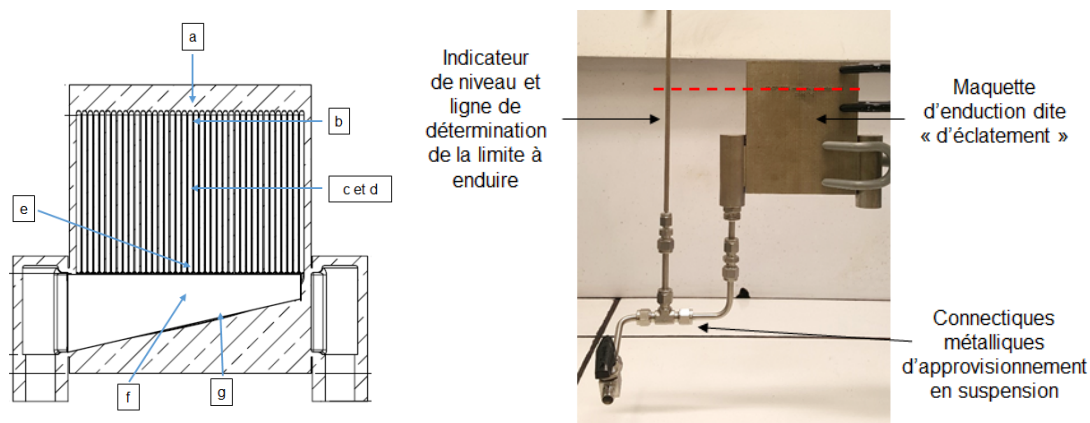


Figure 5-12 Représentation d'une maquette avec le système de connectique et de jauge associée utilisée pour les enductions. Plan détaillé en coupe avec définition des zones distinctes : (a) Reverse Point, (b) limite fixée pour le front d'enduction, (c et d) canaux droits, (e) fin des canaux droits, (f) dans la zone de distribution, (g) bas de la zone de distribution

Comme l'observation de l'intérieur des maquettes n'est pas possible, il est nécessaire de vérifier dans un premier temps le volume interne réellement accessible de la partie réactive. Le volume théorique défini par les plans CAO des maquettes est de 31,8 ml, en tenant compte d'une limite d'enduction fixée à 1 cm en dessous du RP. La mesure du volume réel a été réalisée 3 fois à l'éthanol et comparée au volume théorique. Ce solvant a été sélectionné car il est plus aisé à manipuler que le butanone utilisé pour les suspensions de catalyseurs, tout en ayant des propriétés similaires (densité, viscosité, et évaporation). Par rapport à l'eau, l'éthanol présente une tension de surface faible et permet donc une meilleure mouillabilité des aspérités en surface des canaux, limitant l'incertitude sur le volume réel. Un volume moyen de 31,3 ml a été déterminé par injection, retrait puis pesée du solvant, confirmant le volume théorique. Une incertitude relative de 2 % est acceptable, compte tenu des défauts de géométrie des canaux du fait de la technique de fabrication.

Cette mesure a aussi permis de valider dans un premier temps le montage des connectiques d'enduction et le temps nécessaire pour atteindre le volume total à enduire avec la pompe péristaltique (WATSON MARLOW 520S). Une enduction avec une suspension MEK/EtOh, identique à celle formulée au chapitre 3 (8 vol% de catalyseur 1RhMG30-450, 2 m/m% en dispersant, 4 m/m% en liant) a été utilisée. Le protocole décrit Figure 5-4 (vitesse linéique en injection : 0,5 mm/s et en retrait : 12,5 mm/s) a été appliqué. À la fin de chaque évacuation de la suspension, une inclinaison de la pièce et un envoi de gaz sous pression (1,5 bars) pendant 10 s ont été utilisés, pour éliminer une possible rétention de fluide dans la zone de distribution. La maquette a ensuite été séchée verticalement sous flux gazeux (0,5 bar) pendant 5 min, puis placée à l'étuve à 50 °C pendant 15 min, pour compléter l'évaporation du solvant. La durée totale de manipulation pour une itération est d'environ 6 minutes. 3 min et 45 s sont nécessaires à la montée de fluide dans les canaux, 10 s pour son retrait, et le temps restant est consacré à l'envoi de gaz et au démontage des connectiques. Trois itérations de la procédure ont été effectuées pour atteindre une épaisseur visée de dépôt d'environ 10 à 15 μm .

Après enduction, la maquette a été calcinée sous air à 450 °C pendant 4 h. Afin d'observer les dépôts réalisés sur les canaux réactifs, la maquette a été enduite de résine puis découpée, rectifiée et polie. Les résultats des observations MEB suivant les différentes zones caractéristiques des maquettes sont présentés Figure 5-13.

Aucun dépôt dans la zone du RP n'est ainsi observable (Figure 5-13-a) et la hauteur de front de dépôt est bien située au niveau de la limite fixée à 1 cm en dessous du RP (Figure 5-13-b). Le dépôt est homogène dans chacune des deux séries de canaux réactifs observées, avec une épaisseur moyenne de 11 μm , dans la gamme attendue (Figure 5-13-c-d). Des épaisseurs variables (entre 5 et 20 μm) ont toutefois été mesurées au niveau des nombreux défauts de surface résultant de la technique de fabrication additive. Les épaisseurs sont légèrement plus faibles que celles déposées sur les maquettes simples à canaux droits, sûrement du fait d'un drainage plus important dû à la pression plus importante de gaz envoyé lors de la vidange et du débouchage/séchage. Aucun dépôt rédhibitoire pour le bon passage des flux gazeux dans l'ensemble de la maquette n'a été constaté au bas des canaux droits et dans la zone de distribution. Un dépôt d'épaisseur plus irrégulière a été observé dans cette partie (entre 5 et 30 μm) (Figure 5-13-e-f), dû au fait que de la suspension stagne par capillarité et que la rugosité du substrat y est plus forte que dans les canaux. Un dépôt d'épaisseur plus importante encore, en moyenne légèrement supérieure à 25 μm a été mesuré en bas de la zone de distribution car la suspension sédimente lors de l'enduction et qu'elle ne s'écoule pas parfaitement lors de l'inclinaison.

Les essais d'enduction des maquettes d'éclatement ont donc permis de valider la procédure d'enduction de structures semi-fermées présentant une tête et une zone de distribution intégrée aux zones réactives. Des dépôts homogènes et d'épaisseurs similaires à celles mesurées sur les coupons et les maquettes simples ont été mesurés.

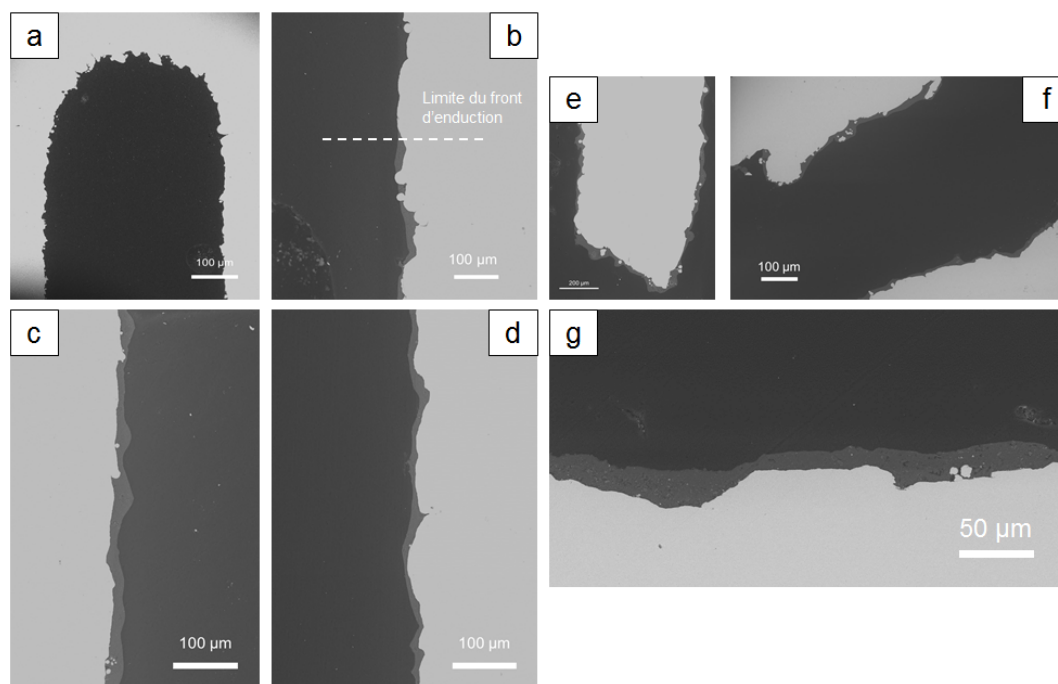


Figure 5-13 Observations MEB en coupe des dépôts réalisés dans une maquette d'éclatement suivant les 6 zones précédemment identifiées (a) Reverse Point, (b) à 1 cm en dessous du RP, (c et d) au milieu des canaux droits, sur chacune des deux séries de canaux réactifs (e) en bas des canaux droits, (f) dans la zone de distribution, (g) en bas de la zone de distribution

5.3. Fonctionnalisation de structures à l'échelle pilote

5.3.1. Description d'une enduction

Le protocole d'enduction de structures de taille semi-industrielle est identique à celui mis au point pour les maquettes d'éclatement. La taille et le volume interne des structures à enduire diffèrent cependant largement des maquettes de laboratoire et un volume bien plus conséquent de suspension est à produire pour l'enduction (Figure 5-14). Le montage d'enduction est de plus à adapter aux volumes des équipements à enduire (Figure 5-15). Plusieurs prototypes à l'échelle semi-industrielle, de masse approximative 20 et 25 kg ont été fabriqués par LBM pour être fonctionnalisés. Deux échangeurs-réacteurs nommés V4 et V5 possédant respectivement un volume interne total théorique de 1019 ml (560 ml pour la partie réactive) et 934 ml (485 ml pour la partie réactive) ont été fabriqués. Ils comprennent respectivement 432 et 624 canaux réactifs à fonctionnaliser, nécessitant donc environ 1 l de suspension catalytique, en comptant les tuyaux et les connectiques. Un volume plus important pour le prototype V4, alors que le nombre de canaux est supérieur pour le V5, tient du fait que ce dernier possède une tête d'enduction, placée avant la zone de distribution, dont le volume est bien plus faible. La jauge d'indicateur de niveau d'enduction a été coupée à 2 cm en dessous du RP dans les deux cas. Le volume réel de la partie réactive a été confirmé par injection d'éthanol, selon le protocole décrit ci-avant et jugé correct car la mesure a confirmé une valeur à environ 10 ml du volume théorique.

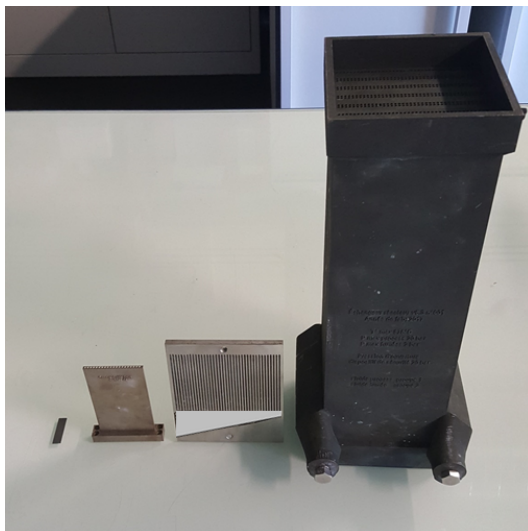


Figure 5-14 Représentation d'un échangeur-réacteur (modèle V5) de taille semi-industrielle en comparaison avec les maquettes précédemment fonctionnalisées



Figure 5-15 Montage utilisé pour l'enduction de l'échangeur-réacteur V5 de taille semi-industrielle

Le montage d'enduction a été adapté à la taille des équipements. Un ballon, pour stocker le volume conséquent de suspension est placé sur un agitateur magnétique afin de conserver les particules en suspension sans sédimentation. Une première pompe péristaltique est utilisée pour injecter le liquide dans le réacteur et pour le vidanger. Une seconde pompe de plus grande capacité peut être utilisée au besoin si les débits sont trop importants. Une arrivée d'air comprimé ou d'azote est également connectée à la tête du côté « produits » de l'échangeur-réacteur afin de déboucher les canaux encore remplis de suspension et de sécher le réacteur une fois enduit. Le montage est placé sous extraction pour contenir les vapeurs de solvant de la suspension.

Un abaque entre la vitesse de rotation et les débits de solvant MEK/EtOh a été réalisé sur les pompes péristaltiques. Cet abaque a permis de déterminer les débits en sortie de pompe péristaltique correspondant aux vitesses linéiques de suspension dans les canaux. Afin de limiter la durée de l'enduction et ainsi éviter une sédimentation des particules dans la structure, un débit d'injection de la suspension deux fois plus important a été choisi pour remplir les zones ne nécessitant pas de contrôle précis du remplissage

(entrée et zone de distribution). Le débit fixé pour une montée linéique au sein des canaux à 0,5 mm/s est ensuite appliqué. La durée totale de la partie injection de suspension dans ce réacteur dure environ 1 min puis 8 min 20 s, respectivement pour les deux vitesses de pompes considérées. L'étape de vidange à 12,5 mm/s dure environ 25 s et est suivie d'une inclinaison et d'une injection de gaz inerte.

Trois itérations de la procédure d'enduction sont réalisées avec la suspension de référence. Comme la détermination précise des masses des échangeurs-réacteurs avant et après fonctionnalisation n'est pas possible (les masses déposées sont de l'ordre de quelques grammes, dans l'incertitude des balances disponibles), une balance a été utilisée pour quantifier la quantité de suspension soutirée du ballon.

5.3.2. Caractérisation des dépôts de catalyseurs

Les essais d'enduction du réacteur V4, présentant une géométrie plus simple de la zone de distribution, ont permis de justifier le caractère crucial de l'étape de débouchage par envoi de gaz comprimé à contre-courant, pour évacuer la suspension encore présente dans le réacteur. Malgré le fait que le retrait de la suspension par la pompe péristaltique soit réalisé à un débit important, une légère mal distribution au sein de l'échangeur-réacteur peut conduire à la vidange plus rapide de certains canaux. Une fois ceux-ci vidés, la force exercée par la pompe sur le fluide encore présent dans les autres canaux devient quasi nulle et le reste de suspension ne s'écoule plus que par gravité. Des observations réalisées par endoscopie à l'intérieur d'un échangeur-réacteur, après enduction sans injection de gaz comprimé, valident notre hypothèse (Figure 5-16). Un nombre important de canaux est obturé par un dépôt de suspension ayant stagné dans la zone de distribution.

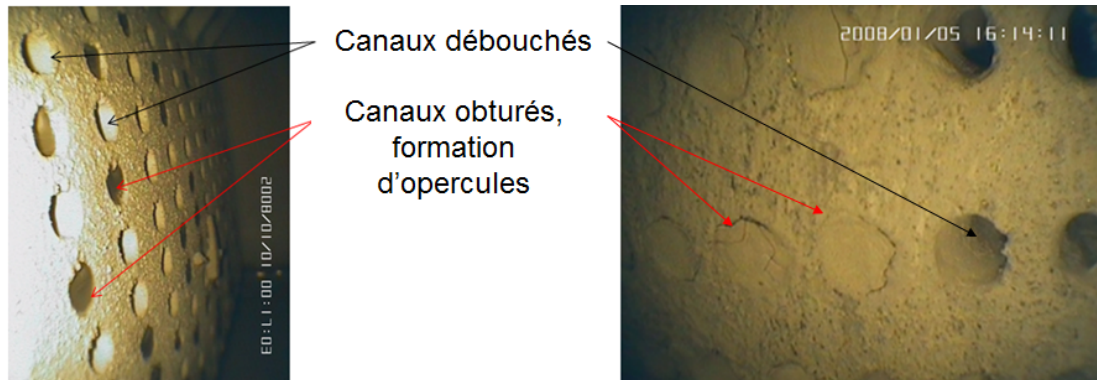


Figure 5-16 Observation par endoscope de l'entrée de la zone de distribution d'un échangeur-réacteur V4, après enduction sans débouchage par air comprimé

L'application d'une contre-pression importante (5 bars pendant 10 s) [182] pour un échangeur-réacteur à 624 canaux, a permis de réaliser trois passes d'enduction et de n'observer qu'un seul canal en partie obturé après séchage (Figure 5-17). Cette enduction nous a permis de valider notre protocole d'enduction optimisé. La structure enduite de catalyseur a ensuite été calcinée sous air à 450 °C pendant 6 h. Une masse de catalyseur déposée dans ce réacteur d'environ 40 g a été estimée par pesée de la suspension avant et après enduction, correspondant à une masse de 0,4 g de métal actif. Il est à noter que

cette masse ne tient pas compte de l'évaporation possible de solvant au sein des multiples canaux de l'échangeur-réacteur, lors de l'enduction. Une estimation de la teneur en poudre de catalyseur de la suspension après enduction n'a cependant pas révélée de changement majeur du taux de charge en matière sèche.

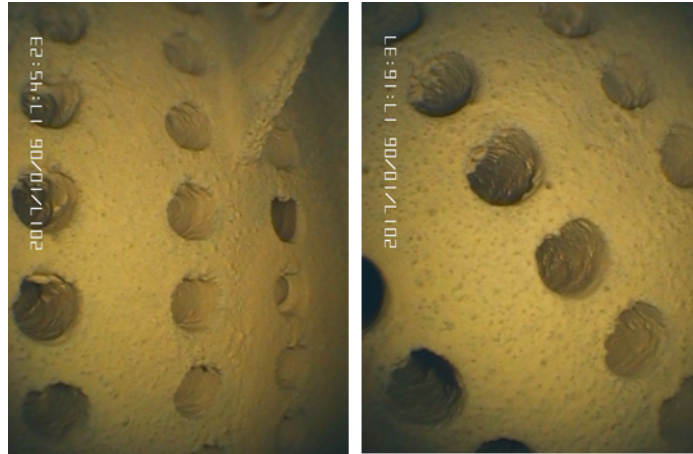


Figure 5-17 Observation par endoscope de l'entrée de la zone de distribution d'un échangeur-réacteur V4 après enduction avec débouchage par contre-pression

Un échangeur-réacteur modèle V5 fonctionnalisé a été résiné, découpé et le dépôt interne a été caractérisé par MEB (Figure 5-18). Des épaisseurs de dépôt identiques à celles observées sur les maquettes, soit en moyenne environ 10 à 15 μm , ont été observées dans les canaux de l'échangeur-réacteur. Une épaisseur légèrement plus importante, en moyenne autour de 30 μm a été mesurée dans la zone de distribution.

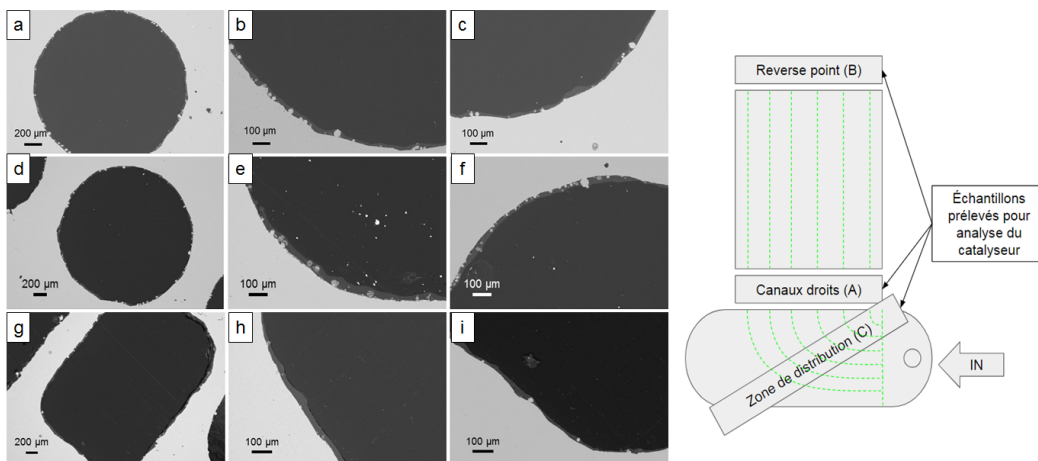


Figure 5-18 Observations MEB en coupe du dépôt interne réalisé sur les canaux d'un échangeur-réacteur de taille semi-industrielle en dessous du RP (a, b et c), en bas des canaux (d, e et f), et dans la zone de distribution (g, h et i)

5.4. Performances des catalyseurs et d'un échangeur-réacteur

5.4.1. Test des catalyseurs synthétisés

5.4.1.1. Modèle cinétique

La compréhension des mécanismes associés à la réaction SMR a depuis longtemps été étudiée par la voie de la modélisation cinétique des réactions élémentaires [246] [247]. La simulation de la réaction SMR à l'échelle d'un échangeur-réacteur micro ou millistructuré est cependant plus complexe. Des limitations liées à l'écoulement des gaz réactifs et aux transferts thermiques s'ajoutent en effet aux facteurs microstructuraux liés au catalyseur [248]. La modélisation proposée par Tonkowich *et al.* [76] a notamment permis de démontrer l'influence de paramètres intrinsèques au dépôt de catalyseur. Un modèle cinétique de la réaction SMR au sein des échangeurs-réacteurs a été développé au centre de recherche AIR LIQUIDE en collaboration avec le LRGP de Nancy et l'IRCER [156] [249].

L'écriture de ce modèle, selon un écoulement de type piston dans une dimension, repose sur plusieurs postulats :

- Les gaz sont considérés comme parfaits.
- Le rayonnement du réacteur est considéré comme négligeable.
- La réaction SMR n'est pas réalisée en phase homogène.
- Le transfert interne n'est pas considéré comme limitant.
- L'activité du réacteur est considérée comme négligeable.

Le taux d'avancement de la réaction SMR (Équation 5-2) est modélisé par l'association d'un terme cinétique et d'un terme représentatif de la microstructure du catalyseur (K_μ) (Équation 5-3). Ce dernier, adimensionnel, est le rapport entre le produit de la surface de métal actif par la masse de métal actif, divisé par la surface couverte par le catalyseur [249].

$$\text{Équation 5-2} \quad r_{SMR} = K_{préexp} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left(y_{c,CH_4} y_{c,H_2O} - P^2 \frac{y_{c,CO} y_{c,H_2}^3}{K_{eq1}} \right) K_\mu$$

$$\text{Équation 5-3} \quad K_\mu = \frac{A_m M_m}{S_{catalyst}}$$

Avec :

r_{SMR} = vitesse de la réaction de SMR ($\text{mol} \cdot \text{m}_{\text{catalyseur}}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

$K_{préexp}$ = facteur pré-exponentiel de la réaction de SMR ($\text{mol} \cdot \text{m}_{\text{surface active}}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

K_μ = constante de microstructure ($\text{mol}_{\text{surface active}}^2 / \text{m}_{\text{catalyseur}}^2$)

E_a = énergie d'activation de la réaction de SMR ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A_m = surface de métal actif ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{métal actif}}^{-1}$)

M_m = masse de métal actif (g)

S_{catalyst} = surface de catalyseur (m^2)

K_{eq1} = constante d'équilibre de la réaction (Pa^2)

P_i = pression partielle de l'espèce i (Pa)

$y_{c,i}$ = fraction molaire de l'espèce i

La détermination de la constante pré-exponentielle ($K_{\text{préexp}}$) et de l'énergie d'activation (E_a) est réalisée à partir de résultats expérimentaux obtenus sur les catalyseurs.

5.4.1.2. Banc de conversion cinétique KAM

Un banc instrumenté de mesure de conversion cinétique KAM pour « Kinetic Advanced Modeling tool » a été conçu pour mesurer l'activité des catalyseurs déposés sur des substrats métalliques. Ceux-ci sont placés dans un canal dont les dimensions se rapprochent de celles des canaux des échangeurs-réacteurs. Le banc de mesure se compose de trois parties (Figure 5-19) :

- Une partie, en amont, comprend l'arrivée et la régulation du débit des gaz et des fluides (pression de 30 bars et régulation de l'arrivée d'eau par pompe à débit massique contrôlé).
- Une partie centrale comprenant les éléments chauffants dont la zone d'étude simulant le réacteur SMR.
- Une dernière partie, en aval, est constituée d'un condenseur, de débitmètres volumiques et d'une baie d'analyses pour mesurer la composition du syngas.

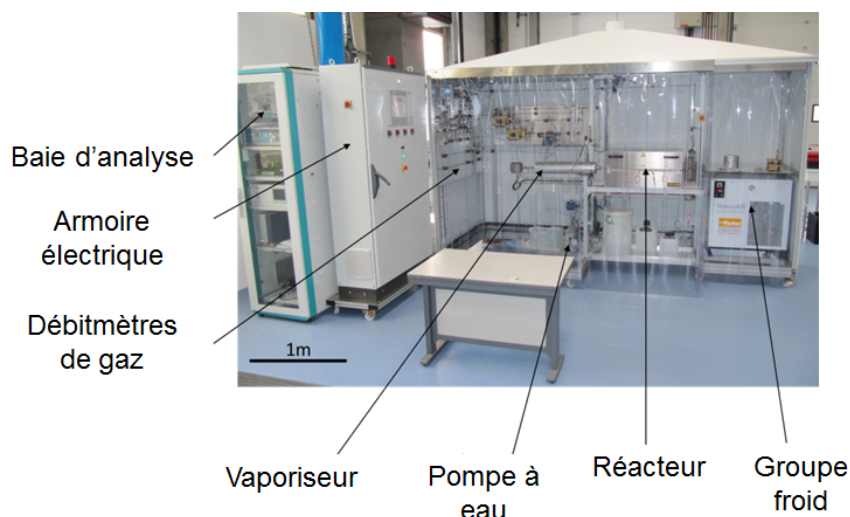


Figure 5-19 Vue d'ensemble du banc (KAM) de test de conversion cinétique des catalyseurs

Le mélange des réactifs est dans un premier temps vaporisé, puis préchauffé à l'aide d'un serpentin chauffant à 450 °C, et enfin injecté dans le four de reformage placé à la température de consigne voulue. La conversion du méthane s'opère dans un canal réacteur dont la géométrie interne est présentée Figure 5-20. Les mesures de conversion du réacteur

ont été faites en utilisant des catalyseurs déposés par *dip-coating* sur des substrats métalliques (200 mm de long, 5 mm de large et 1,6 mm d'épaisseur), élaborés par fabrication additive en Inconel 625. Les suspensions utilisées sont celles mises au point au chapitre 3.

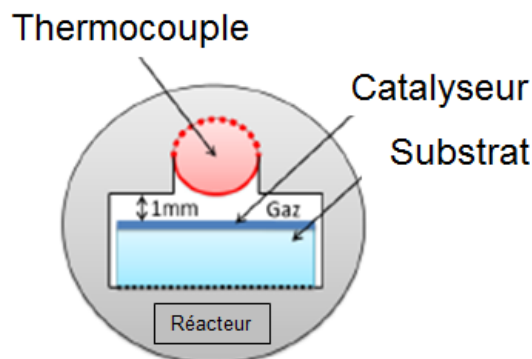


Figure 5-20 Représentation schématique de la partie réactive du banc KAM

Les produits de réaction sortent ensuite du réacteur et sont brutalement refroidis à 3 °C dans un échangeur eau/gaz pour stopper la réaction SMR et condenser la vapeur d'eau. Celle-ci est ensuite séparée des gaz secs et pesée. Le débit de syngas est mesuré par un débitmètre volumique sur les gaz secs après séparation de l'eau. Une baie d'analyses composée d'un premier analyseur infrarouge pour les gaz CH₄, CO, CO₂ et O₂ est complétée d'un second analyseur utilisant un capteur de conductivité thermique (TCD). Ce dernier ; utilisé pour la mesure de l'hydrogène, est corrigé en continu en fonction des mesures du premier analyseur, pour s'affranchir des erreurs liées à la présence d'un mélange de gaz.

Les conditions SMR imposent l'utilisation de matériaux hautement réfractaires pour la fabrication du réacteur. Ce dernier est réalisé en HR230, un alliage réfractaire à base de nickel, de la même famille que l'Inconel 625. Le nickel est cependant une des phases actives catalytiques les plus utilisées pour la réaction de SMR. Le réacteur possède donc une conversion intrinsèque qui impacte la mesure de la conversion du catalyseur testé.

5.4.1.3. Mesure de conversion CH₄

Avant les tests catalytiques, les catalyseurs sont réduits *in-situ* sous 4 bars d'hydrogène pur, à 750 °C pendant 4 h (montée à 5 °C.min⁻¹), afin de s'assurer de la totale réduction des phases actives métalliques. Les mesures de conversion sont réalisées avec un mélange gazeux de méthane et de vapeur d'eau, à un ratio molaire S/C = 3, à 850 °C et à 20 bars. Le mélange réactif est progressivement injecté à la pression et à la température de travail après réduction. Un temps de contact gaz/catalyseur de 147 ms, plus court que dans les échangeurs-réacteurs a été utilisé pour discriminer l'ensemble des catalyseurs étudiés. Un blanc de conversion du réacteur a dans un premier temps été réalisé, sans catalyseur et a permis de déterminer un taux de conversion du méthane de 40 %. Les taux de conversion mesurés ci-après sont donc à comparer par rapport à cette valeur de conversion « à blanc ».

Des travaux précédents sur l'influence du taux de charge en rhodium sur le support spinelle MG30 ont conclu à une influence faible de l'épaisseur de catalyseur sur le taux de conversion de la réaction SMR (pour une masse de métal actif identique), avec des catalyseurs chargés à 1 ; 5 et 20 m% en rhodium [238] [156]. Notre étude a cherché à étudier les propriétés catalytiques de catalyseurs supportés sur les supports spinelle MG30 et S30CR avec des teneurs massiques en rhodium de 1 ou 5 m%, et pour deux masses bien distinctes de métal actif. La nature des phases catalytiques analysées est résumée Tableau 5-1.

Tableau 5-1 Nature des catalyseurs et masses de rhodium impliquées dans les mesures de conversion de méthane dans le banc KAM

Nature du catalyseur	Masse de rhodium dans l'échantillon analysé sur le banc KAM (mg)
1RhMG30	0,13
1RhS30CR	0,10
5RhMG30	1,85
5RhS30CR	1,35

Chaque catalyseur a été testé en conditions SMR pendant une durée de 120 h. Les valeurs de conversion de méthane en hydrogène et les sélectivités associées, mesurées pour chacun des catalyseurs testés, sont données après 120 h de fonctionnement. Elles permettent de se rendre compte de la stabilité du catalyseur en conditions opératoires.

La détermination des débits volumiques de gaz en entrée et en sortie permet de calculer le taux de conversion de méthane en hydrogène (X_{CH_4}) et la sélectivité CO (S_{CO}) de la réaction SMR. La sélectivité en CO traduit l'importance de la réaction de shift, thermodynamiquement défavorisée dans la partie réactive à 850 °C, mais qui peut se produire après la partie catalytique.

$$\text{Équation 5-4} \quad X_{CH_4} = \frac{\%_{CH_4, \text{entrée}} - \%_{CH_4, \text{sortie}}}{\%_{CH_4, \text{entrée}}}$$

$$\text{Équation 5-5} \quad S_{CO} = \frac{\%_{CO}}{\%_{CO} + \%_{CO_2}}$$

Les résultats des tests cinétiques en conditions SMR ont montré que les catalyseurs les plus chargés en rhodium (5RhMG30 et 5RhS30CR) ont permis d'atteindre un taux de conversion du méthane d'environ 80 % (Figure 5-21). Une valeur globalement inférieure de 10 % a été obtenue sur un catalyseur 1RhMG30 après 120 h. Le taux de conversion de ce dernier catalyseur a légèrement baissé au cours de l'analyse, diminuant régulièrement de 75 à 70 %. Une légère perte de masse par érosion sur le début de la barrette comprenant le catalyseur a été constatée, mais ne devrait pas expliquer entièrement la baisse importante de l'activité catalytique. Une étude des propriétés morphologiques des phases actives sur ce catalyseur est en cours pour essayer d'expliquer la baisse du taux de conversion. Ainsi, aucune baisse de conversion au cours du temps, qui pourrait être associée à une coalescence des phases actives ou à une perte massive de catalyseur par érosion, n'a été

mesurée sur l'ensemble des échantillons analysés pendant 120 h. Un résultat identique a été mesuré lors des analyses précédentes, sur des catalyseurs similaires (RhMG30). La valeur de conversion du catalyseur 1RhMG30 reste sensiblement supérieure à celle mesurée avec le catalyseur 1RhS30CR, qui a démontré de faibles propriétés catalytiques, avec une concentration en méthane dans le syngas bien plus importante que pour tous les autres catalyseurs.

Ces mesures sont en bonne adéquation avec les observations des microstructures de chacun des catalyseurs vieillis en condition hydrothermales, présentées au chapitre 2. Les catalyseurs 5RhMG30-450&5RhS30CR-450 et le catalyseur 1RhMG30-450 présentent en effet, à l'état réduit, de nombreuses particules de petite dimension, qui, même après vieillissement et coalescence partielle, sont encore fortement actives. Elles présentent également des tailles bien inférieures aux phases actives de nickel rapportées dans la littérature après vieillissement. Le catalyseur 1RhS30CR réduit à haute température (voir chapitre 2) présente sensiblement moins de phases actives, qui coalescent de plus rapidement en conditions hydrothermales, expliquant les faibles performances mesurées sur le banc KAM.

Malgré le fait que la masse de métal actif pour le catalyseur 5RhMG30 soit supérieure de 30 m% par rapport au catalyseur 5RhS30CR, un taux de conversion identique a été observé. Plus que la quantité de phases actives mises en jeu dans le réacteur, il semble que dans ce système, ce soit l'augmentation du taux de phases actives en surface des supports, de 1 à 5 m%, en accord avec la littérature [113], associée à la morphologie des phases actives réduits, qui conditionne l'activité catalytique et le taux de conversion CH_4 .

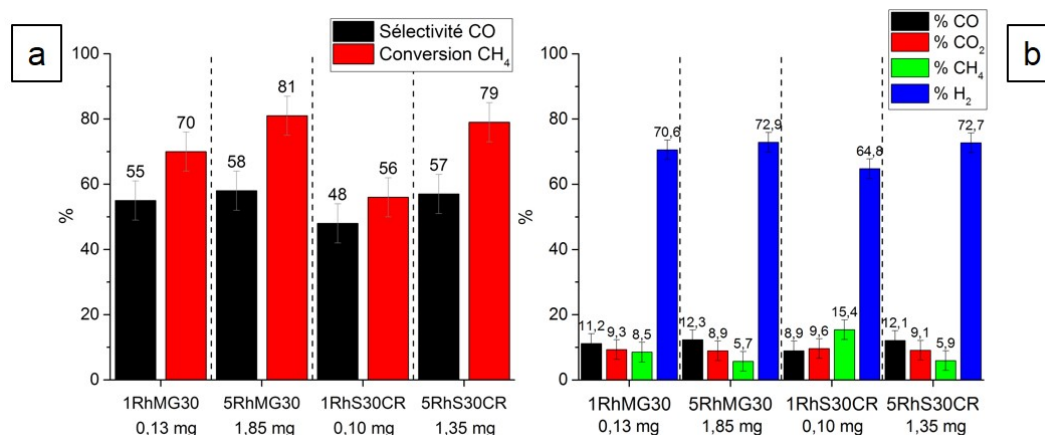


Figure 5-21 Résultats de conversion de CH_4 et de sélectivité CO (a) et compositions des syngas en sortie du réacteur (b) pour les 4 catalyseurs testés. Résultats après 120 h en conditions SMR (850 °C, S/C = 3, 20 bars, 147 ms)

5.4.2. Test d'un échangeur-réacteur fonctionnalisé

Un des échangeurs-réacteurs prototypes V4, fonctionnalisé comme décrit plus en amont dans ce chapitre, a été testé en conditions réelles de fonctionnement SMR pendant une longue durée (Figure 5-22). La conversion du méthane en hydrogène a été testée à 800 °C sous 10 bars de pression avec un ratio S/C = 3. Les gaz ont été préchauffés à 372 °C

avant d'être injectés dans le réacteur. Un temps de passage des réactifs sur le catalyseur 1RhMG30-450, supérieur à celui utilisé sur les barrettes du banc KAM, a été utilisé, correspondant à 742 ms dans les conditions d'entrée des réactifs. Le pilote THOR, permettant de tester les échangeurs-réacteurs en conditions opératoires, a permis de confirmer la bonne activité du catalyseur et une conversion stable de CH_4 autour de 75 % pendant 4000 h de fonctionnement. L'équipement intensifié a produit un débit d'hydrogène d'environ $4,5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, conforme aux exigences attendues. L'observation du catalyseur par HRSTEM après 4000 h a permis de déterminer que les phases actives avaient coalescé, mais pas au point d'endommager significativement l'activité catalytique (Figure 5-23). Une distribution bimodale de la taille des phases actives a été observée, comme après vieillissement sous conditions hydrothermales. Des particules de taille proche de 2 nm et d'autres avoisinant les 20 nm ont été mesurées. Ces particules métalliques de rhodium sont cependant encore très actives pour la réaction SMR et leurs tailles est bien inférieures à celles rapportées après des années de vieillissement de catalyseur au nickel [46].

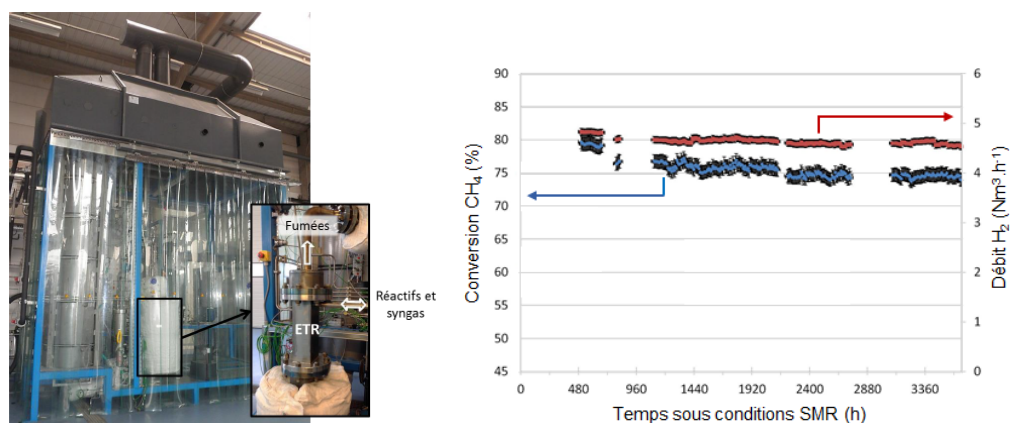


Figure 5-22 Banc de conversion pilote (THOR) pour les tests de conversion des échangeurs-réacteurs de taille semi-industrielle et résultat d'un test de conversion longue durée de CH_4 avec un échangeur-réacteur V4 fonctionnalisé

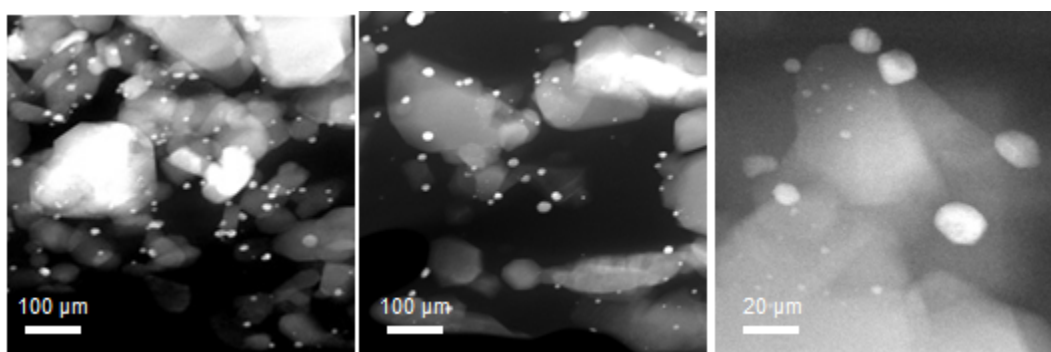


Figure 5-23 Observations HRSTEM du catalyseur après 4000 h de fonctionnement en conditions SMR. Catalyseur récupéré dans un canal en dessous du RP

5.5. Retrait du catalyseur

A la fin du cycle de vie d'un échangeur-réacteur fonctionnalisé, lorsque celui-ci ne fournit plus les rendements catalytiques exigés, il est envisagé un retrait du catalyseur pour une nouvelle fonctionnalisation. Contrairement aux dépôts céramiques qui sont traités à hautes températures dans le but d'être consolidés, les dépôts de catalyseurs ne peuvent être traités thermiquement qu'à de basses températures, sous peine de voir se désactiver les phases métalliques incorporées. Aucune étape de frittage des grains de matière constituant les dépôts ne peut donc être envisagée. Les calcinations effectuées ne modifient donc pas l'état des dépôts, qui restent ainsi un compact de poudre pulvérulente, faiblement cohésif et ancré sur la rugosité de surface des substrats.

Afin de caractériser la capacité de retrait du catalyseur dans les échangeurs-réacteurs, des essais préliminaires de retrait par sollicitation ultrasonique sur des coupons ont été réalisés, selon une procédure similaire aux tests d'adhérence du dépôt (bac à ultrasons de 35 W, récipient identique en plastique étanche, rempli d'eau distillée). L'utilisation de l'eau distillée comme solvant engendre un phénomène de cavitation bien plus énergétique que dans l'éther de pétrole, utilisé lors des essais du chapitre 4. Cette technique s'est révélée très efficace et la majeure partie du dépôt est éliminée après seulement quelques secondes de sollicitation ultrasonique (Figure 5-24). Les pertes de masses sont mesurées sur 5 échantillons, par pesée avant et après passage sous ultrasons, une fois les coupons séchés à l'étuve à 150 °C pendant 12 h. Une perte presque totale du dépôt malgré une durée faible de sollicitation (moins de 5 min) suggère qu'il est possible d'utiliser cette technique afin de retirer le catalyseur de structures de plus grande dimension.

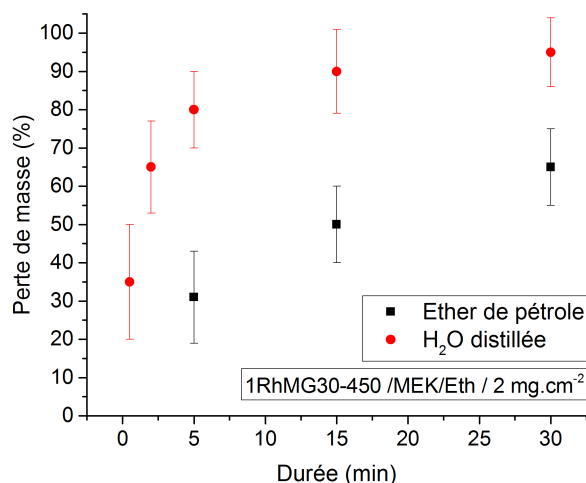


Figure 5-24 Comparaison des pertes de masses par sollicitation ultrasonique (35 W) dans l'eau et l'éther de pétrole, pour des dépôts de catalyseurs réalisés par voie MEK/EtOh (2 mg.cm⁻²)

Cette technique a été mise en pratique pour deux échangeurs-réacteurs partiellement obturés du fait d'une procédure d'enduction non optimisée. Un transducteur ultrasonore de forte puissance (750 W), de la Société SINAPTEC à Lille, a été placé en contact direct avec la surface métallique externe de l'échangeur-réacteur et maintenu à l'aide d'un vérin

hydraulique sous une pression de plusieurs bars. L'application de « pulses » de fréquence 10 kHz pendant plusieurs cycles de 5 min, à divers emplacements, permet de mettre en cavitation de l'eau en circulation alternée au sein des canaux. Cette technique a permis de retirer la plupart du catalyseur obturant les zones de distribution sur le réacteur V4 et de retrouver un volume quasi identique au volume initial de l'équipement, sans néanmoins éliminer la totalité du dépôt (perte d'environ 20 ml du volume réactif). Cette technique présente donc des limites, notamment du fait que le transfert de l'énergie au sein d'équipements de gros volumes s'est avéré bien moins performant. Des essais de mise en cavitation de l'eau contenue dans les canaux du réacteur V5, plus petit mais aussi plus lourd et avec une « densité structurale » plus importante, n'ont pas permis de retirer la totalité du catalyseur obturant les canaux et un volume mort plus conséquent que dans le cas du V4 est resté présent. Une méthode plus efficace est donc à déterminer.

La technique de retrait par ultrasons, couplée à l'utilisation d'acides en solutions est envisagée pour permettre de retirer la totalité du catalyseur des échangeurs-réacteurs. Elle consiste à remettre en solution le dépôt de catalyseur par dissolution avec des acides forts en même temps que de décoller le dépôt de la surface par ultrasons. Des essais de retrait de catalyseur avec l'utilisation d'un mélange de deux acides, sulfurique (96 %) et phosphorique (85 %), dilués dans de l'eau distillée ont été réalisés. Un ratio volumique correspondant à 33 vol% de chaque a été utilisé, en rapport avec les différents mélanges décrits dans la littérature [250]. Une maquette « à canaux droits », enduite volontairement d'une masse importante de catalyseur (environ 5,5 mg.cm⁻²), correspondant à 6 enductions successives (suspension à 8 vol%, vitesse de retrait de 12,5 mm/s), a été plongée dans un béccher rempli du mélange acide et placée dans un bac à ultrasons (35 W) pendant 2 cycles de 20 min. La détermination de la masse avant et après la procédure de nettoyage a permis de retirer 95 m% du dépôt de catalyseur dans la maquette, validant la procédure à l'échelle laboratoire. L'utilisation de cette méthode de nettoyage pour des échangeurs-réacteurs de taille semi-industrielle est encore en discussion avec AIR LIQUIDE.

5.6. Conclusions

La fonctionnalisation de structures à l'échelle laboratoire a permis l'élaboration d'une procédure d'enduction répétable, permettant d'obtenir des dépôts homogènes verticalement (*i.e.* le long d'un canal) et horizontalement, sur plusieurs canaux disposés parallèlement. Des observations MEB en coupe des structures ont permis de déterminer des épaisseurs de dépôt globalement identiques par rapport aux enductions des coupons plans du chapitre précédent. Un dépôt d'environ 10 à 15 µm est mesuré après trois enductions successives par une suspension MEK/EtOh chargée à 8 vol%. Un impact de la procédure de vidange en fin d'enduction sur la masse finale de catalyseur déposée a pu être observé. L'injection d'air comprimé pour éviter l'obturation des canaux a en effet été rajoutée à la procédure de fonctionnalisation et n'est pas sans conséquence pour l'épaisseur finale. Cette étape a semblé annihiler l'influence de la vitesse de retrait du fluide des canaux sur l'épaisseur du dépôt. La modification du protocole était cependant nécessaire car une rétention de fluide par capillarité a été observée sur des canaux situés en fin de zone de distribution. Elle a conduit au bouchage d'une partie des canaux réactifs de plusieurs échangeurs-réacteurs.

Ces échecs ont cependant permis d'envisager et de tester plusieurs solutions de retrait de dépôts sur des canaux internes. L'emploi d'une sollicitation ultrasonique, comme lors des tests d'adhérence mais avec un solvant participant activement au phénomène de cavitation, permet de retirer efficacement et rapidement les dépôts en surface de coupons plans. Cette méthode n'est cependant pas adaptée seule pour le retrait de catalyseur sur des échangeurs-réacteurs, particulièrement si la masse et le volume des équipements fonctionnalisés sont importants. Des tests avec des transducteurs de forte puissance ont permis toutefois de retrouver la majeure partie du volume réactif des échangeurs-réacteurs massivement obturés, permettant de conserver cette solution en cas de problème majeur lors de futures enductions. Une nouvelle technique, couplant ultrasons et un mélange d'acides forts a démontré des résultats intéressants. Son utilisation a permis de retirer la quasi-totalité de masses importantes de catalyseurs déposées dans une maquette « à canaux droits » et son utilisation à l'échelle semi-industrielle est en discussion.

Les performances de plusieurs catalyseurs mis au point au chapitre 2 ont pu être testées sur un banc cinétique de conversion de méthane. Les résultats ont montré un impact important du taux de phases actives en surface des supports sur l'activité catalytique des catalyseurs. Un taux de conversion avoisinant les 80 % après 120 h de fonctionnement a été mesuré sur les deux supports chargés à 5 m% en rhodium. Les catalyseurs chargés à 1 m% ont montré des comportements différents. Le support MG30 a montré une conversion de 70 % de méthane malgré une masse totale de catalyseur pour le test faible. Le même taux de phase active en surface du support S30CR a présenté un taux de conversion plus faible, de seulement 63 %. L'analyse des morphologies des phases actives après les essais de conversion catalytiques sont encore en cours. Des essais suivant différents temps de contact pourraient permettre de discriminer le meilleur catalyseur parmi 5RhMG30 et 5RhS30CR.

Finalement, un échangeur-réacteur fonctionnalisé avec un catalyseur 1RhMG30-450 a été testé en conditions SMR pendant presque 4000 h dans le courant de l'année 2016. Les observations HRSTEM du catalyseur après fonctionnement montrent que les phases actives ont coalescé mais sont encore très actives car 75 % de conversion du méthane est enregistré après presque une année sous conditions SMR. Les performances stables de ce catalyseur sur toute la durée de l'expérience ont permis de valider son utilisation à l'échelle industrielle.

Conclusion générale

La raréfaction des énergies fossiles sous forme d'hydrocarbures permet d'envisager l'hydrogène comme un futur vecteur d'énergie alors que son utilisation est aujourd'hui presque exclusivement cantonnée aux secteurs de la pétrochimie. La production d'hydrogène de manière totalement décarbonée, notamment par électrolyse de l'eau à partir d'électricité d'origine renouvelable, reste cependant encore non viable à l'échelle industrielle. Le procédé de vaporeformage du méthane ou SMR pour « Steam Methane Reforming » est actuellement le procédé le plus économique pour la production d'hydrogène. Sa technologie, bien que maîtrisée, est cependant confrontée à des limitations intrinsèques qui ont été présentées de manière détaillée dans le premier chapitre de ce manuscrit.

Les nouveaux besoins en hydrogène requièrent une évolution technologique dans la manière d'imaginer les unités de vaporeformage. Le développement récent des technologies de fabrication additive permet d'envisager aujourd'hui l'optimisation de procédés industriels par le biais de nouveaux équipements intensifiés. L'accroissement de l'efficacité globale de petites unités SMR est imaginé dans le cadre du projet FAIR par le biais d'échangeurs-réacteurs de petites dimensions, fortement modulables et élaborés par fabrication additive métallique. Ceux-ci permettent d'envisager une production d'hydrogène décentralisée, directement sur les sites de consommation, avec des volumes d'hydrogène produits adaptés aux besoins des clients. Ces équipements présentent également des efficacités élevées, notamment par l'amélioration des transferts de masse et de chaleur. Il en résulte une réduction des coûts opératoires et une diminution des émissions de gaz à effet de serre, en comparaison d'unités SMR de taille équivalente utilisant des technologies de réacteurs traditionnelles.

Le design des échangeurs-réacteurs pose cependant de nouvelles contraintes. Ainsi, la fonctionnalisation catalytique de telles structures, dernière étape de leur fabrication, n'est plus envisageable par l'utilisation des charges catalytiques conventionnelles (*i.e.* barillets). Il est nécessaire de mettre au point une nouvelle architecture de catalyseur. Ce changement requiert l'utilisation de catalyseurs supportés très stables thermodynamiquement et particulièrement actifs, du fait de temps de contact avec les réactifs gazeux bien inférieurs à ceux utilisés aujourd'hui dans les unités SMR.

L'utilisation du rhodium comme métal actif, déposé par imprégnation sur les supports avec une solution de nitrates en voie humide, a été privilégiée. L'activité supérieure de ce dernier, en comparaison du nickel classiquement employé, permet en effet d'utiliser de faibles taux de phases actives qui compensent le coût important du rhodium. Sa stabilité supérieure en température par rapport au nickel et le fait qu'il soit moins sujet à la désactivation et à la formation de coke en font un choix logique dans un dispositif intensifié. Dans cette optique, des catalyseurs ont été élaborés à partir de deux supports de spinelle $MgAl_2O_4$ commerciaux (MG30 en tant que référence et S30CR en tant que nouveau support). Un des points clés pour l'obtention de propriétés catalytiques élevées est l'élaboration de phases actives stables et bien dispersées en surface du support. La

détermination de la nature des phases actives en surface suivant la température de traitement thermique sous air a permis de mettre en évidence le développement d'interactions chimiques fortes entre les phases actives et les supports considérés. Ces interactions ont une influence importante sur la réductibilité des oxydes métalliques formés et sur l'évolution des microstructures finales des phases actives.

L'augmentation de la température de calcination entraîne ainsi la transformation en surface des oxydes de rhodium IV en oxyde de rhodium III, possiblement accompagnée par la formation de solutions solides. Les deux supports spinelles étudiés ont présenté des comportements bien distincts qui ont été imputés à une différence de composition chimique de leur extrême surface, ou à la présence de défauts au sein de leur structure cristalline. Le nouveau support spinelle approvisionné (S30CR) a ainsi développé des interactions chimiques fortes, conduisant à un volume de phases actives après réduction inférieur par rapport au support de référence, diminuant de fait son activité catalytique théorique (tout du moins pour un faible taux de phases actives). En effet, les catalyseurs fortement chargés en rhodium (5 m%), ont montré une influence plus restreinte de la température de calcination, indifféremment du support choisi. Même si une part importante d'oxyde métallique peut s'insérer au sein de la structure du spinelle, le volume de phases actives réduites en surface reste important. Les tailles des particules métalliques mesurées après réduction sont en moyenne sensiblement supérieures à celles observées sur les catalyseurs moins chargés en rhodium, du fait d'une proximité accrue entre les particules de phase active après imprégnation.

La stabilité des dispersions de rhodium en atmosphère hydrothermale a été évaluée. L'eau augmente la mobilité des particules métalliques et favorise leur coalescence, notamment pour le support MG30, du fait de l'abatement de surface spécifique. Les catalyseurs calcinés à hautes températures montrent après vieillissement de petites particules dont la coalescence après vieillissement hydrothermal semble limitée. Celles-ci pourraient provenir de la réduction des solutions solides de type $\text{MgAl}_{2-x}\text{Rh}_{2x}\text{O}_4$, ancrées durablement sur le support et peu mobiles.

La fonctionnalisation des échangeurs-réacteurs millistructurés a été envisagée par le dépôt d'une fine couche de catalyseur en surface des canaux. La technique de *dip-coating*, simple et aisée à mettre en œuvre, requiert la préparation de suspensions de *washcoat*. Une attention toute particulière a donc été portée à la préparation de suspensions de faibles viscosités, à partir des poudres de catalyseurs synthétisées au laboratoire. Deux solvants différents ont été utilisés avec des formulations spécifiquement adaptées pour l'enduction de structures complexes. Un contrôle des propriétés rhéologiques a permis d'étudier l'influence des constituants des formulations, de la chimie de surface des poudres et du protocole de préparation des suspensions, sur la viscosité des suspensions finales. Des suspensions particulièrement fluides et adaptées à notre application ont été mises au point. Leur élaboration et leur conservation dans le cas du solvant MEK/EtOh n'impacte pas les propriétés catalytiques. L'utilisation d'acide dans les suspensions aqueuses pourrait dégrader légèrement les performances de conversion des catalyseurs. Une dissolution faible

des phases actives dans les suspensions a effectivement été mesurée mais les phases actives après calcination et réduction ne montrent pas de différence morphologique comparée aux phases déposées en voie MEK/EtOh. Ces solutions n'ont toutefois pas été testées suffisamment pour être présentées dans ce manuscrit.

L'enduction de substrats de géométries simples, avec des suspensions au comportement rhéologique quasi Newtonien, a permis d'étudier séparément l'influence de chacun des paramètres du procédé de *dip-coating* (viscosité, vitesse de retrait fluide/substrat, nombre de dépôts successifs) sur l'homogénéité et l'épaisseur des dépôts. Une influence notable de la vitesse de retrait du substrat par rapport au fluide a été déterminée sur des substrats plans lors de l'utilisation de suspensions MEK/EtOh. La vitesse d'évaporation de ce solvant s'est avérée très rapide. L'utilisation d'un solvant aqueux entraîne un phénomène de drainage plus prononcé qui annihile globalement l'influence de la vitesse de retrait. La viscosité des suspensions, modulée en variant le taux de charge en matière sèche, est finalement le critère qui impacte le plus la quantité de matière déposée et donc l'épaisseur des dépôts. Les variations de masses surfaciques de dépôt, dues à l'augmentation de la viscosité, ne suivent pas la loi classique de LLD, qui prédit l'épaisseur d'un film de fluide déposé sur un substrat plan par *dip-coating*. Un modèle de double couche permet de donner une approximation correcte de l'épaisseur de dépôt après calcination, quand les films de suspensions présentent des épaisseurs supérieures à la valeur de la rugosité moyenne du substrat. L'adhérence des dépôts a pu également être évaluée et s'est révélée plus importante sur des dépôts réalisés avec des suspensions aqueuses que par la voie de dépôt MEK/EtOh. L'influence de l'augmentation de la température de calcination sur la tenue mécanique des dépôts, rapportée dans la littérature, a également pu être confirmée. La température de calcination des dépôts dans les échangeurs-réacteurs a cependant été conservée à 450 °C dans le but de ne pas dégrader les propriétés des phases actives.

Des essais de dépôt de suspensions catalytiques de *washcoat* sur des structures à l'échelle laboratoire présentant une géométrie similaire aux échangeurs-réacteurs, ont été réalisés en suivant les travaux préliminaires sur des coupons. Ils ont permis de définir une procédure de fonctionnalisation adaptée pour des échangeurs-réacteurs de taille semi-industrielle. Des échecs lors de l'enduction de telles structures ont mis en évidence l'importance du phénomène de capillarité en fin d'enduction, sur des canaux de 2 mm de diamètre. La formation d'un opercule retenant les suspensions dans les canaux internes a montré qu'il était nécessaire de modifier la procédure et d'injecter un gaz comprimé à contre-courant, pour être certain de vidanger correctement les structures. La caractérisation des dépôts internes a permis de valider les résultats obtenus sur des maquettes et de confirmer un dépôt de catalyseur d'environ 10 à 15 μm après trois enductions de suspension MEK/EtOh chargée à 8 vol% en poudre de catalyseur.

Finalement, des tests catalytiques sur un banc cinétique ont permis de confirmer le potentiel de conversion des catalyseurs synthétisés, présentés au chapitre 2. L'influence du taux de phases actives en surface des supports est particulièrement importante pour la

réaction catalytique. Ces essais ont permis de sélectionner un catalyseur particulièrement actif pour la réaction SMR au sein de structures pilotes. Un échangeur-réacteur fonctionnalisé avec du catalyseur 1RhMG30 a été testé avec succès en fonctionnement SMR pour un ratio S/C = 3, à 800 °C et sous une pression de 10 bars de pression. Une conversion de méthane en hydrogène de 75 %, stable sur 4000 h, a pu être mesurée, confirmant la possibilité d'utiliser ce catalyseur industriellement et validant l'intérêt d'AIR LIQUIDE pour l'élaboration d'équipements industriels intensifiés.

Le projet FAIR, en cours jusqu'en 2020, aura dès à présent permis de développer des compétences importantes dans le domaine de la fonctionnalisation d'échangeurs-réacteurs. Ces compétences sont également utilisables pour les autres usages des partenaires industriels du projet FAIR. Les solutions développées pendant la thèse pourront être appliquées au premier démonstrateur industriel utilisant la technologie échangeur-réacteur pour AIR LIQUIDE, courant 2019. Si les résultats sont positifs, il pourra alors être envisagé d'intégrer à terme ces solutions dans les futures offres AIR LIQUIDE. Ce projet aura permis de démontrer la possibilité d'utiliser des équipements issus de la fabrication additive métallique pour des applications industrielles de production de gaz sous pression. La réaction de vaporeformage impliquée dans l'application visée par AIR LIQUIDE impose des conditions de travail plus sévères que celles envisagées par les autres partenaires, permettant d'être confiant quant au bon fonctionnement des équipements intensifiés, pour d'autres réactions.

Annexe sur les techniques de caractérisation

Réduction et oxydation programmée en température

Les analyses de réduction programmée en température, TPR pour « *Temperature Programmed Reduction* » ont été effectuées à l'aide de l'appareil Autochem 2920 (Micromeritics, Etats-Unis) du CTTC (Centre de Transfert de Technologies Céramiques, Limoges). Les températures de réduction des oxydes métalliques des phases catalytiques ont été déterminées par mesure de la consommation de H₂ au cours du chauffage des phases actives sous un flux de gaz réducteur [251]. L'échantillon est dégazé au préalable sous un flux d'argon (20 ml.min⁻¹) à 150 °C pendant 1 h, avant de subir un traitement thermique avec une rampe de montée en température de 10 °C.min⁻¹ depuis l'ambient jusqu'à 1000 °C, sous un flux d'argon hydrogéné (Ar/5%H₂) à 20 ml.min⁻¹. La réduction des oxydes de rhodium de la phase catalytique se traduit par la variation de la conductivité thermique du gaz détectée par un capteur TCD, pour « *Thermal Conductivity Detector* », associée à la consommation de H₂. Une masse d'environ 0,1 g de poudre de catalyseur est utilisée par analyse. Afin de faciliter la comparaison des profils de TPR présentés, ces derniers ont été normalisés, c'est-à-dire que leurs intensités ont été divisées par la masse des échantillons. Pour chaque profil de TPR, les résultats présentés correspondent donc à 1 g d'échantillon.

Suivant le même principe, des oxydations programmées en température, TPO pour « *Temperature Programmed Oxidation* » ont également été réalisées sur l'appareil Autochem 2920 afin d'évaluer le degré d'oxydation des oxydes métalliques. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons frais, et l'analyse a été réalisée sous He/10 %O₂ (20 ml.min⁻¹), avec une rampe de montée en température de 10 °C.min⁻¹, depuis l'ambient jusqu'à 1000 °C.

Chimisorption d'hydrogène

a. Mode pulsé ou statique

Une fois l'échantillon réduit par TPR, il est possible de mesurer l'accessibilité des phases actives métalliques, par chimisorption pulsée de H₂ à l'aide de l'appareil Autochem 2920 (Micromeritics, Etats-Unis). L'analyse consiste à envoyer 10 injections d'un mélange de gaz réducteur, ici Ar/5%H₂ (20 ml.min⁻¹), dans une boucle ayant un volume calibré de 0,5 ml dans laquelle se trouve l'échantillon. Régulièrement, le volume de gaz injecté est évacué de la boucle et le capteur TCD mesure un signal qui correspond à la différence de concentration en gaz réducteur entre les volumes de gaz entrant et sortant. Plusieurs pulses sont nécessaires pour saturer la surface des phases actives. L'utilisation du terme pulsé fait référence au fait que le gaz balaye continuellement l'échantillon contrairement à la

chimisorption statique où le gaz est injecté jusqu'à saturation de la surface de l'échantillon en balayant une table de pressions donnée.

La mesure de l'accessibilité métallique a été réalisée dans notre cas par chimisorption statique de H₂ à l'aide de l'appareil ASAP 2020 (Micromeritics, Etats-Unis). Cette méthode consiste dans un premier temps à dégazer le catalyseur puis à le réduire *in-situ* comme dans le cas d'une analyse TPR sous Ar/5%H₂ pendant 1h à une température optimale déterminée par TPR (jugée correcte ici à 400 °C). L'échantillon est ensuite désorbé sous vide ou sous gaz neutre à une température supérieure de 50 °C à la température de réduction, pour enlever l'hydrogène adsorbé en surface. Une fois l'échantillon refroidit à 40 °C et à pression ambiante, on mesure l'adsorption sélective de l'hydrogène sur les phases actives. Les isothermes de chimisorption ainsi obtenues représentent la quantité de molécules de H₂ chimisorbées à la surface de l'échantillon en fonction du temps. La première série de mesures (environ 8 points sur une gamme de pression allant de 100 à 500 mmHg) par chimisorption correspond à la contribution des molécules de H₂ physisorbées sur le support et chimisorbées sur la phase active. Une seconde série de mesures est réalisée, après un tirage sous vide à 40 °C jusqu'à 2 µmHg, afin de déterminer la contribution des molécules physisorbées. La proportion de molécules chimisorbées correspond à la différence entre les deux mesures.

b. Calculs

Lorsque la quantité de gaz réducteur chimisorbé peut être mesurée, il est possible de remonter au ratio molaire entre la molécule de gaz réducteur et les atomes de métaux précieux. Un ratio H/M, aussi appelé facteur stœchiométrique, égal à 1 pour le rhodium est proposé dans les références du constructeur de l'appareil de mesure mais il peut être supérieur dans le cas de particules métalliques fortement dispersées.

La dispersion, exprimée en pourcentage, est définie comme la fraction d'atomes métalliques présents en surface et potentiellement disponibles pour la réaction. Cette valeur est obtenue par chimisorption d'hydrogène sur le catalyseur réduit. La taille moyenne des cristallites de la phase active, exprimée en nanomètres, est une valeur accessible par chimisorption sur le catalyseur réduit. Il convient de corrélérer la valeur obtenue par chimisorption avec d'autres techniques d'analyses comme la microscopie électronique pour vérifier la taille effective des particules calculée à partir des données de chimisorption. La surface de métal actif (SMA), exprimée en fonction de la masse du catalyseur ou de la phase active, correspond à la surface métallique accessible par le gaz sur le catalyseur. Cette valeur, obtenue par chimisorption d'hydrogène sur le catalyseur réduit, s'exprime donc en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{métal}}$.

Les équations permettant d'obtenir par le calcul le facteur stœchiométrique, la dispersion, les tailles de phases actives ainsi que la surface métallique associée sont décrites ci-dessous.

Stoichiometry Factor

The calculated stoichiometry factor is a weighted average. It is dependent on both the individual stoichiometry factor and number of moles of each active metal.

$$SF_{calc} = \left[\frac{(F_1 \times SF_1)}{W_{atomic1}} + \frac{(F_2 \times SF_2)}{W_{atomic2}} + \dots + \frac{(F_N \times SF_N)}{W_{atomicN}} \right] \cdot GMW_{calc}$$

SF_{calc} = Calculated stoichiometry factor
 SF_N = Stoichiometry factor for metal N
 F_1 = Fraction of sample weight for metal N
 $W_{atomic1}$ = Gram molecular weight of first metal (g/g-mole)
 GMW_{calc} = Gram molecular weight (g/g-mole)

Active Particle Size

This equation calculates the active particle size.

$$APS = \frac{6}{(D_{calc}) \times \left(\frac{W_s}{GMW_{calc}} \right) \times (6.023 \times 10^{23}) \times (SA_{calc})}$$

APS = Active particle size
 D_{calc} = Calculated metal density (g/cm³)
 W_s = Sample weight, g
 GMW_{calc} = Gram molecular weight (g/g-mole)
 SA_{calc} = Calculated specific surface area (per gram of metal)

Percent Dispersion

This equation is used in a Pulse Chemisorption analysis to calculate the percent dispersion. Some understanding of the chemistry is required to select the proper stoichiometric factor and gram molecular weight.

$$PD = 100 \left(\frac{V_s \times SF_{calc}}{SW \times 22414} \right) GMW_{calc}$$

PD = Percent dispersion
 V_s = Volume sorbed (cm³ at STP)
 SF_{calc} = Calculated stoichiometry factor
 SW = Sample weight (g)
 GMW_{calc} = Gram Molecular Weight (g/g-mole)

Metallic Surface Area

This equation calculates the effective metallic surface area per gram of sample.

$$SA_{Metallic} = \left(\frac{V_s}{SW \times 22414} \right) \times (SF_{calc}) \times (6.123 \times 10^{23}) \times (SA_{calc})$$

$SA_{Metallic}$ = Metallic surface area (m²/g of metal)
 V_s = Volume sorbed (cm³ at STP)
 SF_{calc} = Calculated stoichiometry factor
 SA_{calc} = Calculated specific surface area
 SW = Sample weight (g)

Microscopie électronique en transmission TEM

Les informations obtenues par chimisorption ne sont pas toujours exactes en raison de l'incertitude découlant des postulats concernant le facteur stœchiométrique. Il est donc important de comparer les mesures par chimisorption avec des approches alternatives. En ce sens, la microscopie électronique en transmission à haute résolution, HRTEM pour « *High Resolution Transmission Electronic Microscopy* » est une technique de microscopie qui permet d'observer la forme et la taille des particules à l'échelle nanométrique jusqu'à voir les atomes qui les composent.

Les échantillons observés sont des phases catalytiques sous forme pulvérulente. Moins d'1 mg de poudre est dispersé dans de l'eau osmosée ou de l'éthanol et désaggloméré par ultrasons (120 W) pendant 10 min. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une membrane à trous en carbone recouvrant une grille en cuivre. Une fois la goutte séchée, l'échantillon peut être placé dans la chambre sous vide poussé et balayé par un faisceau d'électrons. Sous irradiation, les électrons du faisceau subissent une interaction élastique avec les électrons du noyau des atomes de l'échantillon. En outre, les éléments à numéro atomique élevé ayant des noyaux plus volumineux et plus électropositifs vont davantage dévier les électrons que les éléments à faible numéro atomique.

Les observations présentées dans ce mémoire ont été réalisées à partir d'un HRTEM JEOL-2010 (JEOL Ltd., Japon), opérant sous une tension de 200 kV avec une résolution de 0,09 nm. Les électrons peuvent être analysés en mode TEM ou en mode STEM. Le mode HRSTEM ou HRTEM en contraste de Z, pour « *High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy* » permet ainsi d'obtenir une meilleure discrimination entre les particules de la phase catalytique de différents numéros atomiques afin d'évaluer leur taille. En mode HRSTEM, un faisceau d'électrons étroit balaye l'échantillon, pour créer une image point par point, contrairement au HRTEM, où des régions entières sont irradiées simultanément.

ICP OES

L'ensemble des dosages élémentaires des phases catalytiques ont été réalisés à l'institut des Milieux et Matériaux de Poitiers. Le dosage des éléments Mg, Al, Rh a été effectué par spectrométrie d'émission optique couplée à une torche à plasma, aussi appelée *ICP-OES* (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), sur un appareil MPX VARIAN 5110 (Agilent Technologies Inc., Etats-Unis). Pour cela, les éléments des poudres catalytiques ont préalablement été minéralisés à l'aide de solutions d'acides forts dans un four micro-ondes (Anton-Paar Multiwave Pro) selon deux protocoles ci-après :

Protocole	Acides	Quantités (ml)	Cycle de micro-ondes
Minéralisation totale	HNO ₃ (>70 %)	5	Un cycle par échantillon
	HCL (34-37 %)	3	
	H ₂ O (Dilution)	42	
Minéralisation partielle	HNO ₃ (>70 %)	5	Un cycle pour l'ensemble des échantillons
	HCL (34-37 %)	2	
	HF	1	
	H ₃ BO ₃	6	
	H ₂ O (Dilution)	35	

La solution contenant les éléments à analyser est ensuite injectée dans un plasma au contact duquel les atomes libres sont excités et libèrent de l'énergie sous forme d'un rayonnement. Chaque longueur d'onde est alors caractéristique de la présence d'un élément. Cette technique élémentaire peut être qualitative, mais aussi semi-quantitative comme dans ce manuscrit par comparaison des spectres d'émission avec des standards.

Table des illustrations

Liste des tableaux

Tableau 1-1	Enthalpies libres et enthalpies de réactions en fonction de la température pour les deux réactions principales du procédé de reformage du méthane [46]....	22
Tableau 1-2	Activité des principaux métaux de transition utilisés pour la réaction de vaporeformage du méthane comparée à celle du nickel [58].....	28
Tableau 1-3	Température de fusion, de Tamman et de Hüttig des principaux métaux de transitions utilisés industriellement en catalyse hétérogène [61]	36
Tableau 1-4	Composition massique élémentaire de l'alliage base nickel utilisé pour la fabrication additive des échangeurs-réacteurs.....	43
Tableau 2-1	Résultats des analyses élémentaires quantitatives de la surface par XPS effectuées sur les deux supports spinelles MG30 et S30CR.....	57
Tableau 2-2	Résumé des mesures de chimisorption H ₂ en mode statique et des analyses d'images HRSTEM réalisées sur les catalyseurs 1RhMG30-450 et 1RhS30CR-450 en fonction de l'atmosphère de réduction.....	78
Tableau 2-3	Résumé des mesures de chimisorption H ₂ en mode statique et des analyses d'images HRSTEM réalisées sur les catalyseurs 1RhMG30 et 1RhS30CR en fonction de la température de calcination.....	81
Tableau 2-4	Résumé des mesures de chimisorption H ₂ en mode statique et des analyses d'images HRSTEM réalisées sur les catalyseurs 5RhMG30 et 5RhS30CR après pré-réduction en fonction de la température de calcination.....	84
Tableau 2-5	Composition du mélange gazeux à la pression atmosphérique et à température ambiante à l'entrée du cordon chauffant.....	85
Tableau 2-6	Résultat des analyses ICP-OES réalisées après minéralisation totale et partielle des catalyseurs 1RhMG30-450 et 1RhS30CR-450 aux états calciné et vieilli sous conditions hydrothermales	89
Tableau 2-7	Résultat des analyses d'images HRSTEM des catalyseurs 1RhMG30 et 1RhS30CR après vieillissement sous conditions hydrothermales.....	90
Tableau 2-8	Résultat des analyses d'images HRSTEM des catalyseurs 5RhMG30 et 5RhS30CR après vieillissement sous conditions hydrothermales.....	93
Tableau 2-9	Résultats des analyses ICP-OES réalisées après minéralisation totale et partielle des catalyseurs 5RhMG30-450 et 5RhS30CR-450 calcinés et vieillis sous conditions hydrothermales.....	93
Tableau 2-10	Résultat des mesures d'analyses d'images HRSTEM des catalyseurs RhMG30 et RhS30CR avant et après vieillissement sous conditions hydrothermales à 850 °C (ratio molaire H ₂ O/N ₂ = 3)	95
Tableau 3-1	Formulations types des suspensions étudiées	108
Tableau 3-2	Evolution des paramètres rhéologiques des suspensions MEK/EtOh de catalyseur 1RhMG30 pour différents taux de dispersant (0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 et 2 m/m%). Les suspensions sont chargées à 12 vol%, et à 4 m/m% de liant	111

Tableau 3-3 Evolution des paramètres rhéologiques des suspensions MEK/EtOh de catalyseur 1RhMG30-450 à différents taux de charge volumique en matière sèche (4 ; 8 et 12 vol%). Les suspensions sont chargées à 2 m/m% de dispersant, et à 4 m/m% de liant	113
Tableau 3-4 Formulations types des suspensions aqueuses étudiées	123
Tableau 3-5 Evolution des paramètres rhéologiques des suspensions aqueuses au cours du temps pour des ratios $\text{HNO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1,7 \text{ mmol/g}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 3,1 \text{ g/g}$ (i.e. 8 vol% en catalyseur).....	125
Tableau 3-6 Evolution des paramètres rhéologiques pour des suspensions aqueuses à différents taux de charge volumique en catalyseur 1RhMG30-450 (4 ; 8 et 12 vol%). Le rapport $\text{HNO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1,7 \text{ mmol/g}$ est conservé constant.....	128
Tableau 4-1 Résumé des mesures de tension de surface, masse volumique et viscosité des suspensions catalytiques utilisées.....	147
Tableau 4-2 Détermination des longueurs et nombres capillaires associés aux vitesses de retrait pour l'ensemble des suspensions.....	150
Tableau 5-1 Nature des catalyseurs et masses de rhodium impliquées dans les mesures de conversion de méthane dans le banc KAM	211

Liste des figures

Figure 1-1 Répartition de la consommation mondiale d'hydrogène par secteur d'activité en 2006 [1] [2][3].....	9
Figure 1-2 Nature de l'hydrogène produit en Europe en 2006 [5].....	10
Figure 1-3 Principales sources d'énergie fournie dans le monde en 2015 [7]	11
Figure 1-4 Evolution de l'énergie finale consommée dans le monde entre 1975 et 2015 [7] [9]	12
Figure 1-5 Evolution de la répartition du budget de la recherche publique (par technologie) de l'ensemble des pays membres de l'Agence Internationale de l'Energie (IEA) [9]	12
Figure 1-6 Cartographie des moyens de stockage stationnaire d'électricité selon leurs temps de décharge et leurs puissances [17] [18]	13
Figure 1-7 Principales origine de l'hydrogène produit dans le monde en 2006 [29] [31]	16
Figure 1-8 Schéma de principe de fonctionnement d'une pile à combustible type PEM [43].	19
Figure 1-9 Réserves estimées en gaz naturel dans le monde en 1995, 2005 et 2015 [11]	20
Figure 1-10 Descriptif des étapes du procédé SMR.....	20
Figure 1-11 Exemple d'une unité SMR sur un site d'exploitation AIR LIQUIDE [48]	23
Figure 1-12 Diagramme du procédé de vaporeformage du gaz naturel. (ratio molaire $H_2O/CH_4 = 2,5$ à $4,0$, $T_{sortie} = 900$ à 1100 °C, $P_{sortie} = 20$ à 30 bars) [49].....	24
Figure 1-13 Équilibre thermodynamique de la réaction de vaporeformage du méthane en fonction du ratio H_2O/CH_4 (S/C) à 20 bars (A) et en fonction de la pression totale pour un ratio molaire $H_2O/CH_4 = 1,7$ (B) [46].....	25
Figure 1-14 Etapes chimiques des réactions de catalyse à la surface d'une particule de catalyseur [2].....	27
Figure 1-15 Photographie de barillets de catalyseurs classiquement utilisés dans les tubes SMR des unités AIR LIQUIDE (diamètre environ 1 cm)	30
Figure 1-16 Profils longitudinaux des températures internes et de peau d'un tube SMR [59].....	31
Figure 1-17 Durée de vie des tubes SMR en fonction de la température de peau à une pression de 30 bars [60]	32
Figure 1-18 Variation des débits et pressions longitudinales au sein d'un tube dans les unités SMR [59]	33
Figure 1-19 Représentation des deux principaux mécanismes de coalescence de particules actives métalliques présentes en surface d'un catalyseur (A : mûrissement d'Ostwald par migration d'atomes en surface ou en phase vapeur, B : phénomène de migration de cristallites métalliques) [67].....	35
Figure 1-20 Innovations pour l'intensification des réacteurs SMR par design dit « à baïonnette » (HTC) de Lurgi GmbH (A) et dit « à convection » (HTCR) de Haldor-Topsøe (B) [72] [73].....	38
Figure 1-21 Exemple de mise en forme de structures en tôle pour l'élaboration de substrats catalytiques et structures Catacel SSR vendue par la société JONSHON MATTHEY [74].....	39

Figure 1-22 Exemple de micro-réacteur pour la production d'hydrocarbures par la procédé Fischer-Tropsch avec un catalyseur Co/Al ₂ O ₃ sous forme de dépôt sur des canaux réactifs gravés [81].....	41
Figure 1-23 Démonstrateur de concept pour la production d'hydrogène par SMR grâce à un échangeur-réacteur métallique à plaques (Sydney, Australie) [84].....	41
Figure 1-24 Schéma d'un assemblage de plaques céramiques pour l'élaboration d'échangeurs-réacteurs millistructurés. Chaque une plaque ayant une fonction propre (réaction catalytique, retour syngas et apport de chaleur par conduction) [87].....	42
Figure 1-25 Partie d'un échangeur-réacteur en cours de fabrication additive LBM (opération de dépoudrage).....	43
Figure 1-26 Vue d'ensemble d'un échangeur-réacteur avec vue en coupe des canaux internes fonctionnalisés avec du catalyseur.....	44
Figure 1-27 Représentation des différents points clés intervenant dans la conception d'échangeurs-réacteurs structurés fonctionnels.....	45
Figure 2-1 Analyses DRX des supports bruts commerciaux MG30 et S30CR.....	52
Figure 2-2 Distributions granulométriques en volume et en nombre des poudres commerciales brutes de spinelle MG30 et S30CR.....	53
Figure 2-3 Observation MEB de la microstructure de la poudre de spinelle brute commerciale MG30.....	54
Figure 2-4 Distributions granulométriques de la poudre de spinelle SASOL MG30 après attrition et de la poudre spinelle S30CR brute commerciale (fréquence en nombre et en volume).....	55
Figure 2-5 Observations MEB des poudres MG30 après attrition et S30CR brute.....	55
Figure 2-6 Classification IUPAC suivant la forme des isothermes d'adsorption et de désorption de N ₂ [110].....	56
Figure 2-7 Mesures d'adsorption et de désorption d'azote par la méthode BJH pour la détermination des tailles et volumes de pores des deux supports de catalyseurs.....	56
Figure 2-8 Clichés de diffraction et images HRTEM des supports spinelles de structure MgAl ₂ O ₄ , MG30 (a) et S30CR (b).....	57
Figure 2-9 Surface spécifique développée par les supports spinelles MG30 et S30CR en fonction de la température de calcination sous air (4 heures de palier, montée et descente à 5 °C/min).....	58
Figure 2-10 Représentation schématique de particules à la surface d'un support présentant des interactions a) faibles (particule 3D), b) intermédiaires et c) fortes (particule 2D) [118].....	60
Figure 2-11 Représentation schématique de particules actives ancrées a) par une barrière physique, b) par la présence de défauts et d'impuretés et c) par épitaxie [118]...	60
Figure 2-12 Représentation schématique de phases désactivées a) par encapsulation partielle ou totale de la phase active par le support, b) par formation d'interphases et de composants interfaciaux et c) par transferts d'électrons de la phase active vers le support et du support vers la phase active [118].....	60
Figure 2-13 Distributions granulométriques en volume et en nombre des tailles de particules des deux supports après imprégnation.....	61

Figure 2-14 Analyse ATD-ATG sous air dynamique (10 °C/min) d'un catalyseur 10RhMG30 synthétisé avant calcination	63
Figure 2-15 Évolution de la nature des phases actives en fonction de la température de calcination, estimée dans les travaux de R. Faure, pour un catalyseur 20RhMG30-450 [59]	63
Figure 2-16 Analyses HTDRX des catalyseurs 10RhMG30-450 et 10RhS30CR-450.....	65
Figure 2-17 Analyse ATD-ATG sous air (10 °C/min) d'un catalyseur 10RhS30CR-450.....	66
Figure 2-18 Évolution estimée de la nature des phases actives en fonction de la température de calcination pour les catalyseurs supportés 10RhMG30-450 et 10RhS30CR-450.....	66
Figure 2-19 Analyse TPO d'un catalyseur 5RhS30CR-450	67
Figure 2-20 Surface développée par des phases actives exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{métal}}$ en fonction du diamètre des particules métalliques (pour un facteur stœchiométrique = 2) .	68
Figure 2-21 Analyses TPR réalisées sur des catalyseurs 1RhMG30 et 1RhS30CR calcinés sous air à 450, 600 et 900 °C pendant 4 heures	69
Figure 2-22 Analyses TPR réalisées sur deux catalyseurs 1RhMG30 après une et deux calcinations successives à 450 °C/4 h sous air (1 °C/min).....	71
Figure 2-23 Analyses TPR/TPO/TPR réalisées sur les catalyseurs 1RhMG30-450 et 1RhS30CR-450.....	72
Figure 2-24 Analyses TPR des catalyseurs 5RhMG30 et 5RhS30CR calcinés à 450, 600 et 900 °C pendant 4 heures sous air	74
Figure 2-25 Analyses TPR/TPO/TPR du catalyseur 5RhMG30-450	74
Figure 2-26 Analyses TPR des catalyseurs 1RhMG30-450 pré-réduits dans les conditions disponibles en laboratoire pour la réduction préliminaire au vieillissement hydrothermal (Ar/2% H_2 , débit 140 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)	76
Figure 2-27 Observations HRSTEM des catalyseurs 1RhMG30-450 à l'état frais et pré-réduits à 350 °C/1h (a et b) et à 1000 °C/1h (c et d)	77
Figure 2-28 Observations HRSTEM des catalyseurs 1RhS30CR-450 à l'état frais et pré-réduits à 350 °C/1h (e et f) et à 1000 °C/1h (g et h)	77
Figure 2-29 Images HRTEM d'un catalyseur 1RhS30CR-450 pré-réduit à 1000 °C/1h (a), et zoom sur des phases actives en interaction forte avec le support (b) et encapsulées (c).....	79
Figure 2-30 Observations HRSTEM des catalyseurs 1RhMG30 (a-f) et 1RhS30CR (g-l) à l'état frais, calcinés à 450 °C (a, b, g et h), 600 °C (c, d, i et j), et 900 °C (e, f, k et l) et pré-réduits à 1000 °C/1h.....	80
Figure 2-31 Observations HRSTEM des catalyseurs 5RhMG30 (a-f) et 5RhS30CR (g-l) à l'état frais, calcinés à 450 °C (a, b, g et h), 600 °C (c, d, i et j), et 900 °C (e, f, k et l) et pré-réduits à 1000 °C/1h.....	83
Figure 2-32 Schéma PID du banc de réduction et de vieillissement hydrothermal des catalyseurs	84
Figure 2-33 Influence de la température de calcination et du vieillissement hydrothermal sur la surface spécifique développée par les supports de catalyseur MG30 et S30CR	86

Figure 2-34 Observations HRSTEM des catalyseurs 1RhMG30 (a, b et c) et 1RhS30CR (d, e et f) calcinés à 450 °C (a et d), 600 °C (b et e) et 900 °C (c et f), pré-réduits à 1000 °C/1h et vieillis sous conditions hydrothermales (850 °C, ratio molaire H ₂ O/N ₂ = 3) pendant 15 heures.....	87
Figure 2-35 Observations HRTEM des catalyseurs 1RhMG30-600 (a), 1RhS30CR-600 (b) et 1RhS30CR-900 (c), pré-réduits à 1000 °C/1h et vieillis sous conditions hydrothermales (850 °C, ratio molaire H ₂ O/N ₂ = 3) pendant 15 heures	88
Figure 2-36 Observations HRSTEM des catalyseurs 5RhMG30 (a, b et c) et 5RhS30CR (d, e et f) calcinés à 450 °C (a et d), 600 °C (b et e) et 900 °C (c et f), pré-réduits à 1000 °C/1h et vieillis sous conditions hydrothermales (850 °C, ratio molaire H ₂ O/N ₂ = 3) pendant 15 heures.....	92
Figure 3-1 Représentation du phénomène de dépôt en surface d'un substrat via le procédé sol-gel mis en œuvre par la technique de dip-coating [156]	99
Figure 3-2 Observation MEB d'un dépôt par dip-coating de sol de spinelle MgAl ₂ O ₄ après calcination[87]	99
Figure 3-3 Représentation du mode d'action des différents dispersants par adsorption en surface [171].....	102
Figure 3-4 Distribution granulométrique des particules de catalyseurs supportés 1RhMG30 après imprégnation et calcination, suivi d'un broyage grossier (distributions observées à gauche en volume et à droite en nombre, en phase liquide, sans dispersion préalable).....	105
Figure 3-5 Influence du temps de broyage (désagglomération) à 250 tr.min ⁻¹ sur la viscosité de la suspension finale après homogénéisation pendant 12 h à 150 tr.min ⁻¹ . Les suspensions sont chargées à 12 vol% de matière sèche, 2 m/m% de dispersant, et 4 m/m% de liant	109
Figure 3-6 Distribution granulométrique en volume des particules de catalyseurs supportés 1RhMG30 après imprégnation et après mise en suspension dans le solvant MEK/EtOh (60 min à 250 tr.min ⁻¹ et 12 heures à 150 tr.min ⁻¹).....	110
Figure 3-7 Influence de la température (10 ; 20, et 30 °C) sur la viscosité des suspensions catalytiques 1RhMG30-450. Les suspensions sont chargées à 12 vol% de matière sèche, 2 m/m% de dispersant, 4 m/m% de liant.....	110
Figure 3-8 Influence du taux de dispersant (0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 m/m%) sur la viscosité d'une suspension de catalyseur 1RhMG30. Les suspensions sont chargées à 12 vol%, et à 4 m/m% de liant.....	111
Figure 3-9 Influence du taux de liant (1 ; 2 ; 4 ; et 8 m/m%) sur la viscosité d'une suspension de catalyseur 1RhMG30. Les suspensions sont chargées à 12 vol% de matière sèche, et à 2 m/m% de dispersant.....	112
Figure 3-10 Influence du taux de charge volumique en matière sèche (1RhMG30) sur la viscosité des suspensions MEK/EtOh (4 ; 8 et 12 vol%). Les suspensions sont chargées à 2 m/m% de dispersant, et à 4 m/m% de liant.....	113
Figure 3-11 Analyse thermogravimétrique ATD-ATG sous air dynamique du liant (LP51-03) (1 °C/min)	114
Figure 3-12 Analyse thermogravimétrique ATD-ATG sous air dynamique du dispersant (CP213) (1 °C/min)	115

Figure 3-13 Analyse thermogravimétrique ATD-ATG sous air dynamique d'une poudre de catalyseur 1RhMG30, récupérée après évaporation à 50 °C d'une suspension MEK/EtOh (2 m/m% de dispersant, 4 m/m% de liant). Perte de masse comparée par rapport à la masse totale d'échantillon après évaporation. (1 °C/min)	116
Figure 3-14 Représentation schématique du modèle de la double couche et de l'interaction oxyde-solution [196]	118
Figure 3-15 Evolution du potentiel électrostatique à partir d'une surface chargée et position du plan de cisaillement associé au potentiel zêta (modèle de Stern-Gouy-Chapman) [197]	118
Figure 3-16 Evolution du potentiel zêta et de la conductivité en fonction du pH, pour les deux poudres supports de catalyseurs utilisées	120
Figure 3-17 Evolution du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée (juste après l'ajout d'acide et après 30 min de stabilisation)	121
Figure 3-18 Mesures ICP-OES réalisées sur des suspensions de catalyseurs 5RhMG30 et 5RhS30CR acidifiées à pH 9 ; 5 et 2,5. La quantité de matière est mesurée en fonction de la quantité massique incorporée, en mg/l et en %	122
Figure 3-19 Evolution du pH en fonction de la durée de vieillissement de suspensions aqueuses, pour différents ratios $\text{HNO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, à un taux de charge en matière sèche constant de 8 vol%	124
Figure 3-20 Evolution de la viscosité au cours du temps pour des suspensions aqueuses avec des ratios $\text{HNO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1,7 \text{ mmol/g}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 3,1 \text{ g/g}$ (i.e. 8 vol% en catalyseur)	125
Figure 3-21 Evolution de la viscosité au cours du vieillissement (1 h ; 24 h ; 120 h ; 240 h) pour différentes teneurs en acide	126
Figure 3-22 Résumé des valeurs de viscosité mesurées pour sur les suspensions aqueuses pour différents rapports $\text{HNO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ après 10 jours de vieillissement ($\text{H}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 3,1 \text{ g/g}$, 8 vol%)	127
Figure 3-23 Mesures ICP-OES réalisées sur des surnageants prélevés une suspension de catalyseur 1RhMG30 acidifiée à 2,11 mmol/g après différents temps de vieillissement (pH 3,5). Quantité de matière mesurée en fonction de la quantité massique incorporée (en %) après 1 h ; 24 h et 5 j.	127
Figure 3-24 Influence du taux de charge volumique en matière sèche sur la viscosité de suspensions aqueuses après 10 jours de vieillissement (rapport constant $\text{HNO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1,7 \text{ mmol/g}$)	128
Figure 3-25 Fissures lors du séchage d'un sol de précurseurs [104]	129
Figure 3-26 Observations HRSTEM d'un catalyseur 1RhMG30-450 récupéré d'une suspension en base aqueuse maintenue 2 mois sous rotation à pH 4 et évaporée. Le catalyseur a été recalciné à 450 C°/4 h sous air puis réduit à 1000 °C/1 h sous Ar/2%H ₂	130
Figure 4-1 Observations MEB en surface d'un coupon brut en Inconel 625 élaboré par LBM	135
Figure 4-2 Caractérisation de la surface des coupons par interférométrie optique	135

Figure 4-3 Structure d'un dépôt catalytique en surface d'un substrat métallique, avec les différentes couches intermédiaires possibles [160].....	136
Figure 4-4 Variation de masse relative à la croissance d'une couche d'oxyde en surface des substrats en Inconel 625, lors de la préoxydation sous air à différentes températures, pendant 10 h (montée et descente à 10 °C/min)	138
Figure 4-5 Observations MEB de la surface des coupons après préoxydation sous air pendant 10 h à différentes températures : 450 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c) and 1000 °C (d).....	138
Figure 4-6 Analyse DRX de la surface de coupons après préoxydation sous air pendant 10 h à différentes températures : 450 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c) and 1000 °C (d).....	139
Figure 4-7 Analyse EDS de la surface d'un coupon après préoxydation à 900 °C pendant 10 h sous air.....	139
Figure 4-8 Dispositif expérimental de dip-coating utilisé pour l'enduction des coupons.....	142
Figure 4-9 Abaque du dispositif de dépôt par dip-coating disponible au laboratoire. Vitesse linéique exprimée en fonction de la tension appliquée au moteur pas à pas	143
Figure 4-10 Dispositif de mesure de tension de surface à l'aide d'une lame de Wilhelmy en platine (modèle PT11) [227]	145
Figure 4-11 Relation entre la vitesse de retrait et le taux de cisaillement appliqué à la suspension pour des tailles d'entrefer comprises entre 2 cm et 0,05 cm.....	147
Figure 4-12 Représentation du ménisque formé lors du retrait du solide de la suspension [228]	150
Figure 4-13 Epaisseurs théoriques de films de suspension déposés pour les suspensions MEK/EtOh (a, c) et H ₂ O (b, d) suivant la loi de LLD (a et b) et LLD modifiée tenant compte de l'action maximale des tensioactifs (c et d).....	152
Figure 4-14 Epaisseurs théoriques des dépôts de films de suspensions pour les solvants MEK/EtOh et H ₂ O dans le cas de la loi de LLD modifiée prenant en compte le système de double couche de J. Seiwert.....	154
Figure 4-15 Vue d'ensemble d'une partie des dépôts de suspensions catalytiques (voie MEK/EtOh) sur des coupons (1RhMG30, taux de charge à 4, 8 et 12 vol%) à quatre vitesses de retrait différentes (1, 3, 6 et 12,5 mm/s) et après 1, 2 et 3 dips successifs.....	155
Figure 4-16 Observations MEB du front de dépôt sur un coupon après 3 enductions de catalyseur 1RhMG30 avec une suspension chargée à 8 vol% déposée à une vitesse de retrait de 6 mm/s.....	155
Figure 4-17 Influence de la vitesse de retrait sur la masse surfacique déposée, après un dip, pour les trois suspensions MEK/EtOh étudiées	156
Figure 4-18 Evolution de la masse surfacique déposée sur les coupons en fonction du nombre de dépôts pour différentes vitesses de retrait et les trois suspensions MEK/EtOh étudiées	158
Figure 4-19 Evolution de la masse surfacique déposée sur les coupons après chaque enduction pour les trois suspensions MEK/EtOh préparées. Différentes vitesses de retrait sont étudiées.....	160

Figure 4-20 Observations MEB de la surface après dépôt de suspensions MEK/EtOh et calcination des coupons à différentes masses surfaciques (a : 0,4 mg.cm ⁻² , b : 0,9 mg.cm ⁻² , c : 1,5 mg.cm ⁻² , d : 2,1 mg.cm ⁻² , e : 3,0 mg.cm ⁻² , f : 3,7 mg.cm ⁻²)....	161
Figure 4-21 Cartographie EDS de la surface d'un coupon présentant un dépôt de catalyseur en surface de 1 mg.cm ⁻²	162
Figure 4-22 Evolution de la rugosité des dépôts sur les substrats, mesurée par interférométrie optique, en fonction de la masse surfacique de catalyseur déposée par voie MEK/EtOh.....	162
Figure 4-23 Observation MEB de la surface d'un coupon après enduction de suspension catalytique en voie MEK/EtOh et calcination (3,7 mg.cm ⁻²).....	163
Figure 4-24 Observations MEB en coupe de l'épaisseur de dépôts de suspensions MEK/EtOh. Différentes masses surfaciques sont représentées (a : 0,9 mg.cm ⁻² , b : 1,0 mg.cm ⁻² , c : 1,5 mg.cm ⁻² , d : 2,3 mg.cm ⁻² , e : 2,6 mg.cm ⁻² , f : 3,7 mg.cm ⁻²).....	164
Figure 4-25 Relation entre la masse surfacique et l'épaisseur des dépôts de suspensions catalytiques en voie MEK/EtOh.....	165
Figure 4-26 Observation MEB de la morphologie de surface d'un dépôt de catalyseur, élaboré par voie MEK/EtOh, permettant d'observer l'organisation granulaire après calcination à 450 °C pendant 4 h.....	165
Figure 4-27 Influence combinée de la viscosité et de la vitesse de retrait du coupon sur l'épaisseur de catalyseur déposée après 1 dip avec les suspensions de la voie MEK/EtOh	166
Figure 4-28 Relation entre les paramètres du procédé de dip-coating et les épaisseurs finales des dépôts de catalyseur réalisés avec les suspensions MEK/EtOh.....	167
Figure 4-29 Observation de l'état de surface des coupons en fonction de l'angle d'inclinaison du coupon lors de la fabrication, de la gauche vers la droite : 90°, 85°, 80°, 75°, 70°, 65°, 55°, 50°	168
Figure 4-30 Rugosité en surface des coupons en fonction de l'angle d'inclinaison du coupon lors de la fabrication, déterminée par profilométrie de contact.....	168
Figure 4-31 Masse surfacique de catalyseur déposée en fonction de la rugosité moyenne du substrat pour des coupons élaborés par LBM au PIMM. Enduction par dip-coating avec une suspension MEK/EtOh à 8 vol%, et après 4 dips successifs à 12,5 mm/s.....	169
Figure 4-32 Représentation 3D de la surface du coupon recouverte d'une couche primaire et vue en coupe et en surface d'un dépôt de couche primaire.....	170
Figure 4-33 Observation MEB et pointés EDS en coupe d'un coupon en Inconel 625 recouvert d'une couche primaire épaisse d'alumine (environ 30 µm) et d'une couche de catalyseur 1RhMG30, déposée par dip-coating en voie MEK/EtOh..	171
Figure 4-34 Vue d'ensemble d'une partie des dépôts de suspensions catalytiques réalisés en voie aqueuse sur des coupons (1RhMG30, taux de charge à 4, 8 et 12 vol%) à quatre vitesses de retrait différentes (1, 3, 6 et 12,5 mm/s), après 1, 2 et 3 enductions.....	172
Figure 4-35 Influence de la vitesse de retrait sur la masse surfacique déposée après un dip pour les trois suspensions aqueuses préparées.....	173

Figure 4-36 Evolution de la masse surfacique déposée sur les coupons en fonction du nombre de dépôts. Différentes vitesses de retrait pour les trois suspensions aqueuses préparées sont représentées.....	174
Figure 4-37 Evolution de la masse surfacique déposée sur les coupons après chaque enduction de suspensions aqueuses pour différentes vitesses de retrait.....	175
Figure 4-38 Observations MEB de la surface de dépôts de suspensions en voie aqueuse, après calcination. Différentes masses surfaciques sont représentées (a : 0,3 mg.cm ⁻² , b : 0,6 mg.cm ⁻² , c : 1,0 mg.cm ⁻² , d : 1,5 mg.cm ⁻² , e : 2,0 mg.cm ⁻² , f : 2,7 mg.cm ⁻²)	176
Figure 4-39 Evolution de la rugosité moyenne et maximale des dépôts de suspensions aqueuses sur les substrats, mesurée par interférométrie optique en fonction de la masse surfacique.....	177
Figure 4-40 Observations MEB en coupe de l'épaisseur de dépôts de suspensions aqueuses. Différentes masses surfaciques sont représentées (a : 0,3 mg.cm ⁻² , b : 0,5 mg.cm ⁻² , c : 1,1 mg.cm ⁻² , d : 1,5 mg.cm ⁻² , e : 2,1 mg.cm ⁻² , f : 2,7 mg.cm ⁻²).....	177
Figure 4-41 Observation MEB de la surface d'un dépôt de catalyseur réalisé en voie aqueuse permettant d'observer la porosité apparente du dépôt et l'organisation granulaire après calcination à 450 °C.....	178
Figure 4-42 Relation entre la masse surfacique et l'épaisseur des dépôts de suspensions catalytiques réalisés en voie aqueuse.....	178
Figure 4-43 Représentation de l'influence combinée de la viscosité et de la vitesse de retrait du coupon sur l'épaisseur déposée après 1 dip avec les suspensions de la voie aqueuse.....	179
Figure 4-44 Relation entre les paramètres du procédé de dip-coating et l'épaisseur finale de catalyseur déposée dans le cas des suspensions aqueuses.....	180
Figure 4-45 Représentation des rapports K ₁ , K ₂ et K ₃ correspondant aux épaisseurs réelles déposées par rapport aux épaisseurs théoriques après une enduction, pour les suspensions en voies MEK/EtOh et aqueuse. Les lois de LLD (a et b) et LLD modifiées (c et d) et LLD modifiée+Ra (e et f) sont considérées.	183
Figure 4-46 Mesures d'adhérence des dépôts par sollicitation sous ultrasons (35 W, éther de pétrole) en fonction de la température de calcination. Masse surfacique déposée de 2 mg.cm ⁻² par voie MEK/EtOh et voie aqueuse.....	186
Figure 4-47 Observations MEB de la surface d'un dépôt de suspension base aqueuse calciné à 450 °C pendant 4 heures, après 5 minutes de sollicitation ultrasonique (a et b) et après 30 minutes (c et d) (35 W, éther de pétrole).....	186
Figure 4-48 Mesures de l'adhérence de dépôts de catalyseur sur des substrats bruts et sur une couche de primaire de 30 µm (35 W, éther de pétrole).....	187
Figure 5-1 Représentation globale d'un échangeur-réacteur et vue en coupe d'un module avec une série de canaux comprenant deux canaux d'apport de chaleur, deux canaux pour les réactifs et un canal pour le retour des produits de la réaction SMR.....	193
Figure 5-2 Représentation schématique du procédé d'enduction.....	195

Figure 5-3 Détermination des débits en sortie des pompes péristaltique, en fonction de la vitesse linéique considérée dans des canaux (2 mm de diamètre), pour différents nombres de canaux.....	196
Figure 5-4 Protocole de fonctionnalisation catalytique des maquettes et des échangeurs-réacteurs millistructurés.....	196
Figure 5-5 Maquette à « canaux droits » possédant 20 canaux parallèles de 2 mm de diamètre sans et avec la zone de distribution démontable.....	197
Figure 5-6 Influence du taux de charge en matière sèche dans la suspension catalytique et de la vitesse de retrait dans les canaux, sur la masse surfacique déposée dans les maquettes, mesurée après calcination sous air à 450 °C/4 h.....	198
Figure 5-7 Influence de la vitesse de retrait et du nombre d'enductions successives, sur la masse surfacique déposée dans les maquettes, avec une suspension à 8 vol% (1,6 mPa.s), mesurée après calcination sous air à 450 °C/4 h.....	199
Figure 5-8 Schéma de découpe d'une maquette simple « à canaux droits » pour l'observation de l'homogénéité du dépôt catalytique. 4 sections sont considérées.....	199
Figure 5-9 Observations MEB en coupe du canal n°11 d'une maquette « à canaux droits » selon 4 sections verticale après dépôt et calcination.....	200
Figure 5-10 Observations MEB en coupe des canaux n° 4, 11 et 17 d'une maquette « à canaux droits » selon les sections 2 et 4 après dépôt et calcination.....	200
Figure 5-11 Représentation d'une maquette « d'éclatement », de profil et en coupe, permettant d'observer les canaux réactifs ainsi que la zone de distribution utilisée pour homogénéiser la distribution du flux gazeux réactif.....	201
Figure 5-12 Représentation d'une maquette avec le système de connectique et de jauge associée utilisée pour les enductions. Plan détaillé en coupe avec définition des zones distinctes : (a) Reverse Point, (b) limite fixée pour le front d'enduction, (c et d) canaux droits, (e) fin des canaux droits, (f) dans la zone de distribution, (g) bas de la zone de distribution.....	202
Figure 5-13 Observations MEB en coupe des dépôts réalisés dans une maquette d'éclatement suivant les 6 zones précédemment identifiées (a) Reverse Point, (b) à 1 cm en dessous du RP, (c et d) au milieu des canaux droits, sur chacune des deux séries de canaux réactifs (e) en bas des canaux droits, (f) dans la zone de distribution, (g) en bas de la zone de distribution.....	204
Figure 5-14 Représentation d'un échangeur-réacteur (modèle V5) de taille semi-industrielle en comparaison avec les maquettes précédemment fonctionnalisées.....	205
Figure 5-15 Montage utilisé pour l'enduction de l'échangeur-réacteur V5 de taille semi-industrielle.....	205
Figure 5-16 Observation par endoscope de l'entrée de la zone de distribution d'un échangeur-réacteur V4, après enduction sans débouchage par air comprimé.....	206
Figure 5-17 Observation par endoscope de l'entrée de la zone de distribution d'un échangeur-réacteur V4 après enduction avec débouchage par contre-pression.....	207
Figure 5-18 Observations MEB en coupe du dépôt interne réalisé sur les canaux d'un échangeur-réacteur de taille semi-industrielle en dessous du RP (a, b et c), en bas des canaux (d, e et f), et dans la zone de distribution (g, h et i).....	207

Figure 5-19 Vue d'ensemble du banc (KAM) de test de conversion cinétique des catalyseurs.....	209
Figure 5-20 Représentation schématique de la partie réactive du banc KAM	210
Figure 5-21 Résultats de conversion de CH ₄ et de sélectivité CO (a) et compositions des syngas en sortie du réacteur (b) pour les 4 catalyseurs testés. Résultats après 120 h en conditions SMR (850 °C, S/C = 3, 20 bars, 147 ms).....	212
Figure 5-22 Banc de conversion pilote (THOR) pour les tests de conversion des échangeurs-réacteurs de taille semi-industrielle et résultat d'un test de conversion longue durée de CH ₄ avec un échangeur-réacteur V4 fonctionnalisé	213
Figure 5-23 Observations HRSTEM du catalyseur après 4000 h de fonctionnement en conditions SMR. Catalyseur récupéré dans un canal en dessous du RP	213
Figure 5-24 Comparaison des pertes de masses par sollicitation ultrasonique (35 W) dans l'eau et l'éther de pétrole, pour des dépôts de catalyseurs réalisés par voie MEK/EtOh (2 mg.cm ⁻²)	214

Bibliographie

- [1] C. Boyer, « Hydrogène », Techniques de l'ingénieur. 10-févr-2012.
- [2] M. Guisnet et C. Naccache, « Catalyse hétérogène - Mode d'action des catalyseurs », *Techniques de l'ingénieur*. 10-déc-2004.
- [3] AFHYPAC, « Production et consommation d'hydrogène 2016 », 2016.
- [4] C. Naccache, « Catalyse hétérogène dans les procédés industriels ». Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [5] K. Filmon, « Rapport final du projet VABHYOGAZ : produire de l'hydrogène à partir d'un centre d'enfouissement », 2010.
- [6] F. Suleman, I. Dincer, et M. Agelin-Chaab, « Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n° 21, p. 6976-6987, juin 2015.
- [7] World Energy Council, « World Energy Ressources », 2016.
- [8] « Le nucléaire en chiffres », *EDF France*, 20-juill-2015. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.edf.fr/groupe-edf/>.
- [9] International Energy Agency, « Key World Energy Statistics 2017 ».
- [10] Laurent Kalinowski et Jean-Marc Pastor, « L'hydrogène: vecteur de la transition énergétique? », Rapport au nom de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- [11] BP, « BP Statistical Review of World Energy 2016 », 65th Edition, 2016.
- [12] Arnaud Renaud, Olivier Lacroix, et Delphine Riu, « Étude sur le potentiel du stockage d'énergies », nov. 2013.
- [13] Pierre Thouverez, « Stockage de l'énergie: l'avènement des batteries à flux organique non toxiques », *Techniques de l'Ingénieur*, 06-mars-2017.
- [14] H. Blanco et A. Faaij, « A review at the role of storage in energy systems with a focus on Power to Gas and long-term storage », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, p. 1049-1086, janv. 2018.
- [15] W. Liu, F. Wen, et Y. Xue, « Power-to-gas technology in energy systems: current status and prospects of potential operation strategies », *J. Mod. Power Syst. Clean Energy*, vol. 5, n° 3, p. 439-450, mai 2017.
- [16] M. D. S. Jean, V. Lacroix, P. Baurens, et C. Bouallou, « Procédé de fabrication de Gaz Naturel de Synthèse par couplage d'une méthanation avec une électrolyse de vapeur d'eau à haute température », p. 9, 2013.
- [17] IFPEN, « Les technologies actuelles de stockage et leur état de maturité », 2013. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr>.
- [18] ENEA Consulting, « Le Stockage d'Energie », 2012.
- [19] M. Bailera, P. Lisbona, L. M. Romeo, et S. Espatolero, « Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO2 », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 69, p. 292-312, mars 2017.
- [20] S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar, et D. Stolten, « Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n° 12, p. 4285-4294, avr. 2015.

- [21] K. Ghaib et F.-Z. Ben-Fares, « Power-to-Methane: A state-of-the-art review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, p. 433-446, janv. 2018.
- [22] ENGIE, « Lancement à Davos du « Hydrogen Council » », Davos, Suisse, 17-janv-2017.
- [23] Ministère de la transition écologique et solidaire, « Plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique », Rapport Ministériel, 2018.
- [24] T. Alleau, « Le Power to Gas », AFHYPAC, Memento sur l'hydrogène, mars 2017.
- [25] G. Gahleitner, « Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 5, p. 2039-2061, févr. 2013.
- [26] « 2016-12-17_Liste_laureats_appel_projets_territoires_hydrogene.pdf ». .
- [27] INERIS, « Transition énergétique - Stockage souterrain de l'hydrogène », Verneuil-en-Halatte, 15-10182-03229A, mars 2015.
- [28] I. Dincer et C. Acar, « Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n° 34, p. 11094-11111, sept. 2015.
- [29] P. Nikolaidis et A. Poulikkas, « A comparative overview of hydrogen production processes », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, p. 597-611, janv. 2017.
- [30] R. Kothari, D. Buddhi, et R. L. Sawhney, « Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, n° 2, p. 553-563, févr. 2008.
- [31] H. Balat et E. Kirtay, « Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 14, p. 7416-7426, juill. 2010.
- [32] P. van Beurden, *Review on the catalytic aspects of steam methane reforming*. Energy Research Centre of the Netherlands, 2004.
- [33] AFHYPAC et IFPEN, « Production d'hydrogène à partir de reformage et d'oxydation partielle », 3.1.1, 2011.
- [34] M. A. O'Brien et B. Sc, « An Investigation into Coking on Catalyst Support Materials & Supported Metal Catalysts », p. 272.
- [35] N. Boudet, P. Marion, et M. Roy-auberger, « Gazéification du charbon », p. 21, 2009.
- [36] O. Megret, L. HUBERT, M. CALBRY, E. TRABLY, et H. CARRERE, « Production d'hydrogène à partir de déchets. Etat de l'art et potentiel d'émergence », n° 13-0239/1A, p. 227.
- [37] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, et F. Frusteri, « Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 249, n° 1, p. 119-128, août 2003.
- [38] D. R. Sahoo, S. Vajpai, S. Patel, et K. K. Pant, « Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst », *Chem. Eng. J.*, vol. 125, n° 3, p. 139-147, janv. 2007.
- [39] AFHYPAC, « Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau », Mémento 3.2.1, janv. 2017.
- [40] A. Damien, « Hydrogène par électrolyse de l'eau », *Tech. Ing.*, p. 12, 1992.

- [41] C. Acar et I. Dincer, « Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 1, p. 1-12, janv. 2014.
- [42] I. Dincer et C. Acar, « Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n° 34, p. 11094-11111, sept. 2015.
- [43] G. Fontes, « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques », p. 219.
- [44] J. C. Molburg et R. D. Doctor, « Hydrogen from steam-methane reforming with CO₂ capture », in *20th annual international Pittsburgh coal conference*, 2003, p. 1-21.
- [45] F. Giroudière et A. L. Gall, « Production des gaz de synthèse par vaporeformage », *Ref: TIP452WEB - « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique »*, 10-févr-2012.
- [46] Cornillac, M, « Calcul des grandeurs thermodynamiques à l'équilibre pour les réactions ESR, SMR et WGS », CRCDD, Données internes au groupe Air Liquide, 2010.
- [47] J. R. Rostrup-Nielsen, « Catalysis and large-scale conversion of natural gas », *Catal. Today*, vol. 21, n° 2, p. 257-267, déc. 1994.
- [48] « Air Liquide démarre une unité de production d'hydrogène de grande taille en Allemagne », *Air Liquide*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.airliquide.com/fr/media/air-liquide-demarre-unite-production-dhydrogene-grande-taille-allemande>.
- [49] C. H. Bartholomew et R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Second Edition. 2005.
- [50] F. Farshchi Tabrizi, S. A. H. S. Mousavi, et H. Atashi, « Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches », *Energy Convers. Manag.*, vol. 103, p. 1065-1077, oct. 2015.
- [51] N. Yaghobi, « The role of gas hourly space velocity and feed composition for catalytic oxidative coupling of methane: Experimental study », *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, vol. 25, n° 1, p. 1-10, janv. 2013.
- [52] A. M. Gadalla et B. Bower, « The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂ », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 43, n° 11, p. 3049-3062, janv. 1988.
- [53] A. Parmaliana *et al.*, « Magnesia-Supported Nickel Catalysts: II. Surface Properties and Reactivity in Methane Steam Reforming », *J. Catal.*, vol. 141, n° 1, p. 34-47, mai 1993.
- [54] F. Frusteri, « Potassium-enhanced stability of Ni/MgO catalysts in the dry-reforming of methane », *Catal. Commun.*, vol. 2, n° 2, p. 49-56, mai 2001.
- [55] E. Ruckenstein et Y. H. Hu, « Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 133, n° 1, p. 149-161, déc. 1995.
- [56] S. Wang et G. Q. Lu, « Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 169, n° 2, p. 271-280, mai 1998.

- [57] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, et J. K. Nørskov, « Hydrogen and synthesis gas by steam and CO₂ reforming », in *Advances in Catalysis*, vol. 47, Academic Press, 2002, p. 65-139.
- [58] J. R. Rostrup-Nielsen, « Catalytic Steam Reforming », in *Catalysis*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1984, p. 1-117.
- [59] R. Faure, « Elaboration de catalyseurs supportés à architectures multiéchelles contrôlées pour les procédés de vaporeformage = Elaboration of supported catalyts with controlled multiscale architectures for steam reforming processes », phdthesis, Limoges, 2010.
- [60] Haldor Topsoe, « High precision catalyst loading », *Nitrogen+Syngas*, n° 300, p. 37-41, août 2009.
- [61] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, et F. Kapteijn, « Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 212, n° 1, p. 3-16, avr. 2001.
- [62] C. H. Bartholomew, « Mechanisms of catalyst deactivation », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 212, n° 1, p. 17-60, avr. 2001.
- [63] Y. K. Rao, A. Adjorlolo, et J. H. Haberman, « On the mechanism of catalysis of the Boudouard reaction by alkali-metal compounds », *Carbon*, vol. 20, n° 3, p. 207-212, janv. 1982.
- [64] T. Lindstad, M. Syvertsen, R. J. Ishak, H. B. Arntzen, et P. O. Grøntvedt, « The Influence of Alkalis on the Boudouard Reaction », in *In Proceedings of the Tenth International Ferroalloys Congress, Cape Town, South Africa, 1-4 February 2004; SAIMM: Johannesburg, South Africa*, 2004.
- [65] M. Guisnet et L. Pinard, « Catalyse hétérogène : désactivation et régénération des catalyseurs », *Techniques de l'ingénieur*. p. 27, 2014.
- [66] J. R. Rostrup-Nielsen, « Syngas in perspective », *Catal. Today*, vol. 71, n° 3, p. 243-247, janv. 2002.
- [67] M. Argyle et C. Bartholomew, « Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review », *Catalysts*, vol. 5, n° 1, p. 145-269, févr. 2015.
- [68] J. Sehested, A. Carlsson, T. V. Janssens, P. Hansen, et A. Datye, « Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on MgAl₂O₄ Spinel Supports », *J. Catal.*, vol. 197, n° 1, p. 200-209, janv. 2001.
- [69] V. Tomašić et F. Jović, « State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 311, p. 112-121, sept. 2006.
- [70] M. V. Twigg et J. T. Richardson, « Theory and Applications of Ceramic Foam Catalysts », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 80, n° 2, p. 183-189, mars 2002.
- [71] A. Pinto, « Steam reforming », US5039510A, 13-août-1991.
- [72] « The Global Syngas Technologies Council ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.globalsyngas.org>.
- [73] C. Higman, « Synthesis Gas Processes for Synfuels Production », présenté à EUROGAS '90, Trondheim, 1990.
- [74] William A Whittenberger, « Stackable Structural Reactor (SSR®) Technology ». CATACEL CORP, 2010.
- [75] J. Rostrup-Nielsen, « Steam reforming of hydrocarbons. A historical perspective », p. 6, 2004.

- [76] A. L. Y. Tonkovich, B. Yang, S. T. Perry, S. P. Fitzgerald, et Y. Wang, « From seconds to milliseconds to microseconds through tailored microchannel reactor design of a steam methane reformer », *Catal. Today*, vol. 120, n° 1, p. 21-29, janv. 2007.
- [77] M. Zanfir et A. Gavriilidis, « Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, n° 17, p. 3947-3960, sept. 2003.
- [78] J. J. Lerou, A. L. Tonkovich, L. Silva, S. Perry, et J. McDaniel, « Microchannel reactor architecture enables greener processes », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, n° 1, p. 380-385, janv. 2010.
- [79] Y. Men, H. Gnaser, R. Zapf, V. Hessel, C. Ziegler, et G. Kolb, « Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts in a microchannel reactor », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 277, n° 1-2, p. 83-90, déc. 2004.
- [80] C. Carr, B. Musicó, A. Shibata, et W. Kemp, « Materials Selection for Catalyst Supports », *Univ. Tenn. Honors Thesis Proj.*, mai 2016.
- [81] X. Ying *et al.*, « Efficient Fischer-Tropsch microreactor with innovative aluminizing pretreatment on stainless steel substrate for Co/Al₂O₃ catalyst coating », *Fuel Process. Technol.*, vol. 143, p. 51-59, mars 2016.
- [82] X. Zhai, Y. Cheng, Z. Zhang, Y. Jin, et Y. Cheng, « Steam reforming of methane over Ni catalyst in micro-channel reactor », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n° 12, p. 7105-7113, juin 2011.
- [83] T. Boeltken, A. Wunsch, T. Gietzelt, P. Pfeifer, et R. Dittmeyer, « Ultra-compact microstructured methane steam reformer with integrated Palladium membrane for on-site production of pure hydrogen: Experimental demonstration », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 31, p. 18058-18068, oct. 2014.
- [84] E. L. C. Seris, G. Abramowitz, A. M. Johnston, et B. S. Haynes, « Demonstration Plant for Distributed Production of Hydrogen from Steam Reforming of Methane », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 83, n° 6, p. 619-625, juin 2005.
- [85] X. Wang, J. Zhu, H. Bau, et R. J. Gorte, « Fabrication of Micro-Reactors Using Tape-Casting Methods », p. 5.
- [86] P. Schmidt, « On the Design of a Reactor for High Temperature Heat Storage by Means of Reversible Chemical Reactions », p. 71.
- [87] D. Di Marco, « Microréacteurs pour le vaporeformage du méthane. Développement de catalyseurs spécifiques et études cinétiques associées. », <http://www.theses.fr>, 04-févr-2014. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/s92595>. [Consulté le: 28-août-2018].
- [88] F. Laverne, F. Segonds, et P. Dubois, « Fabrication additive - Principes généraux », *Techniques de l'ingénieur*. p. 20, 2016.
- [89] Clément Margueray et Loïc Volland, « Fabrication additive métallique : technologies et opportunités », Département Mécanique INSA Rouen, Rapport technique de faisabilité, janv. 2015.
- [90] X. Ledoux, Contribution à la mise au point de matériaux métalliques pour les unités de production d'hydrogène par vaporeformage du gaz naturel. Université de Lorraine, 2012.

- [91] B. A. T. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R. D. White, et J. R. Regalbuto, « A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts », in *Advances in Catalysis*, vol. 61, Elsevier, 2017, p. 1-35.
- [92] A. Y. Stakheev et L. M. Kustov, « Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 188, n° 1, p. 3-35, nov. 1999.
- [93] F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Kiennemann, et A. Vaccari, « Preparation and characterisation of a stable Rh catalyst for the partial oxidation of methane », *J. Catal.*, vol. 217, n° 2, p. 245-252, juill. 2003.
- [94] K. Y. Koo, H.-S. Roh, Y. T. Seo, D. J. Seo, W. L. Yoon, et S. Bin Park, « A highly effective and stable nano-sized Ni/MgO–Al₂O₃ catalyst for gas to liquids (GTL) process », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 8, p. 2036-2043, avr. 2008.
- [95] V. V. Kuznetsov, O. V. Vitovskii, et O. A. Gasenko, « Steam reforming of biogas over a Rh/Al₂O₃ catalyst in an annular microreactor », *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 48, n° 4, p. 376-381, juill. 2014.
- [96] A. Maione, F. André, et P. Ruiz, « The effect of Rh addition on Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts deposited on FeCrAlloy fibers for total combustion of methane », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 333, n° 1, p. 1-10, déc. 2007.
- [97] I. Ganesh, « A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: synthesis, processing and applications », *Int. Mater. Rev.*, vol. 58, n° 2, p. 63-112, févr. 2013.
- [98] J. T. Richardson, « Pore Size Effects on Sintering of Ni/Al₂O₃ Catalysts », p. 11.
- [99] F. Basile, G. Fornasari, V. Rosetti, F. Trifirò, et A. Vaccari, « 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 », *Catal. Today*, vol. 91-92, p. 293-297, juill. 2004.
- [100] D. Mei *et al.*, « Highly active and stable MgAl₂O₄-supported Rh and Ir catalysts for methane steam reforming: A combined experimental and theoretical study », *J. Catal.*, vol. 316, p. 11-23, juill. 2014.
- [101] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n° 2, p. 309-319, févr. 1938.
- [102] V. Meille, « Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 315, p. 1-17, nov. 2006.
- [103] G. Germani, A. Stefanescu, Y. Schuurman, et A. C. van Veen, « Preparation and characterization of porous alumina-based catalyst coatings in microchannels », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, n° 18, p. 5084-5091, sept. 2007.
- [104] J. Jia, J. Zhou, J. Zhang, Z. Yuan, et S. Wang, « The influence of preparative parameters on the adhesion of alumina washcoats deposited on metallic supports », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 23, p. 9099-9104, sept. 2007.
- [105] V. Blachou, D. Goula, et C. Philippopoulos, « Wet milling of alumina and preparation of slurries for monolithic structures impregnation », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, n° 1, p. 364-369, janv. 1992.
- [106] C. Agrafiotis et A. Tsetsekou, « The effect of processing parameters on the properties of γ -alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs », *J. Mater. Sci.*, vol. 35, n° 4, p. 951-960, févr. 2000.

- [107] G. Tarì, J. M. F. Ferreira, A. T. Fonseca, et O. Lyckfeldt, « Influence of particle size distribution on colloidal processing of alumina », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, n° 3, p. 249-253, janv. 1998.
- [108] C. Cristiani, C. G. Visconti, E. Finocchio, P. G. Stampino, et P. Forzatti, « Towards the rationalization of the washcoating process conditions », *Catal. Today*, vol. 147, n° Supplement, p. S24-S29, sept. 2009.
- [109] S. A. Adegbite, « Coating of catalyst supports: links between slurry characteristics, coating process and final coating quality », d_ph, University of Birmingham, 2010.
- [110] Z. AlOthman, « A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials », *Materials*, vol. 5, n° 12, p. 2874-2902, déc. 2012.
- [111] L. Villegas, F. Masset, et N. Guilhaume, « Wet impregnation of alumina-washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on Ni distribution and on autothermal reforming activity », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 320, p. 43-55, mars 2007.
- [112] F. Pinna, « Supported metal catalysts preparation », *Catal. Today*, vol. 41, n° 1, p. 129-137, mai 1998.
- [113] Y. Wang *et al.*, « Highly active and stable Rh/MgOAl₂O₃ catalysts for methane steam reforming », *Catal. Today*, vol. 98, n° 4, p. 575-581, déc. 2004.
- [114] K. Hayek, R. Kramer, et Z. Paál, « Metal-support boundary sites in catalysis », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 162, n° 1, p. 1-15, nov. 1997.
- [115] Q. Fu et T. Wagner, « Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 62, n° 11, p. 431-498, nov. 2007.
- [116] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, et J. A. Horsley, « Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts », *Science*, vol. 211, n° 4487, p. 1121-1125, mars 1981.
- [117] G. L. Haller et D. E. Resasco, « Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides », in *Advances in Catalysis*, vol. 36, D. D. Eley, H. Pines, et P. B. Weisz, Éd. Academic Press, 1989, p. 173-235.
- [118] J. J. Liu, « Advanced Electron Microscopy of Metal-Support Interactions in Supported Metal Catalysts », *ChemCatChem*, vol. 3, n° 6, p. 934-948, juin 2011.
- [119] E. Ruckenstein et B. Pulvermacher, « Growth kinetics and the size distributions of supported metal crystallites », *J. Catal.*, vol. 29, n° 2, p. 224-245, mai 1973.
- [120] J. G. McCarty, M. Gusman, D. M. Lowe, D. L. Hildenbrand, et K. N. Lau, « Stability of supported metal and supported metal oxide combustion catalysts », *Catal. Today*, vol. 47, n° 1, p. 5-17, janv. 1999.
- [121] H. Shinjoh *et al.*, « Suppression of Noble Metal Sintering Based on the Support Anchoring Effect and its Application in Automotive Three-Way Catalysis », *Top. Catal.*, vol. 52, n° 13, p. 1967, juill. 2009.
- [122] W.-Z. Li, L. Kovarik, D. Mei, J. Liu, Y. Wang, et C. H. F. Peden, « Stable platinum nanoparticles on specific MgAl₂O₄ spinel facets at high temperatures in oxidizing atmospheres », *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2481, sept. 2013.
- [123] H. C. Yao, M. Sieg, et H. K. Plummer, « Surface interactions in the Pt/ γ -Al₂O₃ system », *J. Catal.*, vol. 59, n° 3, p. 365-374, oct. 1979.
- [124] G. W. Graham, H.-W. Jen, W. Chun, et R. W. McCabe, « High-Temperature-Aging-Induced Encapsulation of Metal Particles by Support Materials: Comparative

- Results for Pt, Pd, and Rh on Cerium–Zirconium Mixed Oxides », *J. Catal.*, vol. 182, n° 1, p. 228-233, févr. 1999.
- [125] S. Bernal *et al.*, « Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal–support interaction effect », *Catal. Today*, vol. 77, n° 4, p. 385-406, janv. 2003.
- [126] R. Burch et P. K. Loader, « An investigation of the use of zirconia as a support for rhodium catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 143, n° 2, p. 317-335, août 1996.
- [127] B.-L. Su et S.-D. Guo, « Effects of rare earth oxides on stability of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 126, B. Delmon et G. F. Froment, Éd. Elsevier, 1999, p. 325-332.
- [128] M. Sterrer *et al.*, « Control of the Charge State of Metal Atoms on Thin MgO Films », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, n° 9, mars 2007.
- [129] H.-J. Freund et G. Pacchioni, « Oxide ultra-thin films on metals: new materials for the design of supported metal catalysts », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, n° 10, p. 2224, 2008.
- [130] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, et X. Zheng, « Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 273, n° 1-2, p. 75-82, oct. 2004.
- [131] C. Kienle, C. Schinzer, J. Lentmaier, O. Schaal, et S. Kemmler-Sack, « Composites between spinels and binary oxides and their selective catalytic reduction activity », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 49, n° 3, p. 211-216, juill. 1997.
- [132] M. Ozawa, M. Kimura, et A. Isogai, « Thermal stability and characterization of γ -Al₂O₃ modified with rare earths », *J. Common Met.*, vol. 162, n° 2, p. 297-308, sept. 1990.
- [133] J. Barbero, « Support Effect in Supported Ni Catalysts on Their Performance for Methane Partial Oxidation », p. 8.
- [134] V. Rico-Pérez et A. Bueno-López, « Effect of RhO_x/CeO₂ Calcination on Metal-Support Interaction and Catalytic Activity for N₂O Decomposition », *Appl. Sci.*, vol. 4, n° 4, p. 468-481, sept. 2014.
- [135] Z. Weng-Sieh, R. Gronsky, et A. T. Bell, « Effects of Support Interaction on the Phase Stability of Rh Oxides Formed during the Aging of α -Alumina Supported Rh in Air », *J. Catal.*, vol. 174, n° 1, p. 22-33, févr. 1998.
- [136] O. Muller et R. Roy, « Formation and stability of the platinum and rhodium oxides at high oxygen pressures and the structures of Pt₃O₄, β -PtO₂ and RhO₂ », *J. Common Met.*, vol. 16, n° 2, p. 129-146, oct. 1968.
- [137] L. A. Carol et G. S. Mann, « High-temperature oxidation of rhodium », *Oxid. Met.*, vol. 34, n° 1-2, p. 1-12, août 1990.
- [138] A. R. Powell, « Behaviour of the Platinum Metals at High Temperatures », p. 4, 1958.
- [139] G. Busca, *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*. Newnes, 2014.
- [140] H. F. J. Van 't Blik et R. Prins, « Characterization of supported cobalt and cobalt-rhodium catalysts: I. Temperature-programmed reduction (TPR) and oxidation (TPO) of Co/RhAl₂O₃ », *J. Catal.*, vol. 97, n° 1, p. 188-199, janv. 1986.

- [141] J. C. Vis, H. F. J. Van't Buk, T. Huizinga, J. Van Grondelle, et R. Prins, « Reduction and oxidation of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ catalysts as studied by temperature-programmed reduction and oxidation », *J. Mol. Catal.*, vol. 25, n° 1, p. 367-378, juill. 1984.
- [142] Y.-J. Huang, J. Xue, et J. A. Schwarz, « Analysis of temperature-programmed reduction profiles from metal-supported catalysts », *J. Catal.*, vol. 111, n° 1, p. 59-66, mai 1988.
- [143] S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, J. A. Pe´rez-Omil, et J. M. Pintado, « HREM study of the behaviour of a Rh/CeO₂ catalyst under high temperature reducing and oxidizing conditions », *Catal. Today*, vol. 23, n° 3, p. 219-250, mars 1995.
- [144] A. Russell et W. S. Epling, « Diesel Oxidation Catalysts », *Catal. Rev.*, vol. 53, n° 4, p. 337-423, oct. 2011.
- [145] J. Sehested, « Four challenges for nickel steam-reforming catalysts », *Catal. Today*, vol. 111, n° 1-2, p. 103-110, janv. 2006.
- [146] E. J. Braunschweig, A. D. Logan, A. K. Datye, et D. J. Smith, « Reversibility of strong metal-support interactions on RhTiO₂ », *J. Catal.*, vol. 118, n° 1, p. 227-237, juill. 1989.
- [147] J. Sehested, J. A. P. Gelten, I. N. Remediakis, H. Bengaard, et J. K. Nørskov, « Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures », *J. Catal.*, vol. 223, n° 2, p. 432-443, avr. 2004.
- [148] M. Vernet et K. Govindaraju, « Mise en solution des matériaux avant analyse », *Techniques de l'ingénieur*. p. 19, 1993.
- [149] H. Sun, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, et Y. Zhao, « Preparation of well-adhered γ -Al₂O₃ washcoat on metallic wire mesh monoliths by electrophoretic deposition », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 6, p. 3303-3310, janv. 2007.
- [150] M. Schuessler, M. Portscher, et U. Limbeck, « Monolithic integrated fuel processor for the conversion of liquid methanol », *Catal. Today*, vol. 79-80, p. 511-520, avr. 2003.
- [151] T. Roth, K. H. Kloos, et E. Broszeit, « Structure, internal stresses, adhesion and wear resistance of sputtered alumina coatings », *Thin Solid Films*, vol. 153, n° 1, p. 123-133, oct. 1987.
- [152] M. T. Janicke, H. Kestenbaum, U. Hagendorf, F. Schüth, M. Fichtner, et K. Schubert, « The Controlled Oxidation of Hydrogen from an Explosive Mixture of Gases Using a Microstructured Reactor/Heat Exchanger and Pt/Al₂O₃ Catalyst », *J. Catal.*, vol. 191, n° 2, p. 282-293, avr. 2000.
- [153] C. Agrafiotis, « The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats », *J. Eur. Ceram. Soc.*, p. 10, 2000.
- [154] F. J. Echave, O. Sanz, et M. Montes, « Washcoating of microchannel reactors with PdZnO catalyst for methanol steam reforming », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 474, p. 159-167, mars 2014.
- [155] M. Linsenbühler, B. Sachweh, S. Nemeh, M. Deeba, M. Mertler, et M. W. Meier, « Process For The Preparation Of Coated Monoliths », US20110268634 A1, 03-nov-2011.

- [156] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley, « Review of sol-gel thin film formation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 147-148, p. 424-436, janv. 1992.
- [157] L. Giani, C. Cristiani, G. Groppi, et E. Tronconi, « Washcoating method for Pd/ γ -Al₂O₃ deposition on metallic foams », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 62, n° 1-2, p. 121-131, janv. 2006.
- [158] A. L. Dicks, K. D. Pointon, S. L. Jones, A. Siddle, et R. W. Judd, « Catalyseur en couches minces pouvant adherer a un substrat metallique et procede d'application du catalyseur », WO2003035255 A3, 19-juin-2003.
- [159] N. R. Peela, A. Mubayi, et D. Kunzru, « Washcoating of γ -alumina on stainless steel microchannels », *Catal. Today*, vol. 147, p. S17-S23, sept. 2009.
- [160] A. Montebelli *et al.*, « Methods for the catalytic activation of metallic structured substrates », *Catal Sci Technol*, vol. 4, n° 9, p. 2846-2870, 2014.
- [161] M. Valentini, P. Forzatti, E. Tronconi, M. Levi, Cinzia Cristiani, et Gianpiero Groppi, « The deposition of Gamma-Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, 2001.
- [162] C. Agrafiotis, « The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part II: Zirconia, titania washcoats on multilayered structures », *J. Eur. Ceram. Soc.*, p. 10, 2000.
- [163] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, et P. Forzatti, « Fundamental Aspects in the Deposition of γ -Al₂O₃ Layers on Ceramic and Metallic Supports for Preparation of Structured Catalysts », p. 2.
- [164] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, et A. Ekonomakou, « The effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs », p. 4.
- [165] X. Wu, D. Weng, S. Zhao, et W. Chen, « Influence of an aluminized intermediate layer on the adhesion of a γ -Al₂O₃ washcoat on FeCrAl », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 190, n° 2-3, p. 434-439, janv. 2005.
- [166] W. Fei, S. C. Kuiry, Y. Sohn, et S. Seal, « Sol Gel Alumina Coating On Fe-Cr-Al-Y Fibre Media for Catalytic Converters », *Surf. Eng.*, vol. 19, n° 3, p. 189-194, juin 2003.
- [167] J. M. Zamaro, M. A. Ulla, et E. E. Miró, « The effect of different slurry compositions and solvents upon the properties of ZSM5-washcoated cordierite honeycombs for the SCR of NO_x with methane », *Catal. Today*, vol. 107-108, p. 86-93, oct. 2005.
- [168] A. V. Boix, E. E. Miró, E. A. Lombardo, R. Mariscal, et J. L. G. Fierro, « Binder effect upon the catalytic behavior of PtCoZSM5 washcoated on cordierite monoliths », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 276, n° 1, p. 197-205, nov. 2004.
- [169] R. Kikuchi, S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerström, Y. Ozawa, et K. Eguchi, « Catalytic activity of oxide-supported Pd catalysts on a honeycomb for low-temperature methane oxidation », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 239, n° 1, p. 169-179, janv. 2003.
- [170] D. K. Liguras, K. Goundani, et X. E. Verykios, « Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts », *J. Power Sources*, vol. 130, n° 1, p. 30-37, mai 2004.

- [171] F. Yu *et al.*, « Dispersion stability of thermal nanofluids », *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 27, n° 5, p. 531-542, oct. 2017.
- [172] L. R. Chapman et J. F. Watton, « Application of an alumina coating to oxide whisker-covered surface on Al-containing stainless steel foil », US4279782A, 21-juill-1981.
- [173] E. M. DeLiso, W. van Rijswijk, et W. R. Cannon, « Interactions between Al₂O₃ and ZrO₂ powder in a concentrated suspension », *Colloids Surf.*, vol. 53, n° 2, p. 383-391, janv. 1991.
- [174] J.-L. Shi et J. D. Zhang, « Compaction and Sintering Behavior of Bimodal Alumina Powder Suspensions by Pressure Filtration », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 4, p. 737-742, 2000.
- [175] A. Montebelli *et al.*, « Washcoating and chemical testing of a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for the methanol synthesis over copper open-cell foams », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 481, p. 96-103, juill. 2014.
- [176] L. Palmqvist, O. Lyckfeldt, E. Carlström, P. Davoust, A. Kauppi, et K. Holmberg, « Dispersion mechanisms in aqueous alumina suspensions at high solids loadings », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 274, n° 1, p. 100-109, févr. 2006.
- [177] J. Cesarano, I. A. Aksay, et A. Bleier, « Stability of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, n° 4, p. 250-255, avr. 1988.
- [178] K.-S. Chung, Z. Jiang, B.-S. Gill, et J.-S. Chung, « Oxidative decomposition of o-dichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂ catalyst washcoated onto wire-mesh honeycombs », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 237, n° 1-2, p. 81-89, nov. 2002.
- [179] F. O. H. Pirrung, A. Noordam, P. J. Harbers, E. M. Loen, et A. E. Munneke, « Phosphoric acid esters and their use as wetting and dispersing agent », US7595416B2, 29-sept-2009.
- [180] E. Esselborn, W. Heilen, K. Lehmann, E. Reuter, S. Silber, et A. Stüttgen, « Phosphoric esters as emulsifiers and dispersants », US6689731B2, 10-févr-2004.
- [181] Z. Jiang, K.-S. Chung, G.-R. Kim, et J.-S. Chung, « Mass transfer characteristics of wire-mesh honeycomb reactors », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, n° 7, p. 1103-1111, avr. 2003.
- [182] C. Cristiani *et al.*, « Coating method for Ni/MgAl₂O₄ deposition on metallic foams », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 175, Elsevier, 2010, p. 653-656.
- [183] D.-J. Liu, D. R. Winstead, et N. V. D. Bussche, « Method of preparing a catalyst layer over a metallic surface of a recuperator », US6540843B1, 01-avr-2003.
- [184] J. G. P. Binner et A. M. McDermott, « Rheological characterisation of ammonium polyacrylate dispersed, concentrated alumina suspensions », *Ceram. Int.*, vol. 32, n° 7, p. 803-810, janv. 2006.
- [185] L. Jia, M. Shen, et J. Wang, « Preparation and characterization of dip-coated γ -alumina based ceramic materials on FeCrAl foils », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 16-17, p. 7159-7165, mai 2007.

- [186] J. Bravo, A. Karim, T. Conant, G. P. Lopez, et A. Datye, « Wall coating of a CuO/ZnO/Al₂O₃ methanol steam reforming catalyst for micro-channel reformers », *Chem. Eng. J.*, vol. 101, n° 1-3, p. 113-121, août 2004.
- [187] M. Dressler, M. Nofz, et M. Gemeinert, « Rheology, UV-vis transparency and particle size of modified Yoldas sols », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 38, n° 3, p. 261-269, juin 2006.
- [188] P. Mongondry, « Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs », p. 225.
- [189] M. Jabbari, R. Bulatova, A. I. Y. Tok, C. R. H. Bahl, E. Mitsoulis, et J. H. Hattel, « Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 212, p. 39-61, oct. 2016.
- [190] H. A. Barnes, « Shear-Thickening (“Dilatancy”) in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids », *J. Rheol.*, vol. 33, n° 2, p. 329-366, févr. 1989.
- [191] S. Mueller, E. W. Llewellyn, et H. M. Mader, « The effect of particle shape on suspension viscosity and implications for magmatic flows », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 38, n° 13, p. L13316, juill. 2011.
- [192] S. Mueller, E. W. Llewellyn, et H. M. Mader, « The rheology of suspensions of solid particles », *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 466, n° 2116, p. 1201-1228, avr. 2010.
- [193] H. Raeder, C. Simon, T. Chartier, et H. L. Toftegaard, « Tape casting of zirconia for ion conducting membranes: A study of dispersants », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 13, n° 6, p. 485-491, janv. 1994.
- [194] C. J. Bennett, J. P. Coll, D. DE, A. Hawkins, et W. MANNING, « Method of applying washcoat to monolithic substrate », US9144796B1, 29-sept-2015.
- [195] B. Kasprzyk-Hordern, « Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 110, n° 1-2, p. 19-48, juin 2004.
- [196] Antoine Pringuet, « Granulation d'une poudre d'anatase par voie colloïdale. Etude de formulations pour l'élaboration de sphères poreuses millimétriques », Limoges, 2010.
- [197] V. Canseco Ruiz, « Transport de colloïdes en milieu poreux: étude expérimentale », Bordeaux 1, 2009.
- [198] P. Avila, M. Montes, et E. E. Miró, « Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies », *Chem. Eng. J.*, vol. 109, n° 1, p. 11-36, mai 2005.
- [199] L. C. Almeida, F. J. Echave, O. Sanz, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, et M. Montes, « Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 175, Elsevier, 2010, p. 25-33.
- [200] R. Greenwood, « Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 106, n° 1-3, p. 55-81, déc. 2003.

- [201] C. Cristiani, M. Valentini, M. Merazzi, S. Neglia, et P. Forzatti, « Effect of ageing time on chemical and rheological evolution in γ -Al₂O₃ slurries for dip-coating », *Catal. Today*, vol. 105, n° 3-4, p. 492-498, août 2005.
- [202] M. A. Aegerter et M. Mennig, Éd., *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Springer US, 2004.
- [203] L. N. Protasova, « Review of Patent Publications from 1990 to 2010 on Catalytic Coatings on Different Substrates, Including Microstructured Channels: Preparation, Deposition Techniques, Applications », p. 17, 1990.
- [204] S. Govender, H. Friedrich, S. Govender, et H. B. Friedrich, « Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation », *Catalysts*, vol. 7, n° 2, p. 62, févr. 2017.
- [205] J. R. Nicholls et W. J. Quadackers, « Materials Issues Relevant to the Development of Future Metal Foil Automotive Catalytic Converters », in *Materials Aspects in Automotive Catalytic Converters*, H. Bode, Éd. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002, p. 31-48.
- [206] A. Cybulski et J. A. Moulijn, *Structured Catalysts and Reactors*. 2005.
- [207] I. Aartun *et al.*, « Catalytic conversion of propane to hydrogen in microstructured reactors », *Chem. Eng. J.*, vol. 101, n° 1-3, p. 93-99, août 2004.
- [208] O. Sanz, F. J. Echave, J. A. Odriozola, et M. Montes, « Aluminum Anodization in Oxalic Acid: Controlling the Texture of Al₂O₃/Al Monoliths for Catalytic Applications », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 4, p. 2117-2125, févr. 2011.
- [209] M. Butala, « Morphology and Roughness of Al₂O₃ on Ferritic Stainless Steel Foil for Diesel Catalytic Converter Applications », 2012.
- [210] I. M. Wolff, L. E. Iorio, T. Rumpf, P. V. T. Scheers, et J. H. Potgieter, « Oxidation and corrosion behaviour of Fe-Cr and Fe-Cr-Al alloys with minor alloying additions », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 241, n° 1, p. 264-276, janv. 1998.
- [211] S. Zhao, J. Zhang, D. Weng, et X. Wu, « A method to form well-adhered γ -Al₂O₃ layers on FeCrAl metallic supports », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 167, n° 1, p. 97-105, avr. 2003.
- [212] P. Pérez, V. A. Haanappel, et M. Stroosnijder, « Formation of an alumina layer on a FeCrAlY alloy by thermal oxidation for potential medical implant applications », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 139, n° 2-3, p. 207-215, mai 2001.
- [213] J. A. Cairns, « Catalyst of a coating on an alloy substrate », US4096095 A, 20-juin-1978.
- [214] S. Katheria, G. Deo, et D. Kunzru, « Washcoating of Ni/MgAl₂O₄ Catalyst on FeCrAlloy Monoliths for Steam Reforming of Methane », *Energy Fuels*, vol. 31, n° 3, p. 3143-3153, mars 2017.
- [215] G. J. Tatlock, H. Al-Badairy, M. J. Bennett, R. Newton, J. R. Nicholls, et A. Galerie, « Air oxidation of commercial FeCrAlRE alloy foils between 800 and 950°C », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 21, n° 8, p. 893-900, août 2005.
- [216] B. P. Barbero, L. Costa-Almeida, O. Sanz, M. R. Morales, L. E. Cadus, et M. Montes, « Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds », *Chem. Eng. J.*, vol. 139, n° 2, p. 430-435, juin 2008.

- [217] D. Nowak, T. Roeser, M. Schmidt, et D. zur Megede, « Catalytic coating of structured heat exchanger plates », US20030014865 A1, 23-janv-2003.
- [218] E. Fehn, F. Schmidt, et J. Plessow, « Process and device for defined impregnation of honeycomb structures with parallel flow channels », US5543181A, 06-août-1996.
- [219] R. Aarons, « High surface area alumina coatings on catalyst supports », US3554929A, 12-janv-1971.
- [220] X. Wu, D. Weng, L. Xu, et H. Li, « Structure and performance of G-alumina washcoat deposited by plasma spraying », p. 7, 2001.
- [221] T. Conant, A. Karim, et A. Datye, « Coating of steam reforming catalysts in non-porous multi-channeled microreactors », *Catal. Today*, vol. 125, n° 1-2, p. 11-15, juill. 2007.
- [222] X. K. Phan *et al.*, « Preparation and Performance of a Catalyst-Coated Stacked Foil Microreactor for the Methanol Synthesis », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, n° 21, p. 10934-10941, nov. 2010.
- [223] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, et I. Leon, « Effect of Slurry Rheological Properties on the Coating of Ceramic Honeycombs with Yttria-Stabilized-Zirconia Washcoats », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 5, p. 1033-1038, déc. 2004.
- [224] V. Meille, S. Pallier, G. Santacruz-bustamante, M. Roumanie, et J. Reymond, « Deposition of Gamma-Al₂O₃ layers on structured supports for the design of new catalytic reactors », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 286, n° 2, p. 232-238, juin 2005.
- [225] A. A. Babaluo, M. Kokabi, M. Manteghian, et R. Sarraf-Mamoory, « A modified model for alumina membranes formed by gel-casting followed by dip-coating », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 15, p. 3779-3787, déc. 2004.
- [226] A. J. Milling, *Surface Characterization Methods: Principles, Techniques, and Applications*. CRC Press, 1999.
- [227] « Tensiomètre à plaque de Wilhelmy », *Wikipédia*. 02-juill-2017.
- [228] Jacopo Seiwert, « Modélisation physique et numérique du procédé de mise en forme par trempage », PhD Thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [229] I. Strawbridge et P. F. James, « The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 86, n° 3, p. 381-393, oct. 1986.
- [230] M. J. Soufiani, « Investigation And Modeling of Dip-Coating Process for Dispersions », University of Western Ontario, 2016.
- [231] B. J. Carroll et J. Lucassen, « Capillarity-controlled entrainment of liquid by a thin cylindrical filament moving through an interface », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 28, n° 1, p. 23-30, janv. 1973.
- [232] R. Krechetnikov et G. M. Homsy, « Experimental study of substrate roughness and surfactant effects on the Landau-Levich law », *Phys. Fluids*, vol. 17, n° 10, p. 102108, oct. 2005.
- [233] A. Q. Shen, B. Gleason, G. H. McKinley, et H. A. Stone, « Fiber coating with surfactant solutions », *Phys. Fluids*, vol. 14, n° 11, p. 4055-4068, nov. 2002.
- [234] A. K. Mogalicherla et D. Kunzru, « Effect of method of preparation on activity of Pd/Al₂O₃ monolith catalysts », *Can. J. Chem. Eng.*, p. n/a-n/a, 2010.

- [235] P. Jiang, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, S. Zhang, et X. Wang, « Preparation and properties of a γ -Al₂O₃ washcoat deposited on a ceramic honeycomb », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 190, n° 2-3, p. 314-320, janv. 2005.
- [236] J.-D. Chen, « Measuring the film thickness surrounding a bubble inside a capillary », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 109, n° 2, p. 341-349, févr. 1986.
- [237] C. Agrafiotis et A. Tsetsekou, « The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 7, p. 815-824, juin 2000.
- [238] M. Saito, J. Kojima, H. Iwai, et H. Yoshida, « The limiting process in steam methane reforming with gas diffusion into a porous catalytic wall in a flow reactor », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n° 29, p. 8844-8855, août 2015.
- [239] K. M. Li, Y. W. Bao, D. T. Wan, Y. L. Huo, et J. Y. Wu, « Evaluating Adhesion of Ceramic Coatings by Scratch Testing », *Key Eng. Mater.*, vol. 512-515, p. 959-964, juin 2012.
- [240] A. S. Pratt et J. A. Cairns, « Noble Metal Catalysts on Metallic Substrates », *Platin. Met. Rev.*, vol. 21, n° 3, p. 74-83, juill. 1977.
- [241] H.-Y. Huang, S.-H. Lee, et Y.-J. Huang, « Adhesion optimization for catalyst coating on silicon-based reformer », *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 29, n° 18, p. 1937-1950, sept. 2015.
- [242] W. P. Addiego, I. M. Lachman, M. D. Patil, J. L. Williams, M. R. Williams, et K. E. Zaun, « High surface area washcoated substrate and method for producing same », US5212130A, 18-mai-1993.
- [243] « Process for the coating of the flow channels of a honeycomb form catalytic converter carrier with a dispersion coating », 03-sept-1998.
- [244] R. A. D. Betta, K. Tsurumi, et T. Shoji, « Graded palladium-containing partial combustion catalyst », US5258349A, 02-nov-1993.
- [245] L. M. Martínez T, D. M. Frías, M. A. Centeno, A. Paúl, M. Montes, et J. A. Odriozola, « Preparation of Au-CeO₂ and Au-Al₂O₃/AISI 304 austenitic stainless steel monoliths and their performance in the catalytic oxidation of CO », *Chem. Eng. J.*, vol. 136, n° 2, p. 390-397, mars 2008.
- [246] J. C. De Deken, E. F. Devos, et G. F. Froment, « Steam Reforming of Natural Gas: Intrinsic Kinetics, Diffusional Influences, and Reactor Design », in *Chemical Reaction Engineering—Boston*, vol. 196, J. Wei et C. Georgakis, Éd. WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1982, p. 181-197.
- [247] J. Xu et G. F. Froment, « Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics », *AIChE J.*, vol. 35, n° 1, p. 88-96, janv. 1989.
- [248] J. Xu et G. F. Froment, « Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation », *AIChE J.*, vol. 35, n° 1, p. 97-103, janv. 1989.
- [249] M. Mbodji, « Conception et dimensionnement de réacteurs-échangeurs microstructurés pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane », Université de Lorraine, 2013.
- [250] M. WÉRY, « Décapage chimique des surfaces métalliques », p. 22, 2001.
- [251] M. Fadoni et L. Lucarelli, « Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts.

Theoretical aspects, instrumentation and applications », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 120, A. Dąbrowski, Éd. Elsevier, 1999, p. 177-225.

Résumé

Le vaporeformage du méthane (SMR) est encore aujourd'hui la méthode industrielle de synthèse d'hydrogène la plus rentable. L'efficacité globale de ce procédé est cependant limitée par les contraintes techniques intrinsèques au design des unités de production actuelles. Dans un souci constant d'intensification des procédés, des échangeurs-réacteurs intensifiés sont à l'étude chez AIR LIQUIDE. Les progrès dans le domaine des techniques de fabrication additive métallique ont permis d'envisager des unités de production sous formes d'équipements compacts, présentant des canaux millimétriques, qui optimisent les transferts de masse et de chaleur. Pour atteindre des taux de conversion élevés, et ce malgré des temps de contacts réduits, ces structures obligent à développer de nouvelles architectures de catalyseurs. Des phases actives supportées stables et très actives pour la réaction SMR à base de rhodium ont été préparés à partir de supports MgAl_2O_4 commerciaux. L'étude de l'impact du taux de métal noble, des propriétés des supports, ainsi que des traitements thermiques a permis de comprendre les interactions existantes entre les phases actives et les supports oxydes. Les propriétés catalytiques en condition de reformage ont pu être reliées aux morphologies des phases actives synthétisées. La fonctionnalisation des canaux des échangeurs-réacteurs millistructurés par une méthode proche du *dip-coating* est détaillée dans cette thèse. Des formulations de suspensions adaptées, aux comportements rhéologiques maîtrisés, ont permis avec des protocoles de dépôt adéquats, de rendre fonctionnel des échangeurs-réacteurs de taille semi-industrielle qui ont été testés avec succès durant plusieurs centaines d'heures.

Mots clés : Vaporeformage du méthane, échangeur-réacteur, fabrication additive, rhodium, spinelle, *washcoat*, *dip-coating*

Abstract

The Steam Methane Reforming (SMR) process is still today the most profitable industrial synthesis process of hydrogen. The efficiency of this technique is however facing intrinsically technical limitations due to the design of production units. In order to intensify the global process, exchangers-reactors are under investigation at AIR LIQUIDE. Thanks to recent progresses in metallic additive manufacturing, new compact equipment can be designed. Structures made of millimetric channels allow optimizing heat and mass transfers. New catalyst architecture design needs to be developed to reach high conversion rates despite extreme low contact times in such devices. Stable and highly active rhodium-based catalysts supported on spinel MgAl_2O_4 have been prepared in this aim. The impact of rhodium loading, properties of supports, as well as thermal treatments have allowed us understanding active phase and support interactions. Catalyst properties under SMR conditions have been linked to active phase morphologies. Functionalization of exchangers-reactors channels through a *dip-coating* technique has been detailed in this thesis. The formulations of suspensions of washcoat have been optimized thanks to rheological behavior characterizations to achieve very low viscosities. A procedure to deposit homogeneous coatings with controlled thicknesses on the internal channels has been validated on a pilot structure. These new intensified exchangers-reactors have been successfully tested for methane conversion during several hundred of hours.

Keywords: Steam methane reforming, exchanger-reactor, additive manufacturing, rhodium, spinel, *washcoat*, *dip-coating*