

THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
École doctorale 211 : Sciences Exactes et leurs Applications

Soutenue le 20 Décembre 2017
par **Jean-Christophe Renault**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Spécialité : Génie des Procédés

Etude du mécanisme de dégradation du méthanol au
contact du nickel dans le cadre d'une boucle fluide
diphase à pompage capillaire

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Yves BERTIN
- Éric SCHAER

Professeur à l'ISAE-ENSMA, Poitiers
Professeur à l'ENSIC, Nancy

EXAMINATEURS

- Vincent DUPONT
- Frédéric MARIAS
- Hervé MARTINEZ
- Valérie SARTRE

Docteur Ingénieur chez Calyos
Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Maître de conférences à l'INSA de Lyon

DIRECTEURS

- Vincent PLATEL
- Sabine SOCHARD

Maître de conférences, HDR à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Maître de conférences à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

MEMBRES INVITES

- Philippe LASSERRE
- Mikael MOHAUPT
- Sébastien NICOLAU

Association Primes
Euro Heat Pipes
Alstom



Remerciements

Ces mots sont les premiers de mon manuscrit, alors que s'achève la période de ma vie consacrée à ma thèse. Durant cette période j'ai beaucoup évolué que ce soit professionnellement ou personnellement, grâce à toutes les personnes que j'ai côtoyé. Je tiens donc par ces lignes à remercier toutes ces personnes qui m'ont aidé et soutenue durant ces années.

Tout d'abord je tiens à remercier mes deux rapporteurs de thèse, Yves Bertin et Eric Schaer d'avoir bien voulu consacré du temps et de l'attention à mon travail de thèse, ainsi que pour leurs commentaires constructifs qui ont permis d'enrichir mon manuscrit de thèse.

Je remercie également Vincent Dupont pour ses commentaires plus que pertinents sur les boucles fluides diphasiques, ainsi que Valérie Sartre et Frédéric Marias d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Mes remerciements vont également à Hervé Martinez pour ton aide précieuse dans cette science qui était pour moi obscure, l'analyse de surface, ce qui a apporté une plus-value très significative à mes travaux de thèse. Je souhaite également remercié la société Euro Heat Pipes et plus particulièrement Mikael Mohaupt pour ton implication et tes conseils tout au long de la thèse. Merci à Alstom et surtout à Sébastien Nicolau d'avoir tout fait pour porter cette thèse, et pour ton aide précieuse qui a permis plusieurs fois de débloquer des situations. Merci également à Philippe Lasserre pour ta disponibilité durant toute la thèse et pour avoir toujours été positif dans les échanges quotidiens.

Je remercie tout particulièrement mes directeurs de thèse, Vincent Platel et Sabine Sochard pour votre implication durant toute la thèse, pour votre passion pour la science, pour m'avoir toujours aidé même dans les périodes difficiles et pour m'avoir fait confiance durant ces plus de trois années de thèse. Je tiens également à remercier Laurent Moynault de m'avoir aidé à de nombreuses reprises grâce à ton riche savoir-faire, et à Frédéric Plantier pour les analyses qu'il a gentiment accepté de réaliser.

Je souhaite remercier toute l'équipe du LaTEP et de l'ENSGTI, qui m'ont très bien accueillis et avec qui j'ai passé de supers moments, avec une pensée spéciale pour les copains doctorants et post-doctorants : Éric, Lorenzo, Théo, Clem, Fabien, Julie, Mohamad, Florian, Arley... sans vous ça n'aurait pas été pareil ! Un grand merci également à Sophie d'avoir bien voulu prendre de ton précieux temps de thèse pour m'aider et d'avoir partagé tes connaissances.

La deuxième moitié de ma thèse s'est déroulée sur la plateforme Primes, sur laquelle j'ai fait des belles rencontres. Grâce à vous j'étais content de me lever le matin et de faire la route pour venir travailler, merci pour cela !

Je remercie très très fort ma famille qui m'a soutenu et encouragé durant cette thèse. Vous avoir avec moi le jour de ma soutenance m'a apporté énormément et a vraiment rendu cette journée inoubliable.

Enfin, qu'aurait été ma vie Paloise sans mes colocs qui m'ont accompagné durant ma thèse, certains durant quelques mois, d'autres pendant plusieurs années. Merci à vous, vous avez été ma seconde

famille à Pau et c'est grâce à vous si je me sens aussi bien dans cette ville, big up les Tourassiens !
Merci également aux copains de l'Ultimate avec qui j'ai la chance de partager une passion pour un sport génial et puis merci à tous mes amis, Palois ou non avec qui j'ai partagé ces trois années et avec qui j'espère continuer de partager des supers moments.

Table des Matières

Introduction Générale.....	19
Chapitre I.....	23
Etat de l'Art.....	23
I. Boucles fluides diphasiques à pompage capillaire	23
1.1) Contexte de la thèse	23
1.1.1 Groupe ALSTOM	23
1.1.2 Euro Heat Pipes.....	25
1.1.3 Plateforme d'innovation Mécatronique de Puissance et Management de l'énergie (Primes) 25	
1.2) Dispositifs de refroidissements	26
1.2.1 Système monophasiques.....	26
1.2.2 Systèmes diphasiques de refroidissement	27
1.3 Boucles fluides diphasiques à pompage capillaire.....	33
1.3.1 Constitution des boucles fluides diphasiques à pompage capillaire	34
1.3.2 Mécanismes en jeux et limitations.....	35
1.3.3 Différents types de boucles.....	36
1.3.4 CPLIP	39
II. Interactions chimiques entre le méthanol et le nickel.....	45
2.1) Thermochimie.....	46
2.1.1 Décomposition du méthanol en phase gazeuse.....	46
2.1.2 Etude de l'influence de la température, la pression et la composition initiale sur l'avancement de la réaction à l'équilibre	47
2.2) Mécanismes réactionnels	50
2.2.1) Généralités	50
2.2.2) Schéma réactionnel	51
2.2.3 Mécanismes limitant la réaction	55
2.2.4 Autres mécanismes possibles	58
2.2.5 Comparaison des mécanismes en phase gazeuse et en phase liquide	59
2.2.6 Détermination des énergies d'adsorption	60
2.2.7 Détermination des énergies d'activation	63
2.3 Mécanisme réactionnel avec le nickel oxydé.....	66
2.3.1 Comparaison avec le nickel pur	67
2.3.2 Présence de groupes hydroxyles (OH) sur la surface du nickel oxydé (NiO).....	68
2.3.3 Mécanisme détaillé.....	70

2.4)	Cinétique de la décomposition du méthanol sur le nickel en phase gazeuse	72
	Conclusion sur le Chapitre I.....	76
	Chapitre II.....	79
	Partie expérimentale	79
	Présentation et prise en main des bancs de test.....	79
I.	Dispositifs expérimentaux.....	80
1.1)	Réacteur Batch.....	80
1.1.1	Description.....	80
1.1.2	Fonctionnement.....	81
1.2.1	Incertitudes des mesures dans le réacteur batch.....	83
1.2)	Boucle fluide diphasique	83
1.2.2	Conditions expérimentales	83
1.2.3	Description du banc expérimental.....	84
1.2.4	Mise en marche	90
1.2.5	Incertitudes des mesures dans la boucle gravitaire	92
1.2.6	Mesure du débit de méthanol	92
1.2.7	Boucle déconnectée de la capacité.....	93
II.	Techniques d'analyses.....	94
2.1)	Micro chromatographe en phase gazeuse	94
2.1.1	Principe de l'appareil.....	94
2.1.2	Description de l'appareil utilisé	96
2.1.3	Incertitudes sur les mesures du Micro-GC.....	98
2.2)	Analyses HPLC	98
2.3)	Méthodes de caractérisation de la surface du nickel fritté.....	99
III.	Prise en main et perfectionnement des bancs de tests.....	99
3.1)	Modifications apportées aux bancs expérimentaux.....	99
3.1.1	Ajout d'un dôme et calorifugeage.....	99
3.1.2	Stabilité de l'huile utilisée.....	100
3.1.3	Chauffage de la ligne d'échantillonnage	100
3.1.4	Joints d'étanchéité	101
3.1.5	Condenseur surdimensionné	101
3.2)	Réacteur Batch : étalonnage du Micro-chromatographe en phase gazeuse.....	101
3.2.1	Protocole.....	101
3.2.2	Résultats généraux	103
3.2.3	Influence de la fraction molaire	105

3.2.4	Calcul des droites d'étalonnage.....	106
3.3)	Comportement thermique de la boucle.....	108
3.3.1	Comportement thermique et hydraulique de la boucle.....	108
3.3.2	Comparaison des performances de la boucle entre le fonctionnement lié ou séparé de la capacité	116
IV.	Modélisation de la boucle fluide diphasique.....	121
4.1)	Description de la modélisation des différents éléments de la boucle.....	121
4.1.1	Hypothèses	121
4.1.2	Equations du modèle	124
4.2	Résultats du modèle	128
4.2.1	Influence du degré de sous refroidissement.....	128
4.2.2	Identification du coefficient global de transfert de chaleur à partir des données expérimentales	129
4.2.3	Comparaison avec les données expérimentales.....	131
	Conclusion sur le Chapitre II	133
	Chapitre III.....	135
	Résultats chimiques et exploitation	135
I.	Détermination du mécanisme en phase gaz.....	135
1.1)	Caractérisation du nickel poreux avant réaction	135
1.1.1	Microscope à balayage électronique	135
1.1.2	Spectrométrie Photoélectronique à rayon X (XPS).....	136
1.1.3	Analyses BET.....	139
1.2)	Résultats chimiques dans le réacteur Batch.....	140
1.2.1	Tests chimiques préliminaires	140
1.2.2	Essais avec nickel sans prétraitement.....	140
1.2.3	Essai avec du nickel étuvé	144
1.3)	Mécanismes proposés.....	150
1.3.1	Mécanisme de formation de CO et H ₂ et CO ₂	150
1.3.2	Mécanisme de formation de l'eau.....	151
1.3.3	Evolution des concentrations des produits à partir des mécanismes réactionnels proposés	151
1.3.4	Influence de la température sur la cinétique de la réaction pour du nickel étuvé	153
1.4)	Influence de la granulométrie sur la cinétique de réaction	154
II.	Résultats chimiques dans la boucle fluide diphasique	157
2.1)	Méthode de traitement des analyses dans le réservoir de la BFD.....	157

2.2)	Réaction du nickel en phase vapeur	158
2.2.1	Réaction sur du nickel n'ayant subi aucun prétraitement	158
2.2.2	Réaction sur du nickel après étuvage	160
2.3)	Réaction sur du nickel en phase liquide	161
	Conclusion sur le Chapitre III	163
	Conclusion Générale	165
	Annexe A	169
	Définitions et rappels de chimie	169
A.1	Rappels de thermochimie	169
A.2	Mécanisme élémentaire de réaction chimique	172
A.3	Démonstration de l'expression cinétique présentée par Yasumori et al. (1967)	174
A.4	Expression des constantes cinétiques	176
	Annexe B	179
	Propriétés thermophysiques du méthanol	179
B.1	Informations générales	179
B.2	Pression de saturation en fonction de la température	179
B.3	Pente de la courbe de saturation en fonction de la température	180
B.4	Masse volumique	180
B.5	Capacité thermique massique à pression constante	182
B.6	Chaleur latente de vaporisation	183
B.7	Tension superficielle	184
B.8	Viscosités dynamiques	184
	Annexe C	187
	Boucle diphasique gravitaire : dimensions et pertes de charges	187
C.1	Capacité	187
C.2	Branche verticale évaporateur (inox 1.4404)	187
C.3	Condenseur	188
C.4	Pertes de charges dans la boucle	189
	Annexe D	191
	Calcul des coefficients globaux d'échange	191
D.1	Branche évaporateur	191
D.2	Branches horizontales et branche condenseur	194
	Annexe E	197
	Techniques d'analyses	197
E.1	Microscope à Balayage Electronique (MEB)	197

E.2	Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	198
E.2.1	Principe général de Spectrométrie photoélectronique X	198
E.2.2	Conditions opératoires	202
	Références bibliographiques.....	205

Table des figures

Figure 1: composants des trains fabriqués à Tarbes.....	24
Figure 2 : ailettes annulaires (a) ou spiralée (b) et plaque froide (c)	26
Figure 3 : schéma de principe d'un tube (a) (Bonjour et al., 2010) et d'une boucle fluide diphase gravitaire (b) (Bonjour et al., 2011)	28
Figure 4 : ménisque d'un tube capillaire	29
Figure 5 : forme de la goutte en fonction de l'angle θ	29
Figure 6 : ménisque hémisphérique.....	30
Figure 7 : a) schéma de principe du caloduc capillaire (d'après Bonjour et al., 2010) et b) coupe radiale du caloduc.....	31
Figure 8 : coupe globale (a), au niveau de l'évaporateur (b) et au niveau du condenseur (c), d'un caloduc.....	31
Figure 9 : schéma d'un caloduc avec des cheminées de vapeur dans le corps poreux (Ivanovski et al., 1982)	32
Figure 10 : schéma de principe d'une BFDPC de type CPL	33
Figure 11 : coupe d'un évaporateur cylindrique (Bonjour et al., 2011).....	34
Figure 12 : conception de principe des CPL et des LHP	36
Figure 13 : coupe longitudinale d'un évaporateur de LHP	38
Figure 14: prototype de CPLIP installé sur une rame de la RATP (Dupont et al., 2013).....	40
Figure 15 : exemple de sollicitations de l'électronique sur une rame ferroviaire	41
Figure 16 : capillary Pumped Loop for Integrated Power (CPLIP) (D. Lachassagne, 2010).....	42
Figure 17 : exemple de sollicitation thermique subie dans un train (fourni par EHP).....	42
Figure 18 : performances des fluides caloporteurs définies par EHP	44
Figure 19: évolution du taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température (à P = 1,8 bar) (a) et de la pression (à T = 80 °C) (b) pour un système composé de méthanol pur en entrée (d'après les constantes d'équilibres de Graaf et al., 1990)	49
Figure 20: évolution du taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température dans les conditions d'équilibre liquide-vapeur pour du méthanol pur (a) et du méthanol pur, avec du monoxyde de carbone, ou de l'hydrogène, ou un gaz inerte (b) (d'après les constantes d'équilibres de Graaf et al., 1990)	50
Figure 21: représentation cristallographique de la face cubique centrée.....	50
Figure 22 : représentation des faces 100 (a), 110 (b) et 111 (c) des cristaux à faces cubiques centrées.....	51
Figure 23 : mécanisme réactionnel proposé par Bare et al. en 1985	53
Figure 24 : mécanisme réactionnel présenté par Yasumori et al. en 1967.....	54
Figure 25: mode d'adsorption du formyle au contact du nickel.....	55
Figure 26 : représentation schématique du modèle cinétique utilisant la fraction de surface libre ainsi que le coefficient de collision réactive à recouvrement nul SOR	56
Figure 27 : évolution de la composition des gaz en sortie pour différents temps de séjour à 573 K (300 °C) et 7,1 kPa.....	58
Figure 28 : évolution de la production de monoxyde de carbone au cours du temps en phase liquide (a) et en phase gaz sur du Ni/SiO ₂ à 453 K (180 °C).....	60
Figure 29 : représentation des différents sites d'adsorption sur le nickel 100, 110 et 111	61
Figure 30 : états énergétiques des éléments de la décomposition du méthanol sur Ni(111) (kJ mol ⁻¹) (Wang 2005).....	66

Figure 31 : représentation schématique de la forme cristalline de l'oxyde de nickel (100) et (111)	68
Figure 32 : mécanismes d'adsorption du méthanol à la surface du nickel	71
Figure 33 : mécanisme d'oxydation du méthanol à haute température	72
Figure 34 : photographie du réacteur batch	81
Figure 35: schéma du réacteur batch	82
Figure 36: schéma du banc expérimental boucle fluide diphasique	86
Figure 37 : schéma du condenseur	87
Figure 38 : photographie de la boucle fluide diphasique gravitaire	89
Figure 39 : dispositif de mesure du débit de méthanol condensé en utilisant un laser et un capteur	93
Figure 40: photographie du Micro-GC et du système d'échantillonnage	97
Figure 41 : chromatogrammes du gaz étalon respectivement obtenus sur les voies A (a) et B (b) du μ -GC	102
Figure 42 : points d'étalonnage du Micro-GC en dihydrogène (a), monoxyde de carbone (b) et dioxyde de carbone (c) et eau (d)	104
Figure 43 : droites d'étalonnage du Micro-GC à 1,0 bar en dihydrogène (a), monoxyde de carbone (b), dioxyde de carbone (c) et eau (d)	105
Figure 44 : comparaison des points et courbes d'étalonnage pour l' H_2 (a) et le CO (b) à 1000 mbar et pour le CO_2 (c) à 1000 mbar et 1800 mbar	107
Figure 45 : températures de l'évaporateur en fonction de la température de saturation dans la boucle, avec $m_{eau} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ et $T_{eau,e} = 60^\circ C$ et pour (a), $\Delta T_h = 40^\circ C$, $m_{meth} = 1,97 \text{ kg}$ et pour (b) $\Delta T_h = 50^\circ C$ $m_{meth} = 2,21 \text{ kg}$	110
Figure 46 : évolutions des températures en entrée (pointillés) et en sortie (trait plein) d'évaporateur en fonction du débit d'eau au condenseur, avec $m_{meth} = 1,97 \text{ kg}$, $\Delta T_h = 45^\circ C$ et $T_{eau,e} = 60^\circ C$	110
Figure 47 : évolution du débit massique de méthanol au condenseur (a) et du flux au condenseur (b) en fonction du débit massique d'eau, avec $m_{meth} = 1,97 \text{ kg}$, $\Delta T_h = 45^\circ C$ et $T_{eau,e} = 60^\circ C$	112
Figure 48 : débit de méthanol en fonction de la température de saturation, avec $m_{meth} = 1,97 \text{ kg}$, $\Delta T_h = 45^\circ C$ et $T_{eau,e} = 60^\circ C$	113
Figure 49 : surchauffe en sortie d'évaporateur en fonction du débit d'eau pour différentes températures d'entrée d'huile à l'évaporateur, avec $T_{eb} = 83^\circ C$, $m_{meth} = 1,58 \text{ L}$ et $T_{eau,e} = 60^\circ C$	114
Figure 50 : illustration du mécanisme de stabilisation de la boucle connectée à la capacité	116
Figure 51 : Comparaison du comportement de la boucle connectée et déconnectée de la capacité	118
Figure 52 : illustration du mécanisme de stabilisation de la boucle déconnectée de la capacité	120
Figure 53: paramètres et variables du modèle de la boucle fluide diphasique	124
Figure 54 : évolution de la température en entrée (trait continu) et en sortie d'évaporateur (trait discontinu) en fonction du flux au condenseur et pour différents niveaux de sous refroidissement	129
Figure 55 : identification du coefficient U3 à partir de données expérimentales	130
Figure 56 : surchauffe en sortie d'évaporateur en fonction du flux au condenseur	131
Figure 57: photographie de la surface de nickel poreux réalisée à l'aide d'un microscope à balayage électronique	136

Figure 58 : exemple de spectre XPS général de la surface d'un échantillon n'ayant subi aucun traitement. Les principaux pics de cœur sont indiqués ainsi que les transitions Auger des éléments carbone, oxygène et Ni. En gras, apparaissent les pics de cœur analysé	137
Figure 59 : analyses XPS haute résolution Ni2p, C1s, O1s pour un échantillon n'ayant subi aucun traitement	138
Figure 60 : évolution de la composition des produits de la réaction, à 150 °C et avec 5,402 g de nickel « EHP »	141
Figure 61 : comparaison de l'essai précédent (symboles vides) avec un nouvel essai (symboles pleins), à 150 °C	142
Figure 62 : concentration atomique pondérée pour tous les produits de la réaction 1 (a) et 2 (b), ainsi que des produits de la réaction 1(c) et (2), en excluant l'eau.....	143
Figure 63 : évolution de la composition des produits de la réaction, à 150 °C et avec 2,846 g de nickel étuvé.....	144
Figure 64 : Images MEB du nickel fritté à blanc, après 1 jour de réaction et après 5 jours de réaction pour des zooms de 300, 1000 et 5000	145
Figure 65 : spectres XPS haute résolution C1s, O1s, Ni2p après étuvage, 2 jours et 5 jours de réaction	146
Figure 66 : résultats de l'analyse de thermogravimétrie.....	149
Figure 67 : mécanismes de décomposition du méthanol au contact du nickel présenté par Yasumori et al. (1967) à gauche et par Mastumura et Tode (2001) à droite.....	150
Figure 68 : évolution des concentrations en H ₂ (a), CO (b) et H ₂ O (c) sur du nickel étuvé pour trois températures : 130 °C, 140 °C et 150 °C	153
Figure 69 : évolution des concentrations en mol g ⁻¹ et en mol m ⁻² en H ₂ et en CO sur du nickel étuvé pour deux températures : 140 °C et 150 °C	155
Figure 70 : schéma décrivant les effets d'une augmentation de température sur les isothermes d'adsorption sur le nickel en cube et en poudre	156
Figure 71 : résultats globaux des analyses réalisées dans le réservoir de la BFD	157
Figure 72 : évolution de la composition en hydrogène pour un fonctionnement de la boucle à 150 °C, avec représentation de l'ouverture de la vanne (a) et après avoir corrigé la courbe (b)	158
Figure 73 : évolution de la composition en H ₂ et CO (a) et CO ₂ (b) pour un fonctionnement de la boucle à 1,8 bar et à 150 °C dans la BFD	159
Figure 74 : évolution de la composition des produits de la réaction, à 150 °C et 3 bar et avec 5,431 g de nickel « EHP » étuvé dans la BFD	160
Figure 75 : évolution de la concentration en H ₂ (a), CO (b) et CO ₂ (c) en phase liquide à 130 °C et 140 °C, pour un volume de méthanol introduit de 3 L et une hauteur de la nacelle de 10 cm ...	162
Figure 76: schéma qualitatif représentant l'évolution de l'enthalpie libre d'un système en fonction de l'avancement de la réaction.....	170
Figure 77: états énergétiques d'une réaction.....	177
Figure 78 : molécule de méthanol.....	179
Figure 79 : pression de saturation du méthanol	179
Figure 80 : pente de saturation du méthanol	180
Figure 81 : masse volumique du méthanol liquide	181
Figure 82 : masse volumique de la vapeur saturante du méthanol	181
Figure 83 : capacité thermiques massique du méthanol liquide.....	182
Figure 84 : capacité thermiques massique du méthanol liquide.....	183
Figure 85 : chaleur latente de vaporisation du méthanol	184
Figure 86 : tension superficielle du méthanol.....	184

Figure 87 : viscosité dynamique du méthanol liquide.....	185
Figure 88 : viscosité dynamique vapeur du méthanol vapeur	186
Figure 89 : pertes de charges dans la boucle diphasique gravitaire.....	189
Figure 90 : diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS dans le cas d'un échantillon conducteur, N.V. : niveau du vide, N.F. : niveau de Fermi, ϕ_{sp} et ϕ_e : fonctions d'extraction du spectromètre et de l'échantillon respectivement.....	201
Figure 91 : diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS dans le cas d'un échantillon isolant, N.V. : niveau du vide, N.F. : niveau de Fermi, ϕ_{sp} et ϕ_e : fonctions d'extraction du spectromètre et de l'échantillon respectivement	202
Figure 92 : spectromètre XPS K-alpha de Thermo-Fisher avec sa boîte à gants connectée	204

Liste des tableaux

Tableau 1: énergies d'adsorption des espèces impliquées dans la décomposition du méthanol sur nickel (100) et (111).....	63
Tableau 2: énergies d'activation des molécules impliquées dans la décomposition du méthanol	65
Tableau 3 : caractéristiques des colonnes capillaires du micro-GC.....	97
Tableau 4 : temps de rétention des composés d'intérêt.....	103
Tableau 5 : coefficients des droites d'étalonnage.....	107
Tableau 6 : système d'équations du modèle.....	128
Tableau 7 : tableau quantitatif issu des analyses XPS sur la surface et la tranche du matériau .	137
Tableau 8 : analyses XPS issues des spectres hautes résolution Ni2p, C1s, O1s	139
Tableau 9 : analyses XPS issues des spectres haute résolution Ni2p, C1s, O1s après étuvage, 2 jours de réaction et 5 jours de réaction	147
Tableau 10 : ratio entre les liaisons carbone-oxygène et carbone-carbone.....	147
Tableau 11 : analyses XPS quantitatives issues des spectres haute résolution Ni2p, à blanc, après étuvage, après 2 jours de réaction et après 5 jours de réaction	148

Nomenclature

Lettres Latines

a : surface spécifique ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ou $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

A : surface d'échange (m^2)

C : concentration (mol g^{-1} ou mol m^{-2})

C_p : chaleur spécifique ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ou $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

D : diamètre (m)

D_h : diamètre hydraulique (m)

DTML : approximation de Chen de l'écart moyen logarithmique (°C)

DTSR : degré sous refroidissement en sortie condenseur (°C)

E : énergie de liaison électronique (eV)

e : épaisseur (m)

E_a : énergie d'activation (kJ mol^{-1})

f : fugacité (Pa)

g : accélération de la pesanteur ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

G : groupe chaud

h : coefficient local de transfert thermique ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)

H : hauteur (m)

k : constante cinétique d'une réaction ou d'un mécanisme élémentaire

K⁰(T) : constante d'équilibre thermodynamique de la réaction (fonction de la température)

L_v : chaleur latente de vaporisation (J kg^{-1})

M : masse molaire (kg mol^{-1})

m : masse (kg)

ṁ : débit massique (kg s^{-1})

Nu : Nombre de Nusselt (-)

P : pression (Pa)

Pe : Nombre de Peclet

Pr : Nombre de Prandtl

Q : puissance thermique (W)

r : vitesse d'une réaction ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

r₀ : vitesse initiale d'une réaction ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

Re : Nombre de Reynolds

T : température (°C ou K)
U : coefficient global d'échange thermique ($W m^{-2} K^{-1}$)
V : volume (m^3)
 $V_{réac}$: volume du réacteur (m^3)
y : fraction molaire (-)
Z : hauteur (m)

Lettres Grecques

α : fraction du débit de méthanol vapeur circulant dans le condenseur (-)
 Δ : symbolise une différence du terme qui suit
 ΔT_{ml} : écart de température moyen logarithmique (°C)
 θ : taux de recouvrement d'une espèce à la surface d'un solide (-)
 λ : conductivité thermique ($W m^{-1}K^{-1}$)
 σ : tension de surface ($J m^{-2}$)
 ϕ : coefficient de fugacité
 μ : viscosité dynamique (Pa s)
 v : volume massique ($m^3 kg^{-1}$)
 ξ : avancement d'une réaction (mol)
 ρ : masse volumique ($kg m^{-3}$)

Indices

a : adsorbé
c : critique
cap : capacité
Cd : condenseur
CL : ligne condenseur
cond : condenseur
E : évaporateur
éq : équilibre
ext : extérieur
g : gazeux
h : huile

L : ligne liquide

l ou liq : liquide

m : méthanol

p : paroi

s : solide

sat : saturation

v ou vap : vapeur

V : ligne vapeur

Molécules

CH₄ : méthane

CHO : formyle

CH₂O : formaldéhyde

CH₃O : méthoxyle

CH₃OH : méthanol

CO : monoxyde de carbone

CO₂ : dioxyde de carbone

H₂ : dihydrogène

H₂O : eau

O₂ : dioxygène

N₂ : diazote

Introduction Générale

Depuis la deuxième moitié du XXème siècle, de nombreuses évolutions technologiques ont eu lieu. L'une des plus remarquables est la progression très rapide de la capacité d'intégration des composants électroniques, augmentant sensiblement les performances des appareils les utilisant. Cela avait été annoncé en 1965 au travers de la loi de Moore, qui prévoyait un doublement de la puissance de calcul des processeurs tous les 18 mois. Or, l'augmentation de cette puissance va de pair avec l'augmentation de la dissipation thermique de l'électronique, si bien que, de nos jours, l'évacuation de la chaleur produite à ces niveaux constitue un axe de recherche clé, indispensable à la poursuite du développement de ces systèmes.

Parallèlement à cela, le domaine ferroviaire a choisi, depuis plusieurs décennies, de passer à un système de traction électrique. Les contraintes pesant sur ces systèmes qui doivent être capables de fournir un courant variable tant en amplitude qu'en fréquence, le tout à forte puissance, sont telles que cela constitue une branche à part de l'électronique, appelée « électronique de puissance ». Dans ce domaine, la nécessité du refroidissement est exacerbée par la présence de très fortes puissances électriques circulant dans les systèmes. Un besoin de moyens permettant d'évacuer des densités de puissance importantes est alors apparu. Des moyens de refroidissement tels que les plaques froides permettent de répondre à ce besoin. Leur fonctionnement impose cependant une maintenance régulière à l'opérateur, des nuisances sonores pour les passagers tout en ayant des capacités de transfert de chaleur limitées.

C'est pour cela qu'Alstom, dans un souci d'optimisation des rames ferroviaires qu'ils fabriquent, s'est penché sur un autre type de moyen de refroidissement : les boucles fluides diphasiques à pompage capillaire. Ces boucles ont été initialement développées par l'industrie spatiale à partir des travaux de Stenger en 1966. Leur première application a été de refroidir l'électronique des satellites. Elles ont été sélectionnées en raison de leurs nombreux avantages ; ce sont des systèmes de transfert thermique passifs, modulaires, très performants et très fiables. La vaporisation du fluide caloporteur se fait dans une mèche poreuse, engendrant une différence de pression entre la vapeur et le liquide, permettant la mise en mouvement du fluide dans tout le système. Elles fonctionnent donc sans pompe ni aucun organe mécanique de mise en mouvement du fluide.

Leur adaptation au domaine terrestre impose cependant des contraintes bien différentes de celles du spatial : la présence du champ gravitaire influe sur leur hydrodynamique, les sollicitations sont variables et de forte amplitude (un train au démarrage a besoin d'une puissance électrique très élevée), les niveaux de température ne sont pas les mêmes que dans l'industrie spatiale, et il faut respecter des règles de sécurité pour les usagers qui n'existent pas dans le spatial. Des adaptations ont été effectuées en collaboration par Alstom et Euro Heat

Pipes (spécialiste des boucles fluides diphasiques) sur ces boucles pour répondre à ces contraintes nouvelles. Elles ont notamment conduit à utiliser un autre fluide que l'ammoniac (classiquement utilisé dans les applications spatiales), plus adapté aux niveaux de température de l'électronique de puissance du domaine ferroviaire et aux exigences de sécurité : le méthanol. Un prototype, appelé « Capillary Pumped Loop for Integrated Power » (CPLIP), a été mis au point et testé pendant deux ans sur une rame de métro à Paris, montrant d'excellents résultats thermiques.

Une question se pose cependant sur la compatibilité chimique du fluide caloporteur, le méthanol, avec le nickel, matériau de la mèche poreuse de la CPLIP. Aux températures de fonctionnement actuelles, les essais n'ont pas mis en évidence de dégradation chimique du méthanol. Mais les températures de fonctionnement tendent à augmenter sous l'effet du développement d'un nouveau matériau en électronique de puissance, le carbure de silicium. L'augmentation de la température aurait alors pour effet de favoriser la réaction chimique de décomposition du méthanol en gaz non condensables. Cette production de gaz non condensables ferait augmenter la pression dans les boucles et dégraderait ses performances thermiques, nécessitant une opération de maintenance. Il est donc nécessaire d'étudier la réaction chimique de décomposition du méthanol au contact du matériau de la mèche afin d'anticiper les problèmes qui seraient ainsi liés aux évolutions futures de l'électronique de puissance dans les trains.

Le présent travail doctoral se situe donc au carrefour entre un domaine de la thermique, les boucles fluides diphasiques à pompage capillaire et un domaine chimique, la dégradation catalytique du méthanol au contact du nickel. Un travail de recherche bibliographique a donc été mené portant sur ces deux thématiques. Dans un premier temps, les boucles fluides diphasiques sont décrites, ainsi que le contexte du développement du prototype de la CPLIP par Alstom et Euro Heat Pipes. Puis nous nous sommes penchés sur l'état de l'art sur la réaction chimique entre le méthanol et le nickel. Des données sur la thermodynamique de la réaction ont été obtenues, permettant d'estimer son état d'équilibre. Puis, les mécanismes réactionnels des différentes réactions possibles ont été présentés, ainsi que des données sur les énergies de liaison de différentes molécules permettant de mieux comprendre les phénomènes élémentaires mis en jeu. Enfin, la fin du premier chapitre porte sur la cinétique de cette réaction de décomposition.

La deuxième partie de ce travail résume les travaux expérimentaux qui ont été effectués au cours de cette thèse. Dans la première partie de cette thèse, deux bancs d'essai ont été développés spécifiquement pour l'étude du vieillissement d'un fluide au contact d'un solide catalytique. Leur dimensionnement et leur mise en service a constitué une part significative de ce travail de thèse. Le premier est un réacteur batch dans lequel de la vapeur de méthanol proche de la pression atmosphérique est mise en contact avec le nickel. Les gaz produits par la réaction restent au contact de la surface réactionnelle, permettant de déterminer la cinétique de réaction. Un second banc d'essais a été conçu dans le but de se rapprocher des conditions de fonctionnement des boucles fluides diphasiques. Du fait des contraintes liées à la détermination de la cinétique de la réaction, il n'était pas possible de faire circuler le fluide par pompage capillaire. C'est donc une boucle fluide diphasique gravitaire qui a été mise au point. Le fonctionnement de ce procédé étant loin d'être trivial, une partie de ce travail est consacrée à

décrire le comportement thermique de ce procédé, à l'aide de résultats expérimentaux ainsi que d'un modèle numérique simple. Enfin, un micro-chromatographe en phase gazeuse a été adapté pour quantifier les constituants dans ces deux bancs d'essais, en parallèle.

La dernière partie de ce document porte sur les résultats chimiques obtenus lors des essais avec ces bancs d'expérience. Des essais de caractérisation de la surface, au travers d'analyses de microscopie à balayage électronique, de spectrophotométrie à rayon X et des analyses BET ont permis d'avoir une idée plus précise de la surface du nickel fritté. Ces analyses ont également été effectuées après réaction, de manière à obtenir plus d'informations sur l'évolution de l'état de surface au cours de la réaction. Différents essais ont ensuite été effectués pour différentes températures et différentes granulométries qui nous ont permis de proposer un mécanisme de la dégradation du méthanol au contact du nickel. Enfin, des premiers tests ont été effectués sur la boucle fluide diphasique de manière à étudier la réaction dans des conditions plus proches de celles qui seront rencontrées dans les boucles industrielles.

Etat de l'Art

I. Boucles fluides diphasiques à pompage capillaire

1.1) Contexte de la thèse

1.1.1 Groupe ALSTOM

Le groupe ALSTOM (anciennement ALSTOM TRANSPORT) est depuis 2014 uniquement centré sur l'activité de transport ferroviaire. Avec un chiffre d'affaires 2016-2017 de 7,3 milliards d'euros, ALSTOM se positionne comme un leader mondial des systèmes de transport intégrés, avec pour objectif de s'imposer comme le numéro 1 ou 2 mondial sur tous les continents à l'horizon 2020. Le groupe représente 1 métro sur 4 et 1 tramway sur 4 dans le monde. Il emploie actuellement 32 800 collaborateurs dans 60 pays, avec une présence majoritaire en Europe qui regroupe plus de 20 000 employés.

ALSTOM propose une large gamme de produits et services de transport ferroviaire : des trains à basse vitesse, type tramway et métro, aux trains de grande et très grande vitesse, en passant par les trains régionaux et les locomotives. Il fournit en plus de nombreux systèmes clés en main : infrastructures, signalisation, service et maintenance. Le groupe est n°1 mondial de la grande et très grande vitesse, avec des produits comme le TGV Duplex en France, l'AVE en Espagne, le New Pendolino en Italie, le Virgin West Coast Pendolino en Grande-Bretagne ou le KTX en Corée du Sud. Il possède en outre des positions fortes dans le transport urbain. Par exemple, le tramway Citadis a été choisi par 34 villes (Lyon, Barcelone, Dublin,...), avec plus de 1380 tramways commandés et plus de 1 milliard de personnes transportées. ALSTOM développe enfin des technologies à la pointe de l'innovation : la solution de signalisation Atlas, conforme au système européen de surveillance du trafic ferroviaire (ERTMS), l'alimentation électrique au sol (APS), ainsi que le TGV et son successeur, l'Automotrice à Grande Vitesse (AGV).

Les activités principales du site d'Alstom à Tarbes sont la Recherche et le développement, avec pour principales thématiques :

- la recherche sur le semi-conducteur et son environnement : collaboration étroite avec la plateforme de recherche Primes ;
- la conception et validation des composants pour les systèmes de traction des matériels roulants :
 - équipements de protection ou « appareillages » (disjoncteurs, contacteurs...);
 - convertisseurs de puissance (ou module de puissance);
 - blocs et coffres de traction (la chaîne de traction utilisée pour le record du monde de vitesse sur rail de $574,8 \text{ km h}^{-1}$ en avril 2007 a d'ailleurs été mise au point sur la plateforme d'essais du site);
- standardisation des systèmes de traction pour les trains à très grande vitesse ;
- locomotives et trains régionaux ;
- standardisation des composants électriques pour tous matériels roulants.

La figure 1 présente les différents éléments des rames ferroviaires développés à Tarbes. Un service après-vente est également situé à Tarbes, ainsi que de l'ingénierie dans un but de production avec pour missions :

- la gestion de projets ;
- la fabrication de blocs de traction, de convertisseurs de puissance, de l'appareillage avec une production annuelle du site de 2000 coffres de traction, 11000 modules de puissance et 11000 appareillages.

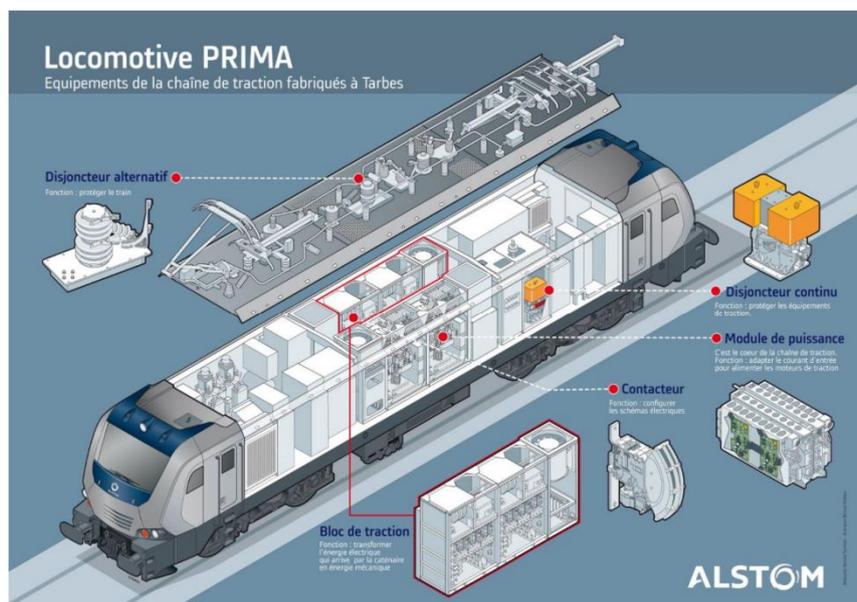


Figure 1: composants des trains fabriqués à Tarbes

En 2012, les activités sont recentrées sur la recherche et développement. Avec un effectif de 680 salariés, les opérateurs de production ne représentent plus que 17% des effectifs. Le reste est réparti entre ingénieurs, cadres et techniciens.

1.1.2 Euro Heat Pipes

Fondée en 2001 par l'Université libre de Bruxelles, Euro Heat Pipes (EHP) a repris les activités spatiales de contrôle thermique du département « Heat Pipes and Two Phase Systems » de la Société Anonyme Belge de Constructions Aéronautiques, SABCA. Spécialisé dans la technologie des caloducs et boucles diphasiques pour la régulation thermique des engins spatiaux, EHP est le leader européen de ces technologies. Comme nous le verrons plus tard, il s'agit d'une technologie de refroidissement sans organe mécanique de mise en mouvement du fluide qui extrait la chaleur à sa source, la transporte et l'évacue vers une source froide qui peut être éloignée de la source chaude. La chaleur est extraite et évacuée à l'endroit le plus adéquat en termes de facilité et d'efficacité. Cela permet de maintenir plus efficacement la température des composants électroniques à des valeurs plus basses et donc d'augmenter leur efficacité et leur durabilité.

La société explore également de nouvelles possibilités d'applications industrielles pour les produits qu'elle construit et mène des recherches autour de trois axes : la condensation, l'évaporation et le mouvement des fluides dans des milieux poreux. Elle est composée d'une équipe de 50 personnes basée à Nivelles en Belgique et est organisée de manière à proposer des services internes complets, permettant de fournir des produits allant de la maquette à une petite production de série, dans les domaines ci-dessous :

- conception et capacités de simulation ;
- fabrication ;
- contrôle qualité ;
- tests de qualité et d'acceptation.

Leurs principaux débouchés se situent dans les domaines suivants :

- espace et aéronautique (leurs premières boucles fluides diphasiques ont été conçues pour fonctionner dans les satellites) ;
- défense ;
- systèmes électriques et électroniques terrestres de haute puissance (avec notamment l'industrie ferroviaire).

Pour les marchés non spatiaux nécessitant des productions quantitativement plus importantes, un réseau de sous-traitants qualifiés est sollicité et une société sœur a été créée, Calyos, basée à Charleroi en Belgique.

1.1.3 Plateforme d'innovation Mécatronique de Puissance et Management de l'énergie (Primes)

Primes est une plateforme de recherche basée à Tarbes et centrée sur l'intégration en électronique de puissance embarquée et la gestion de l'énergie appliquée aux transports et à l'habitat. Regroupant des partenaires privés et publics comme Alstom, la Cirtem, Safran, Schneider Electric, l'IRT ou APSI^{3D}, Primes a pour objectifs d'étudier les architectures des systèmes de gestion de l'énergie, d'améliorer la stabilité des systèmes électroniques embarqués

et de réduire leurs masses, leurs volumes et leurs coûts. La plateforme Primes est la continuité du Laboratoire en Recherche Appllicative en Électronique de Puissance, PEARL, initié par ALSTOM en 2001.

La plateforme permet de favoriser l'émergence de projets permettant le développement de connaissances et de compétences technologiques. Elle permet également de favoriser les collaborations entre partenaires académiques et industriels, fédérés autour d'objectifs communs, en se servant des moyens mutualisés de la plateforme. Cette thèse s'inscrit dans ces thématiques, avec un partenariat entre deux entreprises : Alstom et Euro Heat Pipes, ainsi qu'un laboratoire universitaire, le LaTEP, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés, de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA). Le sujet de cette thèse est centré autour du refroidissement de l'électronique de puissance embarquée sur les rames ferroviaires.

La thèse s'est déroulée en partie (50 % du temps) au LaTEP et le reste du temps sur la plateforme Primes.

1.2) Dispositifs de refroidissements

1.2.1 Système monophasiques

Lorsqu'un composant électronique se met à chauffer, de la chaleur est transférée à partir de cet élément vers des zones plus froides, souvent dans l'air ambiant. Sans la présence d'un système de refroidissement, ce transfert se fait sous la forme de convection naturelle et de transfert radiatif. Ces échanges sont peu efficaces car l'air est un mauvais conducteur thermique : leur coefficient global de transfert thermique est compris entre $5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ et $30 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Ces échanges peuvent être améliorés simplement, en utilisant des ailettes comme indiqué sur la figure 2, a et b.

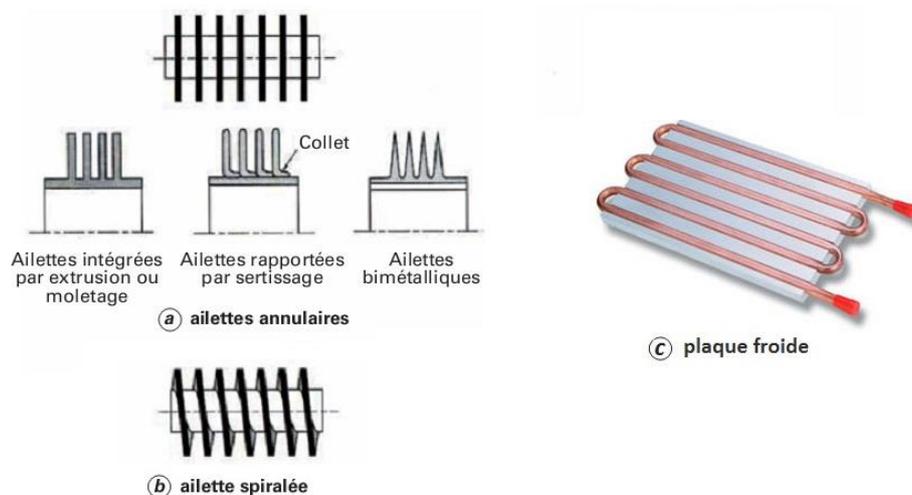


Figure 2 : ailettes annulaires (a) ou spiralée (b) et plaque froide (c)

Pour augmenter de manière significative les échanges thermiques, la chaleur peut être récupérée par un liquide caloporteur circulant dans une conduite insérée dans une « plaque froide » en contact avec l'élément à refroidir. Ces procédés sont performants mais présentent certaines limitations. Ils nécessitent l'utilisation d'un système mécanique de mise en mouvement du fluide ainsi que d'un échangeur de chaleur déporté. Ce premier élément pose d'importants problèmes de fiabilité et de maintenance (une pompe ne peut pas fonctionner sur une longue période sans maintenance). Ils induisent également une consommation d'énergie ainsi que des nuisances sonores. De plus, le fluide caloporteur se réchauffe lors de sa circulation au contact de la plaque, surtout si plusieurs plaques sont placées en série, ce qui diminue l'efficacité thermique de l'échange. Le refroidissement des composés électroniques s'effectue alors de manière inégale le long de la plaque, engendrant des gradients de température pouvant mener à une détérioration des systèmes électroniques.

C'est en réponse à ces limitations qu'ont été développés des échangeurs passifs et autonomes qui transfèrent l'énergie thermique sous forme de chaleur latente en utilisant la transition de phase liquide-vapeur d'un fluide.

1.2.2 Systèmes diphasiques de refroidissement

Description des systèmes

Le système diphasique de transfert de chaleur le plus simple est constitué d'un tube scellé contenant un fluide pur sous ses deux phases liquide et vapeur, ce tube étant placé verticalement dans le champ gravitaire, comme le montre la figure 3a. L'augmentation de la pression de vapeur que la vaporisation provoque dans la partie évaporateur située dans la partie basse du tube expulse cette vapeur vers le condenseur. C'est la gravité qui ramène le liquide condensé dans l'évaporateur, autorisant ainsi la continuité du processus de vaporisation. La vapeur et le liquide circulent à contre-courant, la vapeur montant dans le cœur du tube alors que le liquide descend par ruissellement sur la paroi.

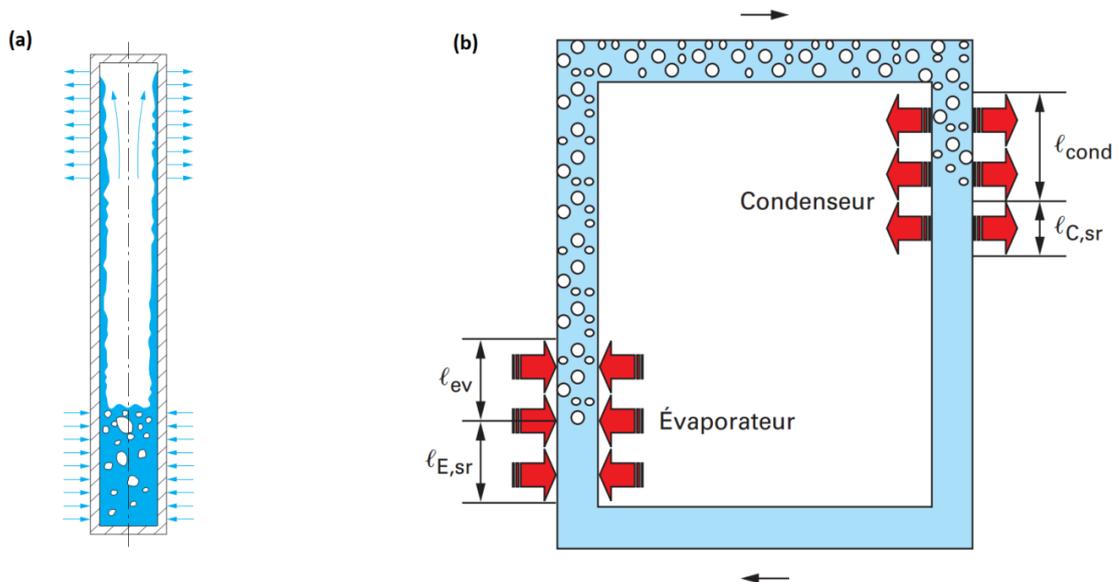


Figure 3 : schéma de principe d'un tube (a) (Bonjour et al., 2010) et d'une boucle fluide diphasique gravitaire (b) (Bonjour et al., 2011)

Le liquide et la vapeur peuvent circuler séparément dans deux branches différentes (voir figure 3b). Dans ce cas, une branche sert à l'évaporation et la seconde à la condensation, le système formant alors une boucle : la branche évaporateur est alimentée par le bas en liquide et la branche condenseur est alimentée par le haut en vapeur. On parle alors de thermosiphon diphasique. Cependant, qu'il s'agisse d'un tube ou d'une boucle, ce type de système ne peut fonctionner que dans le champ gravitaire et la zone de vaporisation doit forcément se situer en dessous de la zone de condensation. Pour s'affranchir de ces contraintes, les caloducs (*heat pipe* en anglais) ont été développés. Pour s'affranchir de la gravité, ils utilisent la force de tension superficielle qui se développe au contact d'un liquide et d'une paroi solide.

Pompage capillaire

Il existe entre les molécules d'un fluide des forces électriques, telles que les interactions moléculaires de Van der Waals ou les liaisons hydrogène, qui confèrent à chaque molécule une quantité élémentaire d'énergie. Ces forces se font uniquement sentir à des distances très faibles, quelques dizaines de diamètres moléculaires. Si la molécule est au sein du liquide, ces forces s'équilibrent, la résultante est nulle, ce qui explique la cohésion des liquides. En revanche, si la molécule est au voisinage de la surface libre du liquide (interface gaz-liquide), elle a un nombre réduit d'interactions avec ses congénères et la résultante des forces qu'elle subit est alors dirigée perpendiculairement à cette surface, vers la profondeur du liquide. C'est cette force résultante, rapportée à une unité de surface, qu'exprime la tension superficielle ou tension de surface. Elle a pour effet d'attirer les molécules de la surface vers l'intérieur du liquide de manière perpendiculaire à l'interface, ce qui tend à minimiser l'aire de cette interface. Quand ces forces sont prépondérantes face à la gravité (dimension géométrique caractéristique inférieure à la longueur capillaire), l'interface liquide/vapeur tend à être sphérique.

Chaque fluide possède sa propre tension superficielle, qui dépend de la nature de la molécule qui le constitue, ainsi que de la température (voir par exemple la loi de tension de surface du méthanol en fonction de la température présentée en annexe B.7).

La tension superficielle diminue quand la température augmente, jusqu'au point critique où elle s'annule : pour du méthanol, cette dernière vaut par exemple $23 \times 10^{-3} J m^{-2}$ à 20 °C alors que sa valeur n'est plus que de $16 \times 10^{-3} J m^{-2}$ à 100 °C , soit une diminution de plus de 30 %.

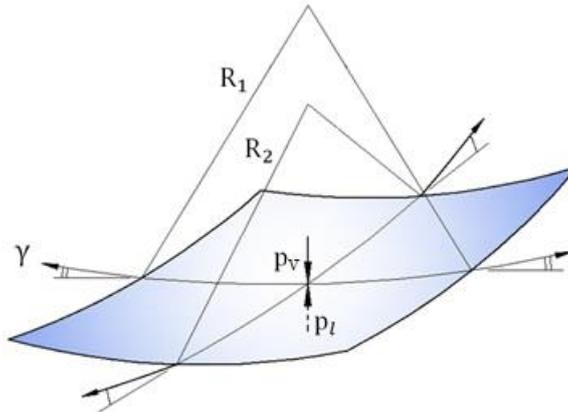


Figure 4 : ménisque d'un tube capillaire

La courbure de l'interface impose une différence de pression donnée par la loi de Young-Laplace, qui, dans le cas de la figure 4, a pour expression :

$$P_v - P_l = \sigma(T) \times \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.1)$$

où R_1 et R_2 sont les rayons de courbures principaux de l'interface.

Considérons un liquide pur et sa vapeur en contact avec un solide. Les forces de tension superficielle qui s'exercent au niveau de la ligne où se rejoignent les trois phases, liquide-vapeur-solide (appelée « ligne triple ») conduisent à un équilibre et à la formation d'une goutte lorsque :

$$\vec{\sigma}_{sl} + \vec{\sigma}_{lv} + \vec{\sigma}_{sv} = 0 \quad (1.2)$$

C'est la valeur de l'angle θ , appelé angle de mouillabilité, qui donne la forme à la goutte, comme on peut le voir sur la figure 5.

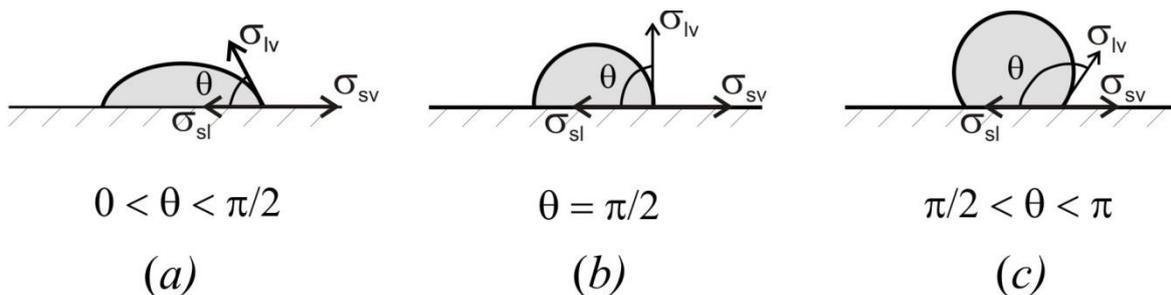


Figure 5 : forme de la goutte en fonction de l'angle θ

Lorsque $\theta = 0$, (on parle de liquide « parfaitement mouillant »), il n’y a pas d’équilibre et le liquide cherche à recouvrir la plus grande surface possible de solide. C’est un phénomène dont on peut tirer profit pour mettre le liquide en mouvement et qui explique qu’un liquide « monte » dans un capillaire. En effet, dans le champ de gravité, le liquide monte jusqu’à ce que la pression hydrostatique de la colonne de liquide équilibre le saut de pression capillaire, ΔP_{cap} issu de la loi de Young Laplace (figure 6) :

$$\Delta P_{cap} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_p} = \frac{2\sigma}{r} \quad (1.3)$$

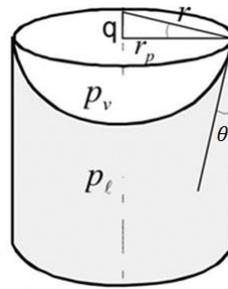


Figure 6 : ménisque hémisphérique

Dans le champ gravitaire, la hauteur d’équilibre de la colonne de liquide est donnée par la loi de Jurin :

$$H = \frac{2\sigma \cos \theta}{(\rho_l - \rho_v) g r} \quad (1.4)$$

Caloducs

Comme les thermosiphons, les caloducs permettent de transporter de la chaleur d’une source chaude à une source froide en mettant en jeu l’évaporation et la condensation d’un fluide interne tout en s’affranchissant de la gravité pour alimenter la zone de vaporisation en liquide. Par rapport aux thermosiphons, la phase liquide est confinée par capillarité dans une structure poreuse sur toute la longueur du caloduc, tandis que la vapeur circule au centre du caloduc, comme le montre la figure 7a. La formation de la vapeur engendre un saut de pression capillaire plus important à l’évaporateur qu’au condenseur. La pression du liquide est ainsi plus faible au niveau de l’évaporateur, en conséquence de quoi le liquide est aspiré vers l’évaporateur permettant au système de fonctionner en continu. La structure poreuse peut être, comme on peut le voir sur la figure 7b, de nature très variée : (a) réseau de cannelures longitudinales, b) structure ondulée, c) corps poreux, d) treillis métallique etc... Dans de très nombreux cas (en particulier dans le domaine spatial), cette structure capillaire est constituée de cannelures longitudinales.

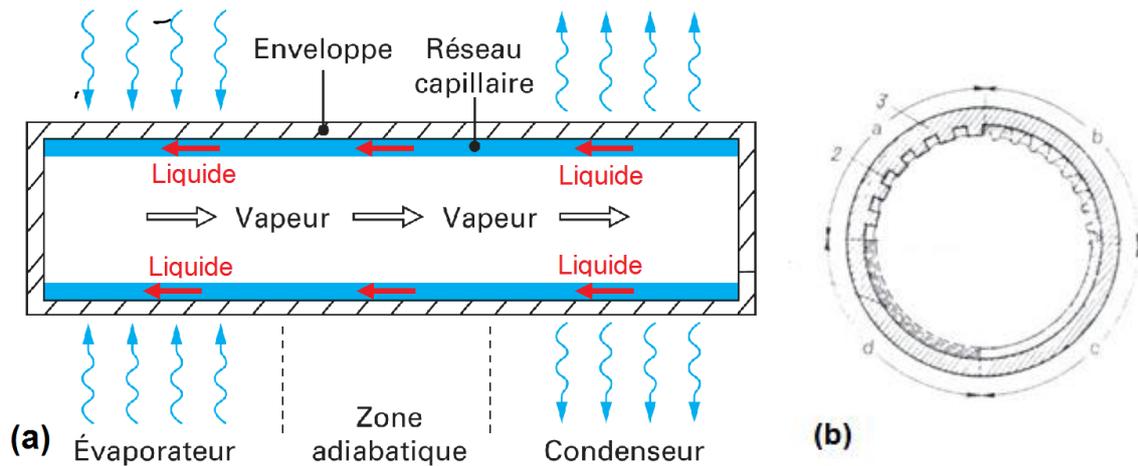


Figure 7 : a) schéma de principe du caloduc capillaire (d'après Bonjour et al., 2010) et b) coupe radiale du caloduc

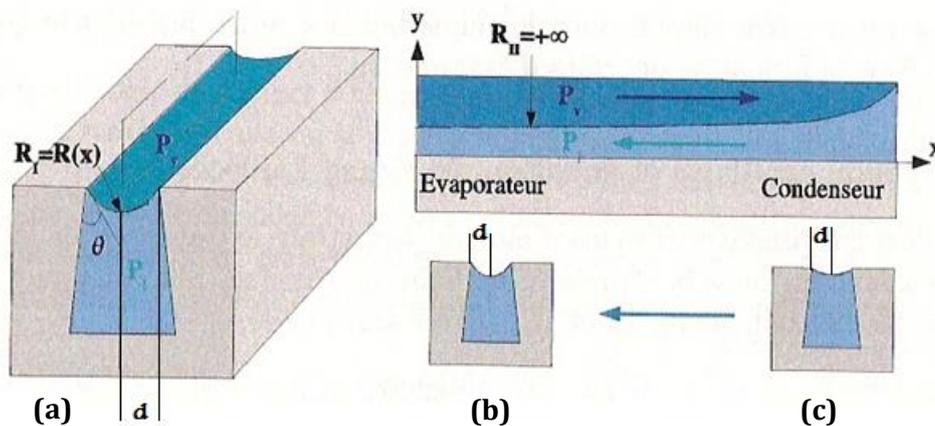


Figure 8 : coupe globale (a), au niveau de l'évaporateur (b) et au niveau du condenseur (c), d'un caloduc

Les premiers caloducs ont été mis au point dans les années 1940 (un brevet a été déposé en 1944 par Gaugler aux USA), mais ils ne seront véritablement utilisés qu'à partir des années 1960 par l'industrie spatiale (Bonjour et al. 2010). On peut accroître les performances des caloducs en les inclinant de quelques degrés (la valeur de cet angle dépend du fluide) par rapport à l'horizontale avec l'évaporateur en position basse. Au-delà d'une valeur de l'ordre de 5° , les forces gravitaires deviennent prépondérantes sur les forces capillaires et suffisent à ramener le condensat à l'évaporateur. On se rapproche alors du comportement du thermosiphon diphasique vu précédemment.

Comme pour les thermosiphons vus précédemment, le transfert thermique par chaleur latente confère aux caloducs une excellente conductivité thermique apparente, bien supérieure aux métaux les plus conducteurs. Ce transport offre de plus l'avantage de s'effectuer de manière quasiment isotherme. En résumé, pour les caloducs et pour les systèmes diphasiques en général, la puissance thermique transportée est proche de :

$$\dot{Q} = \dot{m} L_v \quad (1.5)$$

Ces systèmes ont l'avantage de fonctionner de manière passive et auto adaptative. En effet, lorsque le flux thermique à évacuer augmente, la quantité de fluide vaporisée s'accroît : l'augmentation de la courbure des ménisques que cela induit accroît le saut de pression capillaire, ce qui augmente le débit du fluide caloporteur et la quantité de chaleur transférée. Par un mécanisme inverse, une diminution de la charge thermique appliquée diminue le débit massique. Ces systèmes peuvent donc répondre à des variations de la charge thermique sans aucun système additionnel de régulation. De plus, les changements d'état du fluide se produisent à température constante et uniforme tant que la pression reste la même. L'écart de température entre l'évaporateur et le condenseur, qui dépend uniquement des pertes thermiques subies par le fluide entre ces deux éléments, est très faible, ce qui induit des gradients de température négligeables au sein du dispositif.

L'inconvénient d'une telle structure, très simple, est de produire un saut de pression capillaire limité par la géométrie des cannelures (voir figure 8) : la courbe de l'interface liquide-vapeur qu'elle produit n'a en fait qu'un rayon de courbure principal utile, égal à la moitié de la largeur de cette cannelure si le liquide est parfaitement mouillant. S'il n'est pas parfaitement mouillant, l'expression du saut de pression capillaire est :

$$\Delta P_{cap} = \frac{\sigma \cos \theta}{d} \quad (1.6)$$

Où d est la demi-longueur d'une cannelure (voir figure 8).

On peut chercher à augmenter le saut de pression moteur en diminuant le rayon de courbure de l'interface liquide-vapeur et en créant des interfaces sphériques, qui ont l'avantage d'avoir deux rayons de courbures identiques. Il suffit pour cela de confiner le liquide dans une mèche poreuse. Mais, outre le fait que les pertes de charges visqueuses subies par le liquide qui chemine dans ce corps poreux augmentent sensiblement, l'expérience montre que des cheminées de vapeur s'installent dans l'épaisseur du corps poreux dans la partie évaporateur (figure 9), ce qui peut amener à une dégradation du transfert de chaleur.

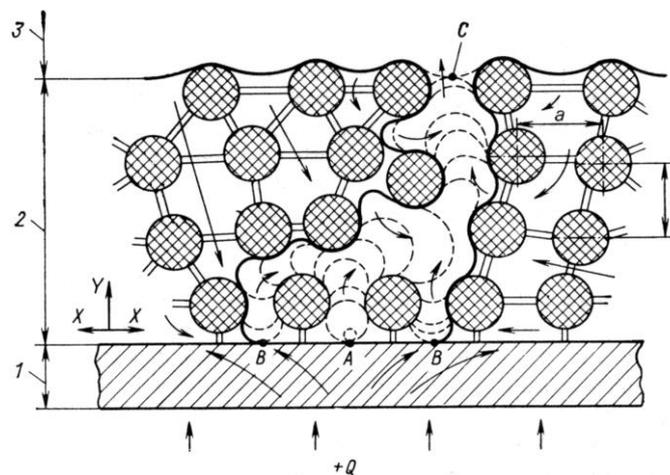


Figure 9 : schéma d'un caloduc avec des cheminées de vapeur dans le corps poreux (Ivanovski et al., 1982)

Des informations complémentaires sur les caloducs et les thermosiphons sont notamment disponibles dans les techniques de l'ingénieur (Bonjour et al., 2010) et dans la thèse de Cyril Romestant (C. Romestant, 2000)

Les boucles fluides diphasiques à pompe capillaire (BFDPC), dont les développements sont beaucoup plus récents, dépassent les limitations des caloducs.

1.3 Boucles fluides diphasiques à pompe capillaire

On cherche ici à ce que la charge thermique soit appliquée directement sur la surface du corps poreux, pour que le flux de chaleur à évacuer n'ait pas à le traverser comme pour les caloducs. Cette charge thermique est appliquée via des panes chauffantes métalliques à la surface du corps poreux. En dehors de l'évaporateur, le liquide et la vapeur circulent dans le même sens dans des conduites séparées (voir figure 10).

Outre que la charge thermique n'a pas à traverser la structure poreuse, cette conception offre un autre avantage important : le corps poreux a comme unique rôle de contenir l'interface de vaporisation. Son épaisseur peut alors être très faible (typiquement quelques millimètres). Le fluide circulant dans des conduites lisses dans le reste de la boucle, les longueurs sur laquelle la chaleur est transportée entre l'évaporateur et le condenseur peuvent être bien plus importantes que pour les caloducs, toujours sans l'utilisation d'organe de mise en mouvement, ni de compression du fluide.

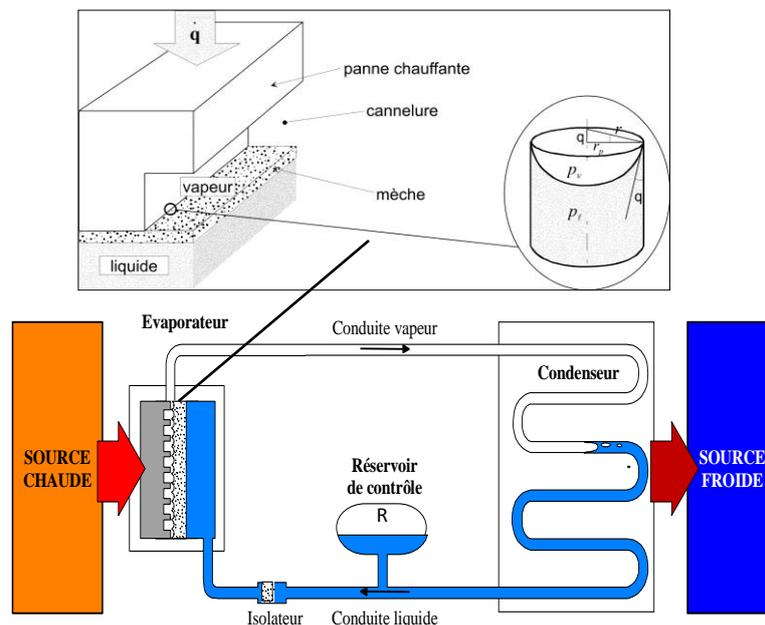


Figure 10 : schéma de principe d'une BFDPC de type CPL

Initialement développées, à partir des années 1970, pour l'industrie spatiale, ces systèmes de refroidissement bénéficient de toutes les performances des systèmes diphasiques déjà évoqués, notamment en termes de fiabilité ; ils sont en outre capables de supporter des densités de puissance et de transporter des flux beaucoup plus importants, sur des distances pouvant atteindre plusieurs mètres.

1.3.1 Constitution des boucles fluides diphasiques à pompage capillaire

Les boucles fluides diphasiques sont toutes composées des mêmes éléments principaux : l'évaporateur, le condenseur et le réservoir, comme on peut le voir sur la figure 10. D'autres éléments sont également nécessaires au bon fonctionnement de ces systèmes de refroidissement. Ils sont listés et détaillés dans les paragraphes qui suivent.

Evaporateur

Il est le composant clé du système car c'est lui qui absorbe la chaleur dégagée par l'élément chaud (et donc qui le refroidit) et qui génère le saut de pression capillaire qui met le fluide en mouvement dans toute la boucle. Ces évaporateurs peuvent avoir deux géométries principales : plane (généralement développées pour les applications terrestres) ou cylindrique (quasi-systématiquement rencontrée dans le domaine spatial).

L'évaporateur est constitué de différents éléments, que l'on peut voir sur la figure 11 dans le cas d'un évaporateur cylindrique et qui sont détaillés ci-dessous:

- un milieu poreux appelé « mèche », au sein duquel se déroule la vaporisation du fluide. C'est de là que provient le pompage capillaire, les pores divisant l'interface liquide-vapeur en un grand nombre de ménisques de faibles rayons de courbure, ce qui engendre une différence de pression significative entre la phase vapeur et la phase liquide. Ce milieu poreux peut être caractérisé par trois paramètres principaux : la dimension de ses pores (de l'ordre du μm pour les valeurs les plus faibles), sa perméabilité (qui dimensionne les pertes de charges visqueuses générées par le fluide qui le traverse), et sa conductivité thermique;
- une surface extérieure chauffée qui est en contact avec l'élément dont on régule la température ;
- des panes chauffantes qui transmettent la chaleur jusqu'à la mèche ;
- des cannelures qui récupèrent et dirigent à l'extérieur de l'évaporateur la vapeur produite dans la mèche poreuse.

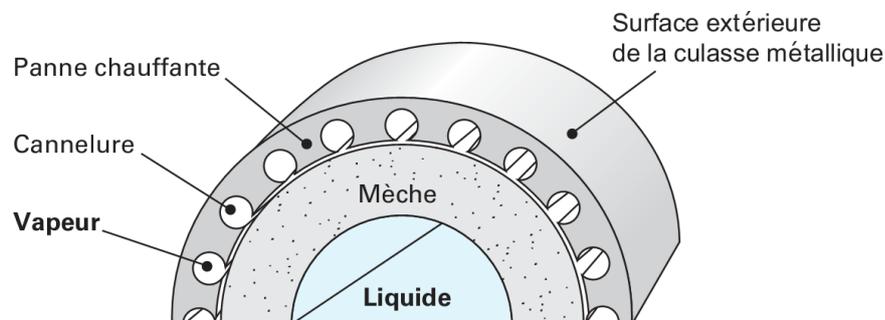


Figure 11 : coupe d'un évaporateur cylindrique (Bonjour et al., 2011)

Condenseur

Il a pour rôle d'évacuer la chaleur absorbée à l'évaporateur vers la source froide. La technologie utilisée au niveau du condenseur dépend fortement du domaine d'application. Dans le domaine spatial, le condenseur est un élément radiatif capable d'évacuer la chaleur en l'absence de transferts conductif et convectif. Dans le domaine terrestre, il s'agit souvent d'un tube ailetté au contact de l'air ambiant.

Conduites liquide et vapeur

Les conduites liquide et vapeur ont respectivement pour objectif de transférer le liquide du condenseur à l'évaporateur et la vapeur de l'évaporateur au condenseur. La géométrie la plus simple est favorisée afin de limiter au maximum les pertes de charges. Ces conduites peuvent mesurer plusieurs mètres, transportant la chaleur sur des distances significatives.

Réservoir

Le réservoir est un élément essentiel dans le fonctionnement des boucles fluides diphasiques à pompage capillaire. Ce réservoir doit en permanence contenir le fluide de travail sous ses deux phases liquide et vapeur. La pression de saturation qui y règne s'impose à tout le système et par là même établit la température de fonctionnement de l'évaporateur et du condenseur.

En contrôlant précisément la température de ce réservoir, il est donc possible de contrôler de manière précise la température de l'évaporateur, ce qui peut être très intéressant lorsque le fonctionnement du système à refroidir est très instationnaire. Ce réservoir a également un rôle de volume tampon. En échangeant du fluide avec le reste du système, il permet à la boucle de s'adapter aux variations des contraintes extérieures.

1.3.2 Mécanismes en jeux et limitations

Dans le cas des boucles fluides diphasiques, la dimension des pores est de l'ordre du micromètre. Il en résulte une différence de pression qui dépend de la température, et qui peut atteindre 10000 Pa pour le couple méthanol/nickel, et plusieurs dizaines de milliers de Pascal pour le couple nickel/ammoniac. C'est ce saut de pression capillaire, subi par le fluide lorsqu'il traverse le ménisque en se vaporisant, qui provoque la mise en mouvement du fluide dans l'ensemble de la boucle.

Dans les faits, en régime permanent, ce saut de pression capillaire permet de compenser exactement la totalité des pertes de charges que subit le fluide lors de son parcours dans la boucle :

$$\Delta P_{cap} = \sum \Delta P_{régulières\ et\ singulières} + \Delta P_{gravité} \quad (1.7)$$

Les pertes de charges visqueuses varient avec le débit du fluide et donc, d'après l'équation (1.5), de la charge thermique que la boucle transfère. Le saut de pression capillaire doit donc être variable. En supposant la température constante et d'après l'équation (1.3), le rayon de courbure est le principal élément à s'adapter, bien que la profondeur de la poche de vapeur dans le poreux peut également changer ce qui a une influence sur les pertes de charges visqueuses. La variation du rayon de courbure du ménisque est rendu possible par la nature du corps poreux, constitué d'un enchevêtrement de pores de différents diamètres, reliés par des canaux de différentes longueurs, engendrant une grande dispersion de taille de pores. C'est cette distribution suffisamment large de taille de pores qui permet aux ménisques de trouver les pores de dimensions qui lui sont adaptées, assurant un saut de pression capillaire capable de contrer les pertes de charges.

Le saut de pression capillaire maximal est atteint lorsque les ménisques s'installent dans les pores qui ont le plus petit diamètre. Une augmentation supplémentaire de la charge thermique génèrera alors des pertes de charges qui ne pourront plus être compensées par le saut de pression capillaire : les ménisques "décrochent" et le liquide refluera en dehors de la mèche. Lorsque la vapeur a totalement envahie cette mèche, le saut de pression capillaire disparaît et le pompage du liquide n'est alors plus assuré. On dit que la boucle "désamorçage", évènement grave qui peut conduire à la détérioration de l'évaporateur, voire à sa destruction si la charge thermique ne se met pas en défaut ou n'est pas détruite par la dégradation de la performance.

1.3.3 Différents types de boucles

Historiquement, deux principaux types de boucles à pompage capillaire ont été développés presque simultanément de la part des deux acteurs principaux de l'industrie spatiale :

- les « Capillary Pumped Loop » (CPL) développées aux Etats-Unis dans les années 1960 (Stenger 1966) ;
- les « Loop Heat Pipe (LHP) développées en URSS au début des années 1970 (Gerasimov et al. 1975).

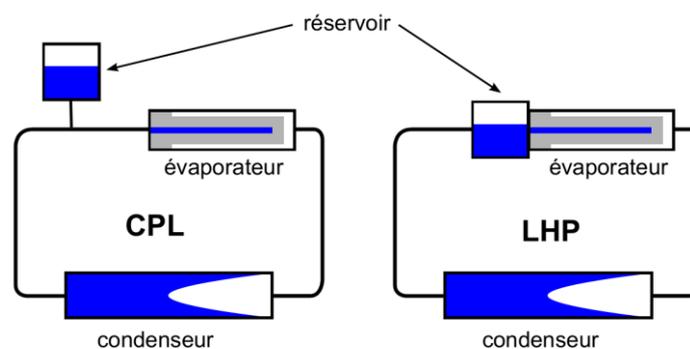


Figure 12 : conception de principe des CPL et des LHP

Ces deux types de boucles sont schématisés sur la figure 12. On remarque qu'elles se différencient principalement par la position du réservoir dans la boucle : il est situé sur la conduite liquide, entre le condenseur et l'évaporateur dans le cas des CPL alors qu'il est directement relié à l'évaporateur dans le cas des LHP.

Cette différence de conception a des conséquences fortes sur la nature des couplages entre les phénomènes physiques responsables du comportement de ces boucles.

Capillary Pumped Loop (CPL)

Les Capillary Pumped Loop ont été inventées par la NASA suite aux travaux de Stenger en 1966. Un schéma de principe est présenté sur la figure 10. Au moment du démarrage, lorsque la charge thermique est appliquée sur la culasse métallique de l'évaporateur, la chaleur est transmise par conduction jusqu'au liquide qui s'échauffe pour atteindre la température d'ébullition. Au déclenchement de la nucléation, le déstockage brutal de l'énergie thermique emmagasinée dans la culasse de l'évaporateur peut donner un caractère très brutal à la croissance de la première bulle de vapeur. L'expansion très rapide de la phase vapeur provoque la mise en mouvement du liquide. Le réservoir contient une interface liquide/vapeur libre, ce qui lui permet d'accueillir le liquide poussé hors des cannelures, de la conduite de vapeur et d'une partie du condenseur.

Pour que l'amorçage se produise de manière satisfaisante, il est cependant nécessaire que les forces de tension superficielle bloquent les ménisques de l'interface liquide/vapeur à l'intérieur de la mèche. La vapeur formée à l'évaporateur qui parviendrait à traverser la mèche resterait bloquée à la surface de cette dernière par l'arrivée du liquide, au risque de supprimer l'alimentation de la mèche en liquide et de provoquer le désamorçage de l'évaporateur. Pour éviter ce risque de désamorçage, la mèche contenue dans les évaporateurs des CPL est la plupart du temps thermiquement isolante ; elle est généralement en plastique, les matériaux les plus utilisés étant le polyéthylène haute densité et le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Cependant, des mèches en nickel ou en cuivre peuvent également être employées.

Le réservoir des CPL doit être équipé d'un dispositif de régulation thermique (élément chauffant et/ou thermo-élément à effet Peltier par exemple) dont le but est de gérer avec précision la température du fluide au sein du réservoir qui pilote la température de fonctionnement du système.

Les CPL sont donc des systèmes de refroidissement efficaces, qui peuvent évacuer des flux thermiques importants à une température fixée avec une très grande précision. La position du réservoir sur la conduite liquide crée avec l'évaporateur un lien de nature principalement hydraulique ce qui, contrairement à la LHP, peut avoir des conséquences néfastes sur la stabilité de la boucle lors de variations brutales de la charge thermique (notamment lors de diminutions brutales).

Loop Heat Pipe (LHP)

L'originalité du concept de LHP vis-à-vis de la CPL réside dans la nature de la liaison évaporateur/réservoir. Celui-ci a pour objectif de permettre à la vapeur de se développer dans la mèche dans le but de favoriser le processus de vaporisation. Les mèches des LHP, métalliques, sont conductrices de la chaleur, ce qui permet d'obtenir des diamètres de pores beaucoup plus petits que ceux des mèches en plastique (des diamètres moyens de pores de quelques microns sont atteignables, ce qui augmente significativement le saut de pression capillaire maximum), tout en conservant des pertes de charge visqueuses dans la mèche limitées du fait d'une porosité entre 50% et 70%. Pour des raisons qui vont être indiquées ci-dessous, la mèche au sein de laquelle se produit la vaporisation du fluide est appelée "mèche primaire".

Le fait que le réservoir et l'évaporateur soient placés l'un à côté de l'autre crée un lien thermo-hydraulique qui différencie le comportement de la LHP de celui de la CPL. Une part de la puissance appliquée à l'évaporateur se transmet directement au réservoir par le biais d'un flux conductif à travers le bâti et la structure poreuse. Ce flux modifie directement les conditions de saturation dans le réservoir en créant un phénomène d'auto-régulation du système. Comme on l'a dit précédemment, la conductivité thermique élevée de la mèche favorise la production de vapeur dans la profondeur de cette mèche. Mais il ne faut pas que cette vapeur finisse par supprimer l'alimentation en liquide de la mèche primaire. Le lien thermo-hydraulique entre le réservoir et l'évaporateur qui caractérise les LHP a pour mission d'assurer en toutes circonstances l'alimentation en liquide de cette mèche. Cette alimentation est assurée par la présence d'une deuxième structure capillaire, appelée "mèche secondaire" qui tapisse la surface interne du réservoir et de la mèche primaire (voir figure 13).

Cette mèche secondaire pénètre plus ou moins profondément dans le réservoir, créant ainsi un lien capillaire entre la mèche primaire et le liquide contenu dans le réservoir. Les pores de la mèche secondaire, qui n'est pas directement en contact avec la source chaude, sont de diamètre sensiblement plus élevé que ceux de la mèche primaire (entre 50 μm à 200 μm en moyenne). Le contact entre cette mèche et le réservoir augmente donc la « robustesse » du système, notamment dans les cas de sollicitations fortes et instationnaires, où l'apport de liquide à l'évaporateur qui pourrait s'avérer insuffisant est alors assuré en étant directement pompé dans le réservoir via la mèche secondaire.

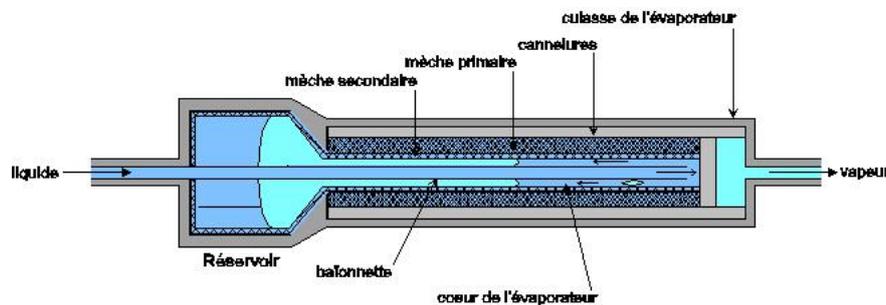


Figure 13 : coupe longitudinale d'un évaporateur de LHP

Les LHP sont donc des systèmes robustes, qui ont une tendance à s'auto-réguler beaucoup plus importante que celle des CPL. En contrepartie, la température de fonctionnement dépend fortement des différents flux échangés entre l'évaporateur et le réservoir, et du sous-refroidissement du liquide, lui-même dépendant de la température ambiante. Il est donc plus

difficile d'imposer une température précise aux LHP, sauf si, comme pour les CPL, des éléments chauffant ou refroidissant (de type thermo élément à effet Peltier) sont connectés à ce réservoir et à un système de régulation.

Comme nous l'avons vu, si la structure différente des CPL et des LHP a des conséquences fortes sur leurs comportements, ces deux types de boucle sont basés sur le même principe de fonctionnement, à savoir le pompage capillaire. Il est tout à fait possible d'imaginer d'autres types de boucles, notamment lorsque l'on veut les utiliser dans le champ gravitaire, dont on cherche alors à tirer profit.

1.3.4 CPLIP

Mise au point

Depuis maintenant plus de dix ans, Alstom développe à Tarbes des boucles fluides diphasiques dans l'objectif d'optimiser les systèmes de régulation thermique des dispositifs d'électronique de puissance présents dans les trains. Ce travail de recherche et de développement s'est fait en collaboration étroite et continue avec EHP, avec l'Institut P' (anciennement LET) de l'ENSMA et avec le Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés (LaTEP), composant de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA). Cette collaboration a débuté par la thèse de D. Lossouarn, soutenue en 2008 portant sur l'étude expérimentale des performances thermiques d'une CPL. Cette thèse a abouti au premier prototype de CPL fonctionnant dans le domaine gravitaire, appelé « Capillary Pumped Loop for Integrated Power » (CPLIP), désignée et fabriquée par EHP.

Suite à cela, les stages de fins d'étude d'ingénieur de M. Bancelin en 2009 puis de N. Blet en 2011 ont permis de modéliser en régime instationnaire le comportement de la CPLIP. Enfin, R. Boubaker s'est penché au cours de ses travaux de thèse, soutenue en 2014, sur la modélisation du comportement instationnaire du fluide lors de sa vaporisation dans la mèche poreuse. Ce modèle a ensuite été intégré dans un modèle global de CPLIP, construit lors des travaux précédents, permettant d'aboutir à un modèle instationnaire précis décrivant le comportement thermique des boucles fluides diphasiques.

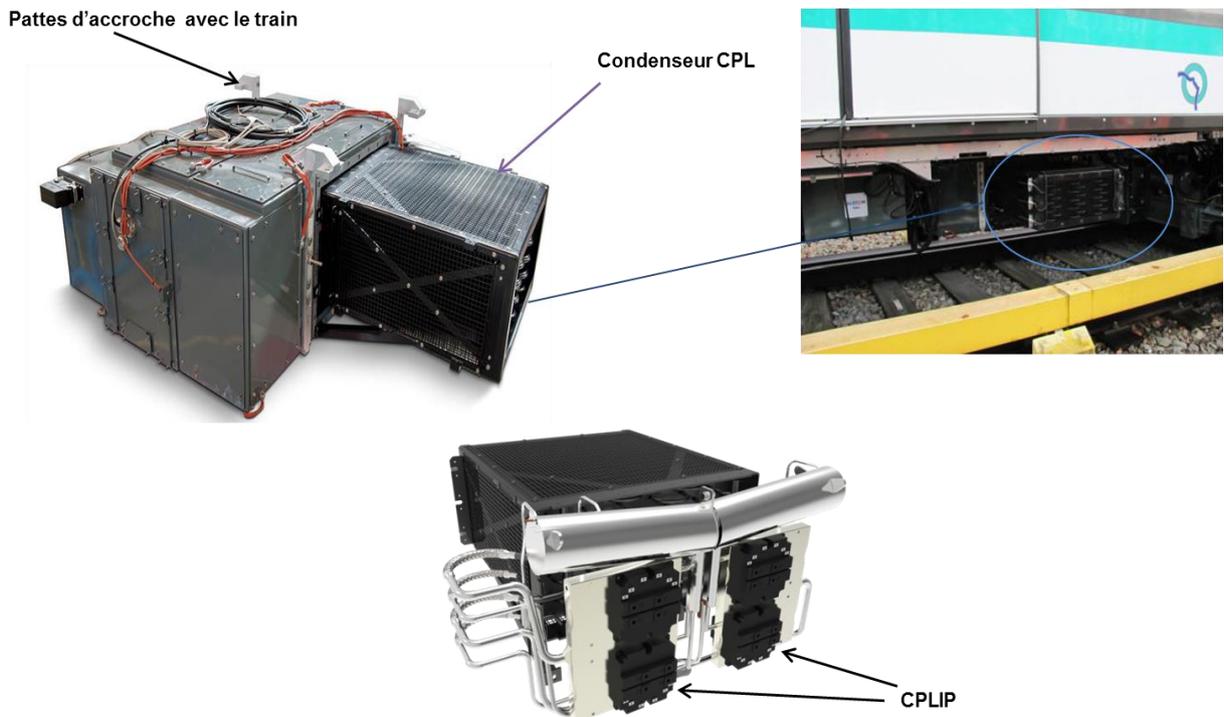


Figure 14: prototype de CPLIP installé sur une rame de la RATP (Dupont et al., 2013)

A partir de ces travaux, un prototype contenant deux CPLIP a été mis au point et installé sur une rame du métro parisien en février 2013, comme le montre la figure 14. Il a fonctionné pendant deux ans, avec une utilisation quotidienne et en parcourant 250 kilomètres par jour. L'utilisation de cette boucle fluide diphasique est une première mondiale dans le domaine ferroviaire. Elle a montré des très bonnes performances thermiques, donnant satisfaction à l'utilisateur des rames ferroviaires et promettant un bel avenir à ces systèmes dans le champ gravitaire.

Principe de la CPLIP

Le chapitre précédent a montré que les CPL et les LHP avaient chacune leurs avantages et leurs inconvénients. Dans une CPL, les échanges thermiques entre le réservoir et l'évaporateur sont découplés, ne permettant pas d'obtenir une très bonne stabilité de la boucle lors de phases fortement instationnaires. Dans le cas d'une application ferroviaire, les sollicitations thermiques peuvent être très brutales sur un court laps de temps, ce qui engendre des régimes fortement transitoires, comme on peut le voir sur la figure 15 qui présente la variation temporelle de la

puissance d'un IGBT, qui est la brique élémentaire dans ce domaine particulier d'électronique de puissance.

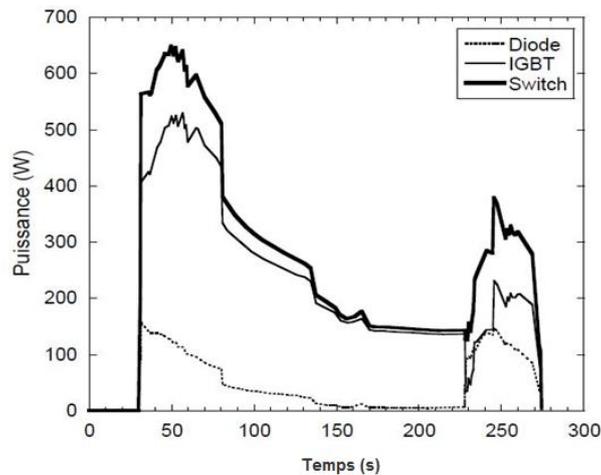


Figure 15 : exemple de sollicitations de l'électronique sur une rame ferroviaire

On constate des variations très brutales de la puissance entre les phases de démarrage et de freinage, sur une durée inférieure à 5 min. Le système de régulation thermique doit être capable d'absorber de telles variations de puissance en maintenant la température de l'élément dissipatif la plus stable possible.

L'architecture maîtresse de la CPLIP réside dans son axe vertical qui relie un évaporateur plan à un réservoir diphasique, situé au-dessus de lui (figure 16). Ce couplage confère à la boucle un fonctionnement hybride entre celui d'une CPL et celui d'une LHP. L'évaporateur contient une mèche métallique comme pour les LHP (nickel fritté) mais aucune mèche secondaire ne relie l'évaporateur au réservoir : c'est la gravité qui dirige les éventuelles bulles de vapeur qui traverseraient la mèche vers le réservoir, protégeant l'évaporateur de tout risque de désamorçage.

La constitution du réservoir est également particulière. Ce dernier comprend deux parties partiellement séparées par une paroi brise jet. Le liquide sous refroidi en provenance du condenseur circule dans la partie basse avant de pénétrer dans la conduite liquide verticale reliée à l'évaporateur, la pression de saturation qui pilote la température de fonctionnement de la boucle résultant du bilan d'énergie de la partie haute diphasique.

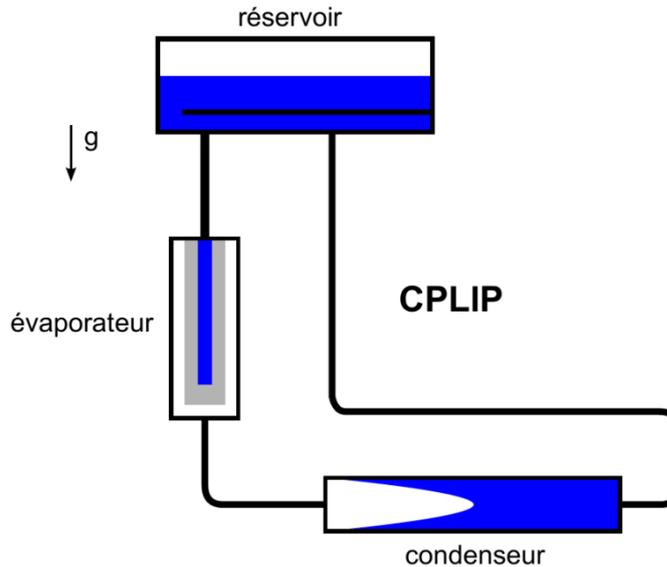


Figure 16 : capillary Pumped Loop for Integrated Power (CPLIP) (D. Lachassagne, 2010)

La figure 17 présente la réponse en température en différents points de la surface de l'évaporateur d'une CPLIP (Tevap1 à Tevap14). La puissance thermique reçue par l'évaporateur (en rouge) augmente de 0 W à plus de 5000 W en quelques dizaines de minutes, par créneaux successifs d'environ 1000 W avant de redescendre graduellement jusqu'à 1000 W.

On constate, via les mesures de température, que le système répond presque instantanément aux sollicitations qu'il subit, même lorsque ces dernières sont très brutales. Des tests effectués à l'Institut P' ont montré que la constante de temps caractérisant la réponse de l'évaporateur à une impulsion de puissance était inférieure à 2 secondes. De plus, pour une variation de la puissance transférée de plus de 5 kW, la variation de la température de la surface de l'évaporateur reste inférieure à 20 °C.

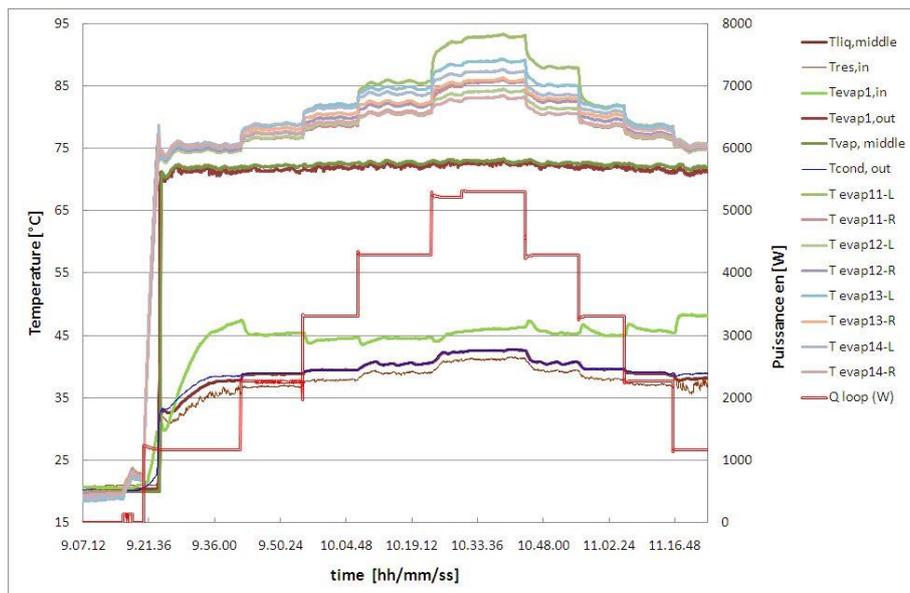


Figure 17 : exemple de sollicitation thermique subie dans un train (fourni par EHP).

Fluide et matériau de la CPLIP

Le choix du fluide contenu dans la boucle est très important car c'est le vecteur du transfert de la chaleur. Ses propriétés doivent à la fois être intéressantes d'un point de vue énergétique et ne pas être contre-indiquées au niveau de sa toxicité ou de sa compatibilité avec les autres matériaux qui constituent la boucle. L'intervalle de température doit notamment correspondre à des pressions de saturation acceptables. La plage de température d'utilisation d'un fluide doit être éloignée de la température critique car les caractéristiques thermophysiques du fluide se dégradent alors, notamment la chaleur latente de vaporisation qui diminue fortement (à la température critique, la chaleur latente de vaporisation est nulle). De plus, les éléments suivants doivent également être pris en compte :

- la chaleur latente de vaporisation doit être élevée afin de maximiser le transfert thermique pour un débit de fluide donné ;
- la tension superficielle doit être élevée pour engendrer un saut de pression capillaire important ;
- la masse volumique de la vapeur doit être grande pour limiter la vitesse de la vapeur et donc les pertes de charges visqueuses ;
- les viscosités dynamiques des phases liquide et vapeur doivent être faibles pour minimiser les pertes de charges visqueuses.

En outre, ce fluide doit être le moins toxique possible, non explosif, être compatible avec les différents matériaux constituant la boucle et accessible pour un coût modéré.

Il est rare qu'un fluide vérifie l'ensemble de ces critères dans les conditions d'utilisations voulues. Il est donc nécessaire de faire un compromis entre ces différents éléments.

La figure 18 est un exemple qui montre les performances de différents fluides en fonction de la température et de critères définis par EHP : selon ces critères, le « pouvoir standard du fluide » représenté sur l'axe des ordonnées permet de quantifier les performances globales d'un fluide dans les boucles à pompage capillaire

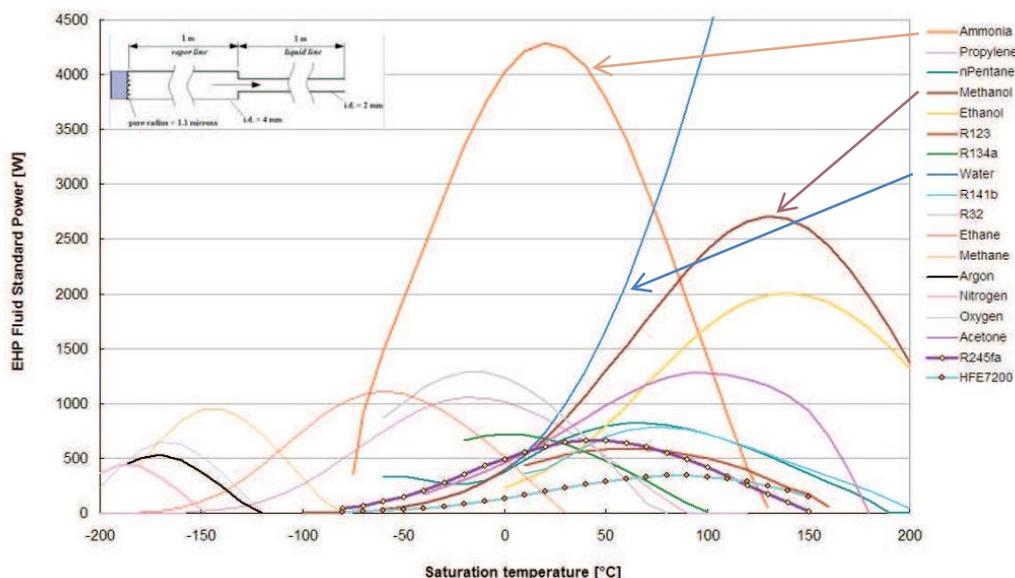


Figure 18 : performances des fluides caloporteurs définies par EHP

En fonction de ces critères, pour les températures comprises entre 0 °C et 70 °C, l'ammoniac est le fluide le plus performant. C'est d'ailleurs le fluide historiquement utilisé dans les boucles capillaires réalisées pour le domaine spatial où les températures de fonctionnement sont comprises dans cet intervalle. Cependant, dans le domaine ferroviaire, l'ammoniac présente plusieurs contre-indications. Les températures d'utilisations montent actuellement jusqu'à 80°C ; cette température peut augmenter de manière significative dans les années à venir (suite par exemple au passage à une technologie SiC (carbure de silicium) pour les semi-conducteurs). A ces niveaux de température, les performances de l'ammoniac sont moins intéressantes que pour des températures plus basses.

En outre, à ces niveaux de température, la pression de saturation de l'ammoniac est très élevée, ce qui pose des difficultés au niveau de l'étanchéité des dispositifs. Enfin, l'ammoniac est un fluide fortement toxique et il présente un risque qui n'est pas acceptable dans un environnement dans lequel évoluent des usagers.

Il faut donc utiliser un autre fluide, plus adapté à une utilisation dans le domaine ferroviaire. Le fluide retenu par EHP/Alstom est le méthanol. Au-delà de 100 °C, c'est le fluide qui a les meilleures performances thermiques après l'eau (qui n'est pas utilisable du fait de la corrosion qu'elle occasionnerait). Sa pression de vapeur saturante reste dans des valeurs raisonnables, variant de 1,8 bar à 80 °C à 13,8 bar à 150 °C. Enfin, même s'il est également toxique, sa dangerosité à une exposition aiguë est beaucoup plus faible que celle de l'ammoniaque.

Un autre élément déterminant de la boucle fluide diphasique est la mèche poreuse. C'est en son sein qu'a lieu le saut de pression capillaire, et la valeur de ce dernier est directement lié à la taille des pores de la mèche. De plus, la porosité de la mèche doit être ouverte, de manière à ce que le fluide puisse la traverser. La mèche doit donc résulter d'un procédé de frittage bien maîtrisé, précis et répétable. La société Euro Heat Pipes dispose d'un long savoir-faire en ce domaine, notamment en ce qui concerne le nickel, qui est donc le matériau utilisé dans les CPLIP.

Problématique

Dans la CPLIP, le couple nickel (mèche poreuse) / méthanol (fluide caloporteur) constitue la pièce maîtresse du dispositif. De plus, il a prouvé, lors des tests sur le prototype, que dans les conditions opératoires actuelles des boucles il fonctionnait de manière satisfaisante. Cependant, des interrogations sur la compatibilité chimique entre le nickel, connu pour être un catalyseur de la dégradation de certains fluides, et le méthanol demeurent principalement sur deux points :

- bien qu'aucune réaction n'ait été détectée sur la durée de fonctionnement du prototype (2 ans), est-il certain que ce sera toujours le cas sur les quarante années de la durée de vie attendue du produit ?
- ce couple sera-t-il toujours compatible si les températures de fonctionnement augmentent, tel que le laisse supposer l'évolution de l'électronique de puissance avec le développement du carbure de silicium (SiC) ?

Cette notion de compatibilité chimique est d'autant plus importante que la mèche offre une grande surface de contact au fluide caloporteur, du fait de sa structure poreuse. Ainsi, une éventuelle dégradation du fluide caloporteur au contact du nickel poreux, même à faible vitesse, engendrerait une dégradation importante du méthanol du fait de la surface de contact élevée et de la longue durée de vie des procédés. Ainsi, afin de garantir le fonctionnement futur des boucles fluides diphasiques à pompage capillaire, il est nécessaire de quantifier la vitesse de dégradation du méthanol pour une gamme de température allant de la température actuelle de fonctionnement (80 °C), à la température maximale attendue dans les années à venir (150 °C).

II. Interactions chimiques entre le méthanol et le nickel

Le contrôle et la compréhension des mécanismes physico-chimiques qui sont à l'œuvre dans les réactions de catalyse hétérogène constituent l'un des principaux objectifs pour la science des surfaces, tout comme la compréhension de la réaction chimique est un objectif fondamental de la chimie. En particulier, la réaction du méthanol sur des surfaces métalliques est une réaction catalytique importante souvent utilisée comme une réaction modèle. L'étude de cette réaction permet de fournir un aperçu des raisons fondamentales de l'apparition/rupture des liaisons chimiques impliquées dans le processus. Il est ainsi possible d'obtenir une bonne compréhension de la formation de monoxyde de carbone par décomposition du méthanol ou à l'inverse, de la synthèse du méthanol à partir de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

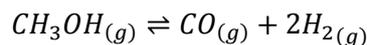
De ce fait, depuis les années 1960, de nombreux travaux ont été effectués sur la décomposition catalytique du méthanol. Une part importante de ces recherches a été réalisée afin de trouver des catalyseurs efficaces pour la synthèse du méthanol et/ou pour obtenir des informations sur la production des intermédiaires réactionnels de sa décomposition.

Plus récemment, des études ont été menées sur une grande variété de métaux de transition, en raison de l'utilisation possible de méthanol en tant que combustible liquide pour les nouveaux véhicules et sa facilité de synthèse à partir de la biomasse, du charbon et du gaz naturel. Une autre source d'intérêt vis-à-vis du méthanol est son utilisation possible en tant que source d'hydrogène pour les piles à combustible. Il y a eu, par conséquent, un intérêt croissant ces dernières années dans les études expérimentales et théoriques relatives aux réactions du méthanol sur une variété de métaux de transition, dont le nickel qui nous intéresse ici.

2.1) Thermochimie

2.1.1 Décomposition du méthanol en phase gazeuse

On s'intéresse à la réaction de décomposition du méthanol en phase gazeuse :



La constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction est donnée par le quotient de la réaction à l'équilibre (cf. annexe A.1 : rappels de thermochimie):

$$K^0(T) = \left(\frac{f_{CO} f_{H_2}^2}{f_{CH_3OH}} \right)_{\text{éq}} \frac{1}{P^{0^2}} = \left(\frac{\phi_{CO} \phi_{H_2}^2}{\phi_{CH_3OH}} \right)_{\text{éq}} \left(\frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{P_{CH_3OH}} \right)_{\text{éq}} \frac{1}{P^{0^2}} \quad (1.8)$$

où f_i , ϕ_i et p_i représentent respectivement la fugacité, le coefficient de fugacité et la pression partielle du constituant i .

Si on peut supposer que le gaz se comporte comme un gaz parfait, alors tous les coefficients de fugacité valent 1 et cela conduit alors à :

$$K^0(T) = \left(\frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{P_{CH_3OH}} \right)_{\text{éq}} \frac{1}{P^{0^2}} = K_P \cdot \frac{1}{P^{0^2}} \quad (1.9)$$

avec $K_P = \left(\frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{P_{CH_3OH}} \right)_{\text{éq}}$

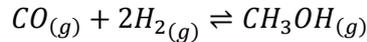
Les pressions partielles peuvent alors être calculées simplement par la loi de Dalton : $P_i = y_i P$

Cependant, à forte pression, l'hypothèse du comportement gaz parfait n'est plus valable, et l'on doit tenir compte des coefficients de fugacité :

$$K^0(T) = \left(\frac{\phi_{CO} \phi_{H_2}^2}{\phi_{CH_3OH}} \right)_{\text{éq}} \left(\frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{P_{CH_3OH}} \right)_{\text{éq}} \frac{1}{P^{0^2}} = K_\phi \cdot K_P \cdot \frac{1}{P^{0^2}} \quad (1.10)$$

$$\text{avec } K_\varphi = \left(\frac{\phi_{CO}\phi_{H_2}^2}{\phi_{CH_3OH}} \right)_{\text{éq}}$$

Une étude, publiée par Graaf et al. en 1986 avec un complément en 1990, présente l'équilibre chimique de la synthèse du méthanol au contact d'un catalyseur. L'équation bilan de cette synthèse est la réaction inverse de celle qui nous intéresse :



La constante d'équilibre de cette synthèse est donc l'inverse de la constante d'équilibre de la décomposition qui nous intéresse.

Dans cet article, Graaf et al. proposent une loi assez simple pour K_p sur une plage de température comprise entre 200 °C et 300 °C :

$$K_p = \frac{a}{T} + b \quad (1.11)$$

Pour le calcul de K_φ , ils utilisent plusieurs équations d'état et montrent que celle donnant le meilleur accord avec les compositions et pressions obtenues à l'équilibre est l'équation de Soave, Redlich et Kwong (SRK). Dans l'article de 1986, un quart des points expérimentaux obtenus l'est à faible pression, si bien que l'hypothèse gaz parfait donne des résultats relativement satisfaisants. Par contre, le complément d'étude réalisé en 1990, met en évidence que pour de plus fortes pressions (entre 26,6 bar et 72,7 bar dans cette étude), l'écart à l'idéalité doit être pris en compte.

2.1.2 Etude de l'influence de la température, la pression et la composition initiale sur l'avancement de la réaction à l'équilibre

Pour ce qui nous concerne, la pression restera inférieure à 15 bar. Nous allons donc en première approximation faire l'hypothèse des gaz parfaits et utiliser la relation donnant K_p en fonction de T, proposée par Graaf et al en 1986 et 1990.

En considérant la réaction, où une molécule de méthanol forme deux molécules d'hydrogène et une molécule de monoxyde de carbone, il est possible d'écrire l'évolution des fractions molaires de ces trois constituants en fonction de l'avancement. Les nombres de moles initiaux de méthanol, de monoxyde de carbone et d'hydrogène sont notés respectivement n_0 , n_1 et n_2 et les nombres de moles correspondant à un avancement ξ sont respectivement $n_0 - \xi$, $n_1 + \xi$ et $n_2 + 2\xi$. D'où :

$$y_{CH_3OH} = \frac{n_{CH_3OH}}{n_{tot}} = \frac{n_0 - \xi}{n_0 + n_1 + n_2 + 2\xi} \quad (1.12)$$

$$y_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{tot}} = \frac{n_1 + \xi}{n_0 + n_1 + n_2 + 2\xi} \quad (1.13)$$

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{tot}} = \frac{n_2 + 2\xi}{n_0 + n_1 + n_2 + 2\xi} \quad (1.14)$$

L'expression de la constante de la réaction est donc la suivante :

$$\begin{aligned} K^0(T) &= \left(\frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{P_{CH_3OH} P^{02}} \right)_{\acute{e}q} = \left(\frac{y_{CO} y_{H_2}^2}{y_{CH_3OH}} \right)_{\acute{e}q} \frac{P^2}{P^{02}} \\ &= \frac{(n_1 + \xi_{\acute{e}q})(n_2 + 2\xi_{\acute{e}q})^2}{(n_0 - \xi_{\acute{e}q})(n_0 + n_1 + n_2 + 2\xi_{\acute{e}q})^2} \left(\frac{P^2}{P^{02}} \right) \end{aligned} \quad (1.15)$$

En connaissant la constante d'équilibre de la réaction il est donc possible de calculer le taux d'avancement de la réaction à l'équilibre, c'est-à-dire l'état dans lequel le système se stabilisera au bout d'un temps infini. Les paramètres qui influent sur cet état d'équilibre sont :

- la température (car la constante de réaction n'est valable qu'à une température donnée) ;
- la pression ;
- la composition initiale du mélange.

Dans ces conditions, il est donc possible d'étudier le point d'équilibre de la réaction en fonction de ces différents paramètres.

Si un gaz inerte est également présent, il influe sur le nombre de moles total et donc sur la position de l'équilibre. Si on note n_{inerte} ce nombre de moles, on a alors :

$$K^0(T) = \frac{(n_1 + \xi_{\acute{e}q})(n_2 + 2\xi_{\acute{e}q})^2}{(n_0 - \xi_{\acute{e}q})(n_{inerte} + n_0 + n_1 + n_2 + 2\xi_{\acute{e}q})^2} \cdot \left(\frac{P^2}{P^{02}} \right) \quad (1.16)$$

On peut ainsi étudier également l'influence de la présence d'un gaz inerte sur l'avancement de la réaction à l'équilibre.

La figure 19 présente l'évolution du taux d'avancement à l'équilibre de la réaction avec du méthanol pur en entrée, en fonction de la température et de la pression. Sur la figure (a), à 80°C (et 1,8 bar), le taux d'avancement à l'équilibre est environ égal à 0,1, c'est-à-dire que 10% du méthanol a réagi. Puis lorsque la température augmente le taux d'avancement augmente et vaut environ 0,7 à 150°C, puis devient supérieur à 0,95 à 200°C. Une augmentation de température favorise donc la dégradation du méthanol d'un point de vue thermodynamique.

Sur la figure (b), à une pression proche de 0 et à une température de 80°C, le taux d'avancement à l'équilibre vaut quasiment 1. Lorsque la pression augmente, le taux d'avancement baisse très rapidement ; ainsi il ne vaut plus que 0,18 environ à 1 bar. A 1,8 bar, il vaut environ 0,1. Une augmentation de pression a donc pour effet d'inhiber la dégradation du méthanol, toujours au niveau de l'équilibre thermodynamique. Les effets d'une augmentation de température et d'une augmentation de pression sont donc antagonistes. Or les conditions de température et de pression qui nous intéressent sont celles de l'équilibre liquide-vapeur, ce qui signifie qu'elles sont liées et que lorsque l'une augmente, l'autre augmente également. La question est donc de

savoir qui de la pression ou de la température aura un effet prédominant sur le taux d'avancement à l'équilibre. La figure 20(a) présente l'influence d'une augmentation simultanée de la température et de la pression dans des conditions d'équilibre liquide-vapeur. A 50°C et 0,5 bar, le taux d'avancement à l'équilibre est de 0,08. Puis lorsque la pression et la température augmentent, le taux augmente mais relativement lentement, jusqu'à atteindre 0,25 à 200°C. Ce graphique montre donc que, des deux effets antagonistes produits par une augmentation de pression et de température, c'est l'effet de cette dernière qui est prédominant. Ainsi, plus la réaction aura lieu à haute température (et pression), plus la réaction sera favorisée d'un point de vue thermodynamique.

La figure 20(b) présente toujours l'évolution du taux d'avancement à l'équilibre liquide-vapeur, mais pour différents mélanges initiaux, tout d'abord avec du méthanol pur, puis un mélange 1 molécule de méthanol pour 0,5 molécule de CO et enfin un autre mélange avec une molécule de méthanol pour 0,5 molécule d'H₂, qui sont les produits de la réaction. Il est constaté que l'ajout, tant de monoxyde de carbone que d'hydrogène a pour effet de diminuer le taux d'avancement à l'équilibre. Cependant, leur influence n'est pas identique, et on constate que l'ajout d'hydrogène diminue davantage le taux d'avancement à l'équilibre de la réaction que celui du monoxyde de carbone. En effet, à 100°C, l'équilibre est atteint à un taux d'avancement de 0,125 avec du méthanol pur, de 0,08 avec du monoxyde de carbone et enfin de 0,04 avec de l'hydrogène. Cet effet inhibiteur est logique car l'ajout d'un produit de la réaction a tendance à déplacer l'équilibre thermodynamique vers les réactifs et donc diminue la quantité ayant réagi lorsque l'équilibre est atteint.

De plus, la réaction produit deux molécules d'hydrogène pour chaque molécule de monoxyde de carbone. De ce fait, l'influence de l'hydrogène est supérieure, et son ajout a davantage d'effet inhibiteur sur la réaction. Enfin, on constate que l'ajout d'un inerte fait légèrement diminuer le taux d'avancement à l'équilibre, dans des proportions toutefois moindre que l'hydrogène et le monoxyde de carbone. L'explication de ce phénomène est que le gaz inerte n'inhibe pas en tant que telle la réaction, mais engendre une augmentation de pression qui elle, est responsable de la diminution du taux d'avancement à l'équilibre, comme nous venons de le voir.

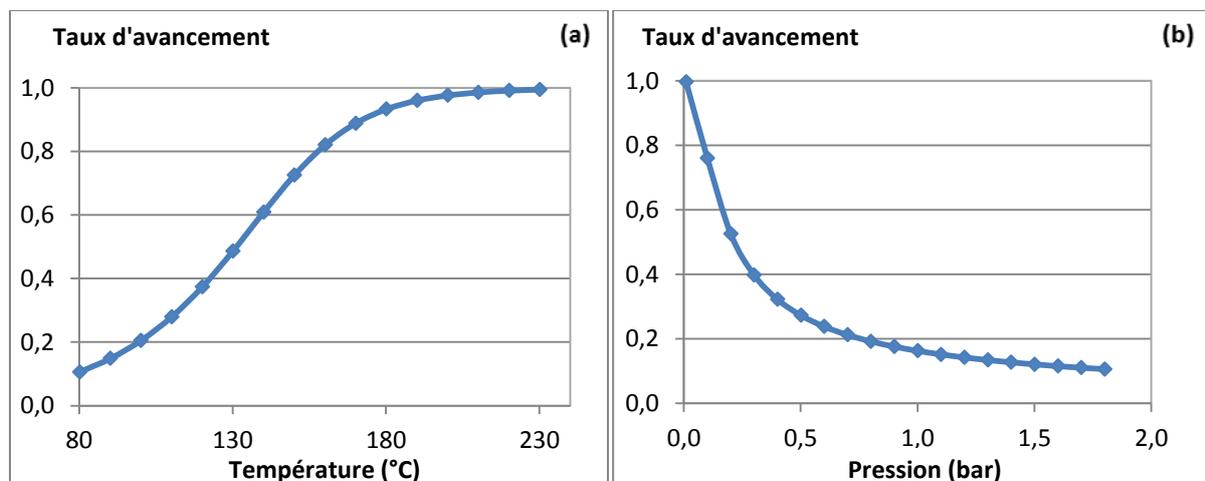


Figure 19: évolution du taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température (à P = 1,8 bar) (a) et de la pression (à T = 80 °C) (b) pour un système composé de méthanol pur en entrée (d'après les constantes d'équilibres de Graaf et al., 1990)

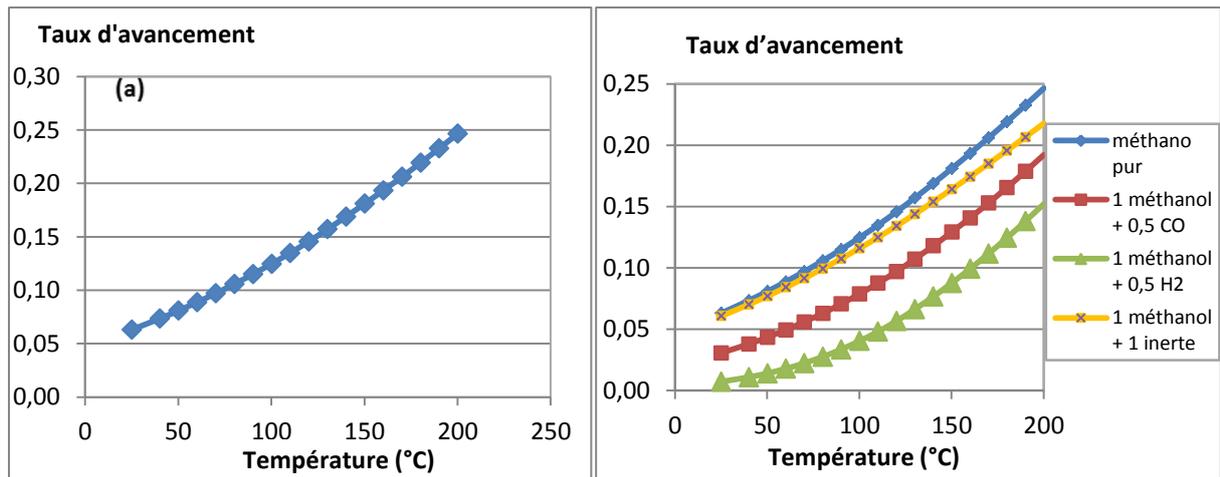


Figure 20: évolution du taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température dans les conditions d'équilibre liquide-vapeur pour du méthanol pur (a) et du méthanol pur, avec du monoxyde de carbone, ou de l'hydrogène, ou un gaz inerte (b) (d'après les constantes d'équilibres de Graaf et al., 1990)

2.2) Mécanismes réactionnels

2.2.1) Généralités

A l'état cristallin, le nickel a une organisation cubique à face centrée. Cela signifie que les atomes qui composent la structure du cristal sont situés aux 8 sommets d'un cube plus un atome au centre de chacune de ces faces. Cette structure est représentée sur la figure 21 :

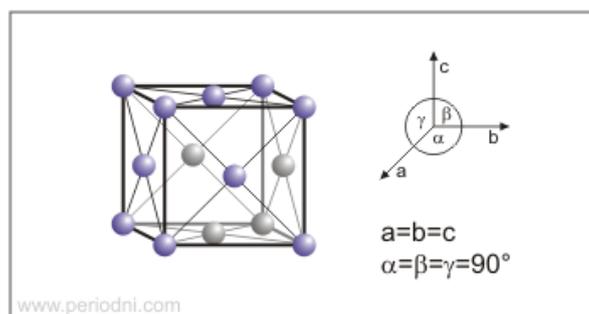


Figure 21: représentation cristallographique de la face cubique centrée

Du fait de cette organisation, le nickel peut présenter différents types de faces. Les principales sont les faces 100, 110 et 111, représentées sur la figure 22. Si l'on considère un cube représenté par les trois dimensions, a, b, c, la face 100 correspond au plan perpendiculaire à l'axe a.

La face 110 correspond au plan qui relie l'arête de l'axe c en $a=b=0$ et l'arête de l'axe c en $a=b=1$.

Enfin, la face 111 relie le point en $a=c=1$ et $b=0$ à l'arête en $a=b$ et $c=0$.

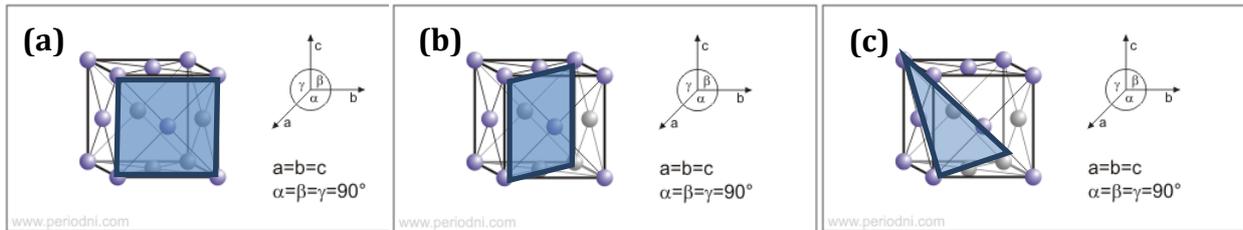


Figure 22 : représentation des faces 100 (a), 110 (b) et 111 (c) des cristaux à faces cubiques centrées

2.2.2) Schéma réactionnel

Le nickel est un matériau connu pour ses propriétés catalytiques au niveau de la décomposition du méthanol. De nombreux chercheurs ont mené des travaux pour essayer de déterminer le mécanisme réactionnel. En effet, une fois adsorbé sur le nickel, on peut imaginer plusieurs scénarios conduisant à la décomposition du méthanol : rupture de la liaison $C - O$, rupture d'une liaison $C - H$ ou bien rupture de la liaison $O - H$.

Des calculs théoriques menés par Zhou *et al.* en 2006 montrent que la rupture de liaison $C - H$ n'est pas favorisée en tant que première étape de la décomposition du méthanol, tant du point de vue cinétique que par son énergie d'activation qui est plus élevée que celle de la rupture de la liaison $O - H$.

Une étude de Russel *et al.* en 1987 a porté sur la rupture éventuelle de la liaison $C - O$, lors de la décomposition du méthanol sur un monocristal de Ni(111). Le comportement au contact du nickel d'un mélange de molécules isotopiques de méthanol ($^{13}CH_3^{16}OH$ et $^{12}CH_3^{18}OH$) a été étudié. Les molécules de $C - O$ désorbées ne contenaient qu'un isotope ($^{13}C^{16}O$ ou $^{12}C^{18}O$). La présence de $^{13}C^{18}O$ aurait été révélatrice de la rupture de la liaison $C - O$ puis de sa recombinaison, mais elle n'a pas été détectée. Des traces de carbones à la surface sont présentes, mais sont probablement le résultat d'impuretés organiques possédant une longue chaîne carbonée. Les auteurs ont donc conclu que la rupture de la liaison $C - O$ n'est pas le processus impliqué dans la décomposition du méthanol catalysée par le nickel.

A l'inverse, Steinbach *et al.* en 1987, avaient identifié des ruptures de liaison $C - O$ sur des feuilles de Ni(100) et de Ni(110). Il est donc possible que le mécanisme soit très sensible à la morphologie de la surface. Cependant Steinbach *et al.* soulignent que Russel *et al.* avaient utilisé un monocristal et qu'il est possible qu'une étude sur un monocristal conduise à un chemin réactionnel assez éloigné du chemin réactionnel avec le catalyseur industriel.

Il est cependant raisonnable de penser que la voie réactionnelle de décomposition du méthanol par la rupture de la liaison $C - O$ n'est pas la voie principale.

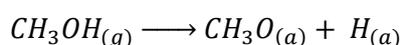
Une étude de Rubloff en 1977 a porté sur l'étude de la dégradation du méthanol au contact du Nickel (111) en utilisant la technique de la Spectroscopie de Photoémissions Ultra-violet (UPS). Ils ont déterminé qu'à partir de 80 K (-193 °C), le méthanol est faiblement chimisorbé à la surface du nickel. A 160 K (-113 °C), ils détectent un intermédiaire réactionnel de la

décomposition du méthanol qu'ils n'arrivent cependant pas à identifier. Ils déterminent cependant que cet élément peut être soit :

- une molécule de méthanol fortement déformée ;
- une molécule stable en phase gaz, et chimisorbée sur le nickel ;
- un radical stabilisé par la surface de nickel.

A la température de 398 K (125 °C), du monoxyde de carbone adsorbé à la surface du nickel est détecté. Enfin, à la température de 418 K (145 °C), ce dernier désorbe. Le monoxyde de carbone est donc le produit final de la décomposition du méthanol au contact du nickel.

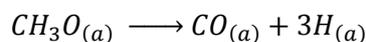
Deux ans plus tard, une étude de Demuth et Ibach (1979), a porté sur le même sujet mais en utilisant cette fois la technique de High Resolution Electron Energy-Loss (HREEL). Ils ont réussi à identifier le premier intermédiaire de la décomposition du méthanol, le méthoxyle (CH_3O), qui est le produit de la réaction suivante :



Cette molécule a ensuite été identifiée entre autres par Baudais *et al.*, 1980, Richter *et al.*, 1984, Gates *et al.*, 1985, S.R. Bare *et al.*, 1985.

L'espèce méthoxyle apparaît aux alentours de 180 K (-93 °C), température à laquelle elle est stable quel que soit le taux de recouvrement de la surface. En revanche, le méthoxyle se décompose aux alentours de la température ambiante. Cette température de décomposition du méthoxyle est quant à elle influencée par le taux de recouvrement de ce dernier. Les seuls produits de la réaction identifiés suite à cette décomposition sont l'hydrogène et le monoxyde de carbone.

Le schéma réactionnel probable est alors :



De plus, d'après Demuth et Ibach, 1979, il n'y a aucun indice de rupture de la liaison $C - O$ menant à un atome d'oxygène adsorbé ou à atome de carbone résiduel. La rupture de la liaison $O - H$ conduisant au méthoxyle serait donc le schéma réactionnel privilégié.

L'étude conduite par Bare *et al.* en 1985 a permis de déterminer les domaines de stabilité en température du méthanol et de ses produits de décomposition sur du nickel (110) et sous vide poussé. Cela a permis d'établir un schéma réactionnel pour des températures comprises entre 80 K et 600 K (-193 °C et 327 °C). La méthode utilisée est la spectroscopie de réaction à température programmée.

A 80 K (-193 °C), limite inférieure de température, le méthanol est adsorbé à la surface du nickel (110), de telle sorte qu'il forme une surcouche chimisorbée. Deux pics de désorption du méthanol sont identifiables. Le premier pic traduit la désorption initiale du méthanol à 197 K (-76 °C). Le second pic est probablement dû à la recombinaison entre $CH_3O_{(a)}$ et $H_{(a)}$ pour former du méthanol qui désorbe également, avec un maximum à 258 K (-15 °C).

Le méthanol adsorbé commence à se dégrader à partir de 150 K (-123 °C). La décomposition en méthoxyle ($CH_3O_{(a)}$) est maximale aux alentours de 180 K (-93 °C). Pour des températures

supérieures à 180 K (-93 °C), les étapes d'adsorption et de décomposition du méthanol au contact du nickel deviennent simultanées, et l'adsorption devient dissociative. Le méthoxyle est un intermédiaire stable à 180 K (-93 °C). Il se décompose ensuite entre 260 K (-13 °C) et 300 K (27 °C). Ceci avait déjà été mis en évidence par une étude de Richter et al. en 1984, sur du Ni(110), qui estimaient cette température de décomposition à 290 K (17 °C) lorsque le recouvrement était élevé et à 270 K (-3 °C) lorsque le recouvrement était faible.

Les produits ultimes de la réaction observés sont le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H_2). L'hydrogène a deux pics de désorption. Cela semble indiquer que deux mécanismes conduisent à la formation de dihydrogène. Le premier atteint son maximum vers 307 K (34 °C) alors que le second est maximal à 347 K (74 °C). La plage de désorption de l'hydrogène est donc comprise entre ces valeurs. La désorption du CO est quant à elle maximale à 450 K (177 °C).

Le chauffage du nickel à une température supérieure à la température de désorption du CO conduit à une surface de $Ni(111)$ propre. Le recouvrement des différentes espèces sur le nickel a été estimé à l'aide de la technique de « Temperature programmed reaction spectrum ». Le recouvrement à saturation du méthanol sur $Ni(110)$ à 80 K (-173 °C) est connu et égal à $1,14 \times 10^{15}$ molécules cm^{-2} . En comparant les aires obtenues à l'aide de cette méthode pour le CO présent dans les groupes méthoxyles, un recouvrement de $(5,1 \pm 0,6) \times 10^{14}$ molécules de méthoxyle cm^{-2} est obtenu. Le recouvrement de l'hydrogène est également obtenu avec une valeur de $(1,9 \pm 0,2) \times 10^{15}$ molécules d'hydrogène cm^{-2} . Cette valeur est en accord avec le ratio 4 / 1 attendu entre le recouvrement en méthoxyle et celui d'hydrogène (une molécule de méthanol donne une molécule de méthoxyle puis quatre atomes d'hydrogène), ce qui confirme le schéma réactionnel présenté sur la figure 23.

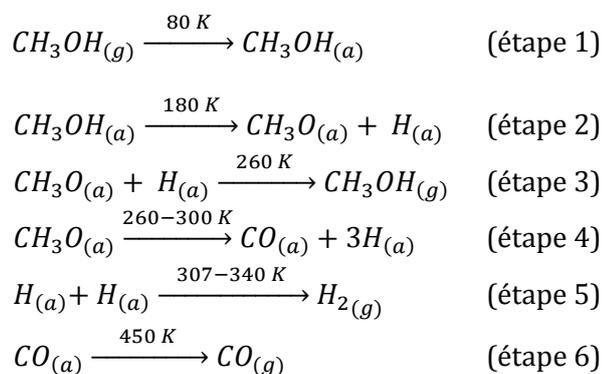


Figure 23 : mécanisme réactionnel proposé par Bare et al. en 1985

Cependant, en 1967, Yasumori *et al.* ont entrepris une étude sur la réactivité du méthanol au contact du Nickel, sous vide partiel inférieur ou égal à 2630 Pa (20 mmHg) et pour des températures comprises entre 573 K (300 °C) et 703 K (500 °C). Ils sont partis de l'hypothèse que le méthoxyle ($CH_3O_{(a)}$), le formaldéhyde $CH_2O_{(a)}$, le monoxyde de carbone $CO_{(a)}$ et l'hydrogène $H_{(a)}$, apparaissent durant le processus de décomposition du méthanol (CH_3OH) à la surface du nickel.

Des analyses de spectroscopie infrarouge ont confirmé l'adsorption dissociative du méthanol sur le nickel. Cependant, aucune trace de formaldéhyde (CH_2O) n'a été détectée en phase gazeuse bien qu'il soit un intermédiaire de la voie réactionnelle supposée dans l'étude. Afin de trouver une explication à cette absence, des tests ont été effectués sur la réactivité du formaldéhyde. Il s'avère que le formaldéhyde a une forte réactivité au contact du nickel et que, de ce fait, il va prioritairement se décomposer plutôt que de désorber.

Afin d'acquérir plus d'informations sur le mécanisme de décomposition du méthanol, des tests ont été effectués avec des ajouts de monoxyde de carbone et d'hydrogène de manière à étudier leur influence sur la cinétique de réaction.

La présence de CO réduit la vitesse initiale de la réaction. Cet effet est attendu car ce dernier constitue le produit ultime de la réaction. Sa présence en excès a donc pour effet d'inhiber cette réaction. A l'inverse, la présence d'hydrogène accélère la cinétique de la réaction. Cet effet devient de plus en plus significatif lorsque la température augmente. Cela suggère que l'hydrogène adsorbé est un élément qui intervient dans une des étapes limitantes du processus global. Une explication permettant de justifier cet effet est que l'hydrogène adsorbé soit un réactif dans une étape intermédiaire du schéma réactionnel (autre que la combinaison de deux atomes adsorbés produisant une molécule de H_2). En effet, l'ajout de dihydrogène augmente le recouvrement d'atomes d'hydrogène sur la surface de nickel, ce qui pourrait augmenter la cinétique d'une telle réaction et donc du schéma global.

Yasumori et al. propose alors le schéma réactionnel suivant, où la combinaison du méthoxyle avec un hydrogène adsorbé conduirait à la formation de formaldéhyde et d'une molécule de H_2 gazeuse, et constituerait une étape limitante du schéma réactionnel (l'autre étant l'adsorption dissociative du méthanol). En effet, la décomposition du formaldéhyde adsorbé ne peut pas être considérée comme l'étape limitante de la réaction car elle est plus rapide que la décomposition du méthanol. De plus, le fait que la décomposition du méthanol soit accélérée par la présence d'hydrogène suggère que l'hydrogène adsorbé est impliqué en tant que réactif dans l'étape limitante de la réaction :

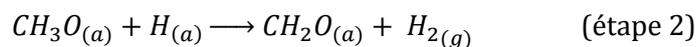
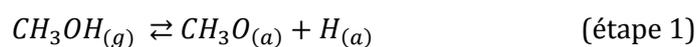


Figure 24 : mécanisme réactionnel présenté par Yasumori et al. en 1967

Dans ce schéma réactionnel, présenté sur la figure 24, le méthanol s'adsorbe de manière dissociative au contact du nickel pour former du méthoxyle et un atome d'hydrogène adsorbé. Notons que d'après l'étude de Demuth et Ibach, 1979, l'adsorption du méthanol ne deviendrait dissociative qu'à partir de 180 K (-93 °C). Le méthoxyle perd ensuite un atome d'hydrogène pour

former du formaldéhyde tandis que l'hydrogène se lie avec un autre atome d'hydrogène, ce qui engendre une molécule de dihydrogène.

Ce mécanisme permettrait d'expliquer les résultats obtenus par Bare *et al.* (1985) qui observent deux pics de désorption de l'hydrogène. L'un de ces pics serait donc la désorption de l'hydrogène produit par la décomposition du méthoxyle, tandis que le second serait produit par la recombinaison des atomes d'hydrogène obtenus par la décomposition finale en CO . A noter que l'étape (4) du schéma réactionnel de Bare ne représenterait donc pas un mécanisme simple.

Baudais *et al.* en 1980 ont publié une étude portant sur la décomposition du méthanol au contact du Ni(100), en utilisant la technique des rayons infrarouges (IR). En reprenant les résultats précédents, ils se sont concentrés sur l'identification des intermédiaires réactionnels. Ils ont détecté deux états intermédiaires stables. Le premier est le méthoxyle. Le second, présentant une bande d'absorption à 1800-1880 cm^{-1} , pourrait être $CH_2O_{(a)}$ ou $CHO_{(a)}$. En effet, pour conduire au monoxyde de carbone, produit final de la réaction, le méthoxyle doit encore perdre trois atomes d'hydrogène. Si cet intermédiaire était $CH_2O_{(a)}$, il contiendrait nécessairement un groupe carbonyle ($C = O$) et constituerait du formaldéhyde $HCHO$ (car sans groupe carbonyle, il ne conduirait pas à une bande d'absorption). Mais alors, on détecterait du formaldéhyde désorbé, ce qui n'est pas le cas. Ce second intermédiaire pourrait donc être du formyle. Le formyle serait fortement lié à la surface de la manière indiquée sur la figure 25.

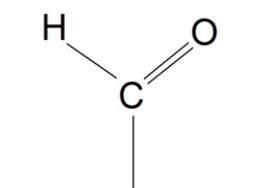


Figure 25: mode d'adsorption du formyle au contact du nickel

Finalement ce schéma réactionnel est confirmé par une étude de Matsumura et Tode en 2001, qui porte sur la cinétique de dégradation du méthanol au contact du nickel, leur objectif étant d'établir un modèle cinétique qui sera présenté dans une partie ultérieure.

Pour se faire, ils reprennent le mécanisme réactionnel présenté par Yasumori *et al.*, en négligeant l'étape de formation du formyle qui est rapide et n'influe donc pas sur la cinétique. Afin de simplifier leur modèle, ils font l'hypothèse que la décomposition du formaldéhyde est également rapide devant celle du méthoxyle. Après avoir optimisé les paramètres de leur modèle, ils obtiennent des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement. Il est donc possible d'en conclure que la base du modèle, c'est-à-dire le mécanisme initial sélectionné, est vérifié.

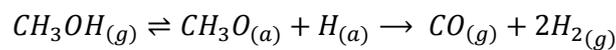
2.2.3 Mécanismes limitant la réaction

Gasser *et al.* en 1975 ont étudié la décomposition du méthanol à faible pression au contact d'un filament de nickel. La réaction a eu lieu entre $1,33 \times 10^{-4} Pa$ et $1,33 \times 10^{-5} Pa$ et entre 160 K (-113 °C) et 1050 K (777 °C), sur un filament de nickel.

Ces expériences ont montré que la réactivité du fil de nickel augmentait rapidement avec la température, jusqu'à atteindre un maximum, puis se mettait à décroître. Des expériences préalables d'adsorption d'hydrogène et de monoxyde de carbone ont été réalisées et n'ont mis en évidence aucun phénomène permettant d'expliquer l'accroissement de la réactivité entre 370 K (97 °C) et 500 K (227 °C). Ils en concluent, comme Yasumori *et al.* avant eux, que la décomposition du méthanol est contrôlée par une réaction de surface.

L'effet antagoniste lors de l'augmentation de la température, entre l'augmentation de la vitesse de la réaction de surface et la diminution de la probabilité que les molécules de méthanol s'adsorbent initialement à la surface du matériau, peut expliquer ce comportement.

Afin d'expliquer plus en détail ce mécanisme, Gates *et al.* en 1985 ont conduit une étude sur la cinétique de décomposition du méthanol au contact du Ni(111) (Gates *et al.* 1985). En accord avec les études précédentes, un modèle réactionnel simplifié est utilisé :



Des mesures cinétiques ont été réalisées pour déterminer la cinétique de décomposition du CH_3OH , pour des températures comprises entre 200 K (-73 °C) et 500 K (227 °C) sur du Ni(111). Ils ont également constaté une augmentation de la cinétique de réaction lorsque la température augmente, pour les faibles températures, puis une diminution pour les températures plus élevées.

Pour expliquer ces phénomènes, un modèle simple est mis au point, basé sur le principe du blocage des sites réactifs. Ce modèle donne une explication sur le comportement d'abord croissant, puis décroissant de la vitesse de réaction en fonction de la température. La figure 26 permet d'illustrer ce modèle et la cinétique de décomposition du méthanol sur du Ni(111).

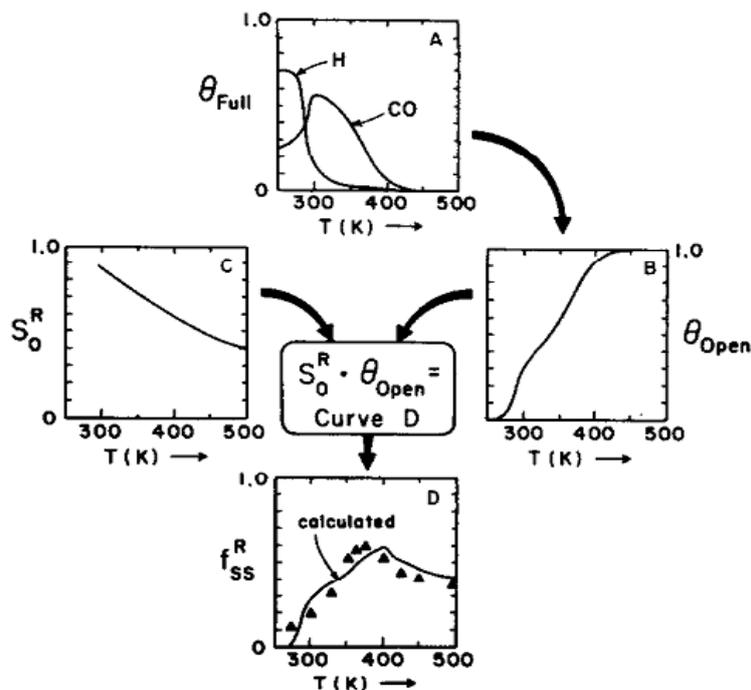


Figure 26 : représentation schématique du modèle cinétique utilisant la fraction de surface libre ainsi que le coefficient de collision réactive à recouvrement nul S_0^R

La Figure 26A représente l'évolution du taux de recouvrement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone en fonction de la température, exprimé en atome par site de Nickel. En soustrayant ce taux de recouvrement au nombre total d'atomes de nickel possible, la fraction de sites actifs libres de nickel θ_{open} est obtenue. Son évolution en fonction de la température est représentée sur la Figure 26B.

Un coefficient de collision réactive à recouvrement nul S_0^R est également défini. Il équivaut à la probabilité qu'a une molécule d'avoir une adsorption réactive à la surface d'un nickel propre lorsqu'elle entre en contact avec cette surface. La Figure 26C représente l'évolution de ce coefficient en fonction de la température. Elle met en évidence sa décroissance lorsque la température augmente. La Figure 26D représente, en ordonnée, le produit $S_0^R \times \theta_{open}$, ce qui est équivalent à la probabilité que la réaction ait lieu. La ligne continue représente le modèle calculé à partir des données présentées, comparé aux points expérimentaux représentés par les triangles pleins.

Ces figures montrent clairement qu'au-dessus de 400 K (127 °C), la fraction de sites libres augmente et approche rapidement de l'unité (B). Entre 300 K (27 °C) et 375 K (102 °C), la fraction de sites libres est approximativement multipliée par deux (B), tandis que S_0^R diminue d'environ 15-20% (C). Or, la vitesse de réaction est proportionnelle à ces deux paramètres. De ce fait, l'augmentation du nombre de sites libres devient le phénomène prépondérant et contrôle la cinétique de la réaction en dessous de 375 K (102 °C), ce qui explique l'augmentation de la fraction de méthanol ayant réagi. Au-delà de 400 K (127 °C), le déclin du coefficient de collision réactive du méthanol sur les sites libres de nickel devient le facteur limitant de la réaction ce qui explique la diminution de la fraction de méthanol ayant réagi.

En conclusion, deux phénomènes sont prépondérants au niveau de la cinétique de la réaction et évoluent différemment avec la température. Le premier est l'augmentation du nombre de sites libres à la surface du nickel en fonction de la température par désorption du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Cela favorise la réaction en augmentant le nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption du méthanol. En revanche, la probabilité qu'une molécule de méthanol réagisse lorsqu'elle entre en contact avec un site actif de nickel diminue lorsque la température augmente. L'addition de ces phénomènes engendre une augmentation de la cinétique jusqu'à une certaine température (environ 400 K (127 °C) ici), puis une diminution pour les températures supérieures.

Il est important de noter que cette étude a été réalisée à faible pression. Pour des pressions supérieures, les températures ne seront pas les mêmes et il est probable que le phénomène limitant deviendra principalement le processus de décomposition chimique. Il est cependant délicat de comparer entre elles les études sur des valeurs numériques précises car plusieurs paramètres peuvent varier dans les réactions, tels que la composition du nickel utilisé, sa forme cristallographique ou la pression de la phase gazeuse.

2.2.4 Autres mécanismes possibles

Une étude de deBokx et *al.* en 1989 a porté sur la cinétique de décomposition du méthanol sur du nickel, puis la formation de méthane à partir de CO et H_2 .

Il a été constaté que sous certaines conditions, notamment à des températures élevées, la décomposition du méthanol engendrait la formation de méthane. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer ce phénomène. Certains auteurs affirment que le méthane est formé sous forme de méthanol soit via l'extraction de l'atome d'oxygène (Al-Mawlawi et Saleh 1981). Une autre explication est que le processus de formation du méthane procède en deux étapes : dans un premier temps, le méthanol se décompose en monoxyde de carbone et en dihydrogène, puis ces molécules se recombinent entre elles pour former du méthane (CH_4).

Les expériences pour déterminer la cinétique réactionnelle ont été réalisées à partir des mesures à l'état stationnaire et à des températures comprises entre 473 K (273 °C) et 700 K (427 °C) et des pressions de méthanol allant de 0,2 à 10,4 kPa. Elles ont été réalisées dans un micro réacteur et avec des masses en catalyseur allant de 15 mg à 100 mg.

La figure 27 représente l'évolution de la composition des gaz effluents au cours du temps à une température de 573 K (300 °C) et pour une pression de 7,1 kPa. Pour les faibles temps de séjour, le méthanol se décompose quasiment exclusivement en CO et H_2 . Le méthane quant à lui a besoin d'un temps de séjour plus important pour se former. Cela indique que la formation de CO et H_2 est rapide comparée à celle de méthane.

Il est également intéressant de noter que la formation de dioxyde de carbone ne se produit pas lorsque la conversion du méthanol en méthane est faible.

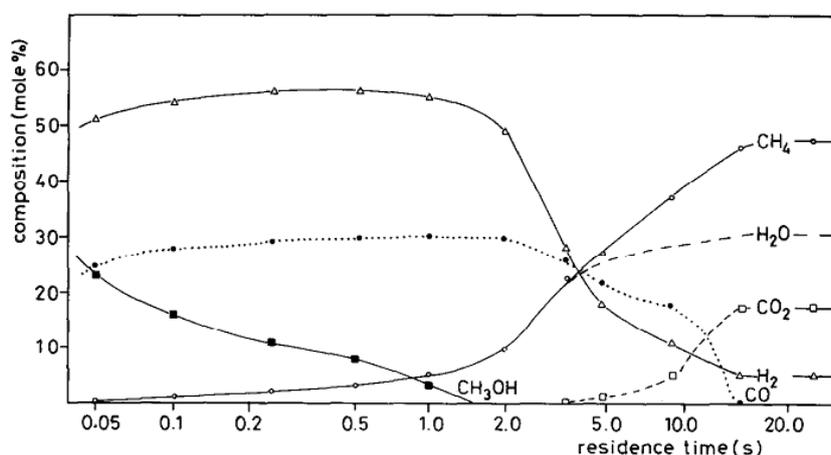


Figure 27 : évolution de la composition des gaz en sortie pour différents temps de séjour à 573 K (300 °C) et 7,1 kPa

Des expérimentations ont également permis de déterminer qu'un mélange de CO/H_2 avec un ratio de 0,5 engendre des vitesses de formation en méthane égale à celle obtenue au travers de la décomposition du méthanol, sous réserve que les pressions partielles de CO et CH_3OH soient identiques. Cela suggère que le mécanisme réactionnel conduisant à la formation de méthane peut être décrit de la manière suivante :



La voie réactionnelle supposée a lieu en deux étapes : la première conduisant à la formation de CO et de H_2 , la seconde étant leur recombinaison pour former du méthane. La faible présence de méthane pour les courts temps de séjour montre également que la première étape est la plus rapide et que la formation de méthane est l'étape limitante.

Ainsi, pour des températures élevées et des temps de séjours relativement longs, le monoxyde de carbone en présence d'hydrogène n'est pas stable, mais peut conduire à la formation de méthane.

2.2.5 Comparaison des mécanismes en phase gazeuse et en phase liquide

Une étude, menée par Kapoor et Matsumura en 2002, effectue une comparaison entre la décomposition du méthanol en phase liquide et gazeuse sur Ni/SiO_2 . Le catalyseur est composé à 40 % massique de nickel, le reste étant de l'oxyde de silicium (Ni/SiO_2). La surface spécifique, déterminée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) par adsorption d'azote vaut $402 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En phase liquide, la réaction a lieu à 453 K (180 °C) et à une pression de 27 bar. Les produits détectés suite à la décomposition du méthanol sont l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le formaldéhyde.

La présence de formaldéhyde démontre que ce dernier est un intermédiaire réactionnel, ce qui indique que la voie réactionnelle est la même qu'en phase vapeur. La saturation en méthanol lorsque la surface de nickel est en contact avec du méthanol liquide favoriserait la désorption du formaldéhyde qui serait alors stable, alors qu'en phase gaz, sa décomposition en CO et H_2 à partir de l'état adsorbé serait le mécanisme privilégié.

Du monoxyde de carbone et de l'hydrogène ont également été formés avec également une faible quantité de méthane. La vitesse initiale de la production de monoxyde de carbone en phase vapeur est de $0,025 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Au sein de la phase liquide, la vitesse initiale a été déterminée à $0,008 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, soit une vitesse valant le tiers environ de celle obtenue en phase vapeur (figure 28).

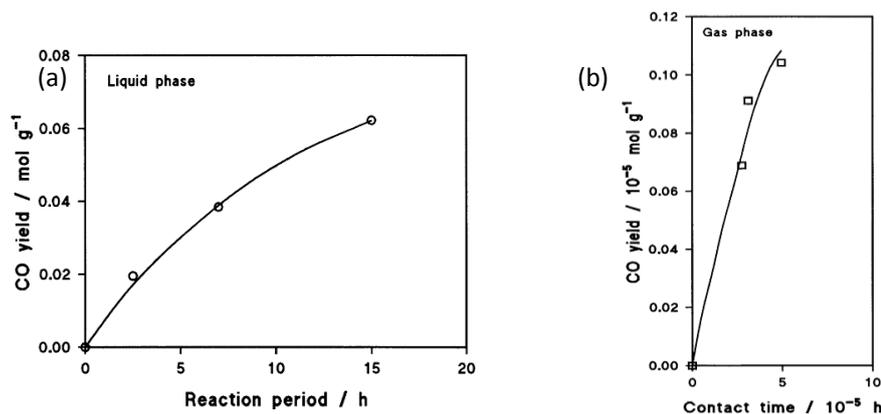


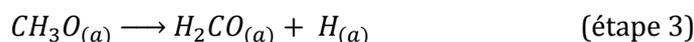
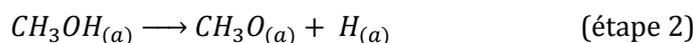
Figure 28 : évolution de la production de monoxyde de carbone au cours du temps en phase liquide (a) et en phase gaz sur du Ni/SiO₂ à 453 K (180 °C)

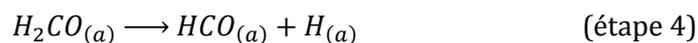
L'ajout de monoxyde de carbone et d'hydrogène en phase gaz a tendance à diminuer la vitesse de la réaction. L'explication retenue est que la présence de monoxyde de carbone et d'hydrogène réduit la concentration de surface des intermédiaires réactionnels ce qui réduit la cinétique chimique. D'un autre côté, la présence d'hydrogène favorise la décomposition des groupes méthoxyles. Les deux effets étant opposés, l'effet global de l'ajout de dihydrogène dépend des conditions expérimentales et ne va pas toujours dans le même sens.

En revanche, l'ajout de CO et de H₂ n'affecte pas la vitesse de la réaction en phase liquide, pour laquelle l'adsorption d'hydrogène et de monoxyde de carbone est supposée être annulée par la présence de méthanol liquide. Cela conduit à une moindre sensibilité vis-à-vis de la présence de ces composés, contrairement à la réaction en phase vapeur. Cependant, cela a également pour effet de réduire la concentration de surface en hydrogène, qui favorise la décomposition des groupes méthoxyles (étape 2). Ceci est probablement une des causes de la plus faible cinétique de décomposition du méthanol au sein de la phase liquide par rapport à la phase gaz.

2.2.6 Détermination des énergies d'adsorption

Deux études théoriques, menées par Wang *et al.* en 2005 et par Zhou *et al.* en 2006 portent sur les mécanismes de décomposition du méthanol, respectivement sur le Ni(111) et sur le Ni(100). Les calculs ont été réalisés à l'aide de la « Density Functional Theory » (DFT). Les étapes élémentaires retenues sont les suivantes :





La surface de Ni(100) offre trois sites d'adsorption distincts: un site « top » où la liaison s'effectue directement sur un atome de nickel, un site « bridge » où l'atome est lié à deux atomes de nickel et un site « fourfold hollow » qui correspond à un creux entre quatre atomes de nickel et le composé adsorbé est donc lié à ces quatre atomes. Le Ni(110) présente des sites similaires, tandis qu'à la surface du Ni(111) cristallin, quatre sites d'adsorption différents sont présents: un site « top », deux sites « threefold hollow » correspondant à une liaison avec trois atomes de nickel, et un site « bridge » entre deux atomes de nickel. Ces sites sont représentés sur la figure 29.

Les équilibres géométriques entre les molécules adsorbées et les éléments de la surface ont une grande importance sur la compréhension de la surface réactionnelle. L'énergie d'adsorption est différente d'un site à l'autre.

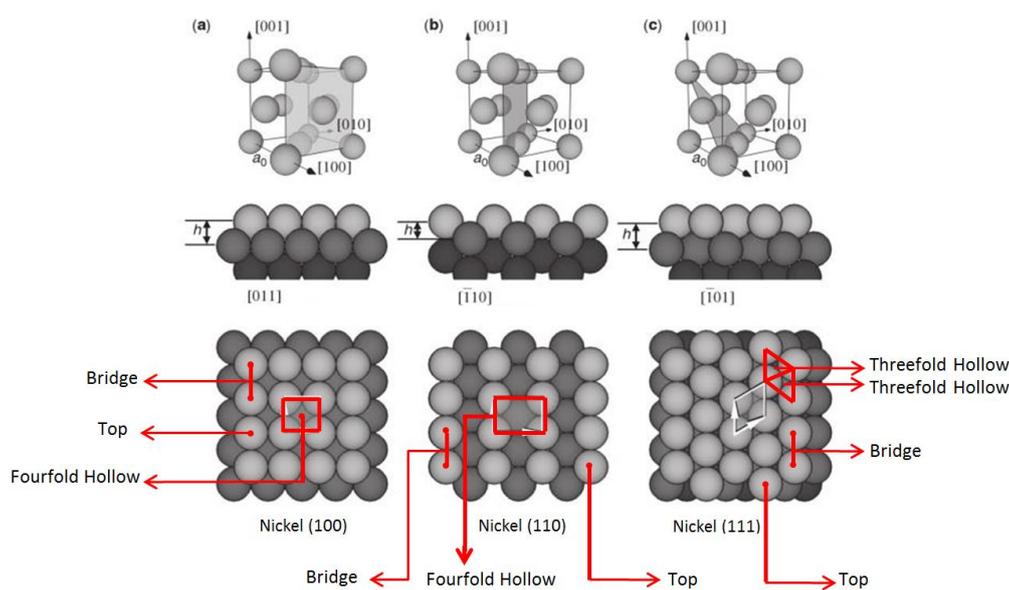


Figure 29 : représentation des différents sites d'adsorption sur le nickel 100, 110 et 111

- Méthanol : CH_3OH

La position d'adsorption du méthanol la plus favorable est le rattachement de l'atome d'oxygène au nickel sur un site top. L'énergie d'adsorption du méthanol a été calculée sur Ni(100) à $-25,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, proche de $-22,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, valeur obtenue sur du nickel poly-cristallin par

Steinbach & Spengler en 1981. L'énergie de désorption a également été calculée sur Ni(111) ; sa valeur est -16 kJ mol^{-1} . Ces valeurs sont valables pour des températures inférieures à 180 K (-93 °C) car au-delà le méthanol commence à se dissocier dès qu'il s'adsorbe sur le nickel.

- Méthoxyde : CH_3O

Les groupes méthoxyles s'adsorbent sur le Ni(100) au travers de la liaison de l'atome d'oxygène avec le nickel sur le site « fourfold hollow ». L'énergie d'adsorption calculée par Zhou *et al.* en 2006 vaut $-260,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ et est légèrement supérieure à celle obtenue sur Ni(111) par Wang *et al.* qui est de $-249,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ces valeurs sont inférieures à celle calculée par Yang *et al.* en 1997 qui ont obtenu une énergie d'adsorption sur Ni(111) de -384 kJ mol^{-1} . Ces énergies étant élevées, le méthoxyde est fortement adsorbé, ce qui permet d'expliquer le fait que ce dernier ne désorbe pas du nickel durant le processus global.

- Formaldéhyde : CH_2O

Le formaldéhyde peut être adsorbé à la surface du nickel selon deux configurations : avec l'oxygène seul au contact de la surface, ou dans une configuration où le carbone et l'oxygène interagissent avec la surface du métal (Richter et Ho 1985). Peu de données existent sur l'adsorption du formaldéhyde sur le nickel car il se décompose facilement et surtout rapidement. La valeur de l'énergie d'adsorption du formaldéhyde sur Ni(100) a cependant été calculée à $-149,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Elle est bien supérieure à celle sur Ni(111) qui est de $-99,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- Formyl : CHO

Le formyl est également une espèce très instable, qui est difficilement observable à la surface du nickel. Il a cependant probablement pu être identifié par Baudais *et al.* en 1980. Il s'adsorbe au travers de ses atomes d'oxygène et de carbone sur des sites bridge. L'énergie d'adsorption est de $-265,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ sur Ni(100), ce qui est légèrement supérieur à celle sur Ni(111) qui vaut -232 kJ mol^{-1} d'après les calculs DFT de Zhou *et al.*, 2006.

- Monoxyde de carbone : CO

Plusieurs études sont parues sur l'adsorption du monoxyde de carbone sur le nickel. Madix *et al.* 1983 ont déterminé que le monoxyde de carbone s'adsorbe sur les sites « fourfold hollow » du Ni(100) avec une énergie d'adsorption $E_a = -128 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ alors que Tardy et Bertolini en 1981 ont obtenu expérimentalement une valeur $E_a = -125 \text{ kJ mol}^{-1}$ que ce soit sur le Ni(100) ou le Ni(110). Ces valeurs sont proches de la valeur obtenue par S.R. Bare *et al.* en 1985 égale à $-130 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$. Le calcul, en utilisant la DFT, donne une valeur de $-218,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour les sites fourfold du Ni(100) (1) et de $-222,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le Ni(111). Une étude menée par Brown *et al.* en 1998 a également porté sur l'adsorption du CO sur le nickel. Ils ont trouvé que les énergies d'adsorption valaient respectivement -130 kJ mol^{-1} , -132 kJ mol^{-1} et -122 kJ mol^{-1} sur le Ni(111), Ni(110) et le Ni(100). Les résultats expérimentaux sont proches

les uns des autres et assez éloignés des valeurs théoriques. Ces dernières sont donc probablement empreintes d'erreurs.

- Hydrogène : H

L'énergie de désorption de l'hydrogène a été calculée à -273 kJ mol^{-1} par Zhou *et al.* en 2006 sur les sites fourfold, proche de la valeur -256 kJ mol^{-1} , obtenue par Mattsson *et al.* en 1997. Cette énergie est légèrement inférieure à celle calculée sur Ni(111) (Wang *et al.* 2005) qui vaut -284 kJ mol^{-1} .

Les valeurs des énergies d'adsorption issues de la littérature sont résumées dans le tableau 1. Certaines énergies disposent de plusieurs valeurs avec parfois des écarts significatifs en fonction des sources.

Molécule	Energie d'adsorption calculée (kJ mol^{-1})	
	Ni(100)	Ni(111)
Méthanol	-25,5 ; -22,4	-16
Méthoxyle	-260,3	-249,6
Formaldéhyde	-149,8	-99,6
Formyle	-265,4	-232
Monoxyde de carbone	-128 ; -125 ; -122 ; -218,5	-125 ; -222,6 ; -130
Hydrogène atomique	-273 ; -256	-284

Tableau 1: énergies d'adsorption des espèces impliquées dans la décomposition du méthanol sur nickel (100) et (111)

2.2.7 Détermination des énergies d'activation

Les techniques d'analyses actuelles permettent d'identifier les intermédiaires réactionnels, ce qui fournit une compréhension fondamentale de la décomposition du méthanol sur le nickel. Cependant, l'acquisition des paramètres cinétiques des étapes élémentaires sont importantes pour avoir une compréhension fondamentale de la catalyse hétérogène. Les énergies des étapes élémentaires de la réaction vont être discutées sur le Ni(111) et le Ni(100).

- Déshydrogénation du méthanol

Le calcul des énergies d'adsorption montre clairement que celle du méthanol sur Ni(111) est très faible (-16 kJ mol^{-1}). La formation de l'intermédiaire réactionnel méthoxyle mettant en jeu la rupture de la liaison $O - H$ est plus favorable d'un point de vue cinétique et possède l'énergie d'activation la plus faible par rapport à celles des ruptures des liaisons $C - O$ et $C - H$.

La rupture de la liaison $O - H$ du méthanol sur son site d'adsorption de nickel métallique est un phénomène qui survient à faible température et qui conduit à la formation d'un intermédiaire réactionnel stable, le méthoxyle, CH_3O . L'état initial est la faible adsorption du méthanol sur la surface du nickel. L'état final, après la rupture de la liaison $O - H$ est la coadsorption entre les espèces $CH_3O_{(a)}$ et $H_{(a)}$. Plusieurs études indiquent que l'adsorption du méthanol est

dissociative, ceci est vérifiée mais uniquement pour des températures supérieures à 100 K (-173 °C) environ (Bare et al. 1985).

La barrière énergétique, ou énergie d'activation, calculée par Zhou *et al.* (2006) sur Ni(100) vaut 52 kJ mol^{-1} , ce qui est supérieure à celle calculée sur le Ni(111) qui vaut $39,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hall et Desantolo en 1984 ont approximé la valeur de la barrière énergétique sur Ni(111) comme étant égale à 58 kJ mol^{-1} . De la même manière, Richter *et al.* (1985) ont obtenu une valeur de l'énergie d'activation de 33 kJ mol^{-1} pour la formation de méthoxyle à partir du méthanol chimisorbé sur le Ni(110). Ces valeurs, qu'elles soient expérimentales ou théoriques sont relativement proches.

- Déshydrogénation du méthoxyle

D'après les calculs réalisés par Zhou *et al.* (2006), l'énergie d'activation de la déshydrogénation du méthoxyle sur Ni(100) vaut $76,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, valeur légèrement inférieure à celle du Ni(111) qui vaut 86 kJ mol^{-1} (Wang et al. 2005). Cette légère différence est due au fait que plus les produits à la surface du nickel sont stables (énergies d'adsorption élevées), plus la barrière énergétique de la réaction est faible. L'énergie d'adsorption du méthoxyle sur Ni(111) étant de -249 kJ mol^{-1} contre -260 kJ mol^{-1} pour le Ni(100), il est logique que l'énergie d'activation soit plus faible sur Ni(100). Les calculs montrent également que cette perte d'hydrogène, conduisant à la formation du formaldéhyde constitue l'étape limitante de la décomposition du méthanol.

Les résultats théoriques obtenus sont comparables aux résultats expérimentaux. Bare *et al.* (1985) ont également démontré que la rupture de la liaison C – H du méthoxyle est l'étape limitante de la réaction de déshydrogénation du méthoxyle. Sur Ni(100), Huberty et Madix (1995) obtiennent quant à eux une valeur égale à 70 kJ mol^{-1} tandis que Richter *et al.* (1984) ont déterminé une barrière énergétique de 67 kJ mol^{-1} sur Ni(110). Sur Ni(111), des résultats très similaires ont été obtenus par Hall en 1987 avec une valeur de 71 kJ mol^{-1} . Mavrikakis et Barteau en 1998, ont trouvé des valeurs de barrières de décomposition du méthoxyle identiques pour les trois surfaces Ni(100), Ni(110) et Ni(111) égales à $70,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Steinbach et Spengler, 1981, ont, quant à eux, reporté une valeur de 75 kJ mol^{-1} sur une feuille de Nickel.

Grâce à ces études, on peut conclure que la décomposition du méthoxyle sur le nickel est peu influencée par le type de la surface de nickel avec laquelle il est en contact et on peut retenir comme valeur de l'énergie d'activation de cette réaction 75 kJ mol^{-1} . Cette étape constituant l'étape limitante de la réaction, on peut en conclure que la vitesse globale de la réaction sera similaire qu'elle que soit la surface de nickel.

- Décomposition du formaldéhyde

La décomposition débute avec la rupture de la liaison C – H et se finit en formyle $\text{HCO}_{(a)}$ et en atome d'hydrogène $\text{H}_{(a)}$. Les calculs indiquent que la barrière énergétique de la décomposition du formaldéhyde est de 37 kJ mol^{-1} sur Ni(100) et de 46 kJ mol^{-1} sur Ni(111). Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux observant que le formaldéhyde se décompose

rapidement. Conformément au comportement du méthoxyle, le formaldéhyde étant fortement adsorbé (-150 kJ mol^{-1} pour le Ni(100)), il est logique que la barrière énergétique soit relativement faible.

- Décomposition du formyle et formation de monoxyde de carbone et d'hydrogène

Le formyle se décompose en monoxyde de carbone et en hydrogène sur le nickel (100). L'énergie d'activation de cette décomposition a été déterminée comme valant 76 kJ mol^{-1} . Cette valeur est supérieure à celle obtenue sur Ni(111), qui vaut 17 kJ mol^{-1} . La raison de cet écart significatif est, selon toute vraisemblance, l'importante énergie d'adsorption du formyle sur Ni(100) ($E_a = -303,7 \text{ kJ mol}^{-1}$), qui est fortement supérieure à celle sur Ni(111) ($E_a = -232,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Une fois que la décomposition s'est produite, le CO formé se retrouve fortement adsorbé à la surface du nickel et son énergie d'adsorption sur le Ni(100) est fortement endothermique, ayant pour valeur -218 kJ mol^{-1} . Le CO peut donc rester adsorbé à la surface et devenir un poison pour une future décomposition du méthanol.

- Autres mécanismes possibles

La rupture de la liaison C – H telle que lors de l'étape $\text{CH}_3\text{OH}_{(a)} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}_{(a)} + \text{H}_{(a)}$ est également envisageable. La barrière énergétique vaut $87,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, ce qui est supérieur d'environ 12 kJ mol^{-1} à la barrière énergétique de la décomposition du méthoxyle, valant 75 kJ mol^{-1} . Elle est donc possible mais pas favorisée. Elle n'a de plus jamais été observée expérimentalement sur le nickel métallique.

Contrairement aux deux autres voies réactionnelles initiales, la rupture de la liaison C – O nécessite une très haute énergie, $E_a = 177 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ce processus est donc fortement improbable.

Les valeurs des énergies d'activation sont résumées dans le tableau 2 :

Réaction	Barrière énergétique (kJ mol^{-1})	
	Ni(100)	Ni(111)
Méthanol \rightarrow Méthoxyle	52	39,5 ; 58
Méthoxyle \rightarrow Formaldéhyde	76 ; 70 ; 71	86 ; 71 ; 71
Formaldéhyde \rightarrow Formyle	37	46
Formyle \rightarrow CO + H	76	17

Tableau 2: énergies d'activation des molécules impliquées dans la décomposition du méthanol

Les valeurs des énergies d'adsorption et barrières énergétiques des éléments impliqués dans la réaction sur le Ni(111) sont représentées sur la figure 30 :

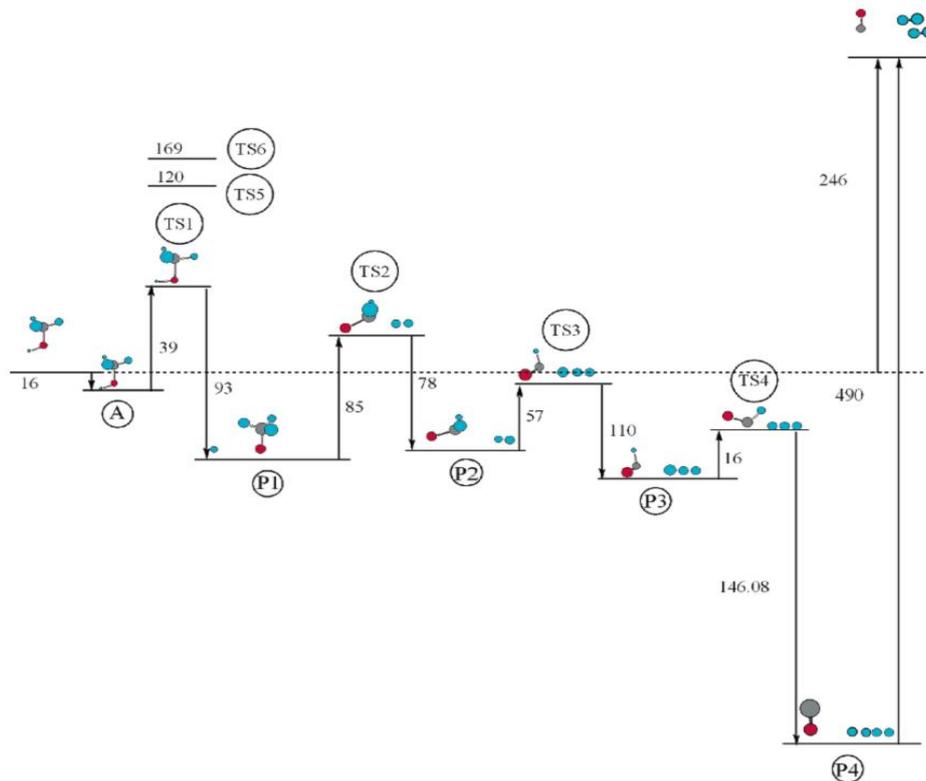


Figure 30 : états énergétiques des éléments de la décomposition du méthanol sur Ni(111) (kJ mol⁻¹) (Wang 2005)

En conclusion, la décomposition initiale suivant la rupture de la liaison $O - H$ est la voie la plus énergétiquement favorable par rapport aux ruptures $C - H$ et $C - O$. Cependant, la rupture de la liaison $C - H$ peut également exister à cause de la différence relativement faible entre les énergies d'activation. L'étape limitante de la réaction est la perte de l'hydrogène du groupe méthoxyle. Les énergies mises en jeu lors de cette étape sont similaires, quelle que soit la surface de nickel métallique en contact, ce qui implique que la cinétique de décomposition sera à peu près identique sur Ni(100), Ni(110) et Ni(111). Les barrières énergétiques de la perte de l'hydrogène du formaldéhyde ainsi que du formyle sont relativement faibles. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux pour lesquels aucun de ces intermédiaires n'est détecté sur du nickel métallique (Hall et Desantolo 1984; S.R. Bare *et al.* 1985; Blyholder 1964; Gates *et al.* 1984). Les produits finaux de la décomposition sont l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Ce dernier est très fortement adsorbé ce qui peut constituer un « poison » pour la surface en bloquant les sites d'adsorption.

2.3 Mécanisme réactionnel avec le nickel oxydé

L'oxyde de nickel est un matériau prometteur, notamment dans le domaine de la catalyse, en tant que catalyseur d'oxydation, notamment pour la production d'hydrogène pour les piles à combustible (R. Neubauer *et al.* 2005) ou bien en tant que matériau porteur d'oxygène pour réaliser des combustions facilitant le stockage de CO₂ (A. Tilland *et al.* 2017). Plusieurs articles concernent la réactivité de surface du NiO. De nombreuses études sur l'interaction avec de

petites molécules organiques et inorganiques, telles que le méthanol, l'acide formique, le formaldéhyde, l'oxygène, ou l'azote, ont grandement amélioré la connaissance de la réactivité du *NiO*.

2.3.1 Comparaison avec le nickel pur

Une analyse a été menée par Bare et al. (1985) afin de comparer la décomposition du méthanol sur du nickel (110) oxygéné vis-à-vis du nickel métallique, à l'aide de la méthode HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy). La technique utilisée est la « Thermal Desorption Spectroscopy », c'est-à-dire l'étude des phénomènes à l'œuvre, lorsque le système est chauffé progressivement.

La température initiale est 80 K (-193 °C). Les études menées par HREELS concernant le méthanol sur le nickel métallique ou sur le nickel oxygéné conduisent, à cette température, à des résultats similaires. Ceci suggère que le méthanol est toujours lié aux atomes de nickel et que l'oxygène de la surface a une faible influence sur l'adsorption du méthanol.

A cette température, le méthanol est donc adsorbé à la surface du nickel oxygéné. Quatre pics traduisant la désorption du méthanol sont observés, le premier à 150 K (-123 °C), le dernier à 300 K (27 °C). Le premier pic de désorption à 150 K (-123 °C) nous indique la désorption initiale du méthanol. Le pic de désorption du méthanol qui a lieu à 300 K (27 °C) implique la recombinaison du méthoxyle. Il peut être relié à un phénomène similaire ayant lieu à 260 K (-13 °C) sur le nickel métallique, soit à une température plus faible. La présence d'oxyde de nickel a donc un effet stabilisateur sur les groupes méthoxyles.

La désorption de l'hydrogène à la surface du *NiO* atteint quant à elle son maximum à la température de 325 K (52 °C). Le principal pic de désorption du *CO* se situe quant à lui à 430 K (157 °C), soit à une température légèrement inférieure à celle relevée sur le nickel métallique (450 K soit 177 °C).

En plus des produits de la décomposition attendus, H_2 et CO , la désorption du CO_2 a également été identifiée à 385 K (112 °C). Afin de déterminer si l'oxygène pré-adsorbé a été directement impliqué dans la formation de CO_2 , une couche d'oxygène de masse molaire ^{18}O est pré-adsorbée à la surface du nickel, puis le solide est mis en contact avec le méthanol. Il est constaté que toutes les molécules de CO_2 formées ont une masse molaire de 46 g mol^{-1} , ce qui indique que l'oxygène pré-adsorbé est bien la seule source d'oxygène dans la formation de CO_2 (le second oxygène ne provient pas de la décomposition du méthanol).

Un pic à 385 K (112 °C) traduit à la fois la désorption du CO_2 et de l' H_2 . Cela suggère qu'ils sont tous deux issus de la décomposition du même intermédiaire réactionnel. Le plus probable étant le formiate (ou méthanoate), $HCOO$, qui est connu pour être stable jusqu'à ces températures sur le nickel et qui se décompose en CO_2 et H_2 .

En conclusion, il a été déterminé que la présence d'oxygène à la surface du nickel affecte la décomposition de méthanol sur Ni(110) en deux points principaux :

- il stabilise le CH_3O , ce qui peut conduire à une modification de la vitesse de la réaction;

- il conduit à la formation d'un second intermédiaire réactionnel, le formiate $HCOO$ et ce à une température supérieure à celle de la décomposition du méthoxyle. Un effet de stabilisation est donc dû à la réaction entre l'oxygène de surface et le méthanol.

Il n'y a pas de preuve d'une formation d'eau. De plus, à la fin de la décomposition, de l'oxygène adsorbé à la surface est à nouveau détecté. On peut ainsi conclure que seule une petite fraction de l'oxygène adsorbé a réagi pour former un intermédiaire, le formiate, qui se décompose ensuite en CO_2 et H_2 .

2.3.2 Présence de groupes hydroxyles (OH) sur la surface du nickel oxydé (NiO)

La surface du nickel oxydé peut être partiellement ou totalement couverte avec des groupes hydroxyles. Ces groupes hydroxyles peuvent se former à partir d'interactions de l'hydrogène avec les ions oxygène de la surface ou bien par des interactions d'eau directement avec l'ion métallique de la surface. La présence de ces groupes a une forte influence sur l'activité catalytique de la surface oxydée. En effet, le caractère acide ou basique d'un site est déterminant pour le type d'interaction entre le méthanol et la surface ainsi que pour le chemin réactionnel. La figure 31 montre une représentation schématique de la structure du NiO (100) et du NiO (111) (Cappus *et al.*, 1993).

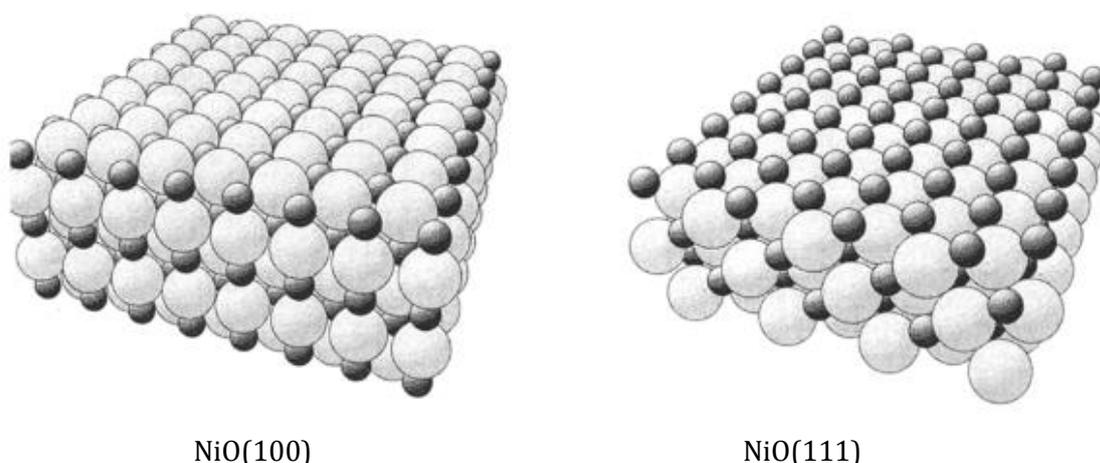


Figure 31 : représentation schématique de la forme cristalline de l'oxyde de nickel (100) et (111)

Comme le soulignent Barbier *et al.*, 1998, la surface de $NiO(111)$ est instable car elle est polaire : la dernière couche est en effet constituée seulement d'une espèce ionique (O^{2-} ou Ni^{2+} suivant le plan de coupe), ce qui apparaît clairement sur la figure 31. Alors que $Ni(111)$ présente une surface stable, la présence de l'oxygène adsorbé conduit à une surface instable pour $NiO(111)$. Or, dans le cas d'une structure cristalline présentant une surface instable, la stabilité peut alors être assurée par la modification des positions des atomes de la surface à travers deux phénomènes, la relaxation et la reconstruction. La relaxation consiste en une translation de la

couche d'atomes de la surface par rapport à ceux du volume. La reconstruction consiste en une restructuration de la couche d'atomes de la surface. Généralement, un phénomène de reconstruction intervient à la surface du $NiO(111)$, phénomène notamment mis en évidence par Rohr *et al.* en 1994. Ils se sont aperçus que des substrats d'oxydes de nickel (111) qu'ils avaient eux-mêmes préparés, avaient leurs surfaces entièrement recouverte de groupements hydroxyles, et que cette surface était stable. Ils ont ensuite nettoyé la surface en la chauffant jusqu'à 650 K (377 °C) conduisant à la désorption des groupes hydroxyles. Cela a engendré une modification de la structure des atomes sur les premières couches du matériau. L'ajout d'eau permet de reformer l'état initial de la surface (111) conduisant à une fine couche de groupements hydroxyles adsorbés. Le phénomène de reconstruction est donc totalement réversible.

Cependant, en 1998, une étude de Barbier *et al.* montre que cette surface peut être stabilisée sans reconstruction mais grâce à une fine couche de gaz adsorbé qui peut être constitué de groupements hydroxyles, ou de monoxyde de carbone ou d'une autre espèce diatomique.

En 1993, Cappus *et al.* avaient déjà montré que les groupements hydroxyles peuvent stabiliser la surface du $NiO(111)$. Par contre, leurs résultats expérimentaux ont démontré que sur le $NiO(100)$, qui présente une surface stable (voir figure 31), les groupes hydroxyles se forment exclusivement sur des sites irréguliers.

Dans leur étude Barbier *et al.* avaient utilisé des monocristaux de $NiO(111)$. Cappus *et al.* avaient quant à eux utilisé des films fins d'oxyde de nickel. Cependant, les catalyseurs en poudre utilisés dans l'industrie présentent souvent plusieurs faces cristallines et sont souvent caractérisés par une forte densité de défauts (sites irréguliers) de surface. Natile et Glisenti en 2002 ont proposé une étude portant sur la réactivité du méthanol en contact avec de la poudre d'oxyde de nickel. Trois échantillons de poudre ont été préparés par précipitation d'une solution aqueuse de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ suivie de plusieurs traitements : filtration, séchage à 573 K (300 °C) et calcination, trois températures de calcination ayant été testées : 573 K, 873 K et 973 K (respectivement 300 °C, 600 °C et 700 °C). Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour caractériser l'échantillon : analyse thermique, XRD, XP et DRIFT spectroscopies. Une présence importante de liaisons Ni-OH est évidente pour l'échantillon traité à 573 K (300 °C) et ceci est attribué à la présence de molécules d'eau adsorbées. En effet, l'analyse thermique de cet échantillon montre une perte importante d'eau lorsqu'il est chauffé. Cependant, les analyses révèlent également la présence de liaisons Ni-OH (en quantité moindre) pour l'échantillon traité à 973 K (700 °C) bien que cet échantillon ne présente pas de variation de poids lors de l'analyse thermique. Les liaisons, dans ce cas, ne sont donc pas dues à la présence d'eau chimisorbée, mais sont dues à des groupements hydroxyles isolés. Leur présence pour l'échantillon ayant été chauffé à 973 K (700 °C) démontre que ceux-ci sont stables sur une large gamme de température. Enfin, d'après les auteurs, la fréquence de vibration de la liaison O-H observée pour les trois échantillons correspond à une coordinence de 3 et est identique à celle observée par Cappus *et al.* Ceci indiquerait donc que les groupements hydroxyles sont liés, comme dans les travaux de Cappus *et al.*, à des sites réguliers de surface (111) ou bien à des défauts de surface (100) ; sur des sites réguliers de surface (100) la coordinence est de 5 et la fréquence de vibration aurait été différente.

Pour résumer, les groupements OH peuvent être présents au contact, soit de sites réguliers de $NiO(111)$, soit aux sites irréguliers de $NiO(100)$. Les sites de $NiO(111)$ sont cependant

prépondérants. Ils ont pour effet la stabilisation de la surface NiO (111) et permettent ainsi d'éviter sa reconstruction. De l'eau chimisorbée peut également être présente. L'organisation de la surface de l'oxyde de nickel est importante car elle a généralement pour effet de modifier sensiblement les mécanismes réactionnels.

2.3.3 Mécanisme détaillé

L'échantillon retenu par Natile et Glisenti (2002) pour l'étude avec le méthanol est celui traité à 973 K (700 °C). Le méthanol a été mis en contact à la pression atmosphérique, puis sous vide poussé (4 à 5×10^{-4} Pa), et ce pour différentes températures, avec cet échantillon de poudre d'oxyde de nickel.

Les analyses effectuées sont de la spectroscopie DRIFT à pression atmosphérique et spectrométrie photo électronique à rayon X, sous vide.

Résultats à pression atmosphérique

Les températures vont de la température ambiante à 523 K (250 °C). La présence de liaisons CO appartenant aux espèces méthoxyles est observée. Des analyses infrarouges suggèrent que le méthanol interagit moléculairement et de manière dissociative avec la surface de NiO .

Des liaisons $O - C - O$ sont également observées, caractéristiques des formiates (Xu et Goodman 1995; Matsumoto *et al.* 1998). Le CO_2 est également présent à 373 K (100 °C) et augmente en quantité avec la température. Le formiate et le CO_2 interagissent fortement avec la surface de NiO .

Résultats sous vide poussé

A l'aide d'un spectromètre de masse, des traces de CO , H_2O , CO_2 et H_2 sont observées, tout comme le CH_3OCH_3 qui est un produit de la fragmentation et de la recombinaison du méthanol. Le CO désorbe à 473 K (200 °C), tandis qu'à 673 K (400 °C) la désorption de groupes méthoxyles est accompagnée de l' H_2O , CO_2 et H_2CO . Du formiate est également identifié à partir d'une température de 423 K (150 °C). Dans leur ensemble, les résultats du spectromètre indiquent que le méthanol moléculairement chimisorbé peut soit désorber soit se décomposer à faible température.

Mécanismes

Les mécanismes d'interactions entre les alcools et les oxydes de surface dépendent fortement du degré d'hydroxylation de la surface. Sur la figure 32 sont reportés les différents mécanismes proposés par Natile et Glisenti, à partir de leurs analyses.

Sur une surface déshydroxylatée, un mécanisme de dissociation direct (chimisorption dissociative) produit des groupes hydroxyles et alcoyles (RO^\ominus) (figure 32, type I) alors qu'une interaction acide/base de Lewis conduit à la chimisorption non dissociative du méthanol (figure 32, type II). L'augmentation de la température autour de 373-423 K (100-150 °C) favorise la déshydroxylation de la surface (par réaction entre deux groupes hydroxyles pour former de l'eau et de l'oxygène adsorbé). Cependant l'augmentation de la température favorise le type I par rapport au type II.

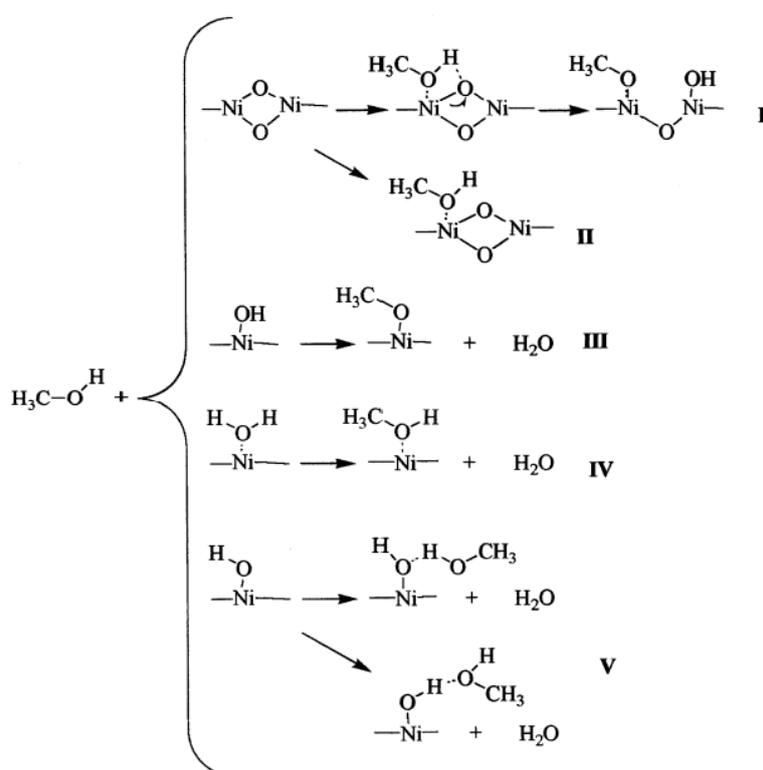


Figure 32 : mécanismes d'adsorption du méthanol à la surface du nickel

Trois autres modes de chimisorption sont possibles sur une surface hydroxylatée (figure 32, types III, IV et V) : estérification avec le groupe hydroxyle de surface (type III), remplacement d'une molécule d'eau chimisorbée à la surface (type IV) ou bien adsorption réversible (physisorption) par le biais de liaisons hydrogènes (type V). L'estérification a lieu pour des températures comprises entre 373 K et 423 K (100 °C et 150 °C), alors que le remplacement de la molécule d'eau par une molécule de méthanol prend quant à lui place à température ambiante.

Pour des températures plus élevées, un autre mécanisme d'oxydation a lieu (figure 33). Le méthanol se dissocie directement avec l'oxyde de nickel pour former du méthoxyle adsorbé

(figure 33, étape I) et un hydrogène adsorbé à un autre atome de nickel. Pour des températures encore plus élevées, le méthoxyle perd un atome d'hydrogène, et forme alors du formaldéhyde adsorbé. Ce dernier peut désorber, son pic de désorption ayant été identifié à 673 K (400 °C), ou poursuivre la déshydrogénation et dans ce cas, le carbone se lie alors avec l'oxygène présent sur le nickel à travers une double liaison pour former une espèce formiate (Figure 33, étape II). Ce mécanisme permet d'expliquer la présence de formiate identifié à 423 K (150 °C). Enfin, le formiate peut subir, soit une déshydrogénation, soit une déshydratation conduisant soit à la formation de H_2 et CO_2 (figure 33, étape III), soit à la formation de H_2O et CO . Le pic de désorption du CO_2 identifié à 523 K (250 °C) vient confirmer ce mécanisme. De plus, une étude de Xu et Goodman en 1995, traitant de la décomposition de l'acide formique au contact du nickel avait identifié l'intermédiaire formiate ainsi que ses produits de décomposition à 560 K sur Ni(111).

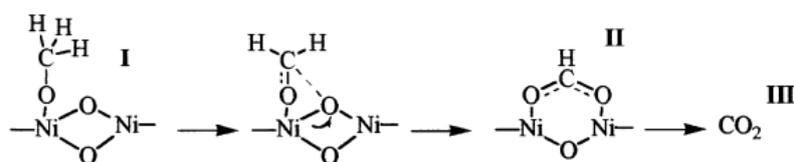


Figure 33 : mécanisme d'oxydation du méthanol à haute température

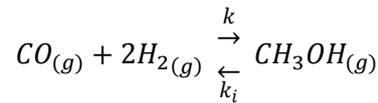
Il n'y a en revanche aucune preuve de la décomposition du formiate sur $NiO(100)$, conduisant à la formation de CO_2 , CO , H_2 et H_2O . Le type de surface de l'oxyde de nickel est donc prépondérant ici.

En conclusion, les oxydes de nickel présentent une quantité importante de groupes hydroxyles à leurs surfaces. Ces groupes ont un effet stabilisateur sur les faces (111), permettant d'éviter leur reconstruction. Le méthanol peut interagir de différentes manières avec la surface de $NiO(111)$. A basse température, il peut s'adsorber moléculairement au contact du nickel, alors que pour des températures plus importantes, il sera chimisorbé de manière dissociative pour former un groupe hydroxyle. Au contact de groupes hydroxyles, d'autres chemins sont possibles tels que l'adsorption par remplacement d'une molécule d'eau à faible température. Pour des températures plus élevées, l'estérification pour former du méthoxyle et de l'eau devient un processus important. Enfin, au contact du $NiO(111)$, le principal mécanisme de décomposition est la formation de méthoxyle, puis de formaldéhyde par perte d'un atome d'hydrogène, avant de former du formiate. Ce dernier peut soit se déshydrater, soit se déshydrogéner, conduisant à la formation de CO_2 , CO , H_2 et H_2O .

2.4) Cinétique de la décomposition du méthanol sur le nickel en phase gazeuse

Le mécanisme élémentaire de réaction chimique est présenté sur l'annexe A.2.

En supposant un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (cf. annexe A.2) pour la synthèse du méthanol en catalyse hétérogène :



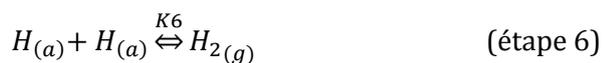
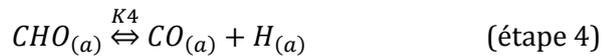
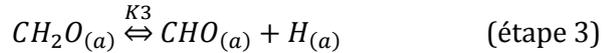
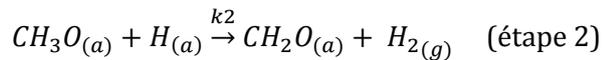
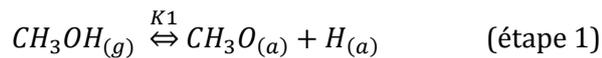
Guy-Marie Côme en 1995, propose l'expression suivante de la vitesse de la réaction globale :

$$r = \frac{k \frac{f_{CO}}{P^0} \left(\frac{f_{H_2}}{P^0} \right)^2 - \frac{k}{K^0} \frac{f_{CH_3OH}}{P^0}}{\left(1 + b_1 \frac{f_{CO}}{P^0} + b_2 \frac{f_{H_2}}{P^0} + b_3 \frac{f_{CH_3OH}}{P^0} \right)^3} \quad (1.17)$$

avec K^0 , constante thermodynamique de la réaction.

Mais le schéma réactionnel de la décomposition peut être beaucoup plus complexe que celui de la synthèse, comme cela a été vu dans le paragraphe présentant les mécanismes réactionnels. Cependant, en supposant que les étapes présentes dans un mécanisme réactionnel sont des étapes élémentaires, on peut obtenir, sur le même principe, la loi globale de vitesse du mécanisme complet en identifiant l'étape limitante.

Ainsi, Yasumori et *al.* en 1967 ont proposé le mécanisme réactionnel suivant :



Dans ce mécanisme, l'étape limitante de la réaction est la décomposition du méthoxyle en formaldéhyde (étape 2). La constante rattachée à cette étape est une constante cinétique alors que pour les autres étapes, ce sont des constantes thermodynamiques. C'est donc la réaction de surface qui est limitante alors que les étapes d'adsorption et de désorption sont considérées comme étant rapides. La vitesse de réaction s'écrit donc :

$$r = k_2 \theta_1 \theta_6 \quad (1.18)$$

avec θ_1 et θ_6 les taux de recouvrement respectifs des espèces méthoxyle et hydrogène.

Alors, à partir de la théorie de Langmuir Hinshelwood, il est possible d'exprimer les taux de recouvrement des différentes espèces adsorbées en fonction des constantes thermodynamiques, et en combinant ces expressions, on peut alors obtenir l'expression suivante de la vitesse :

$$r = \frac{k_2 K_1 K_6 P_{H_2} P_{CH_3OH}}{\left[K_1 K_6 P_{CH_3OH} + \left(K_3^{-1} K_4^{-1} K_6^{-\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{3}{2}} + K_4^{-1} P_{H_2} + K_6^{-\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}} \right) K_5^{-1} P_{CO} + K_6^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}} + P_{H_2} \right]^2} \quad (1.19)$$

La démonstration de cette expression est présentée en annexe A.3.

On obtient ainsi une expression de la cinétique de réaction dépendant des constantes des différentes étapes du schéma réactionnel ainsi que des pressions partielles en méthanol, dihydrogène et monoxyde de carbone.

Expérimentalement, Yasumori et al. ont constaté que l'évolution du terme $\frac{1}{\sqrt{r_0}}$ était linéaire avec $\frac{1}{\sqrt{P_{CH_3OH}}}$. Ils ont donc obtenu l'expression suivante de la cinétique initiale de la réaction :

$$r_0 = \frac{a P_{CH_3OH}}{(1 + b \sqrt{P_{CH_3OH}})^2} \quad (1.20)$$

a et b étant des constantes.

Ils montrent alors qu'à partir de l'équation (1.19), la vitesse initiale de cette décomposition peut se réduire à :

$$r_0 = \frac{k_2 K_1 P_{CH_3OH}}{(1 + 2\sqrt{K_1 P_{CH_3OH}})^2} \quad (1.21)$$

Leurs résultats expérimentaux sont donc en accord avec les résultats théoriques. Les constantes a et b exprimées dans l'équation (1.20) correspondant aux grandeurs $k_2 K_1$ et $2\sqrt{K_1}$.

Cette expression a également été vérifiée par une étude expérimentale de Fukuhara et Igarashi en 2002. Leur dispositif expérimental était constitué d'un réacteur continu conventionnel contenant le catalyseur constitué de nickel déposé sur une plaque d'aluminium. L'étude a été menée entre 533 K (260 °C) et 623 K (350 °C) avec une alimentation dont la pression partielle de méthanol allait de 0,3 atm à 0,8 atm, celle du dihydrogène, de 0,1 atm à 0,4 atm et celle du monoxyde de carbone de 0,1 à 0,4 atm (l'hélium étant utilisé comme gaz vecteur). L'effluent était analysé initialement et après que la réaction ait atteint un régime permanent. Concernant la cinétique initiale, ils ont donc obtenu des résultats similaires à ceux de Yasumori et al. Mais, ils ont également constaté que l'influence de la pression partielle du dihydrogène sur la vitesse de la réaction est nulle et ont montré que cela conduisait à la relation suivante entre les pressions partielles de méthanol et de dihydrogène :

$$K_1 P_{CH_3OH} = K_6 P_{H_2} \quad (1.22)$$

L'équation de la vitesse de la réaction peut alors être réarrangée en utilisant cette relation, ce qui conduit à la relation (1.23) :

$$r = \frac{k_2 K_1 P_{CH_3OH}}{(1 + 2\sqrt{K_1 P_{CH_3OH}} + K_5 P_{CO})^2} \quad (1.23)$$

A partir de leurs résultats expérimentaux, Fukuhara et Igarashi ont alors pu identifier les paramètres des lois d'Arrhenius utilisées pour exprimer les constantes k_2 , K_1 et K_5 :

$$k_2 = 1,62 \times 10^8 \exp\left(-\frac{73420}{RT}\right) \quad (1.24)$$

$$K_1 = 1,13 \times 10^{-17} \exp\left(-\frac{-229086}{RT}\right) \quad (1.25)$$

$$K_5 = 1,30 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{-163347}{RT}\right) \quad (1.26)$$

On retrouve bien dans l'expression de la constante k_2 , une valeur proche de l'énergie d'activation de la décomposition du méthoxyle donnée au paragraphe II.2.7 de ce chapitre. De plus, la valeur de l'enthalpie de désorption (positive) du CO dans l'expression de K_5 est également conforme aux valeurs de l'enthalpie d'adsorption du CO issues de la littérature, au signe près bien entendu (cf. tableau 1). Enfin, l'enthalpie d'adsorption (donc négative cette fois) apparaissant dans l'expression de K_1 n'est pas celle du méthanol puisque l'adsorption est dissociative, et la valeur obtenue est bien conforme aux valeurs de l'enthalpie d'adsorption du méthoxyle issues de la littérature (cf. tableau 1).

En 2001, Matsumura et Tode ont mené une étude expérimentale sur la décomposition du méthanol sur un catalyseur constitué de nickel supporté par de la silice. Les expériences ont été menées à pression atmosphérique entre 433 K (160 °C) et 498 K (225 °C) dans un réacteur à lit fixe. Ils ont constaté que la vitesse de réaction expérimentale pouvait être représentée par une loi de la forme :

$$r = \frac{P_{H_2} P_{CH_3OH}}{[A P_{CH_3OH} + B P_{H_2} + C \sqrt{P_{H_2}} P_{CO}]^2} \quad (1.27)$$

En utilisant un schéma réactionnel très similaire à celui de Yasumori et al., mais où ils ont regroupé les étapes 3 et 4 en une seule réaction qu'ils ont considérée très fortement déplacée dans le sens direct, ils ont pu comparer leurs paramètres A, B et C en fonction des constantes des réactions et obtiennent que $A^{-1} B^{-1}$, $A B^{-1}$ et $B C^{-1}$ correspondent respectivement à k_2 , $K_1 K_6$ et $K_6^{-\frac{1}{2}} K_5$.

Au niveau qualitatif, les résultats montrent clairement que l'activité du nickel est dépendante de la quantité d'hydrogène et de monoxyde de carbone adsorbée. Lors de l'étape 5, le monoxyde de carbone désorbe à partir d'un seul site de nickel. L'hydrogène est également co-adsorbé. Le taux de recouvrement en hydrogène est généralement plus important que celui du monoxyde de carbone dans ces conditions de température. Cela suggère que la présence d'atomes d'hydrogène adsorbés à la surface perturbe l'adsorption de monoxyde de carbone en diminuant son énergie d'adsorption.

Conclusion sur le Chapitre I

Cette partie a permis d'introduire le contexte et l'intérêt de la thèse. Trois partenaires, Alstom, Euro Heat Pipes et le LaTEP se sont regroupés au sein de la plateforme Primes pour répondre à une problématique industrielle : les CPLIP telles que développées actuellement sont-elles chimiquement stables et adaptées aux évolutions futures de l'industrie ferroviaire ?

Le développement des moyens de refroidissement n'est pas nouveau. Cela a commencé par des systèmes monophasiques, conçus pour favoriser le lien thermique entre les sources chaudes et froides (tels que les ailettes), pouvant fonctionner avec un gaz ou un liquide. Cependant, ces systèmes présentent l'inconvénient de nécessiter un système mécanique de mise en mouvement d'un fluide. Pour pallier à cela, des systèmes diphasiques de refroidissement sont apparus. Il y eut tout d'abord les thermosiphons, tubulaires et sous forme de boucle. Ils n'ont pas besoin de pompe pour fonctionner, mais ils sont fortement contraints au niveau de leur géométrie. Ainsi sont apparus les caloducs qui, les premiers, ont fait appels à la tension superficielle pour faire circuler le fluide, engendrant des systèmes fiables et robustes. C'est à partir des caloducs et pour accroître leurs performances qu'ont été développées les boucles fluides diphasiques à pompage capillaire. Elles sont composées principalement d'un évaporateur, d'un condenseur et d'un réservoir, mais leur grande spécificité par rapport à la plupart des machines thermiques réside dans leur pompage capillaire qui permet de mettre le fluide en mouvement sans l'usage d'appareil mécanique. Pour cela, la vaporisation du fluide prend place dans une mèche poreuse, engendrant un saut de pression capillaire. Euro Heat Pipes et Alstom ont mis au point un prototype de boucle fluide diphasique à pompage capillaire, la CPLIP qui utilise du nickel comme mèche poreuse et du méthanol en tant que fluide de travail. Afin d'anticiper les évolutions futures de l'électronique de puissance, la question se pose de savoir si le méthanol est stable à haute température et à long terme lorsqu'il entre en contact avec le nickel.

L'étude bibliographique réalisée a permis de montrer que le méthanol réagissait au contact du nickel, sous certaines conditions. La première étape est l'adsorption dissociative du nickel pour former du méthoxyle. Celui-ci réagit avec un atome d'hydrogène pour former du formaldéhyde et du dihydrogène qui désorbe. La présence de d'hydrogène adsorbé a donc une forte influence sur la cinétique de décomposition. Le formaldéhyde se dégrade ensuite en formyle puis en monoxyde de carbone. Les atomes d'hydrogènes se recombinent entre eux pour former deux molécules de dihydrogène qui désorbent facilement. Le monoxyde de carbone quant à lui désorbe à une température élevée (453 K soit 180 °C environ) ce qui peut ralentir la réaction en bloquant les sites actifs de nickel. Ce mécanisme est identique que le méthanol soit en phase gaz ou en phase liquide ; cependant, en phase liquide, la désorption du formaldéhyde en solution est favorisée.

A faible température, l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont adsorbés en grande quantité à la surface du nickel, ce qui inhibe la réaction. Lorsque la température augmente, ces éléments désorbent. Cependant, dans le même temps, le coefficient de collision réactive, c'est à dire le ratio entre le nombre de molécules de méthanol adsorbées et le nombre de chocs à la paroi de nickel diminue. Or, la cinétique est la résultante de ces deux phénomènes. Cela engendre une augmentation de la cinétique réactionnelle lorsque la température augmente, puis à partir d'une certaine température, la diminution du coefficient de collision réactive devient prépondérante et la cinétique diminue. Une comparaison entre la cinétique en phase liquide et en phase vapeur a

été effectuée, qui a montré que dans la phase gaz, la cinétique est supérieure à celle en phase liquide.

La présence d'atomes d'oxygène à la surface du nickel a une forte influence sur le mécanisme réactionnel de la réaction. Des produits de recombinaison du méthanol peuvent également se former. Au contact principalement du Ni(111), des groupes *OH* se forment qui influent sur la structure cristalline du nickel et donc indirectement sur la voie chimique. Les oxydes de nickel ont notamment pour effet de stabiliser chimiquement les molécules de méthoxyle, ce qui peut diminuer la cinétique de réaction. L'ajout d'un atome d'oxygène au contact du formaldéhyde conduit à la formation de formiate (*HCOO*) qui peut engendrer la formation de dioxyde de carbone et d'eau en plus du monoxyde de carbone et du dihydrogène.

Plusieurs travaux abordent la cinétique de la réaction. Ils sont basés sur le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Ils montrent qu'une cinétique globale de la réaction doit prendre en compte les différentes étapes élémentaires. Puis, à partir des résultats expérimentaux, certaines d'entre elles peuvent être considérées comme rapide ce qui simplifie l'expression de la vitesse de la réaction. Des valeurs des facteurs pré-exponentiels ainsi que des énergies d'activation ont été obtenues. Elles nous serviront de base dans le modèle cinétique de la réaction.

Partie expérimentale

Présentation et prise en main des bancs de test

La partie bibliographique a permis d'avoir une idée de la cinétique de décomposition du méthanol au contact du nickel. La plupart des études sont effectuées dans des conditions qui favorisent la réaction, c'est-à-dire à faible pression et très haute température, ce qui est assez éloigné des conditions qui nous intéressent. Seule l'étude de Kapoor et Matsumura (2002) a lieu à haute pression. Cependant, cette étude ne fournit que des cinétiques de réaction initiale, qui plus est pour une seule température. Un autre facteur d'imprécision est que la cinétique de dégradation est fortement dépendante du catalyseur, et notamment de son état de surface. En conséquence, pour établir une loi cinétique, il est nécessaire que nous réalisions nous-mêmes des expérimentations de manière à acquérir les données expérimentales correspondant à nos conditions. La cinétique que nous cherchons à obtenir est dépendante à la fois de la température, de la pression, ainsi que des pressions partielles en méthanol, dihydrogène et monoxyde de carbone.

Nous nous sommes dotés de deux dispositifs expérimentaux complémentaires pour analyser la cinétique de la réaction. Le premier est un réacteur batch et le second est une boucle fluide diphasique gravitaire. Ils sont couplés avec un micro-chromatographe de manière à analyser les composés gazeux issus de la réaction. Il en résulte des bancs de tests novateurs notamment pour ce qui est de la boucle fluide diphasique. Ces deux systèmes ont été dimensionnés dans la première partie de la thèse. Lors de leur mise en fonctionnement et également lors des essais ultérieurs, plusieurs éléments de ces bancs de tests ont dû être modifiés suite à des problèmes de fonctionnement constatés expérimentalement.

Ce chapitre présente ces bancs expérimentaux et les adaptations qu'ils ont subies, ainsi que les résultats expérimentaux et de modélisation de la boucle, préliminaires à l'étude chimique.

I. Dispositifs expérimentaux

1.1) Réacteur Batch

Afin de déterminer la cinétique de la réaction chimique en phase vapeur au cours du temps, un réacteur batch de 4 L est utilisé. Il permet d'étudier la cinétique de dégradation du méthanol à l'état de vapeur surchauffée au contact du nickel. La température à l'intérieur du réacteur est comprise entre 80 °C et 150 °C, la pression d'étude reste proche de 1 bar (elle peut monter au maximum à deux bar). L'objectif de ce premier banc expérimental est d'étudier, à pression constante, l'influence de la température sur la cinétique de dégradation du méthanol en phase vapeur (en phase liquide, on considère que la pression n'a pas d'influence sur la réaction).

Les matériaux susceptibles d'être en contact avec le méthanol ont été limités au maximum et il a été vérifié que ces matériaux ne réagissaient pas avec le méthanol, même à forte température. Ce sont les matériaux suivants :

- verre borosilicate ;
- acier inoxydable 316L ;
- téflon (PTFE) ;
- viton sans oxyde métallique ;
- silicone ;
- platine (sonde Pt-100) ;
- graphite.

De plus, le réacteur est relié à une pompe à vide, ainsi qu'à un réseau d'azote.

1.1.1 Description

Le réacteur est constitué d'une enceinte principale en verre borosilicaté, tel qu'on peut le voir sur la photographie présentée sur la figure 34 et sur le schéma présenté sur la figure 35. Elle est entourée d'une double enveloppe, également en verre borosilicaté (ce qui permet de visualiser l'intérieur du réacteur), dans laquelle circule le fluide caloporteur (huile) en provenance de la source chaude. Le méthanol liquide peut être introduit dans le réacteur à travers une entrée pouvant être fermée par la vanne VM02 (figure 35), grâce à la dépression régnant dans le réacteur. L'introduction du liquide se fait dans une rigole qui parcourt la circonférence intérieure du réacteur. Un dôme en acier inoxydable, placé au-dessus de cette rigole, contraint les gouttes de vapeur qui se condensent dans la partie supérieure du réacteur (qui n'est pas en contact avec l'huile chaude) à retomber dans la rigole, où elles sont à nouveau vaporisées. Une prise d'échantillon, équipée d'une vanne, permet de réaliser des prélèvements dans la phase gazeuse.

Un capteur de pression EJA530E de la marque « DPharp EJA » et un thermocouple Pt-100 de la marque « Prosensor » mesurent respectivement la pression et la température dans le réacteur (sous le dôme métallique en ce qui concerne la température). Ces informations sont transmises à

l'armoire de contrôle. Une vanne à boule sépare le réacteur du volume C2 (voir figure 35), dans lequel le catalyseur est préalablement introduit. L'ouverture de cette vanne provoque la chute du solide catalytique dans le fond du réacteur. Le réacteur est certifié pour tenir jusqu'à une pression de 2,2 bar. Un disque de rupture en granite dont la pression de rupture est de 2 bar absolus empêche ainsi la pression de dépasser deux bars et d'endommager le réacteur.

Enfin, un système de vannes permet de relier le réacteur à la pompe à vide ou à l'évent : les vannes VM9 et VM10 (voir figure 35) permettent de relier ou de séparer respectivement la pompe à vide et l'évent du reste du système. Les vannes VM05 et VM04 permettent de relier le volume C2 au réacteur, à l'évent et/ou à la pompe à vide. La vanne VM6 permet de relier directement le réacteur à la sortie du système. La vanne VRP1 est une électrovanne assujettie à la mesure de pression ; au-delà d'une valeur de consigne, elle s'ouvre pour évacuer les gaz en surpression. La vanne VM07 est une vanne pointeau qui crée des pertes de charges afin de ne pas avoir une trop brutale variation de pression lorsque l'électrovanne s'ouvre, tandis que VM08 est une vanne de fermeture tout ou rien.

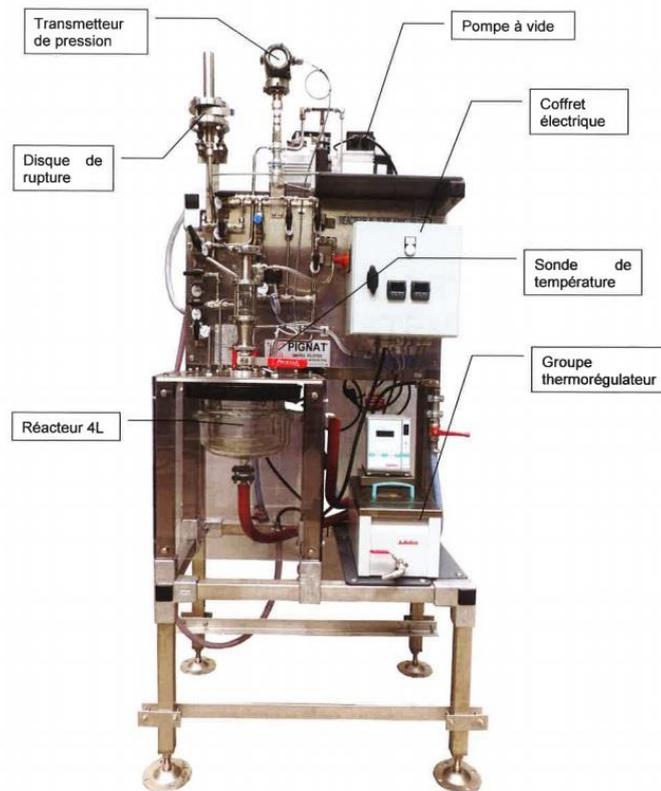


Figure 34 : photographie du réacteur batch

1.1.2 Fonctionnement

Au début de l'expérience, le réacteur et le volume C2 sont tirés au vide, puis le méthanol est introduit en excès dans la rigole par le système d'injection. Le méthanol est chauffé à la température de consigne par l'huile qui provient du groupe chaud et qui circule dans la double

enveloppe (l'huile pénètre dans la zone basse de la double enveloppe et ressort dans sa partie supérieure). La régulation en température est assurée par un groupe chaud thermostaté dont la température de consigne est fixée. La circulation de l'huile dans la double enveloppe permet d'éviter les points chauds au sein du réacteur. Le catalyseur est introduit dans le volume situé au-dessus de la vanne à boule, dans une atmosphère d'azote.

La pression est maintenue à la valeur voulue par l'électrovanne, qui s'ouvre lorsque la pression de consigne est dépassée. Le réacteur étant en légère surpression, du gaz est alors évacué pour faire baisser la pression. Lorsque la vapeur est à la température désirée, le catalyseur est introduit suite à l'ouverture de la vanne à boule. Cette introduction marque l'instant t_0 de la réaction, à partir duquel le fluide entre en contact avec le catalyseur.

Les gaz non condensables produits sont analysés au cours de la réaction. Pour cela, une petite partie du ciel gazeux est récupérée au travers d'un point de prélèvement, ce qui permet de suivre l'évolution de la quantité des espèces gazeuses présentes au cours du temps et donc d'avoir des informations sur la cinétique de la réaction.

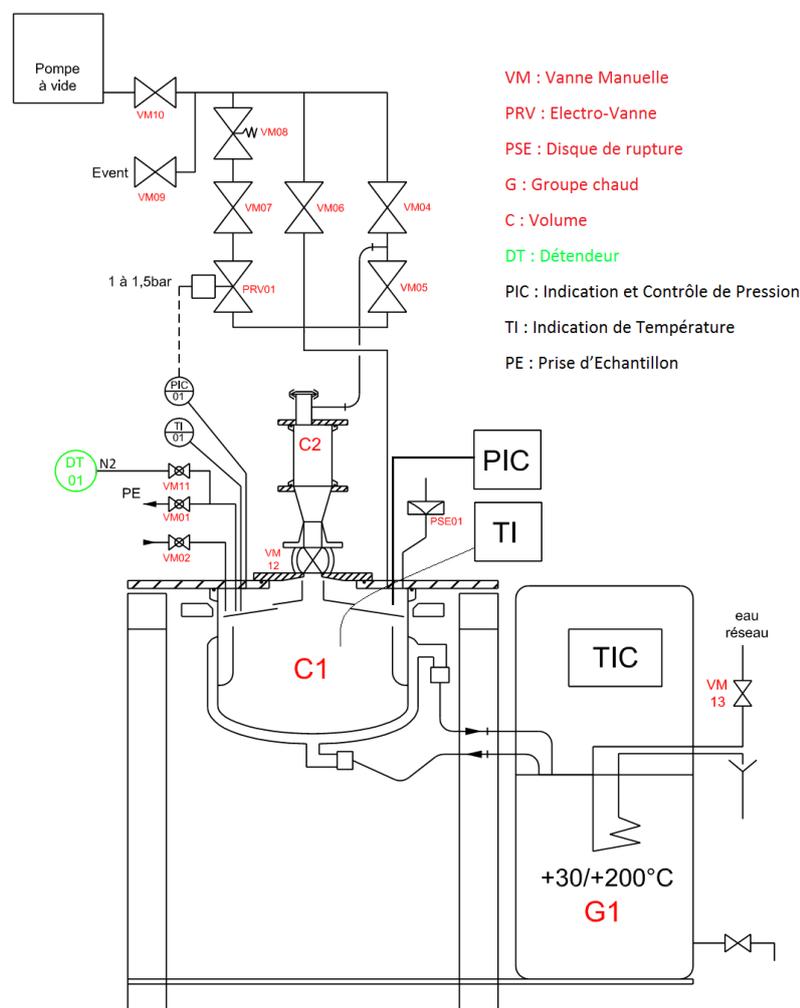


Figure 35: schéma du réacteur batch

1.2.1 Incertitudes des mesures dans le réacteur batch

Les incertitudes sur les mesures de température ou de pression sont calculées de la manière suivante (données constructeur) :

Sondes de température Pt100 : Incertitude = $\pm \frac{1}{3} \times (0,3 + 0,005 \times \text{température mesurée})$
Capteur de pression : Incertitude = $\pm 1,1$ mbar

1.2) Boucle fluide diphasique

Pour établir la cinétique des potentielles interactions entre le méthanol et le nickel, il est nécessaire que nous réalisons des expérimentations permettant d'obtenir des données correspondant aux matériaux et aux conditions de pression et de température qui nous intéressent. Cette cinétique est dépendante à la fois de la température, de la pression, ainsi que des concentrations. Il est donc nécessaire d'analyser en continu la composition du fluide. Cependant, il est difficile de réaliser l'expérimentation directement dans une boucle fluide diphasique à pompage capillaire : en effet, l'amorçage du pompage capillaire est difficile à obtenir et nécessite une étanchéité parfaite de la boucle qui n'est pas compatible avec un échantillonnage régulier. On a, de plus, besoin pour établir la cinétique réactionnelle de pouvoir changer régulièrement le milieu poreux, ce qui est totalement incompatible avec la conception d'un évaporateur capillaire. Pour ces raisons, nous avons mis au point un banc expérimental se rapprochant des conditions physico-chimiques présentes dans les boucles à pompage capillaire et qui permettra d'obtenir les données nécessaires à l'établissement d'une cinétique dans ces conditions. Ce banc expérimental a été conçu de manière à répondre aux conditions détaillées dans le paragraphe suivant.

1.2.2 Conditions expérimentales

Actuellement, les boucles fluides diphasiques à pompage capillaire (BFDPC) fonctionnent pour ALSTOM à des températures comprises entre la température atmosphérique et 80°C. Il est néanmoins probable que, dans un futur proche, de nouveaux matériaux soient employés, tels que le carbure de silicium (SiC), qui permet des températures de fonctionnement plus élevées. De ce fait, la gamme de température étudiée dans nos expériences s'étend de 80°C à 150°C. Un autre intérêt de monter à haute température est de pouvoir mesurer la cinétique de dégradation, qui augmente très probablement avec la température. Comme le laisse penser les très bons résultats obtenus sur le dispositif installé par Alstom sur la rame de métro parisien, il est très probable que la cinétique de décomposition du méthanol soit lente à 80°C, et que l'on n'observe pas grand-chose d'exploitable sur la durée de nos expériences à ce niveau de température. Il est donc intéressant de pouvoir travailler à plus haute température pour favoriser la réaction et obtenir la création des produits de décomposition chimique sur une durée plus courte.

La pression de travail doit également pouvoir être modifiée. Les conditions d'équilibre liquide-vapeur régnant dans la zone de vaporisation, la cinétique chimique sera étudiée pour des pressions allant de 1,8 bar à 14 bar, qui sont les pressions respectives d'équilibre liquide-vapeur du méthanol à 80°C et à 150°C.

Plus globalement, le dispositif expérimental doit répondre aux critères suivants :

- mettre en contact le nickel avec le méthanol en phase liquide, vapeur, ou en zone diphasique ;
- couvrir les gammes de température et de pression indiquées ci-dessus ;
- imposer un débit de méthanol au contact du nickel ;
- ne pas créer de point chaud dans le méthanol pour ne pas favoriser localement la dégradation thermique ;
- permettre l'analyse des produits de la réaction.

1.2.3 Description du banc expérimental

Description des éléments

Le banc d'expériences retenu pour répondre au cahier des charges est une boucle fluide diphasique gravitaire, c'est-à-dire fonctionnant selon le principe du thermosiphon : le liquide est vaporisé puis condensé dans deux branches verticales. Le catalyseur baigne en permanence dans un écoulement de méthanol dans la branche évaporateur. Les températures d'étude sont comprises entre 80 °C et 150 °C.

Le système fonctionne à l'équilibre liquide-vapeur. De ce fait, la pression dans le système est la pression de vapeur saturante de la température de consigne. Pour du méthanol, elle varie entre 1,8 bar à 80 °C et 13,8 bar à 150 °C. La boucle fluide diphasique est représentée sur la

V : Vanne Manuelle **PCV** : Electro-vanne **VP** : Vanne Pointeau (ouverture réglable) **PI/PT** : Indicat
LI/LT : Indication/Transmission de Niveau **TI/TT** : Indication/Transmission de Température **PE** : Prise
C : Volume **PSE** : Disque de rupture **G** : Groupe chaud **DT** : Détendeur **E1** : Condensateur

figure 36. Pour étudier la cinétique de dégradation en phase liquide, diphasique et gazeuse, le dispositif expérimental est conçu pour que le catalyseur puisse être placé dans chacune de ces zones dans l'évaporateur. Un volume relié à la capacité est également présent dont le rôle sera décrit dans ce paragraphe.

Les matériaux utilisés sont les mêmes que pour le réacteur batch :

- verre borosilicate ;
- acier inox 316L ;
- téflon (PTFE) ;
- viton sans oxyde métallique ;
- graphite.

Les principaux organes de la boucle fluide diphasique gravitaire sont l'évaporateur (E2), le condenseur (E1) et la capacité (C1). D'autres éléments jouent néanmoins un rôle important dans le comportement de cette boucle. Ils sont détaillés dans les pages qui suivent.

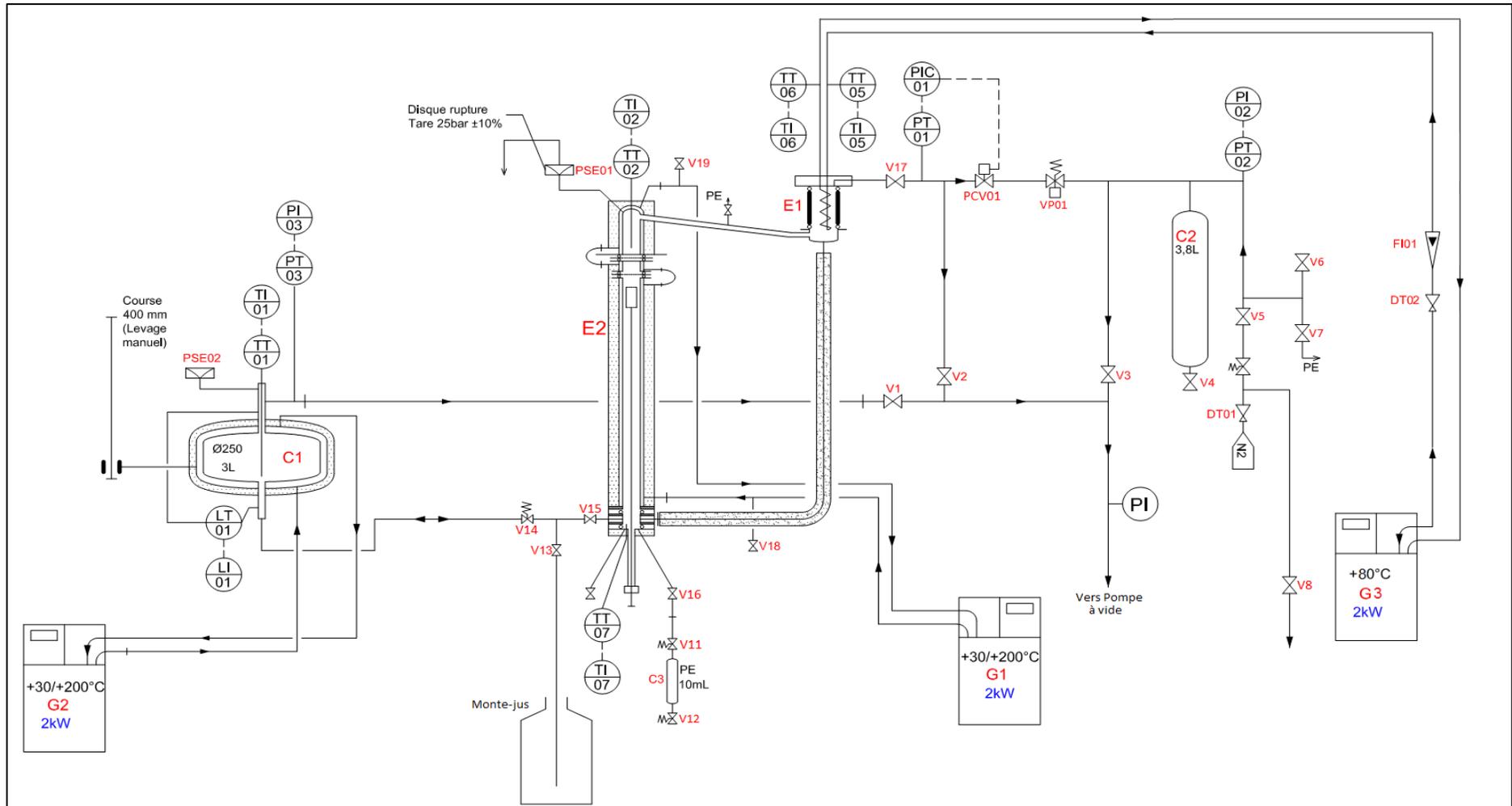
Evaporateur

Il constitue l'une des deux branches verticales de la boucle. Il est équipé d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'huile issue d'une source chaude (groupe chaud Julabo G1) permettant de chauffer le méthanol liquide puis de le vaporiser. L'huile entre dans la partie basse de la double enveloppe verticale et en ressort par le haut. Le débit du fluide de travail, égal au débit vaporisé, est contrôlé, comme nous le verrons plus loin, par les conditions appliquées aux différents organes de la boucle (condenseur, évaporateur, capacité).

Des sondes de température sont placées à l'entrée et à la sortie de l'évaporateur. Un disque de rupture est installé à l'extrémité supérieure de l'évaporateur ; pour des raisons de sécurité, sa rupture se produit lorsque la pression dépasse 20 bar.

L'évaporateur a été conçu pour que le catalyseur puisse baigner dans le méthanol liquide, dans le méthanol gazeux, ou bien dans un mélange des deux phases (zone de vaporisation). A cet effet, cet évaporateur est constitué de plusieurs parties amovibles qui permettent de placer le catalyseur dans la partie liquide (zone inférieure de l'évaporateur), dans la partie vapeur (zone supérieure) ou dans la zone diphasique (zone intermédiaire). Ainsi, il est équipé à chacune de ses extrémités d'une entretoise constituée de deux disques poreux en acier inoxydable de la gamme *poral 10*, qui retiennent 99,9% des particules possédant une taille de 3,6 microns ou plus. Ces deux disques sont du même diamètre que l'évaporateur et sont séparés par un espace dans lequel les particules de catalyseur sont confinées. L'entretoise peut être positionnée soit en haut, soit en bas de l'évaporateur, c'est-à-dire dans une zone où le méthanol est respectivement liquide ou gazeux.

Elle peut tout aussi bien ne pas être utilisée ; il est alors possible d'introduire une nacelle qui contient le catalyseur. Son introduction s'effectue par la base de l'évaporateur et sa position est réglable dans la totalité de la hauteur de l'évaporateur. Elle peut donc être située dans les parties liquide ou vapeur, mais elle permet également de placer le catalyseur dans la zone diphasique intermédiaire. Cette nacelle a par contre l'inconvénient de ne pas permettre d'utiliser des grains de catalyseur aussi petits que ceux que l'on peut confiner entre les deux disques poreux du morceau d'évaporateur précédemment décrit.



V : Vanne Manuelle **PCV** : Electro-vanne **VP** : Vanne Pointeau (ouverture réglable) **PI/PT** : Indication/Transmission de Pression
LI/LT : Indication/Transmission de Niveau **TI/TT** : Indication/Transmission de Température **PE** : Prise Echantillon **FI** : Rotamètre
C : Volume **PSE** : Disque de rupture **G** : Groupe chaud **DT** : Détendeur **E1** : Condenseur **E2** : Evaporateur

Figure 36: schéma du banc expérimental boucle fluide diphasique

Condenseur

Il est situé au sommet de la seconde branche verticale. Le fluide caloporteur secondaire est de l'eau, qui circule au centre du condenseur dans un doigt de gant situé dans l'axe d'un tube cylindrique vertical en verre borosilicate transparent (voir figure 37). Il entre dans le condenseur par le haut du doigt de gant et circule dans le tube central jusqu'à son extrémité basse. Il remonte ensuite entre les deux tubes concentriques qui constituent le doigt de gant avant d'être évacué par son extrémité haute. Les températures d'entrée et de sortie de l'eau sont mesurées par des thermocouples ; son débit est réglé et mesuré par un rotamètre équipé d'une vanne pointeau. Un capteur de pression est placé dans la partie haute de ce condenseur. Pour mieux maîtriser l'échange thermique avec le méthanol, l'eau peut être chauffée par un groupe chaud (G3).

Le méthanol circule quant à lui dans un volume confiné entre le doigt de gant et le tube en verre. C'est au contact de ce dernier qu'il échange de la chaleur et se condense, puis il ruisselle et finit par chuter dans la branche verticale située sous le condenseur sous forme de gouttes lorsque le débit de condensat est faible ou sous forme de film lorsqu'il est plus important. La paroi externe transparente du condenseur permet de visualiser le phénomène de condensation, de voir le film liquide et les gouttes de méthanol se former à la base du doigt de gant.

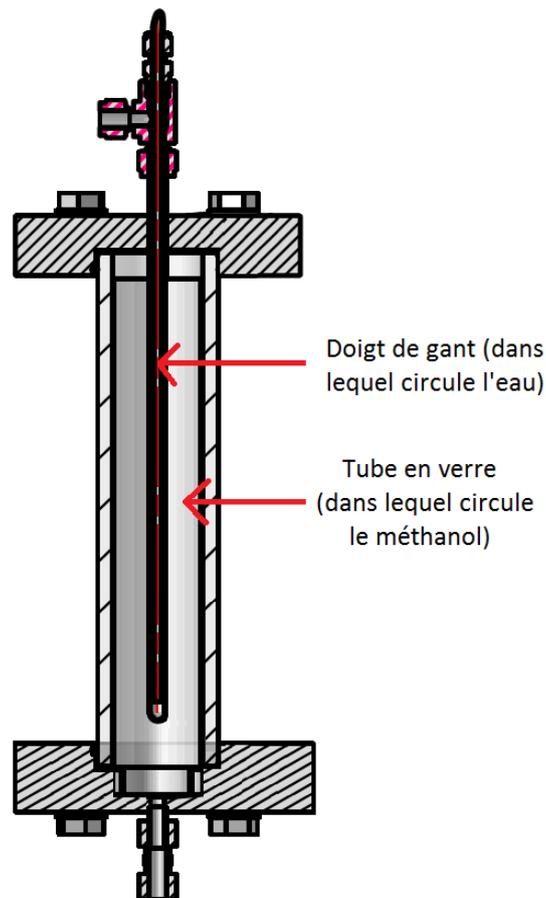


Figure 37 : schéma du condenseur

Capacité

Il s'agit d'un réservoir dont le volume de 4 L est supérieur au volume offert au fluide dans la totalité de la boucle et du condenseur. Il a pour double objectif de servir de volume tampon pour le fluide et d'imposer les conditions de fonctionnement à la boucle. Il joue par ailleurs un rôle important dans la phase de démarrage du dispositif. Il est séparé de la boucle par une vanne pointeau (V14) et par une vanne tout ou rien qui permet à la boucle de fonctionner en étant connectée ou non à ce réservoir.

Ce réservoir possède une double enveloppe dans laquelle circule de l'huile chauffée par un groupe chaud (Julabo MA-4 (G2)). Un capteur de pression et un thermocouple, placés dans la partie haute du réservoir, mesurent la pression et la température de la partie vapeur du fluide diphasique qu'il contient. Une mesure du niveau est effectuée à l'aide d'une sonde capacitive basée sur la conductivité électrique du méthanol (« Vegacal 63 »). Le capteur forme, avec l'ossature de la capacité, les deux électrodes d'un condensateur. Une variation du niveau entraîne une variation de la capacité de ce condensateur qui est évaluée par l'électronique intégrée et convertie en un signal de sortie. Conçue pour les applications industrielles, cette sonde peut être utilisée pour tous les liquides conducteurs. Elle permet donc de suivre la quantité de méthanol présente dans la capacité et, par conséquent, celle qui est passée dans la boucle.

Le méthanol peut être introduit dans la capacité à l'aide d'un "monte-jus" : il s'agit d'un simple tuyau équipé d'une vanne qui permet d'aspirer le liquide lorsque le réservoir est en dépression. Cette capacité est placée sur un système de levage qui permet de faire varier sa position sur une amplitude de hauteur de 400 mm. Enfin, un disque de rupture protège le système en cas de surpression ; ce disque cède lorsque la pression dépasse 20 bar, permettant au méthanol de s'échapper pour éviter les risques d'explosion.

Les trois éléments qui viennent d'être détaillés sont au cœur du fonctionnement de la boucle. Comme on peut le voir sur la figure 37 ou sur la photographie du dispositif présenté sur la figure 38, d'autres éléments, détaillés ci-dessous, sont néanmoins nécessaires à son bon fonctionnement.

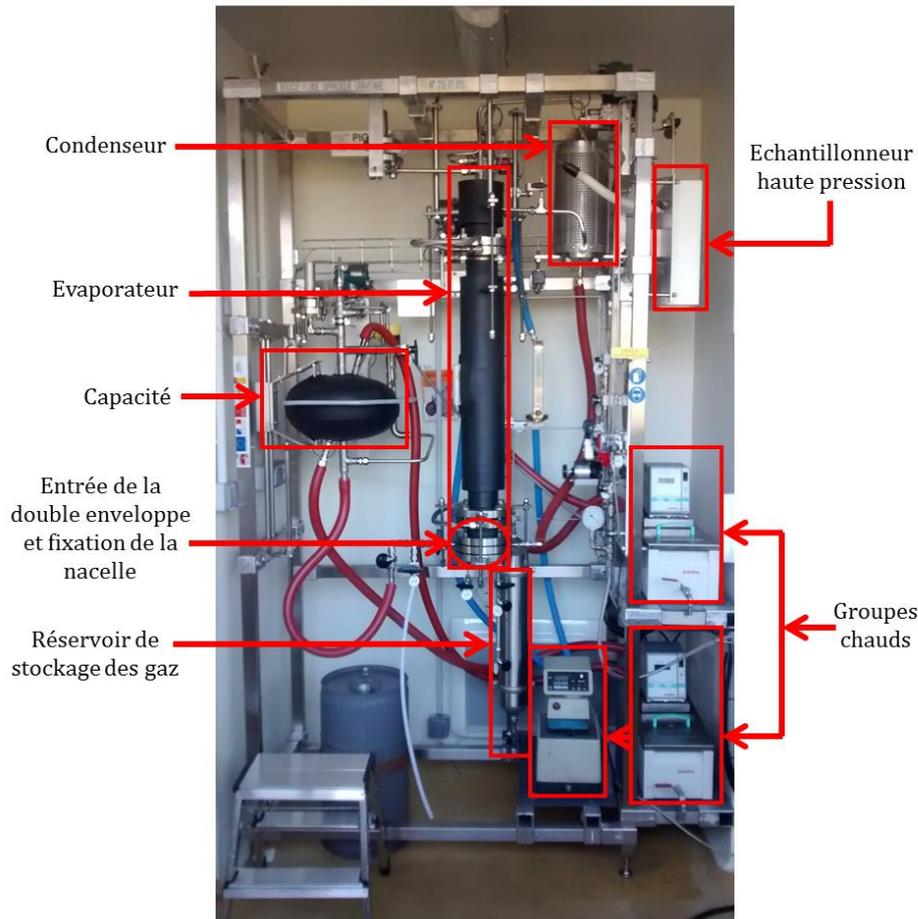


Figure 38 : photographie de la boucle fluide diphasique gravitaire

Branches horizontales

Elles relient entre elles les branches verticales et permettent au fluide de parcourir la boucle. La branche inférieure est remplie de liquide. Un point de prélèvement situé sur cette branche permet de récupérer 10 mL de liquide dans une « ampoule » détachable. La branche supérieure est composée très majoritairement de vapeur. Elle est légèrement inclinée de sorte que si une partie du méthanol s’y condense, le condensat s’écoule jusqu’à la branche du condenseur. Elle est également équipée d’un point de prélèvement permettant d’extraire de petites quantités de vapeur dans le but d’étudier la composition de la phase gaz en sortie d’évaporateur.

Volume de stockage

Un réservoir de 3,8 L est situé en aval du condenseur. Il est séparé de ce dernier par une électrovanne qui est pilotée par la pression mesurée dans le condenseur. Lorsque cette pression dépasse une valeur de consigne, l’électrovanne s’ouvre et permet l’évacuation des gaz non condensables (GNC) situés dans la partie haute du condenseur. Ce réservoir est équipé d’un point de prélèvement qui permet de récupérer de petites quantités de gaz à des fins d’analyses.

Groupes chauds

Deux groupes chauds (G1 et G2) Julabo MA-4 permettent de chauffer l'huile et de la faire circuler au contact des éléments dont on veut maîtriser la température. Leur puissance de chauffe nominale est de 2 kW et ils peuvent atteindre des températures comprises entre 20 °C et 200 °C, avec une précision de $\pm 0,01$ °C. Le débit d'huile est compris entre 11 L min⁻¹ et 16 L min⁻¹. Ils fonctionnent avec une huile thermique, la Calsil IP 50 qui est un fluide composé de polymère polydiméthylsiloxane (PDMS), qui est une substance de base dans un grand nombre de formulations industrielles. Elle présente les avantages suivants :

- une très faible tension superficielle ;
- des propriétés physiques stables de -40 °C à +200 °C ;
- chimiquement inerte, inodore, incolore, sans tache et non toxique.

Un troisième groupe chaud (G3), « polystat » de bioblock scientifique est également utilisé. Il permet de faire circuler de l'eau jusqu'au condenseur, à la température désirée. Sa puissance maximale est de 2 kW et sa température maximale de fonctionnement est de 80 °C.

Pompe à vide

C'est une pompe à vide TRIVAC E/D 2,5E, fabriquée par « ærlikon », de type rotative à deux étages. Elle permet de réaliser un vide primaire, de façon isolée ou simultanément, dans le réservoir de stockage, dans la capacité ainsi que dans la boucle. Elle est équipée d'une pompe à huile qui fournit l'huile depuis un réservoir dans un circuit à haute pression qui, à son tour, alimente tous les roulements. L'huile utilisée est la LVO 100, qui est une huile spécialisée pour les pompes à vide de la marque « Leybonol ». Un jeu de vanes permet de réaliser ce vide dans l'ensemble de ces éléments ou bien dans chacun d'entre eux.

Azote

Le banc expérimental est relié à un réservoir d'azote. Comme en ce qui concerne le circuit de vide, le jeu de vanes permet d'introduire de l'azote dans le réservoir de stockage, dans la capacité aussi bien que dans l'ensemble de la boucle.

1.2.4 Mise en marche

Dans un premier temps, le solide poreux est introduit dans la boucle à l'emplacement désiré dans la branche évaporateur, puis l'enceinte est entièrement tirée au vide. La capacité est ensuite isolée de la boucle et le méthanol y est introduit par le "monte jus". L'huile qui circule dans sa double enveloppe est chauffée par le groupe chaud G2 et réchauffe à son tour le fluide diphasique contenu dans la capacité. La régulation de la température du fluide se fait indirectement. En effet la température qui est régulée par le thermostat du groupe chaud est

celle de l'huile. Celle du fluide est mesurée. Il convient donc d'ajuster la consigne du thermostat afin d'obtenir la mesure souhaitée pour le fluide.

Une fois la température désirée atteinte, la vanne séparant la capacité de la boucle est ouverte et la boucle est connectée à la capacité. Du fait de la différence de pression, le méthanol remplit la boucle jusqu'à ce que sa pression atteigne celle qui règne dans la capacité. La masse de fluide initialement introduite dans cette capacité doit être suffisante pour que le fluide y soit toujours présent sous ses deux phases afin qu'il y règne toujours la pression de saturation correspondant à la température désirée, quel que soit le comportement de la boucle. C'est pourquoi on s'assure d'introduire au moment du remplissage avec le « monte-jus » un volume initial de méthanol liquide dans la capacité supérieur au volume de la boucle seule. La capacité est donc l'organe de référence qui impose la pression dans toute la boucle et la température de transition de phase au sein de l'évaporateur et du condenseur. Les gammes de température et de pression dans lesquelles peut fonctionner la boucle sont représentatives des conditions de fonctionnement actuelles et futures des boucles fluides diphasiques.

Au moment de l'ouverture de la vanne reliant la capacité à la boucle, si la température de l'évaporateur est inférieure à celle de la capacité, le méthanol contenu dans la boucle sera entièrement liquide. Lorsqu'une charge thermique est appliquée à l'évaporateur, via l'huile chaude qui circule dans sa double enveloppe (huile provenant du groupe chaud G2), les premières bulles apparaissent dans l'évaporateur une fois la température de transition de phase atteinte, jusqu'à former une phase vapeur qui atteint le condenseur et s'installe dans la partie haute de la boucle sous l'effet de la poussée d'Archimède. L'expansion du volume de la vapeur a pour effet de refouler du liquide dans la capacité.

Le condenseur est ensuite mis en fonctionnement. La température de l'eau au condenseur est réglée à l'aide du troisième groupe chaud G3. Au contact de l'utilité froide, le liquide se condense, chute par gravité dans la conduite verticale située sous le condenseur, parcourt la conduite liquide horizontale avant de pénétrer dans l'évaporateur pour réalimenter la zone de vaporisation. La température de l'huile à l'évaporateur et la température ou le débit d'eau au condenseur permettent d'influer sur le débit de méthanol circulant dans la boucle et sur la surchauffe en sortie d'évaporateur. L'équilibre entre le débit de fluide vaporisé et celui condensé se fait naturellement du fait du fonctionnement de la boucle : un régime stationnaire est naturellement atteint dès lors que le débit de vaporisation compense le débit de condensation. Ce phénomène sera expliqué plus en détail au paragraphe III.3 de ce chapitre. Ce régime stationnaire se caractérise par un débit de fluide homogène dans la boucle.

Le méthanol, au contact du solide poreux introduit dans l'évaporateur, peut conduire à la formation de gaz non condensables. Ces derniers sont entraînés par le débit de méthanol jusqu'à la conduite vapeur au sommet de la boucle. Un point de prélèvement situé sur cette conduite permet de récupérer les gaz produits à la sortie de la zone réactive. Les gaz non condensables sont ensuite transportés avec la vapeur jusqu'au condenseur ; n'y étant pas condensés avec le méthanol, ils y restent stockés et s'y accumulent. Une électrovanne, asservie à la mesure de pression dans la boucle, est située entre le condenseur et le volume de stockage des gaz. L'ouverture de cette vanne est programmée pour se produire à une pression très légèrement supérieure à celle de la pression de vapeur saturante. Une vanne manuelle est également

présente en parallèle de l'électrovanne. Les gaz non condensables sont alors évacués par la surpression régnant dans la boucle jusqu'à un volume de stockage préalablement rempli avec de l'azote à la pression de 1 bar. Un second point de prélèvement permet d'analyser la teneur des gaz contenus dans ce volume, qui contient les gaz non condensables produits depuis le début de l'expérimentation.

Ce dispositif expérimental permet de travailler en régime quasi stationnaire : l'évaporateur est en effet alimenté avec du méthanol pur, les GNC étant évacués au niveau du condenseur. La quantité de méthanol dégradée étant très faible devant la quantité totale de ce dernier, le débit de méthanol est constant pour une charge thermique donnée. La quantité de fluide prélevé dans la boucle est de toute façon compensée par du liquide délivré par la capacité. L'analyse au point de prélèvement peut s'avérer ne pas être assez sensible si la quantité de gaz non condensables formés par la réaction est faible, raison pour laquelle ces gaz sont stockés plus loin, en tête du condenseur, puis transférés vers un volume de stockage où ils s'accumulent au cours de temps. L'analyse des gaz contenus dans ce volume de stockage est donc très utile pour quantifier la production de GNC en régime quasi-stationnaire.

1.2.5 Incertitudes des mesures dans la boucle gravitaire

Les incertitudes sur les mesures réalisées dans la boucle gravitaire sont les suivantes (données constructeur :

Sondes de température Pt100 : Incertitude = $\pm \frac{1}{3} \times (0,3 + 0,005 \times \text{température mesurée})$

Capteur de pression : Incertitude = $\pm 1,1$ mbar

Capteur de niveau : Incertitude = $\pm 0,25\%$

1.2.6 Mesure du débit de méthanol

La connaissance du débit de méthanol est un élément clé pour la compréhension du banc d'essais, notamment pour la détermination du nombre de Reynolds qui permet d'estimer les flux de chaleur transférés. Cependant, aucun débitmètre n'a été placé dans la boucle, pour ne pas perturber son fonctionnement. De ce fait, deux méthodes indirectes ont été utilisées pour mesurer le débit de méthanol.

La première se sert des sondes thermiques de températures placées à l'entrée et à la sortie de l'utilité froide du condenseur. Comme le débit d'eau est réglé (et mesuré) par un rotamètre, un bilan thermique sur l'eau permet de calculer la chaleur échangée au condenseur et donc le débit de méthanol condensé. Cette mesure est fiable sauf pour les faibles débits, pour lesquels le rotamètre est imprécis.

La seconde méthode consiste à mesurer la quantité de liquide qui tombe du doigt de gant au niveau du condenseur. A cette fin, les gouttes de méthanol tombant du doigt froid ont été filmées. Il a été constaté que leurs tailles dépendaient de la température de transition de phase, ce qui a nécessité l'établissement d'une courbe d'étalonnage en fonction de la température. Il faut ensuite connaître le nombre de gouttes par unité de temps. Pour cela, un laser a été placé devant le condenseur, son faisceau traversant l'axe de chute des gouttes sous le doigt de gant, comme on peut le voir sur la figure 39. Un capteur a été placé sur cet axe, derrière le condenseur. De cette manière, lorsqu'une goutte tombe du doigt de gant, elle crée une diffraction du faisceau laser, engendrant une variation de l'intensité lumineuse perçue par le capteur. La fréquence de ces variations nous renseigne sur le nombre gouttes qui chutent par unité de temps ce qui permet, connaissant la taille des gouttes, de calculer le débit de méthanol. Cette méthode est complémentaire de la première; elle est fiable principalement pour les faibles débits de méthanol, où les gouttes sont bien formées et régulières. Aux débits plus élevés, le méthanol se détache du doigt de gant en formant un film liquide, et cette méthode n'est plus utilisable.

Pour les plus faibles débits de méthanol, c'est cette mesure de la chute des gouttes, plus précise, qui est utilisée. Pour les débits plus importants, c'est à partir du bilan thermique de l'utilité froide du condenseur que l'on remonte au débit de méthanol.

Dans les deux cas, la mesure effectuée permet d'obtenir le débit de méthanol condensé au niveau du condenseur. Ce débit peut être légèrement différent du débit de méthanol circulant dans l'évaporateur car une partie, probablement infime, de méthanol ne passe pas par le condenseur mais vient directement se condenser sur les parois de la branche verticale sous le condenseur.

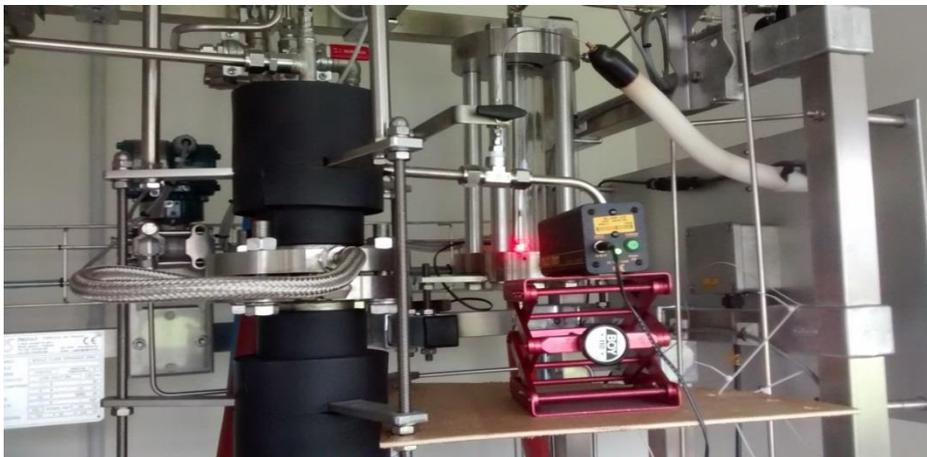


Figure 39 : dispositif de mesure du débit de méthanol condensé en utilisant un laser et un capteur

1.2.7 Boucle déconnectée de la capacité

Notre dispositif de boucle peut être utilisé en étant connecté ou non à la capacité (via une vanne sur la conduite liquide qui relie la capacité à la boucle). La nature de cette connexion a une influence forte sur le comportement de la boucle.

Déconnectée, la capacité ne joue pas son rôle de stabilisateur et n'impose ni la pression, ni la température à la boucle. La quantité de méthanol présente dans la boucle est initialement fixée,

ce qui fixe la quantité de liquide présent dans l'évaporateur (qui dépend néanmoins légèrement de la température de travail). Cette quantité de liquide est un facteur qui a un impact important sur la valeur du flux de vaporisation. Pour une température donnée de l'huile à l'évaporateur, plus la quantité de liquide est grande, plus ce flux est important.

La température de saturation n'étant plus imposée par la capacité, c'est une variable qui dépend à la fois du flux de chaleur à l'évaporateur et au condenseur. Ce fonctionnement est donc très différent de celui qui résulte d'une connexion à la capacité où, à l'inverse, la température de saturation est fixée et le niveau de liquide est variable dans la boucle. En boucle connectée, c'est donc le niveau qui s'ajuste pour permettre l'établissement d'un régime permanent à la température de saturation fixée, alors qu'en boucle fermée, c'est l'inverse.

Cette possibilité de disposer de deux types de fonctionnement ne présente pas de valeur ajoutée pour la détermination de la cinétique (qui nécessite principalement une température stable), mais elle peut être très utile pour imposer de manière précise la quantité de méthanol présente dans la boucle. Comme nous le verrons plus tard, cela nous sera utile pour la détermination des coefficients de transfert.

II. Techniques d'analyses

2.1) Micro chromatographe en phase gazeuse

L'objectif des expérimentations étant de déterminer la cinétique de dégradation du méthanol et la production de gaz non condensables, il est nécessaire de pouvoir identifier mais également de quantifier les gaz formés. L'analyseur utilisé est un Micro Chromatographe en phase gazeuse, le Micro-GC 3000 produit par SRA Instrument, appareil spécialisé dans la séparation des différents constituants et dans leur analyse.

2.1.1 Principe de l'appareil

Le Micro-GC est un appareil analytique, constitué d'un injecteur automatique, d'une colonne capillaire qui réalise la séparation des composés et d'un microcatharomètre, détecteur basé sur la conductivité thermique des gaz. Les fonctions de ces différents systèmes sont détaillées ci-dessous.

Injection

L'échantillon gazeux pénètre dans le micro-CPG par une introduction chauffée. Le système d'introduction régule la température de l'échantillon et le transporte jusqu'à l'injecteur. L'échantillon est ensuite envoyé dans la colonne, par une pompe à vide qui contribue à aspirer l'échantillon à travers le système.

Séparation

Une fois l'injecteur franchi, l'échantillon gazeux pénètre dans la « colonne de séparation », qui sépare ses constituants gazeux en quelques minutes. Dans certains cas, la colonne de séparation est équipée d'une pré-colonne pour éliminer certains composés qui pourraient endommager la colonne de séparation. Le fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse repose sur le fait qu'une molécule gazeuse donnée possède une affinité spécifique avec le substrat de la colonne et le gaz vecteur. Les différences d'affinité permettent de séparer les composés constitutifs du gaz. De ce fait, une séparation de bonne qualité implique l'optimisation des variables suivantes :

- l'épaisseur du revêtement de la colonne ;
- la longueur et le diamètre de la colonne ;
- la nature du gaz vecteur et son débit ;
- la température de la colonne.

Détection

Après séparation sur la colonne, l'échantillon gazeux traverse un détecteur à conductivité thermique (TCD) ou catharomètre. Un flux de gaz vecteur et l'échantillon gazeux emmené par le gaz vecteur alimentent séparément ce détecteur, chacun passant sur un filament différent. La variation de conductivité thermique des molécules d'échantillon produit une variation de résistance électrique des filaments balayés par l'échantillon par rapport aux filaments de référence dans le gaz vecteur. C'est l'ampleur de cette variation qui traduit la quantité de composés détectés.

Par rapport à un chromatographe classique, ce MicroGC possède les avantages suivants :

- il utilise un faible volume de prélèvement, ce qui permet de minimiser la perturbation du système réactionnel et ainsi d'éviter de fausser les bilans matières effectués ;
- ses temps d'analyse sont courts (inférieurs à 5 minutes) ;
- les analyses peuvent être automatisées facilement ;
- il permet d'analyser les composés sur une large gamme de concentrations, allant de quelques dizaines de ppm de la substance analysée à une substance quasiment pure.

Son utilisation présente cependant les limitations suivantes :

- les gammes de concentration analysées ne peuvent pas être trop faibles : la limite inférieure se situe entre 20 ppm et 50 ppm. Dans un milieu de méthanol à l'équilibre liquide vapeur, 20 ppm d'une substance donnée correspondent à $1,23 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$ à 80 °C et 1,8 bar et à $7,90 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$ à 150 °C et 13,9 bar. La conversion est indépendante de la masse molaire du composé.
- la pression en entrée doit être comprise entre un et deux bar.

2.1.2 Description de l'appareil utilisé

Dans notre cas, le MicroGC est équipé de 3 modules analytiques fonctionnant en parallèle. L'appareil est cependant conçu pour pouvoir accueillir jusqu'à 4 modules ; un dernier module pourra donc être ajouté si des applications futures le nécessitent.

Les caractéristiques des colonnes de séparation sont résumées dans le tableau 3, et présentées plus en détails ci-dessous.

Colonne A ou tamis moléculaire

Elle permet de séparer les petites molécules gazeuses telles que le dihydrogène, le monoxyde de carbone ou le méthane.

Elle est équipée d'une pré-colonne « Plot-U » qui permet de ralentir les composés polaires. Cette pré-colonne est suivie du tamis moléculaire qui sépare les composés en fonction de la taille des molécules. Le tamis moléculaire est sensible aux molécules telles que l'eau ou le CO₂ qui peuvent rester adsorbées en son sein et donc réduire ses capacités de rétention. De ce fait, la méthode d'injection « backflush » est utilisée. Elle consiste à remplir une chambre d'injection constituée de canaux microfluidiques de volume prédéfinis et fixes, à pression atmosphérique, puis d'injecter ce volume dans le module analytique. Cette méthode permet dans un premier temps de laisser passer les composés dans les deux colonnes. Puis au bout d'un temps programmable, le point d'entrée du gaz auxiliaire est modifié de manière à repousser les composés qui n'ont pas atteint la jonction entre les deux colonnes tout en poursuivant l'analyse des autres composés. Ce temps de « backflush » doit être programmé pour laisser passer les molécules que l'on désire analyser (molécules de faible taille) tout en éliminant les autres.

Colonne B appelée « Plot Q »

Elle permet d'isoler les molécules carbonées légères telles que le dioxyde de carbone, l'eau ou d'autres molécules polaires de faible taille.

Elle correspond à une colonne de type PlotU qui permet la séparation des composés en fonction de leur polarité. Elle fonctionne pour les molécules relativement petites et polaires telles que l'eau ou le CO₂. L'injection dans cette colonne est dite à volume variable : tous les produits présents à l'entrée sont perçus par le détecteur. Cependant, les produits non polaires produisent un seul pic lors de la détection, et sont donc confondus dans un pic dominé par l'azote. Avant l'injection, une décompression partielle du fluide est réalisée dans la chambre d'injection. La pression diminue mais peut rester légèrement supérieur à la pression atmosphérique.

Colonne C appelée « Stabilwax »

C'est l'une des colonnes les plus utilisées en chromatographie en phase gazeuse. Elle est constituée de polyéthylène glycol et est très polaire du fait de la présence d'un oxygène à sa surface, créant une phase avec une sélectivité élevée pour les analytes polaires tels que les alcools, les glycols, les esters et éther. La surface de cette colonne est très sensible à la contamination par l'oxygène à des températures élevées et peut se dégrader rapidement en cas

de fuite dans le GC. Cette contamination est détectée sur les chromatogrammes avec une haute ligne de base, qui ne disparaît pas avec un conditionnement ou un entretien de la colonne. L'injection dans cette colonne est également de type variable.

Type de colonne	Nature phase stationnaire	Longueur colonne (m)	Epaisseur phase stationnaire (μm)	Composés séparés
MS5A	Tamis moléculaire	10	30	He, H ₂ , Ar, O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO
PLOTU	Divinylbenzène/ éthylène glycol diméthacrylate	8	30	Carbonés légers : air/méthane, CO ₂ , C ₍₁₋₃₎ H _x , et H ₂ O
Stabilwax	Polyéthylène glycol	10	0,5	Alcools, Glycols, Esters et Ether

Tableau 3 : caractéristiques des colonnes capillaires du micro-GC

Chacun de ces modules constitue un chromatographe à part entière, possédant son propre détecteur et pouvant opérer avec son propre gaz vecteur. La prise d'échantillon est cependant commune à tous les modules. Le mélange gazeux est ensuite divisé en plusieurs parties, qui traversent chacune une boucle d'échantillonnage, avant que l'injecteur automatique n'introduise un volume programmable compris entre 1 μL et 10 μL de gaz dans la colonne de séparation. Un chromatogramme est ensuite réalisé pour chaque voie d'analyse.

Notre gamme d'étude nécessite d'atteindre des pressions de l'ordre de 14 bar. Il est alors nécessaire d'adapter la pression de sortie de nos bancs expérimentaux à la pression acceptable par l'entrée de l'analyseur. Un échantillonneur est utilisé dans ce but : il permet de décompresser les gaz ayant une pression maximale de 20 bar, jusqu'à la pression atmosphérique. Il permet également de connecter deux arrivées d'échantillons (la sélection de l'une de ces entrées s'effectuant par l'intermédiaire d'un ordinateur de commande¹) tout en minimisant le volume de l'échantillon prélevé. Les différents éléments de l'analyseur et de l'échantillonneur sont présentés sur la figure 40.

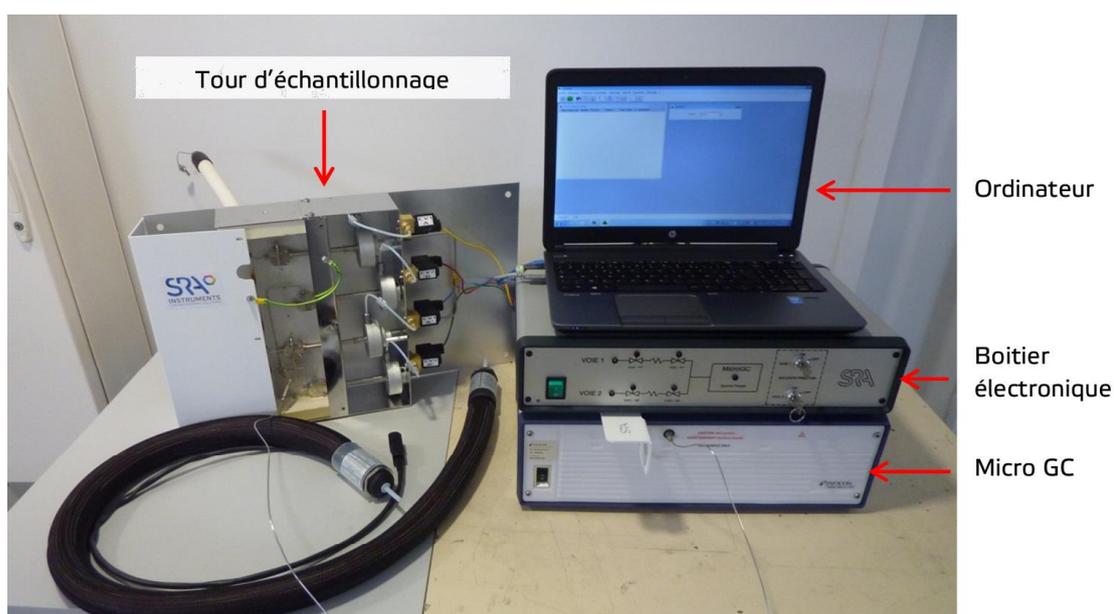


Figure 40: photographie du Micro-GC et du système d'échantillonnage

¹ La commande du MicroGC est réalisée par un logiciel spécifique, SOPRANE.

En résumé, cet organe de commande permet de :

- réduire la pression du gaz à analyser ;
- minimiser la quantité d'échantillon prélevée ;
- s'assurer de ne pas injecter de gaz à une pression supérieure à 2 bar (ce qui endommagerait l'analyseur).

Les différentes vannes du système d'échantillonnage sont pilotées par un boîtier électronique couplé à un logiciel spécialement développé pour notre application. Ce logiciel permet de créer des séquences d'analyses et d'automatiser les méthodes d'analyse.

2.1.3 Incertitudes sur les mesures du Micro-GC

Les mesures réalisées à l'aide d'un micro GC sont généralement très précises, avec un écart relatif habituel inférieur à 1 %. Ce dernier peut cependant être un peu supérieur à cette valeur si les gaz analysés ont des teneurs proches de la limite de détection.

Plusieurs facteurs influent sur l'incertitude de la mesure :

- la méthode d'étalonnage ;
- l'incertitude sur les bouteilles de gaz étalon. Elle est généralement bien supérieure à la répétabilité du micro-GC lui-même, devenant donc le facteur d'incertitude majoritaire sur le résultat final ;
- le système d'échantillonnage (pression qui varie, température qui varie, temps de purge avant analyse,...). Dans notre cas, où l'on fonctionne à une température proche de la température de saturation du méthanol (ligne d'échantillonnage à 80 °C, contre une température d'ébullition de 68 °C à 1 bar), la possibilité d'une condensation locale du méthanol au sein de la ligne d'échantillonnage peut être la cause d'une incertitude importante ;
- la teneur de la molécule à analyser. Plus on sera proche de la limite de quantification de la molécule, plus l'incertitude sera importante.

2.2) Analyses HPLC

Lors des expériences avec le nickel au contact du méthanol en phase liquide, certains des produits formés pourront restés au sein de la phase liquide. Les expériences en phase vapeur sont également susceptibles de former des intermédiaires réactionnels qui désorbent, tout en n'étant pas des gaz non condensables. Dans ce cas, il nous sera utile de pouvoir analyser la phase liquide. Pour cela, des analyses par chromatographie haute pression en phase liquide (HPLC) seront effectuées.

2.3) Méthodes de caractérisation de la surface du nickel fritté

Lors d'une réaction catalytique, le fluide entre en contact avec la surface du solide. Cette dernière est donc un élément très important pour la réaction. De ce fait, une bonne connaissance de l'état de surface du solide permet d'appréhender plus facilement les phénomènes à l'œuvre au cours de la réaction. Plusieurs analyses permettant la caractérisation de l'état de surface du nickel fritté ont été utilisées au cours de ces travaux. Elles sont listées ci-dessous.

- Les analyses par spectrométrie à photoélectron X (XPS) permettent de détecter les atomes et les liaisons présentes à la surface d'un matériau.
- Le microscope à balayage électronique (MEB) permet d'avoir une image précise de la surface d'un matériau.
- La technique du BET-mètre sert à déterminer de manière précise la surface spécifique d'un matériau poreux.

Le principe de ces techniques d'analyse est donné en annexe E.

III. Prise en main et perfectionnement des bancs de tests

3.1) Modifications apportées aux bancs expérimentaux

3.1.1 Ajout d'un dôme et calorifugeage

Les premiers tests dans le réacteur batch ont permis d'appréhender le comportement thermique de ce dernier. Lors des premiers tests avec le méthanol, de la condensation se formait sur la plaque métallique supérieure du réacteur. Cette dernière, avec les tuyaux et les vannes qui en sortent, constitue une antenne thermique à partir de laquelle une importante quantité de chaleur est involontairement évacuée. Afin d'éviter que le méthanol liquide n'entre en contact avec le nickel, situé à la base du réacteur, le dôme évoqué dans la présentation du réacteur, mais qui initialement n'était pas là, a été mis en place de manière à diriger le méthanol condensé vers la rigole où le méthanol est initialement introduit. Cependant, les tests ultérieurs ont montré que ce dôme avait un effet très important sur la thermique à l'intérieur du réacteur. En effet, il constituait une sorte de frontière au milieu du réacteur : l'écart de température entre les zones inférieure et supérieure du réacteur pouvait atteindre les 50 °C, soit un écart très significatif. Cela n'avait pas d'influence directe sur la réaction, le nickel étant en contact avec le méthanol dans la partie inférieure du réacteur, où était située la sonde de température.

Cependant, le milieu réactionnel étant un mélange de méthanol, une vapeur pouvant se condenser, et de gaz non condensables, les produits de la réaction, cet important écart de température engendrait une concentration des différents produits non uniformes dans le réacteur. L'échantillonnage réalisé en un point précis ne permet alors pas de refléter correctement la composition globale du mélange.

Pour pallier à cela, le dôme a été retiré et un calorifugeage le plus complet possible a été réalisé, à la fois sur la partie supérieure de la surface métallique, ainsi que tout autour du réacteur batch. Cela a permis de limiter les pertes thermiques et donc de réduire la condensation à l'intérieur même du réacteur. De plus il s'est avéré dans ces conditions que le fluide étant fortement surchauffé, les gouttes de méthanol formées retournaient très rapidement à l'état vapeur, ce qui ne perturbait pas la réaction.

Ces éléments nous ont permis de comprendre toute la difficulté de travailler avec un composé dans des conditions proche de son point de saturation. Un élément capital est d'éviter les points froids dans tout le procédé ainsi que tout le long de la ligne d'échantillonnage.

3.1.2 Stabilité de l'huile utilisée

Un problème supplémentaire a cependant été rencontré sur ce réacteur entre le retrait du dôme et le calorifugeage complet du réacteur. Les pertes thermiques étant exacerbées à ce moment-là, la température de consigne du groupe chaud, permettant d'atteindre les 150°C dans le cœur du réacteur a sensiblement augmentée. Lors d'une expérimentation, la consigne a été portée à 195 °C, proche de la température maximale d'utilisation de l'huile. Or, au contact de la résistance chauffante, la température a pu dépasser les 200 °C qui constituent la température maximale d'utilisation de l'huile selon la fiche technique fournie par le fabricant. Cela a déclenché une réaction d'oxydation/polymérisation de l'huile, augmentant sensiblement la longueur des chaînes polymères et modifiant fortement les propriétés thermiques du fluide, notamment sa viscosité. Suite à cela, la pompe du groupe chaud n'a plus été capable d'assurer la circulation du fluide, une sécurité du groupe chaud s'est déclenchée et ce dernier s'est arrêté. L'huile s'est alors refroidie, formant un gel très visqueux qui a pris en masse dans la double enveloppe du réacteur et dans le groupe chaud. Différentes méthodes pour nettoyer le réacteur ont été testées. Une étude traitait spécifiquement des substances pouvant servir de solvant à l'huile siliconé (Lee 2003). Du décaméthylcyclopentasiloxane (nom commercial calsolv 77), a été testé comme solvant du gel silicone sans succès. Un second solvant dérivé des hydrocarbures lourds (proche du kérosène) s'est quant à lui avéré efficace pour dissoudre le gel. Grâce à cela, le réacteur a été nettoyé progressivement du gel siliconé en utilisant le solvant.

3.1.3 Chauffage de la ligne d'échantillonnage

Le réacteur est relié au micro-GC par une ligne d'échantillonnage autorégulée en température, à 80°C environ. Cependant, les points de liaisons réacteur-ligne d'échantillonnage et ligne d'échantillonnage/micro-GC étaient initialement à l'air libre. Les premières analyses sur des gaz ont très bien fonctionnées. Cependant, quand nous avons réellement commencé à tester les réactions, il s'est avéré que les résultats des analyses étaient très irréguliers du fait de la condensation du méthanol au niveau de ces points de liaisons non chauffés. Deux rubans chauffants entourés de calorifuge ont ensuite été installés au niveau de ces points pour remédier à ces phénomènes de condensation.

3.1.4 Joints d'étanchéité

Les joints initialement choisis ne présentaient qu'une compatibilité moyenne avec le méthanol à haute température. Il s'avérait qu'ils se dégradent facilement sous l'effet de l'augmentation de la température et de la pression, notamment dans la boucle. Ainsi, le joint du disque de rupture de la capacité a cédé plusieurs fois lorsque la pression dépassait les 10 bars. Plusieurs matériaux de joints ont été testés avant que l'on obtienne satisfaction avec l'utilisation du viton sans oxyde métallique.

3.1.5 Condenseur surdimensionné

Le condenseur initialement présent sur la boucle avait une capacité de condensation trop importante par rapport à l'évaporateur. Ainsi, il n'était pas possible de trouver un point d'équilibre entre le flux thermique entrant dans la boucle à l'évaporateur et celui sortant de la boucle au condenseur. Le condenseur a dû être modifié avec l'ajout d'un doigt de gant afin de réduire la surface de contact entre le méthanol et le fluide caloporteur. De plus un groupe chaud a été ajouté, permettant de chauffer le fluide caloporteur afin d'avoir le maximum de précision sur le débit de méthanol condensé au niveau du condenseur. Le condenseur ainsi modifié apporte une grande stabilité au système dans toute la gamme de mesure étudiée.

3.2) Réacteur Batch : étalonnage du Micro-chromatographe en phase gazeuse

De manière à quantifier les quantités de gaz issus de la réaction, il est nécessaire de réaliser à priori un étalonnage de ces espèces. Cette étape est présentée dans le paragraphe ci-dessous.

3.2.1 Protocole

Trois bouteilles de gaz étalon sont utilisées, contenant un mélange de dihydrogène, monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Les fractions molaires de ces composés sont identiques entre elles pour une bouteille donnée. Elles sont, dans l'ordre croissant, de 100 ppm, 10 000 ppm (1 %) et 50 000 ppm (5 %). Les fractions réelles ont cependant une légère marge d'erreur sur ces données. Par exemple, la bouteille à 10 000 ppm contient en réalité 10200 ppm de dihydrogène, 9770 ppm de monoxyde de carbone et 0,988 ppm de dioxyde de carbone. De plus, l'incertitude relative sur les concentrations annoncées est de 2%. Le ciel gazeux est constitué

d'azote. Le ppm, ou la partie par million, est une unité de fraction valant un millionième. Il est adimensionnel et correspond donc à 10^{-6} (-) ou 10^{-4} %.

Le critère permettant d'identifier un composé par chromatographie est le temps de rétention dans la colonne, qui traduit l'affinité du composé avec la phase solide fixe de cette colonne. Des chromatogrammes obtenus suite à l'analyse du gaz étalon sont présentés sur la figure 41. La figure (a) représente la voie A du micro-GC, constituée d'un tamis moléculaire pour lequel les molécules qui ont la dimension la plus faible ont le temps de rétention le plus faible. Quatre pics sont visibles sur ce chromatogramme. Le premier, pour lequel le temps de rétention est inférieur à 10 s, est dû à une perturbation consécutive à l'injection backflush : lorsque le sens du flux de gaz porteur est modifié, cela engendre une différence locale de pression qui se répercute au niveau du détecteur et qui perturbe l'analyse. Le dihydrogène est détecté aux alentours de 45 s, tandis que le monoxyde de carbone sort quant à lui 80 s après l'injection. Il faut noter qu'à concentration égale, l'aire du pic de monoxyde de carbone est bien plus faible que celle du dihydrogène : le monoxyde de carbone engendre en effet une réponse plus faible du détecteur. En conséquence, pour les faibles fractions molaires, ce dernier sera plus difficile à détecter que le dihydrogène.

Enfin, entre ces deux pics, l'azote est détecté à 62 s. Le dioxyde de carbone n'est pas détecté. Il n'entre en réalité pas dans la colonne de séparation car, ayant plus d'affinité avec la phase stationnaire de la pré-colonne, son temps de traversée est supérieur à celui du Backflush. Il est donc évacué de l'appareil sans passer ni dans la colonne de séparation, ni au contact du détecteur.

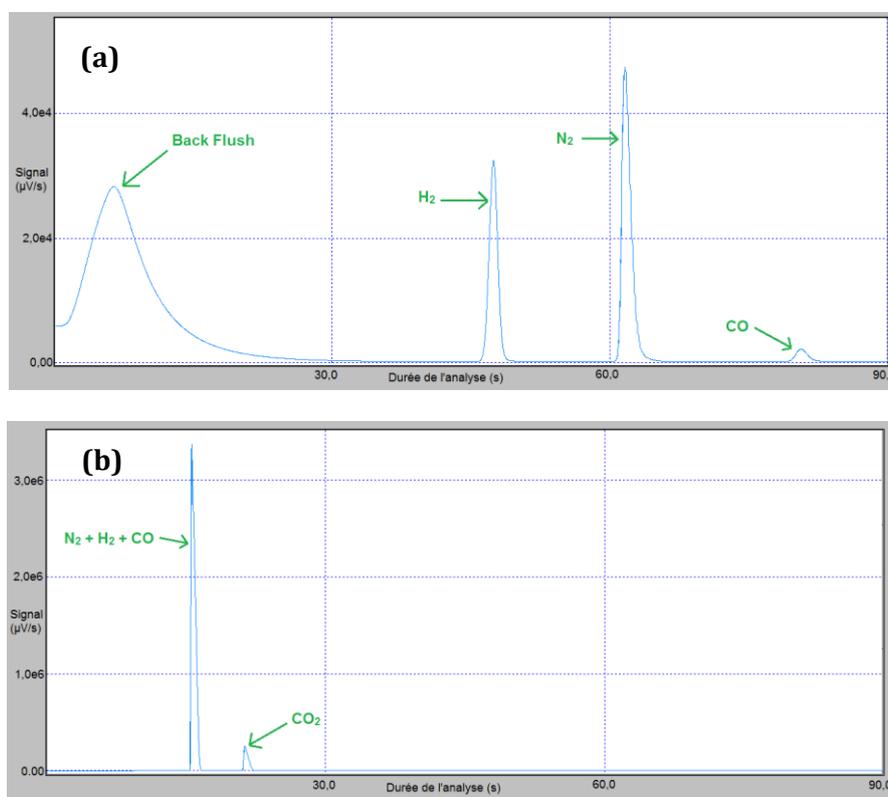


Figure 41 : chromatogrammes du gaz étalon respectivement obtenus sur les voies A (a) et B (b) du μ -GC

La figure (b) représente le chromatogramme obtenu à partir de la voie d'analyse B, constituée de la colonne Plot U. Un premier pic à 16 s comprend tous les composés non polaires, c'est-à-dire

l'azote, le dihydrogène et le monoxyde de carbone, qui sortent donc avec le même temps de rétention. Ensuite, à 22 s, le pic de dioxyde de carbone est détecté. L'aire de son pic est plus faible que celui des gaz non polaires, mais elle est suffisamment importante pour être détectée, même aux faibles fractions molaires.

La voie C du chromatographe ne permet pas d'isoler un des composés du gaz étalon, mais permettra de détecter d'éventuels constituants des réactions secondaires de dégradation du méthanol.

L'eau étant majoritairement sous forme liquide à température ambiante, son étalonnage ne peut pas être effectué à partir d'une bouteille de gaz étalon. A la place, de l'eau a été dilué dans du méthanol, puis le mélange a été introduit dans le réacteur et chauffé jusqu'à obtenir une phase entièrement vapeur, à une pression de 1000 mbar. Pour obtenir une bonne précision sur la fraction molaire de l'eau, un bécher est pesé seul, puis avec de l'eau et enfin en ajoutant du méthanol. Les différences de masse indiquent les masses d'eau et de méthanol introduites. Ces dernières sont ensuite ramenées à une quantité de matière pour déterminer la fraction molaire des mélanges introduits dans le réacteur.

Les différents temps de rétention des composés d'intérêt sont résumés dans le tableau 4. La colonne de séparation précédant la détection des composées est indiquée à la suite du nom du composé, par la lettre, A, B ou C. On peut noter que l'eau est identifiable à la fois sur la colonne B et la colonne C.

Composé	Temps de rétention (s)
H ₂ _A	48
CO_A	81,3
CO ₂ _B	21,9
H ₂ O_B	106,3
H ₂ O_C	44,1

Tableau 4 : temps de rétention des composés d'intérêt

3.2.2 Résultats généraux

En utilisant la bouteille à 10 000 ppm, des mesures des gaz étalons ont été effectuées à différentes fractions molaires et pour plusieurs pressions. Les fractions molaires des trois composants sont comprises entre 0 ppm et 10 000 ppm, avec des pas de variation de 1000 ppm. Pour obtenir ces mélanges, le gaz étalon est dilué dans de l'azote ce qui ne perturbe pas les mesures, le ciel gazeux du mélange étant également de l'azote. Le gaz étalon est introduit dans le réacteur batch jusqu'à obtention de la pression voulue puis l'azote est introduit jusqu'à atteindre la pression totale désirée.

Les analyses ont été effectuées pour sept pressions différentes, variant entre 0,8 bar à 1,9 bar. Cela donne au total 77 points de mesures. Pour chaque point, trois mesures ont été effectuées

afin de s'assurer de la répétabilité des analyses. Seule la moyenne des analyses est représentée ici.

Regroupés sur la figure 42, les graphiques montrent les résultats complets des analyses obtenus pour les trois composés du gaz étalon, en fonction de la fraction molaire et de la pression.

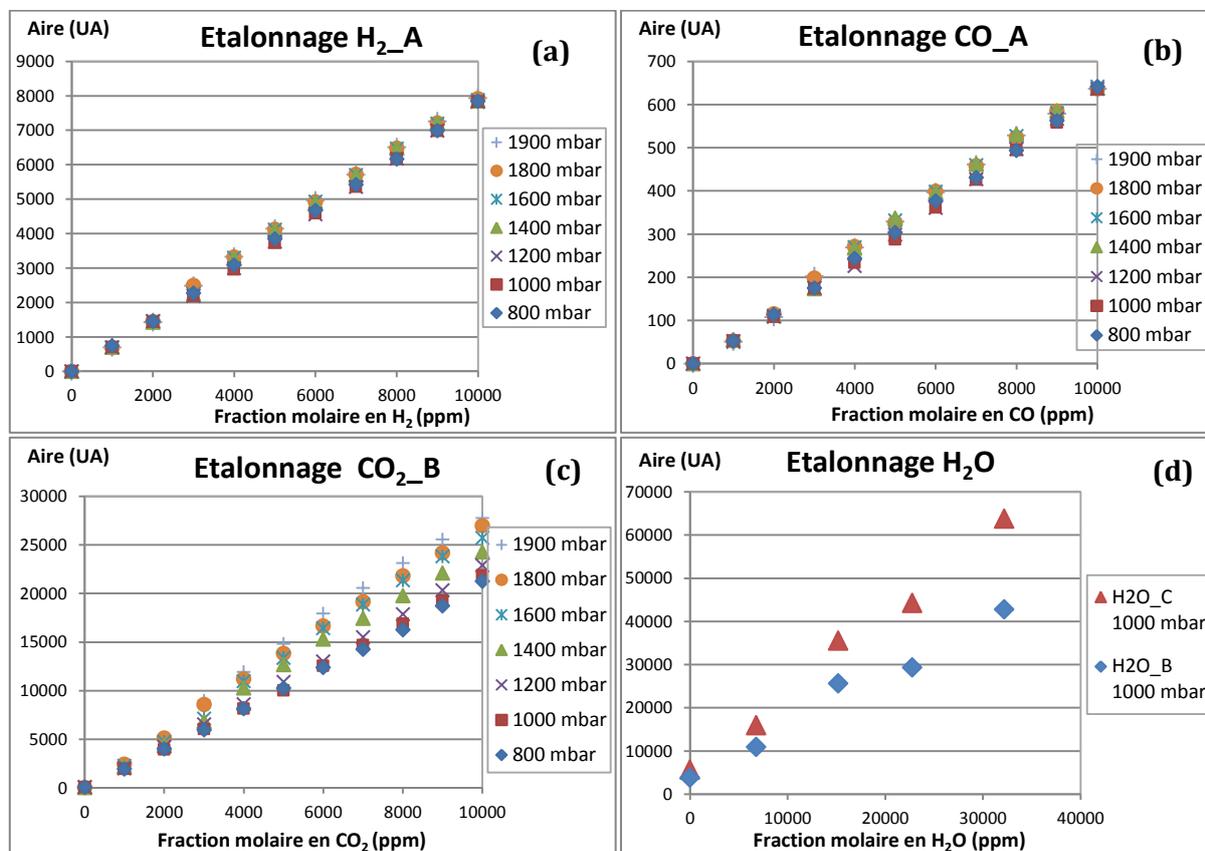


Figure 42 : points d'étalonnage du Micro-GC en dihydrogène (a), monoxyde de carbone (b) et dioxyde de carbone (c) et eau (d)

Ces différents graphiques montrent que la réponse du μ -GC, pour une pression donnée, varie linéairement en fonction de la fraction molaire des quatre composés étudiés. C'est le comportement attendu pour cette gamme de composition (entre 0 ppm et 10 000 ppm et jusqu'à 35000 ppm pour l'eau).

Pour le CO et l'H₂, la pression ne semble pas avoir d'influence sur les résultats de l'analyse. En revanche, pour le CO₂, on constate que la réponse augmente avec la pression. Cette évolution n'est cependant pas linéaire. Pour l'eau, une seule pression ayant été testée, nous n'avons pas d'informations sur l'influence de la pression. Cependant, nous verrons que les expériences réalisées dans le réacteur batch ont été faites toujours à des pressions voisines de 1000 mbar, et que, de plus, ces expériences tendent à prouver que l'eau n'est pas un produit de la réaction, et donc que sa concentration n'a pas besoin d'être déterminée de manière très précise.

Pour expliquer cette différence de comportement, il faut noter que les deux premiers composés, le CO et l'H₂, sont analysés sur la voie A du micro-GC. Dans cette colonne, le CO₂ et l'H₂O sont éliminés et la colonne d'analyse ne voit apparaître que le CO, l'H₂ et l'azote. Une remise à la pression atmosphérique est effectuée avant l'injection, ce qui permet d'injecter une quantité de

matière identique lorsque la pression varie. C'est la raison pour laquelle la pression n'a pas d'influence sur les résultats.

Pour les colonnes B et C, seule une remise partielle à la pression atmosphérique est effectuée, ce qui explique que la pression influence les résultats de l'analyse : plus la pression est élevée, plus la quantité de matière injectée est grande.

3.2.3 Influence de la fraction molaire

A partir des courbes présentées ci-dessus, nous allons déterminer les droites d'étalonnage de ces composés. Les graphiques regroupés sur la figure 43 présentent les résultats obtenus en fonction de la fraction molaire pour une pression de 1000 mbar.

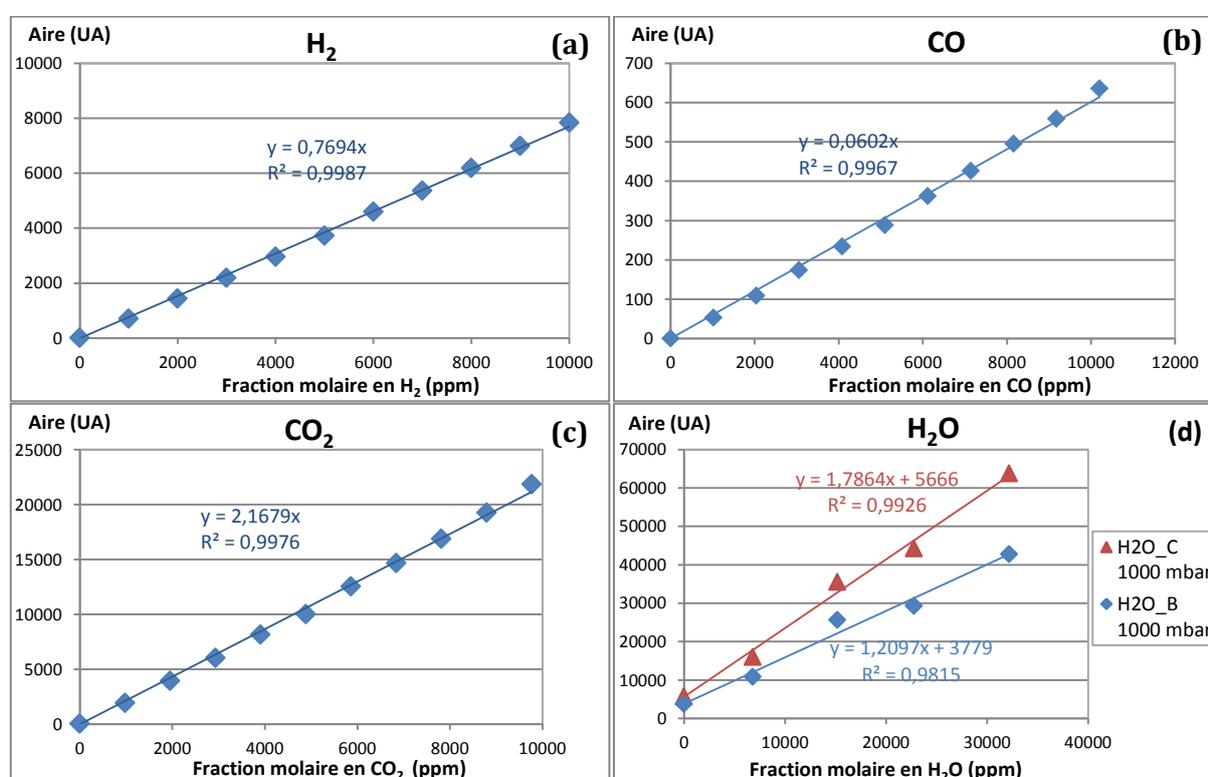


Figure 43 : droites d'étalonnage du Micro-GC à 1,0 bar en dihydrogène (a), monoxyde de carbone (b), dioxyde de carbone (c) et eau (d)

Pour le CO, l'H₂ et le CO₂, on constate que la réponse du micro-GC est proportionnelle à la fraction molaire des composés. Les droites de régressions tracées possèdent des coefficients de détermination supérieurs à 0,996, ce qui signifie qu'elles sont très proches des points expérimentaux et modélisent bien l'évolution de ces derniers. Pour l'eau, l'ordonnée à l'origine des courbes est faible mais non nulle. C'est la conséquence de la présence d'eau (en faible quantité) dans méthanol utilisé pour réaliser les mélanges. En dehors de cela, les droites d'étalonnage de l'eau sont linéaires avec la fraction molaire en eau. Les coefficients de régression sont supérieurs à 0,988, montrant que les points sont correctement représentés par les droites. Il faut également noter que l'aire détectée par la voie C est supérieure à celle détectée par la voie B. Cependant, les deux sont linéaires et peuvent donc être utilisées.

Des analyses ont également été effectuées avec des composés issus des bouteilles contenant des composés concentrés à 100 ppm et à 50 000 ppm (5%). Les analyses des composés issus de la bouteille à 50 000 ppm montrent une évolution linéaire de l'aire mesurée en fonction de la fraction molaire pour toute la gamme de concentration. Les coefficients de régressions sont très bon, tous supérieurs à 0,995. Il n'y a donc pas d'effet de saturation du détecteur par les composés pour ces concentrations.

D'autres analyses ont été effectuées dans la gamme de concentration comprise entre 0 ppm et 100 ppm. Pour interpréter correctement ces analyses, il faut différencier le seuil de détection à partir duquel on constate que le produit apparaît, et le seuil de quantification à partir duquel une mesure est fiable d'un point de vue quantitatif.

Le monoxyde de carbone est détectable dès 10 ppm mais la mesure est très imprécise et peu répétable à ce niveau. Les premières mesures relativement fiables apparaissent autour de 30 ppm. La réponse du micro-GC est linéaire entre 30 ppm et 100 ppm, bien que dans cette gamme de concentration, la répétabilité des mesures soit faible. En effet, l'écart-type relatif présente une valeur moyenne de 13,8 % sur l'ensemble des mesures effectuées en dessous de 100 ppm. Concernant l'hydrogène, le seuil de quantification est quant à lui de 20 ppm. Son évolution est également linéaire et sa répétabilité est très bonne dès 20 ppm, comme en atteste son écart type relatif de 1,6 %. La tendance est la même pour le CO₂ qui est lui détectable dès 10 ppm. Son évolution est linéaire, caractérisé par une très bonne répétabilité des mesures, avec un écart type relatif de 2,6 % en dessous de 100 ppm.

3.2.4 Calcul des droites d'étalonnage

Les valeurs des différents coefficients des droites d'étalonnage sont indiquées dans le tableau 5. Les mesures réalisées sur la voie d'analyse A ne sont pas influencées par la pression. De ce fait, les droites d'étalonnage obtenues pour les différentes pressions ont un coefficient directeur très proche les uns des autres. La prise en compte de la moyenne de ces coefficients pour les différentes pressions permet d'obtenir une droite d'étalonnage moyenne pour le CO et l'H₂, passant par 0 avec un coefficient directeur a . L'analyse du CO₂ est quant à elle, sensible à la pression. Il faut donc deux coefficients a et b pour exprimer la fraction molaire mesurée, qui dépend à la fois de l'aire mesurée et de la pression du milieu où a lieu le prélèvement. Enfin, étant donné que le méthanol contient initialement de l'eau, il faut également deux coefficients pour calculer sa fraction molaire, tel qu'indiqué dans le tableau 5.

Composé	Coefficients		Fraction molaire (ppm)
CO	0,06302		$y = \frac{Aire}{0,0630}$
H ₂	0,7607		$y = \frac{Aire}{0,761}$
CO ₂	a = 5,75E-04	b = 1,83	$y = \frac{Aire}{a P + b}$
H ₂ O_B	a = 1,201	c = 3971	$y = \frac{Aire - c}{a}$
H ₂ O_C	a = 1,802	c = 5303	

Tableau 5 : coefficients des droites d'étalonnage

avec P, la pression en mbar.

La figure 44 permet de constater que les points issus des droites d'étalonnages sont très proches des points expérimentaux pour le CO, l'H₂ et le CO₂. Pour le CO₂, deux droites ont été tracées, une à 1000 mbar et l'autre à 1800 mbar car la pression influence sa détection. Les deux droites représentent de manière satisfaisante les points expérimentaux.

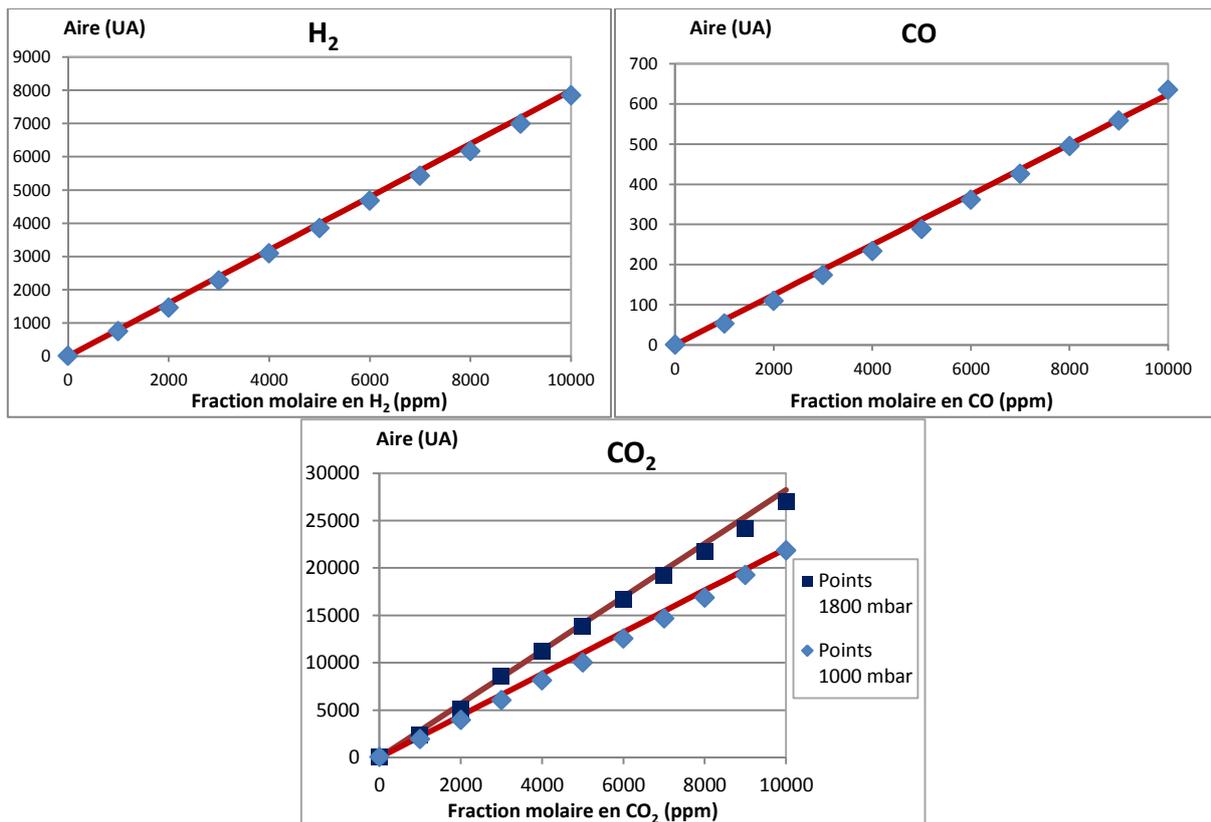


Figure 44 : comparaison des points et courbes d'étalonnage pour l'H₂ (a) et le CO (b) à 1000 mbar et pour le CO₂ (c) à 1000 mbar et 1800 mbar

3.3) Comportement thermique de la boucle

L'objectif de la boucle fluide diphasique gravitaire est d'obtenir, en régime stationnaire, la coexistence des phases liquide et vapeur dans la branche évaporateur avec la possibilité de contrôler la température de ces phases. La boucle est contrôlée thermiquement par plusieurs paramètres sur lesquels on peut agir et qui ont une plus ou moins grande influence sur son comportement. Les paramètres suivants sont ceux qui ont le plus d'influence :

- la température de l'huile à l'entrée de la capacité, $T_{h,C}$ (consigne du groupe chaud G2);
- la température de l'huile à l'entrée de l'évaporateur $T_{h,E}$ (consigne du groupe chaud G1) ;
- le débit massique de l'eau au condenseur \dot{m}_{eau} (fixé à l'aide d'un rotamètre) ;
- la température d'entrée de l'eau au condenseur $T_{eau,e}$ (consigne du groupe chaud G3) ;
- le volume de méthanol initialement introduit (paramètre qui a davantage d'influence lorsque la boucle est déconnectée de la capacité).

Lors du fonctionnement du banc d'expériences, le régime stationnaire est toujours recherché car nous souhaitons que le catalyseur rencontre des conditions thermiques et hydrauliques les plus stables possibles. De ce fait, les résultats présentés dans ce chapitre sont toujours en régime permanent.

3.3.1 Comportement thermique et hydraulique de la boucle

Le point de fonctionnement peut être contrôlé par le biais des trois organes qui contrôlent le banc d'expériences : la capacité, l'évaporateur et le condenseur. Les résultats concernant le comportement thermique du dispositif permettent de mieux comprendre l'influence respective de ces éléments sur son point de fonctionnement.

Influence de la capacité

Comme cela a été expliqué lors de la présentation du procédé, la capacité sert à fixer la température de saturation et la pression dans tout le système via la température de consigne de l'huile qui contrôle la température de cette capacité. La figure 45 montre l'évolution de la température à l'entrée et à la sortie de l'évaporateur en fonction de la température d'ébullition, lorsque le méthanol en sortie d'évaporateur est à l'équilibre liquide-vapeur (a) et lorsqu'il est surchauffé (b). La température d'ébullition est définie comme étant égale à la température de la capacité. Il peut exister un léger écart entre les deux dû à la différence de pression, mais cette différence étant faible, elle est ici négligée.

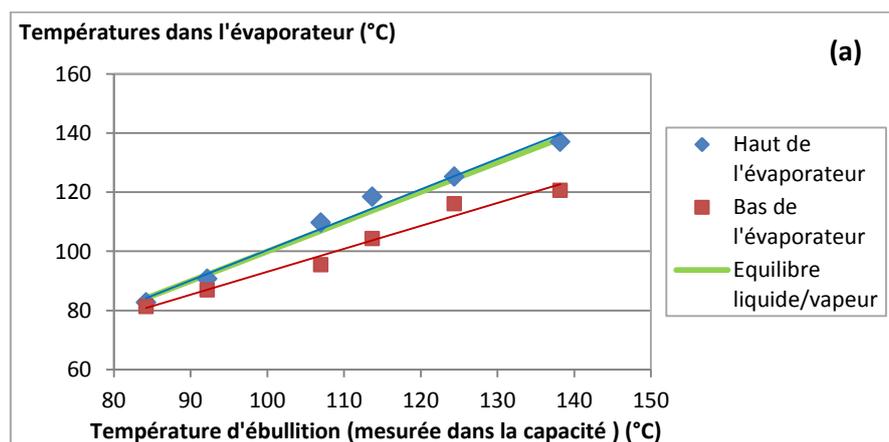
Pour la figure (a), la différence entre les températures de l'huile à l'évaporateur et celle à la capacité est maintenue à 40°C, dans le but d'assurer une surchauffe significative et constante de la paroi de l'évaporateur par rapport à la température de saturation. Le volume de méthanol introduit dans le système est de 2,5 L à 25°C, ce qui correspond à une masse de 1,97 kg, la boucle étant connectée à la capacité. Le débit d'eau au condenseur est de 0,380 L min⁻¹ et sa température en entrée de condenseur est de 60 °C. Pour les essais de la figure (b), la différence

entre les températures de l'huile à l'évaporateur et celle à la capacité est de 50 °C et le volume de méthanol introduit dans le système est de 2,8 L à 25°C, ce qui correspond à une masse de 2,21 kg. Les conditions au condenseur sont les mêmes que pour le test précédent.

Sur la figure 45 (a), il est constaté qu'à la sortie de l'évaporateur (c'est-à-dire dans sa partie haute), la température est très proche de la température d'ébullition (température du méthanol dans la capacité). La surchauffe est donc très faible et le méthanol est très proche de l'état d'équilibre liquide-vapeur. Ces résultats confirment bien que la capacité impose la température de saturation dans l'évaporateur. En l'absence de surchauffe, sa température est égale à celle en sortie d'évaporateur.

On peut également noter que, par rapport à la température de saturation, le sous-refroidissement du liquide qui pénètre dans l'évaporateur (c'est-à-dire dans sa partie basse) augmente avec la température de transition de phase : le liquide est sous-refroidi de 2°C lorsque la température de vaporisation est de l'ordre de 80°C pour atteindre 15°C lorsque la température de la capacité est de 140°C. L'augmentation de ce sous-refroidissement résulte de l'accroissement des pertes thermiques du liquide vers l'ambiance extérieure, beaucoup plus importantes à 140 °C qu'à 80 °C, comme le confirment les résultats du modèle présentés dans la partie IV de ce chapitre.

Sur la figure 45 (b), on peut voir que la vapeur est surchauffée à la sortie de l'évaporateur. Cette surchauffe est d'environ 20 °C lorsque la température de saturation est de 78 °C et a tendance à diminuer lorsque la température de saturation augmente. Dans ce cas de figure, le sous refroidissement du liquide à l'entrée de l'évaporateur est similaire à celui du test précédent. Ces résultats montrent que l'évaporateur peut fonctionner en régime permanent en produisant aussi bien de la vapeur saturante que de la vapeur surchauffée en jouant sur l'écart thermique entre l'huile et la température de transition de phase contrôlée par la capacité.



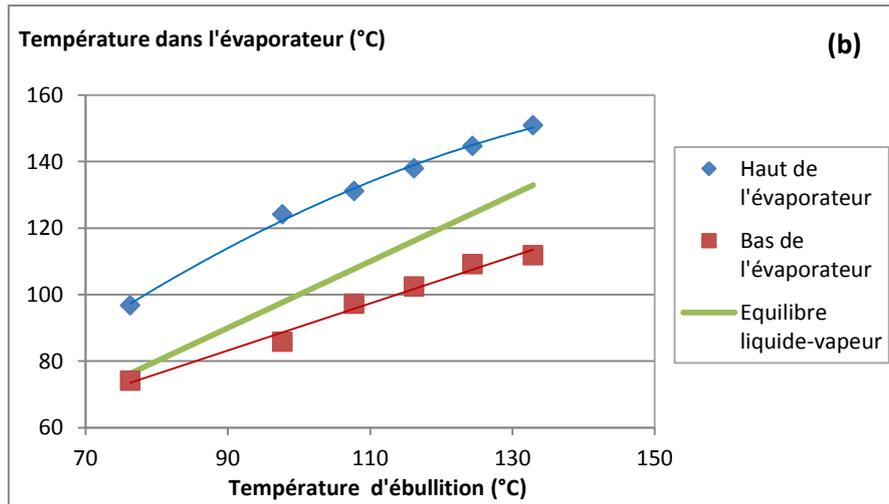


Figure 45 : températures de l'évaporateur en fonction de la température de saturation dans la boucle, avec $\dot{m}_{eau} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ et $T_{eau,e} = 60 \text{ °C}$ et pour (a), $\Delta T_h = 40 \text{ °C}$, $m_{meth} = 1,97 \text{ kg}$ et pour (b) $\Delta T_h = 50 \text{ °C}$, $m_{meth} = 2,21 \text{ kg}$

Influence du condenseur

L'influence des conditions imposées au condenseur sur les températures du méthanol à l'entrée et à la sortie de l'évaporateur a été étudiée pour cinq températures de transition de phase différentes. Comme précédemment, la température de l'évaporateur est supérieure de 40 °C à celle de la capacité. Les résultats sont présentés sur la figure 46 (a) et (b), les courbes des températures du méthanol à l'entrée et à la sortie de l'évaporateur étant respectivement représentées en pointillés et en trait continu.

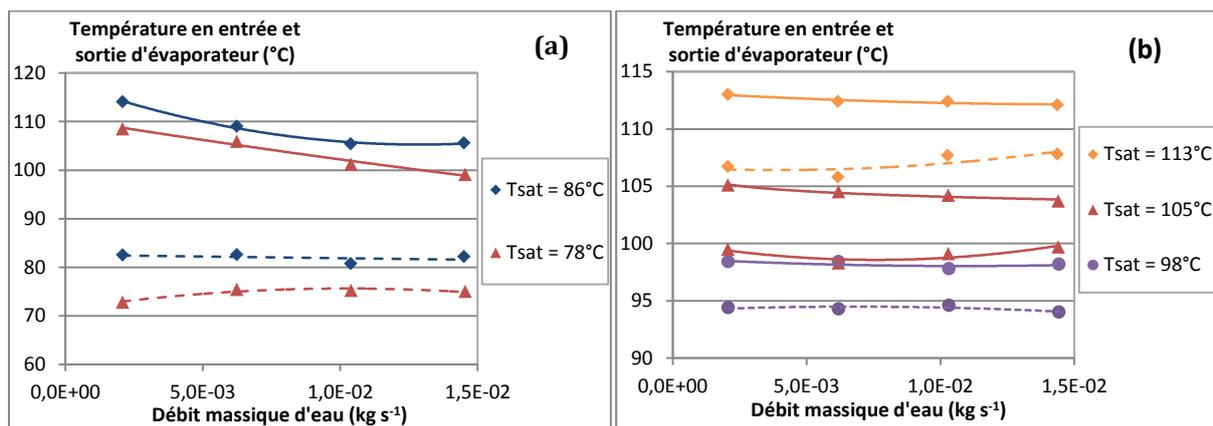


Figure 46 : évolutions des températures en entrée (pointillés) et en sortie (trait plein) d'évaporateur en fonction du débit d'eau au condenseur, avec $m_{meth} = 1,97 \text{ kg}$, $\Delta T_h = 45 \text{ °C}$ et $T_{eau,e} = 60 \text{ °C}$

La figure 46 (a) concerne les deux températures de saturation les plus faibles, 78 °C et 86 °C , la figure 46 (b) les trois plus élevées, 98 °C , 105 °C et 113 °C

Une augmentation du débit de l'utilité froide du condenseur restreint l'augmentation de sa température à la traversée du doigt de gant et favorise en conséquence le sous-refroidissement du condensat. On constate que cela n'a pas d'effet significatif sur la température d'entrée du liquide dans l'évaporateur. Cela est dû à la structure particulière du condenseur : le méthanol condensé ruisselle rapidement sur le doigt de gant, ce qui ne lui laisse pas la possibilité de se refroidir de manière significative par rapport à la température de saturation. Le calorifugeage de la branche verticale condenseur et de la conduite qui la relie à l'évaporateur limite ensuite sérieusement le transfert de chaleur entre le liquide qui les traverse et l'atmosphère extérieure.

Une variation du débit d'eau au condenseur a par contre une influence modérée mais réelle sur la surchauffe de la vapeur à la sortie de l'évaporateur, influence d'autant plus forte que le débit d'eau est faible. Cela peut être la conséquence de trois phénomènes différents, éventuellement couplés :

- une diminution de la longueur de l'évaporateur parcourue par la vapeur, consécutive d'une augmentation de la longueur de liquide et/ou de la zone diphasique de vaporisation ;
- une augmentation du débit induite par un accroissement de la puissance transférée ;
- une modification des propriétés thermophysiques du fluide (cf. annexe B).

Sur les figures suivantes, le débit massique d'eau au condenseur et le flux thermique transféré au condenseur sont représentés. Ils sont issus du bilan thermique au condenseur qui a pour expression, en négligeant pour les raisons évoquées plus haut le sous-refroidissement du liquide sur le doigt de gant :

$$Q_{cond} = \dot{m}_{eau} C_{p_{eau}} \Delta T_{eau}$$

Le débit massique de méthanol passant par le condenseur est ensuite calculé par bilan thermique sur le condenseur :

$$Q_{cond} = \dot{m}_m \left(L_v + C_{p_{v,m}} (T_{Vs} - T_{éb}) \right)$$

où T_{Vs} est la température du méthanol mesurée en sortie de la conduite vapeur et donc en entrée du condenseur.

La branche condenseur (branche verticale située sous le doigt de gant, qui récupère le liquide qui a ruisselé sur ce doigt de gant) se comporte, dans sa partie haute qui contient de la vapeur, comme un condenseur très dégradé en raison de la faiblesse des pertes thermiques vers l'ambiance extérieure. Cette branche étant calorifugée, ces échanges thermiques sont très faibles (convection naturelle à partir de la surface du calorifuge en contact avec l'atmosphère), raison pour laquelle le débit de méthanol condensé dans cette branche est, dans un premier temps, négligé. Cela est confirmé par le modèle de la boucle comme on le verra dans la partie IV de ce chapitre.

Des essais supplémentaires ont été menés dans le but de mieux comprendre le comportement thermique et hydraulique du banc de test. Les résultats, présentés sur la figure 47 (a) et (b),

montrent les évolutions respectives du débit massique de méthanol et de la puissance induite au condenseur en fonction du débit de son utilité froide (mesuré par un rotamètre).

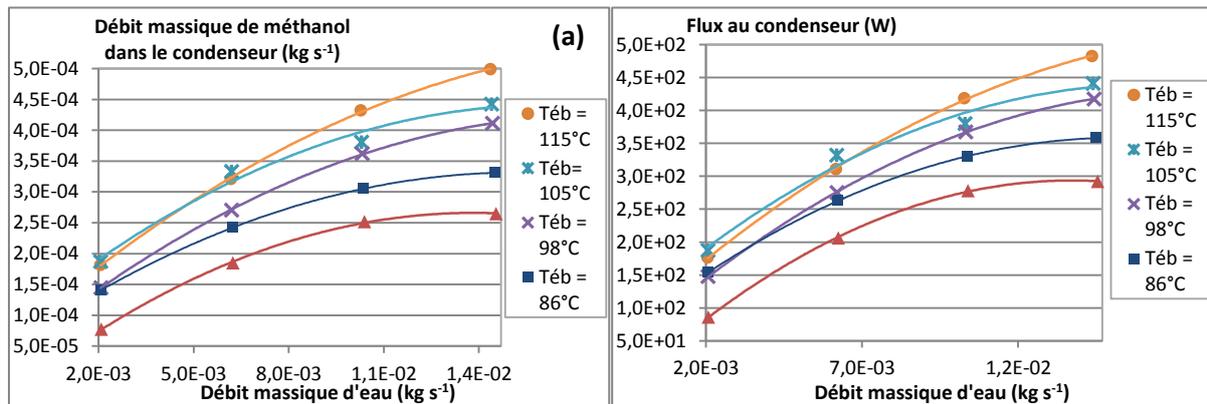


Figure 47 : évolution du débit massique de méthanol au condenseur (a) et du flux au condenseur (b) en fonction du débit massique d'eau, avec $m_{\text{meth}} = 1,97 \text{ kg}$, $\Delta T_h = 45 \text{ °C}$ et $T_{\text{eau,e}} = 60 \text{ °C}$

Les évolutions des courbes sur la figure 47 ((a) et (b)) sont similaires, du fait que l'essentiel du flux au condenseur sert à condenser le méthanol : le flux au condenseur est donc proportionnel au débit de méthanol condensé, la constante de proportionnalité étant la chaleur latente. Quelle que soit la température de transition de phase, on constate qu'une augmentation du débit massique d'eau provoque une augmentation du débit massique de méthanol. Cette augmentation est très sensible, ce qui indique que la puissance transférée par la boucle est fortement influencé par le débit d'eau : entre le débit d'eau le plus faible et le plus élevé, il augmente de plus de 300 % à 78 °C et de plus de 150 % à 113 °C.

Ceci s'explique par le fait qu'une augmentation de la puissance du condenseur provoque une augmentation conjointe de la puissance de l'évaporateur (le débit vaporisé augmente) qui ne peut être obtenue que par un accroissement de la zone diphasique dans l'évaporateur (le maintien de la température d'évaporation et de la température de la paroi de l'évaporateur maintenant constant l'écart de température à l'évaporateur, moteur du transfert thermique).

Cette augmentation n'est cependant pas linéaire avec le débit d'eau. Des calculs d'ordre de grandeurs indiquent qu'à faible débit d'eau, la résistance thermique se situe principalement côté eau. Une diminution de cette résistance due à une augmentation du débit (et donc du nombre de Reynolds) a une influence majeure sur la résistance globale. Elle se traduira par une augmentation significative du transfert de chaleur et donc du débit global (si l'évaporateur parvient à suivre l'augmentation de puissance que cela implique, ce qui est le cas ici). Cette augmentation de la puissance thermique transférée par la boucle avec le débit d'eau est néanmoins en partie contre balancée par les conséquences de l'accroissement concomitant du débit de méthanol au niveau du condenseur : l'augmentation de l'épaisseur du film liquide ruisselant sur la paroi du doigt de gant limite l'augmentation du coefficient de transfert thermique global, raison pour laquelle la puissance transférée par la boucle ne varie pas linéairement avec le débit d'eau. Comme on peut le voir sur la figure 47, un palier est même atteint pour les températures de saturation les plus faibles.

L'élément significatif qui ressort de cette analyse est que pour notre banc d'essais, c'est le condenseur qui limite la puissance thermique transférée par la boucle : une augmentation des capacités de ce dernier est "encaissée" par l'évaporateur qui augmente la puissance vaporisée

bien que son "moteur thermique" soit maintenu constant (surface de l'évaporateur surchauffé de 40 °C par rapport à la température de saturation). Autrement dit, c'est ici le condenseur qui pilote le transfert thermique.

La figure 48 montre l'évolution du débit massique de méthanol (donc de la puissance vaporisée) en fonction de la température de transition de phase (fixée par la capacité), en fonction de quatre débits d'eau différents au condenseur. L'écart de température entre la paroi chaude de l'évaporateur et la température de vaporisation est fixé à 45 °C. Cette figure permet de constater une augmentation du débit de méthanol en fonction de la température d'ébullition, à débit d'eau constant. Cette évolution est similaire à celle observée sur la figure précédente. Le débit augmente rapidement pour les faibles débits de méthanol, et de plus en plus lentement pour les débits élevés.

C'est encore une fois le condenseur qui est à l'origine de l'augmentation de la puissance transférée par la boucle : l'augmentation de la température de transition de phase accroît l'écart de température avec la source froide au condenseur, ce qui favorise le transfert thermique de ce dernier.

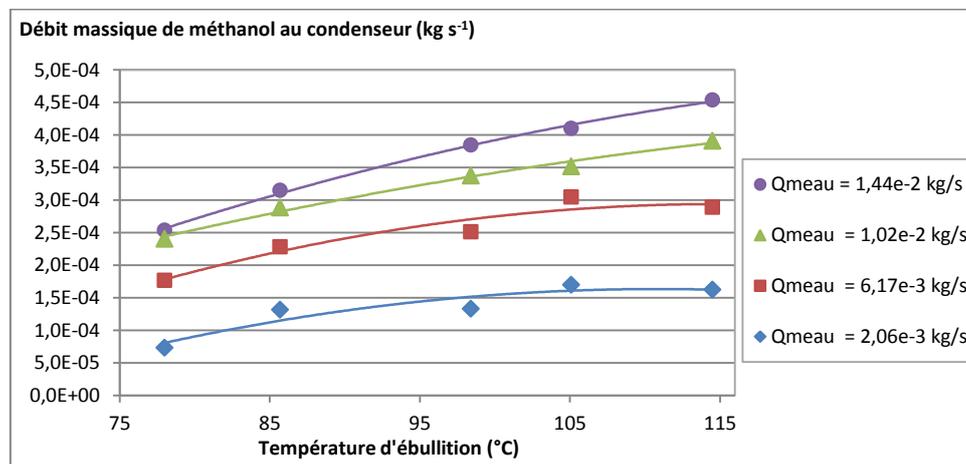


Figure 48 : débit de méthanol en fonction de la température de saturation, avec $m_{\text{meth}} = 1,97\text{kg}$, $\Delta T_h = 45\text{ °C}$ et $T_{\text{eau,e}} = 60\text{ °C}$

Influence de l'évaporateur

L'évaporateur est un élément majeur du dispositif, puisque c'est lui qui doit fournir la chaleur évacuée par le condenseur. Pour étudier son comportement et son influence sur la boucle, nous avons fait varier sa puissance en modifiant, toutes choses étant égales par ailleurs, la température de la paroi chaude en contact avec le méthanol, via la température de l'huile chaude à l'entrée de l'évaporateur. Cette dernière varie de 130 °C à 180 °C.

La température d'ébullition est maintenue constante à $T_{\text{sat}} = 83\text{ °C}$ (correspondant à une pression de saturation $P_{\text{éb}} = 2,0\text{ bar}$). Le volume initial de méthanol liquide introduit à 25 °C dans la cavité est de 2,0 L à 25°C, ce qui correspond à une masse de 1,58 kg et la température de l'eau à l'entrée du condenseur est maintenue constante à 60 °C.

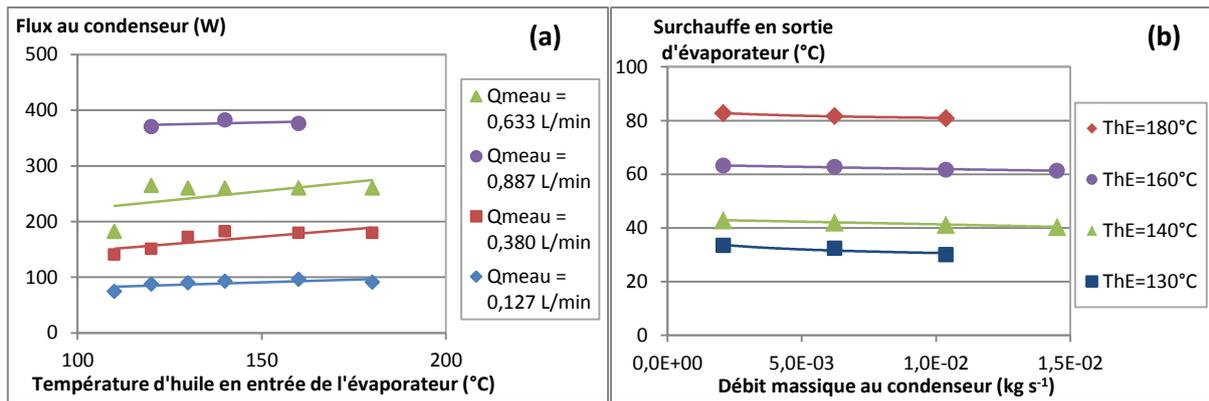


Figure 49 : surchauffe en sortie d'évaporateur en fonction du débit d'eau pour différentes températures d'entrée d'huile à l'évaporateur, avec $T_{eb} = 83 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{meth} = 1,58 \text{ L}$ et $T_{eau,e} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

La figure 49 (a) montre l'évolution du flux au condenseur en fonction de la température d'huile en entrée d'évaporateur, pour plusieurs débits d'eau. On peut voir que le flux thermique augmente très peu avec l'augmentation de la température d'huile à l'évaporateur et ce, pour toutes les températures. Une augmentation de la température de l'huile augmente l'écart de température entre l'huile et le méthanol, et donc le moteur du transfert thermique. On pourrait a priori s'attendre à ce que le flux augmente grâce à l'accroissement de cet écart, mais ce n'est pas (ou faiblement) le cas ici.

En revanche, le flux augmente fortement avec le débit d'eau, ce qui confirme les résultats du paragraphe précédent.

La figure 49 (b) montre l'évolution de la surchauffe ΔT_s de la vapeur en sortie d'évaporateur (différence de température entre la vapeur à la sortie de l'évaporateur, T_{Es} , et la température d'ébullition, T_{eb}) en fonction de la puissance transférée que l'on fait varier en modifiant la température de la paroi de l'évaporateur ou le débit de l'utilité froide du condenseur.

L'augmentation de la température de la paroi de l'évaporateur accroît la puissance de ce dernier et, par conséquent, la valeur de la surchauffe de la vapeur. A la sortie de l'évaporateur, cette surchauffe augmente de manière significative et de façon quasi linéaire avec $T_{h,e}$: ΔT_s passe d'une valeur proche de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ pour $T_{h,e} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ à une valeur proche de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ lorsque $T_{h,e} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est donc possible de surchauffer significativement la vapeur en imposant une différence de température suffisamment grande entre l'utilité chaude et la température d'ébullition, fixée par la capacité.

Pour une température de saturation de $83 \text{ }^\circ\text{C}$ (correspondant à une pression saturante de l'ordre de $1,8 \text{ bar}$), la température en sortie d'évaporateur peut varier entre $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et plus de $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Une augmentation de la puissance du condenseur induite par un accroissement du débit d'eau diminue légèrement, pour les raisons expliquées précédemment, la valeur de cette surchauffe. La surchauffe permet également de mieux appréhender le comportement des courbes de la figure 49 (a). L'énergie supplémentaire apportée au méthanol par l'augmentation de la température d'huile sert à surchauffer la vapeur. Cela a une faible influence sur le flux thermique évacué au condenseur car la chaleur sensible du méthanol est faible comparée à sa chaleur latente.

L'évaporateur possède donc une influence importante sur la température du méthanol à sa sortie, mais une faible influence sur le débit qui circule en son sein. Du point de vue de la détermination cinétique, le fait d'avoir une pression différente pour une température donnée

(en fonction du degré de surchauffe) peut nous permettre de vérifier l'influence de la pression sur la vitesse de réaction. Par exemple, pour une température en sortie de 150 °C, sa pression peut être comprise entre 1,8 bar (correspondant à $T_{éb} = 80^{\circ}\text{C} + 70^{\circ}\text{C}$ de surchauffe) et 13,8 bar (la pression de saturation à 150 °C).

Fonctionnement de la boucle connectée à la capacité

L'étude de l'influence du condenseur montre qu'il a un fort impact sur le débit de méthanol circulant dans la boucle, ce qui peut sembler contre intuitif au premier abord, l'absorption de la chaleur provenant de la vaporisation du méthanol dans l'évaporateur.

Pour expliquer cela, imaginons un cas de figure illustré sur la figure 50, sur laquelle l'état initial est représenté en noir, l'état final en rouge et les paramètres constants en bleu. Cette figure est schématique, et certaines dimensions ou phénomènes ont été amplifiés pour qu'il soit plus compréhensible. La boucle fonctionne initialement en régime permanent. Puis une augmentation du débit d'utilité froide du condenseur va perturber le système, engendrant une augmentation de la puissance transférée au condenseur. Cela génère pendant un certain temps un débit de méthanol condensé plus élevé que le débit vaporisé, ce qui diminue le volume global de vapeur dans la boucle. Dans une boucle déconnectée de la capacité, cela engendrerait une baisse de la pression. Dans notre système, la pression est imposée par la capacité. Cette différence transitoire de débit entre l'évaporateur et le condenseur provoque un transfert de liquide de la capacité vers la boucle.

Il s'en suit une élévation du niveau de liquide dans l'évaporateur, ce qui génère une augmentation des zones de l'évaporateur occupées par les phases liquide et diphasique et, par conséquent, par une diminution de la zone occupée par la vapeur. L'échange de chaleur à l'évaporateur augmente car le transfert thermique se fait plus facilement avec du méthanol en phase liquide ou diphasique que pour de la vapeur alors que la pression de la zone diphasique, située plus haut dans l'évaporateur, diminue. Le transfert de liquide de la capacité à la boucle se poursuit jusqu'à ce que le flux de vaporisation atteigne à nouveau le flux de condensation. Un nouvel état stationnaire est atteint, qui se traduit par une augmentation de la puissance thermique transférée par la boucle couplée à une légère diminution de la température de vaporisation saturante et de la valeur de la surchauffe à la sortie de l'évaporateur.

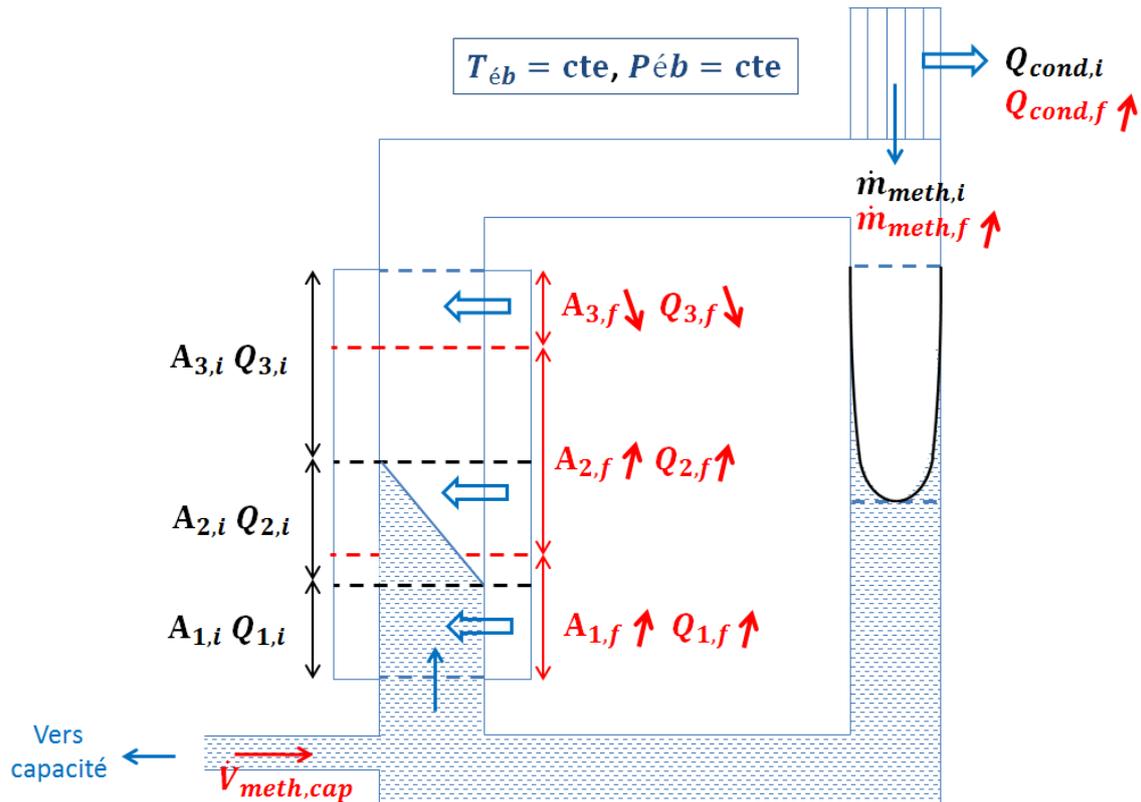


Figure 50 : illustration du mécanisme de stabilisation de la boucle connectée à la capacité

En conclusion, à température d'eau constante à l'entrée du condenseur, une augmentation du débit d'eau provoque, de la même façon qu'une augmentation de température de la capacité, une augmentation concomitante de la puissance du condenseur. Mais l'une s'accompagne d'une légère diminution de la température de vaporisation alors que l'autre une augmentation significative de cette dernière. A l'inverse, une augmentation de la température d'huile à l'évaporateur engendre une augmentation de la température de la paroi, augmentant momentanément la vaporisation. En absence de la capacité, cela aurait pour effet d'augmenter la pression. Dans notre cas, le liquide est repoussé dans la capacité, réduisant la surface de vaporisation de l'évaporateur et laissant une surface importante pour la surchauffe de la vapeur (ΔT_h). C'est l'effet inverse de ce qui se produit par rapport à une augmentation du flux au condenseur.

Pour ce dispositif, c'est donc le condenseur qui possède la plus forte influence sur le débit de méthanol circulant dans la boucle.

3.3.2 Comparaison des performances de la boucle entre le fonctionnement lié ou séparé de la capacité

Résultats thermiques en boucle déconnectée de la capacité

Nous avons vu dans la partie expérimentale que, par l'intermédiaire d'une vanne, la boucle peut fonctionner en étant connectée à ou déconnectée de la capacité. Ces modes de fonctionnement sont respectivement appelés "boucle connectée" (bc) et "boucle déconnectée" (bd). Des expérimentations ont été réalisées afin d'observer ces deux modes de fonctionnement. L'objectif étant d'obtenir des comportements similaires avec la boucle connectée et déconnectée. Quatre séries de mesures ont été effectuées. Leurs caractéristiques sont décrites ci-dessous.

Les conditions imposées au condenseur, sont les mêmes pour toutes ces essais : $\dot{m}_{eau} = 6,2 \times 10^{-3} kg s^{-1}$ et $T_{eau,e} = 60 \text{ }^\circ C$. Pour les autres paramètres :

- deux essais avec la boucle connectée à la capacité. Le volume de méthanol initialement introduit dans la capacité est $V_{meth} = 3 \text{ L}$ à $25 \text{ }^\circ C$ soit $2,37 \text{ kg}$. Leurs spécificités sont les suivantes :
 - une différence de température constante et égale à $40 \text{ }^\circ C$ entre l'huile en entrée d'évaporateur et celle de la capacité (série "**bc-1**" pour *boucle connectée - 1*);
 - une température d'huile constante au niveau de la capacité : $T_{h,cap} = 90 \text{ }^\circ C$. La température d'huile en entrée d'évaporateur varie de $130 \text{ }^\circ C$ à $180 \text{ }^\circ C$. La différence de température est au moins égale (pour le point à $130 \text{ }^\circ C$), sinon supérieure à la différence de température imposée lors de l'expérimentation précédente (série "**bc-2**" pour *boucle connectée - 2*);
- deux essais avec la boucle déconnectée de la capacité, pour lesquelles la température de l'huile à l'entrée de l'évaporateur varie de $90 \text{ }^\circ C$ à $190 \text{ }^\circ C$ avec :
 - une hauteur initiale de méthanol liquide H_{ev} dans la capacité égale à $32,4 \text{ cm}$ (série "**bd-1**" pour *boucle déconnectée - 1*);
 - une hauteur initiale de méthanol liquide H_{ev} dans la capacité égale à 10 cm , valeur beaucoup plus faible que dans l'expérience précédente (série "**bd-2**" pour *boucle déconnectée - 2*).

Les résultats de ces 4 séries sont présentés sur la figure 51 (a) et (b).

La figure 51 (a) présente l'évolution de la température de saturation en fonction de la température d'huile à l'entrée de l'évaporateur. Sur cette figure, les courbes bc-1 et bc-2 confirment qu'en boucle connectée, la température de la capacité impose la température de saturation. Les courbes bd-1 et bd-2 montrent une forte différence de température d'ébullition, due à leur différence de niveau de liquide initial. Lorsque le niveau de liquide est important, la température de saturation augmente fortement avec la température d'huile à l'évaporateur. En revanche, lorsque le niveau de liquide est faible, la température de saturation est faible également.

Cela provient de deux contraintes couplées imposées au fluide, qui imposent la répartition des phases liquide et vapeur dans la boucle. La première contrainte est issue de la conservation de la masse de fluide dans la boucle ; la deuxième contrainte provient de la constance du volume offert à ce fluide dans la boucle. Si l'on suppose que les volumes respectifs de liquide et de vapeur ne dépendent pas de la température, alors la hauteur de liquide dans la branche verticale

évaporateur est constante. Une augmentation de la température de la paroi de l'évaporateur augmente le flux thermique reçu par la quantité constante de liquide que contient la branche.

Il faut également noter que lors de l'essai bd-1 (hauteur initiale de liquide importante égale à 32,4 cm), l'augmentation de la température d'ébullition de la boucle est proche de celle imposée par la capacité lors de l'essai bc-1 (écart de température à l'évaporateur constant et relativement faible de 40 °C) où l'augmentation est élevée. Pour la boucle connectée, cette augmentation est due à la variation de la température de l'huile dans la capacité (on rappelle que lors de cet essai, la température de l'huile à la capacité est liée à celle dans l'évaporateur par la différence de température $\Delta T_{h, \text{evap-cap}} = 40 \text{ °C}$, maintenue constante). En ce qui concerne la boucle déconnectée, la température de saturation s'ajuste pour équilibrer la quantité de chaleur évacuée par le condenseur, où elle dépend à la fois de la température de la paroi de l'évaporateur, de la hauteur initiale de méthanol dans la branche évaporateur et des conditions au condenseur.

Pour les courbes, "bc-2" et "bd-2", l'évolution est moins marquée. Dans le cas de la boucle connectée, la température de saturation est constante car la température de la capacité est maintenue constante. Pour la boucle déconnectée, la hauteur du méthanol liquide dans la branche évaporateur est faible et par conséquent la surface entre le méthanol liquide/diphasique et l'huile d'échange dans l'évaporateur est faible. Trop peu de chaleur est alors récupérée pour maintenir une température de saturation élevée, qui ne peut donc pas augmenter dans de grandes proportions.

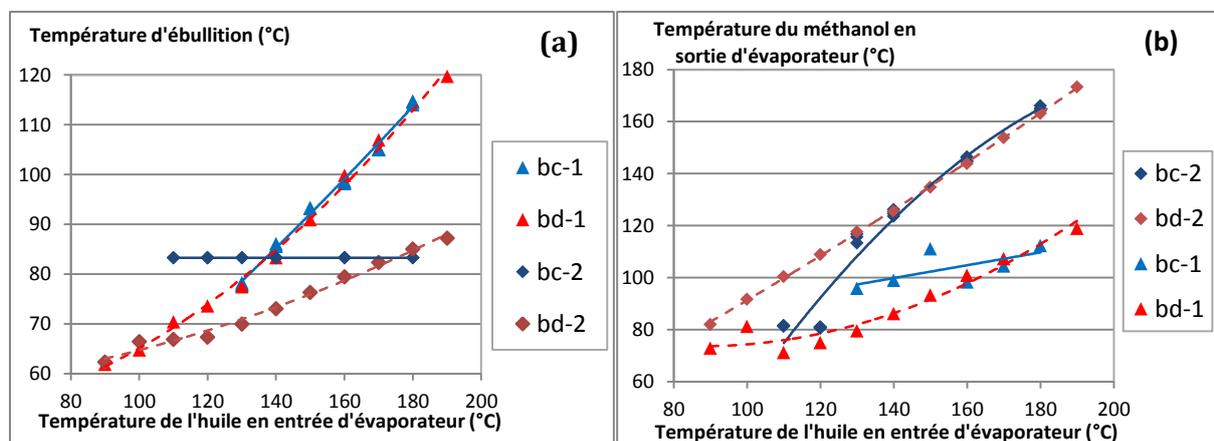


Figure 51 : Comparaison du comportement de la boucle connectée et déconnectée de la capacité

La figure 51 (b) présente les évolutions de la température de sortie de l'évaporateur en fonction de la température de l'huile en entrée d'évaporateur. Les séries "bc-2" et "bd-2" ont un comportement très similaire, les températures de méthanol en sortie d'évaporateur augmentant rapidement avec la température de l'huile, générant de la surchauffe.

Pour la boucle connectée, la différence de température au niveau de l'évaporateur entre l'huile et la température de saturation augmente, ce qui favorise le transfert de chaleur. La zone d'échange nécessaire pour vaporiser le méthanol est faible, de sorte que la vapeur prend beaucoup de place dans l'évaporateur. En outre, comme nous l'avons vu sur la figure 51 (a), la température de saturation est faible. Le débit de méthanol est alors faible (car la différence de température au condenseur $T_{éb} - T_{eau,e}$ est faible) ce qui facilite la surchauffe. La combinaison de ces deux phénomènes génère une surchauffe élevée de la vapeur.

Dans le cas de la boucle déconnectée avec un faible niveau de liquide, la situation est de même nature, avec une faible température de saturation, de sorte que la surchauffe est très importante. La situation est inversée, pour les séries "bc-1" et "bd-1", où la température du méthanol en sortie d'évaporateur augmente lentement. Dans les deux cas et pour les mêmes raisons qu'auparavant, la hauteur du méthanol liquide au sein de la branche évaporateur est élevée, ce qui explique que la température du méthanol à la sortie de l'évaporateur soit inférieure à celle des autres séries.

Fonctionnement en boucle déconnectée de la capacité

Ces résultats nous éclairent sur les différences qui existent entre les deux modes de fonctionnement de la boucle. Pour bien comprendre le fonctionnement de la boucle quand elle est déconnectée, prenons un cas de figure similaire à celui en boucle connectée. Ce cas de figure est illustré sur la figure 52, où l'état initial est représenté en noir, l'état final en rouge et les paramètres constants en bleu. Cette figure est schématique, et certaines dimensions ou phénomènes ont été amplifiés pour qu'il soit plus compréhensible. A l'état initial, la boucle fonctionne en régime permanent. Puis une augmentation du débit d'utilité froide vient perturber le système, engendrant une augmentation de la puissance transférée au condenseur. Cela génère un débit de méthanol condensé plus élevé que le débit évaporé. La boucle fonctionne avec une masse de méthanol constante : en négligeant les variations des masses volumiques des phases liquide et vapeur (sur lesquelles nous reviendrons plus bas), les niveaux de liquides, diphasiques et de vapeur sont donc constants. La température de paroi à l'évaporateur est également constante, le flux à l'évaporateur est alors stable et ce dernier ne peut pas compenser l'augmentation du débit au condenseur. La quantité de vapeur dans la boucle diminue donc. Cela engendre une baisse de la pression et de la température de saturation. Cette baisse de la température de saturation a pour effet de diminuer l'écart de température au condenseur et d'augmenter celui à l'évaporateur, réduisant et augmentant leurs échanges thermiques respectifs. La température de saturation poursuit donc sa chute, jusqu'à ce que le flux transféré à l'évaporateur devienne égal à celui évacué au condenseur (plus les pertes thermiques). Un nouvel état stationnaire est alors atteint. La quantité de méthanol présente dans la boucle n'ayant pas pu varier, ce sont donc la température d'ébullition et la pression de saturation qui se sont adaptées en conséquence.

Comme on peut le constater sur la figure 81 et la figure 82 en annexe B, la masse volumique de la phase liquide du méthanol diminue avec sa température alors que la masse volumique de la vapeur saturante augmente. La prise en compte de la double contrainte vue plus haut conduit à la diminution du taux de vide global dans la boucle, c'est-à-dire à une augmentation du volume occupé par le liquide et à une diminution du volume occupé par la vapeur. Ce phénomène

exacerbe l'augmentation de température qu'aurait subie le fluide si ses masses volumiques liquide et vapeur étaient indépendantes de la température.

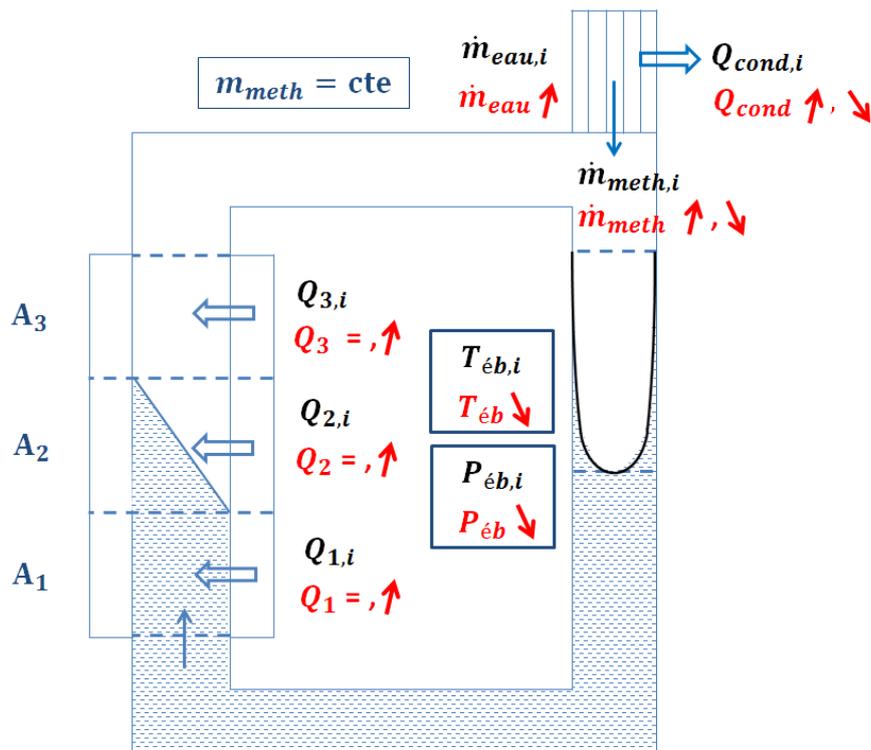


Figure 52 : illustration du mécanisme de stabilisation de la boucle déconnectée de la capacité

Les deux modes de fonctionnement de la boucle fluide diphasique gravitaire ont un comportement qui présente des similitudes, mais également des différences significatives. En boucle connectée, la température de saturation est directement pilotée par la capacité ; elle est donc très stable. La quantité de méthanol liquide dans la boucle est une conséquence de l'équilibre entre les flux de chaleur entrant et sortant du banc d'expériences.

En revanche, pour la boucle déconnectée, il est possible d'imposer de manière précise la quantité de méthanol. Une faible quantité de méthanol dans la boucle engendre une faible température de saturation et provoque une surchauffe élevée du méthanol à la sortie de l'évaporateur.

Pour conclure sur le fonctionnement thermique de la boucle, ce dernier est conforme aux critères initiaux qui nous ont guidés lors de la conception du dispositif expérimental. Les gammes de température et de pression sont respectées. En boucle connectée, le point d'ébullition est imposé par la capacité et fixe la pression dans toute la boucle. Le flux de chaleur échangé au condenseur dépend de plusieurs paramètres, comme la température d'entrée et le débit de l'utilité froide, ou encore la température de saturation. Ce flux est la grandeur qui a le plus d'influence sur le débit de méthanol qui circule dans la boucle. Le condenseur a donc une très grande influence sur le débit de méthanol circulant dans la boucle. La chaleur récupérée au niveau de l'évaporateur s'ajuste à celle évacuée au condenseur du fait de la variation possible de

la hauteur des zones liquide et diphasique au sein de l'évaporateur, par échange de matière avec la capacité. La température de l'huile au niveau de l'évaporateur contrôle la température de sortie du méthanol de l'évaporateur, qui peut être soit à l'état saturé, soit à l'état surchauffé. En fonction du cas de figure rencontré, pour une température donnée à la sortie de l'évaporateur, la pression peut varier de 1,8 bar pour $T_{cap} = 80 \text{ °C}$ à 13,8 bar pour $T_{cap} = 150 \text{ °C}$.

Le fonctionnement en boucle déconnectée présente certaines similarités mais également des divergences notables avec la boucle connectée. En boucle déconnectée, il est possible de fixer précisément la quantité de méthanol dans la boucle. En revanche, la température d'ébullition sera moins stable et moins facile à imposer précisément. Cependant, à niveau de liquide et à température de saturation équivalente, le fonctionnement sera le même.

IV. Modélisation de la boucle fluide diphasique

Afin de valider notre dispositif expérimental, nous devons vérifier, avant d'introduire un solide poreux, que ce dispositif (qui est finalement un thermosiphon gravitaire) se comporte bien comme une boucle fluide diphasique avec une pression stable liée à la température à laquelle s'effectue la transition de phase du méthanol. Notre dispositif expérimental n'est instrumenté qu'avec des capteurs de pression et de température ainsi que la mesure des débits de fluide caloporteur (huile pour l'évaporateur et la capacité, eau pour le condenseur). Nous allons également modéliser cette boucle. Nous pourrions valider notre modèle en vérifiant le niveau de surchauffe à la sortie de la branche évaporateur et celui de sous-refroidissement à l'entrée de cette branche. La modélisation donnera accès au débit de méthanol circulant dans la boucle qui pourra être vérifié par deux techniques précisées dans ce qui suit.

Notre modèle de boucle permet de simuler le comportement de la boucle connectée ou déconnectée de la capacité (qualifié respectivement dans la suite de "boucle connectée", ou de "boucle déconnectée").

Les modes de fonctionnement de la "boucle connectée" et de la "boucle déconnectée" seront comparés dans la partie résultats de ce document.

4.1) Description de la modélisation des différents éléments de la boucle

4.1.1 Hypothèses

L'objectif de cette partie est de modéliser le banc expérimental afin d'avoir accès au niveau de température et au débit de méthanol dans l'évaporateur à l'endroit où l'on va mettre le catalyseur. Le but de cette modélisation n'étant donc pas une représentation fine de ce qui se

passer dans la boucle, une modélisation simplifiée a été mise en place. La modélisation est basée sur les hypothèses suivantes.

- Le régime est permanent.
- La zone évaporateur est modélisée par trois échangeurs de chaleur coaxiaux successifs à contre-courant : le premier chauffe le liquide jusqu'à la température d'ébullition, dans le second s'opère le changement d'état et la vapeur est surchauffée dans le troisième. Pour chaque échangeur, la méthode de la différence de température moyenne logarithmique est utilisée : seules sont calculées les températures d'entrée-sortie de chaque zone et le calorifuge utilisé sur la branche évaporateur est suffisamment efficace pour que les pertes thermiques vers l'ambiance extérieure soient négligeables
- La circulation et la température de l'huile dans la double enveloppe sont telles que les trois zones existent dans la branche évaporateur.
- La branche vapeur haute allant de l'évaporateur au condenseur est modélisée comme un échangeur thermique. La méthode de la différence de température moyenne logarithmique est utilisée et la température extérieure est supposée constante.
- On suppose que le méthanol issu de la branche haute se scinde en deux flux massiques. La majorité du débit vapeur de méthanol est représentée par la variable α (fraction proche de 1) et entre dans le condenseur, tandis que le reste (fraction $1 - \alpha$) se dirige directement dans la branche condenseur, où le méthanol est condensé suite aux pertes thermiques avec l'extérieur.
- Dans le condenseur, l'échange avec l'eau n'est pas modélisé. Seul est écrit le bilan thermique sur le méthanol. La puissance échangée est supposée connue : elle résulte en fait du bilan sur l'eau effectué avec les mesures expérimentales des températures d'entrée et de sortie ainsi que du débit de l'eau de refroidissement.
- La branche condenseur est modélisée comme trois échangeurs successifs : désurchauffe de la vapeur, changement d'état, sous-refroidissement du liquide. Pour chaque échangeur, la méthode de la différence de température moyenne logarithmique est utilisée et la température extérieure est supposée constante.
- La fraction α sort du condenseur sous forme de gouttes à une température T_{Cs} qui peut être inférieure à la température de saturation s'il y a sous-refroidissement.
- Du fait du très faible temps de chute des gouttes, on néglige les transferts entre ces gouttes et leur milieu environnant. Donc, dans la partie désurchauffe, seul est pris en compte le refroidissement dû à l'échange avec l'extérieur, et dans la partie changement d'état, seule est prise en compte la condensation due à l'échange avec l'extérieur.
- Ces gouttes, en rejoignant la phase liquide à l'entrée de la troisième zone (celle du sous-refroidissement), vont être responsables de l'établissement d'un fort gradient thermique sur une faible épaisseur puisque l'interface est nécessairement à la température de transition de phase. En négligeant cette épaisseur, on fera l'hypothèse que l'entrée de cette zone est à une température T_{SR} résultant du mélange de la fraction α à la température T_{Cs} et de la fraction $(1 - \alpha)$ à la température d'ébullition.
- La branche horizontale basse allant du condenseur à l'évaporateur est modélisée comme un échangeur thermique. La méthode de la différence de température moyenne logarithmique est utilisée et la température extérieure est supposée constante.
- Les coefficients d'échange sont calculés à partir de corrélations issues de la littérature.

L'ensemble des variables et des paramètres du modèle est représenté sur la figure 53. Le code couleur suivant est utilisé :

- les variables d'entrée (ou paramètres) du système sont encadrées, en rouge ;
- les variables du système sont en italique, en noir ;
- les coefficients d'échange sont en gris ; ils ne sont pas comptés comme des variables car ils sont substitués dans le système d'équation par leurs expressions en fonction des variables de température et de débit.

Ces variables (paramètres d'entrée compris) sont :

- les aires des huit zones d'échange qui ont été définies, et les aires globales des deux branches verticales, soit 10 aires d'échange.
- Les températures du méthanol aux entrée/sortie des différentes zones d'échange ainsi que T_{Cs} et T_{SR} définies dans les hypothèses. Les températures d'entrée et de sortie d'une zone où s'effectue un changement d'état étant identiques, les variables de température du méthanol sont finalement au nombre de 7.
- Les températures de l'huile aux entrée/sortie des différentes zones d'échange, au nombre de 4.
- La température extérieure,
- les 9 puissances échangées (8 pour les huit zones définies et 1 pour le condenseur),
- les 2 débits (huile et méthanol),
- la fraction α représentant la proportion de méthanol qui passe dans le condenseur par rapport au débit total de méthanol.

Le problème est donc défini avec 34 variables. Parmi ces variables, 4 sont des paramètres de dimensionnement donnés : A_E , A_{Cl} , A_V , A_L . Il y a également 5 paramètres de fonctionnement : la température extérieure (mesurée expérimentalement), le débit et la température d'entrée de l'huile (qui sont fixés), la puissance au condenseur (expérimentalement, on la calcule en faisant le bilan thermique sur l'eau de refroidissement) et la température de saturation du méthanol (corrélée expérimentalement à la température de consigne fixée au groupe chaud de la capacité G2 en boucle connectée, ou à la pression mesurée en boucle déconnectée).

Il reste donc 25 variables.

Les équations sont :

- pour chacune des trois zones d'échange de l'évaporateur, les bilans thermiques sur le méthanol, sur l'huile, l'expression de la puissance échangée, soit 9 équations.
- Pour les cinq autres zones d'échange, le bilan thermique sur le méthanol et l'établissement de la puissance échangée avec le milieu extérieur, soit 10 équations.
- Pour le condenseur, le bilan thermique sur le méthanol. Soit 1 équation.
- Le bilan thermique à l'entrée de la zone de sous-refroidissement (résultant du mélange des gouttes avec le méthanol condensé sur les parois), soit 1 équation.
- Les équations de sommation des aires d'échange dans les deux branches verticales, soit 2 équations.
- Le bilan matière de conservation du méthanol qui s'écrit différemment suivant que la boucle est connectée ou déconnectée, soit 1 équation.

Il y a donc 24 équations que nous détaillerons dans ce qui suit.

Le degré de liberté étant alors de 1, il convient de fixer une variable supplémentaire. Il nous a semblé a priori que ce paramètre supplémentaire pouvait être α . En effet, pour connaître la fraction de débit qui traverse effectivement le condenseur, il faudrait modéliser finement l'hydrodynamique et les bilans thermiques dans la géométrie un peu particulière constituée par l'ensemble condenseur et branche condenseur. Cette modélisation n'étant pas envisageable dans le cadre restreint de cette thèse, nous avons pensé que α serait un paramètre ajustable de la modélisation (par comparaison avec les résultats expérimentaux). Cependant cette variable ayant une influence directe sur les températures T_{Cs} et T_{SR} , nous avons préféré fixer le sous-refroidissement du méthanol à la sortie du condenseur, T_{Cs} , car c'est la variable la plus facile à appréhender physiquement. Les variables α et T_{SR} seront alors calculées par le modèle. Dans la partie résultats, l'influence du paramètre d'ajustement, T_{Cs} , sera étudiée.

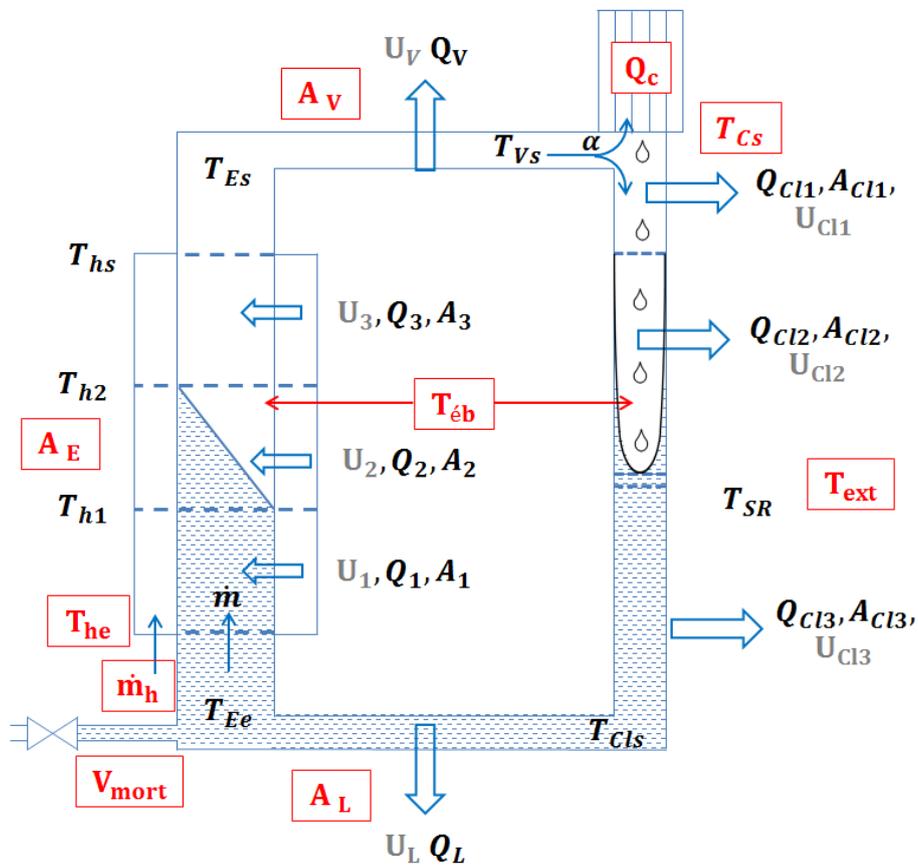


Figure 53: paramètres et variables du modèle de la boucle fluide diphasique

4.1.2 Equations du modèle

Le modèle de la boucle fluide diphasique est composé des équations (2.9) à (2.32), présentées dans le tableau 6. Les 23 premières équations sont communes au modèle de la boucle connectée et au modèle de la boucle fermée. Dans la dernière équation (2.32), le calcul du volume de liquide est différent suivant que l'on est en boucle connectée ou en boucle déconnectée.

Des bilans thermiques sont effectués sur les trois zones de l'évaporateur, à la fois sur l'huile, sur le méthanol, ainsi que sur la chaleur transférée à travers la paroi et les films fluides (équations (2.9) à (2.17)). Dans les équations (2.11), (2.14), (2.17), le coefficient global d'échange de chaque zone tient compte des coefficients d'échange convectifs entre chaque fluide et la paroi avec laquelle il est en contact ainsi que de la conduction à travers l'acier. Des corrélations appropriées sont utilisées et sont données en annexe D.

La contrainte géométrique imposée par la branche verticale côté évaporateur est donnée par l'équation (2.18).

Le bilan thermique sur le méthanol dans la branche horizontale haute est traduit par l'équation (2.19). L'équation (2.20) exprime la quantité de chaleur échangée entre le méthanol et le milieu extérieur dans cette branche. Toutes les parois extérieures, en dehors de celle du condenseur, sont calorifugées. Il faut donc tenir compte, en plus de la conduction à travers l'acier et des coefficients d'échange convectifs, de la résistance de l'isolant dans le calcul du coefficient global d'échange thermique. Ceci sera précisé dans l'annexe D.

Le bilan thermique du condenseur est donné par l'équation (2.21) (pour rappel, le coefficient α représente la fraction massique du débit de méthanol circulant au sein du condenseur).

Les bilans thermiques sur le méthanol dans les trois zones de la branche condenseur sont donnés par les équations (2.22), (2.24), (2.27). Les puissances échangées avec le milieu extérieur sont exprimées par les équations (2.23), (2.25), (2.28). Le calcul du coefficient global d'échange pour ces trois zones est similaire à celui de la branche verticale haute, mais l'expression du coefficient convectif d'échange entre le méthanol et l'acier est adaptée à chaque cas. Ceci sera précisé dans l'annexe D.

Comme précisé dans les hypothèses, un bilan enthalpique sur le méthanol condensé, donné par l'équation (2.26), permet de calculer la température d'entrée de la zone de sous-refroidissement. Cette température T_{SR} résulte donc, par hypothèse, du mélange de la fraction α à la température T_{CS} et de la fraction $(1-\alpha)$ à la température d'ébullition.

$$\alpha \dot{m} \int_{T_{ref}}^{T_{CS}} C_{p_l} dT + (1 - \alpha) \dot{m} \int_{T_{ref}}^{T_{éb}} C_{p_l} dT = \dot{m} \int_{T_{ref}}^{T_{SR}} C_{p_l} dT \quad (2.1)$$

Ce qui, en faisant l'hypothèse que le C_p est constant, conduit à :

$$T_{SR} = T_{éb} + \alpha (T_{CS} - T_{éb}) \quad (2.2)$$

La contrainte géométrique imposée par la branche verticale côté condenseur est donnée par (2.29).

Le bilan thermique sur le méthanol dans la branche horizontale basse est traduit par l'équation (2.30). L'équation (2.31) exprime la quantité de chaleur échangée entre le méthanol et le milieu extérieur dans cette branche. Le calcul du coefficient global d'échange est similaire à celui de la branche condenseur contenant le liquide sous-refroidi.

Enfin, l'équation (2.32) permet de connaître le niveau de liquide dans la branche condenseur. Les hypothèses suivantes sont effectuées :

- les pertes de charges visqueuses sont négligeables (ce qui est tout à fait justifié pour les niveaux de puissances transférées) ;
- la masse de la vapeur est négligeable.

L'établissement de cette équation se fait en partant de l'égalité des pressions au niveau des interfaces liquide-vapeur des branches verticales : $P_E = P_{Cl}$

Cette égalité permet d'exprimer l'équivalence entre les hauteurs de liquide dans les deux branches verticales :

$$Z_{liq,E} = Z_{liq,Cl} = \frac{A_{Cl3}}{\pi D_{Cl}} \quad (2.3)$$

où $Z_{liq,E}$ et $Z_{liq,Cl}$ sont les hauteurs des zones liquides dans la branche évaporateur et dans la branche condenseur. A partir de cela, l'expression du volume de liquide dans la branche évaporateur en fonction de l'aire d'échange A_{Cl3} est obtenue :

$$V_{liq,E} = \frac{\pi D_E^2}{4} \frac{A_{Cl3}}{\pi D_{Cl}} = \frac{1}{4} \frac{D_E^2}{D_{Cl}} A_{Cl3} \quad (2.4)$$

Le volume de liquide dans la zone 3 de la branche condenseur a pour expression :

$$V_{Cl3} = \frac{\pi D_{Cl}^2}{4} Z_{Cl3} = \frac{1}{4} D_{Cl} A_{Cl3} \quad (2.5)$$

Le volume total de liquide dans la boucle est la somme des volumes liquides des branches évaporateur et condenseur, du volume de la branche horizontale liquide (V_L), et du volume mort (V_{mort}) qui correspond au volume du tuyau entre la boucle et la vanne qui la sépare de la capacité. Soit :

$$V_{liq,tot} = V_{mort} + V_L + V_{liq,E} + V_{Cl3} \quad (2.6)$$

ce qui correspond, en remplaçant les termes $V_{liq,E}$ et V_{Cl3} par leur expression détaillée ci-dessus à l'équation (2.24). Dans cette équation, $V_{liq,tot}$ correspond uniquement au volume de liquide présent dans la boucle. Un bilan de matière est effectué sur le méthanol. La différence entre le méthanol initialement introduit dans la capacité et celui présent à l'instant t correspond au méthanol qui est passé de la capacité à la boucle. Nous noterons m cette masse de méthanol. Parmi cette quantité de méthanol, une partie est sous forme liquide et l'autre est sous forme vapeur. La fraction massique de la phase liquide, $x_l = \frac{m_l}{m}$ est calculée de la manière suivante :

$$V_{boucle} = m v = m_l v_l + m_v v_v = m_l v_l + (m - m_l) v_v \quad (2.7)$$

ce qui, en divisant par m donne :

$$v = x_l v_l + (1 - x_l) v_v \quad (2.8)$$

On obtient alors :

$$x_l = \frac{v - v_v}{v_l - v_v} = \frac{V_{boucle} - v_v}{v_l - v_v} \quad (2.9)$$

avec v_l et v_v les volumes massiques du méthanol respectivement sous forme liquide et vapeur (dépendants de la température et de la pression et estimés dans le modèle aux conditions de saturation) et m la masse totale de méthanol.

Alors :

$$V_{liq,tot} = x_l m v_l \quad (2.10)$$

En boucle fermée, l'équation (2.32) est identique. Cependant le méthanol est introduit directement dans la boucle sans passer par la capacité. Ainsi, la quantité totale de méthanol présent dans la boucle, m , correspond à celle initialement introduite dans le système.

Variable	Equation	Numéro
Q_1	$Q_1 = \dot{m} C_{p_l}(T_{éb} - T_{Ee})$	(2.9)
T_{hi1}	$Q_1 = -\dot{m}_h C_{p_h}(T_{h1} - T_{he})$	(2.10)
A_1	$Q_1 = U_1 A_1 \Delta T_{ml1} = U_1 A_1 \frac{(T_{he} - T_{Ee}) - (T_{h1} - T_{éb})}{\ln\left(\frac{T_{he} - T_{Ee}}{T_{h1} - T_{éb}}\right)}$	(2.11)
Q_2	$Q_2 = \dot{m} L_v$	(2.12)
T_{hi2}	$Q_2 = -\dot{m}_h C_{p_h}(T_{h2} - T_{h1})$	(2.13)
A_2	$Q_2 = U_2 A_2 \Delta T_{ml2} = U_2 A_2 \frac{(T_{h1} - T_{éb}) - (T_{h2} - T_{éb})}{\ln\left(\frac{T_{h1} - T_{éb}}{T_{h2} - T_{éb}}\right)}$	(2.14)
T_{Es}	$Q_3 = \dot{m} C_{p_v}(T_{Es} - T_{éb})$	(2.15)
T_{hs}	$Q_3 = -\dot{m}_h C_{p_h}(T_{hs} - T_{h2})$	(2.16)
Q_3	$Q_3 = U_3 A_3 \Delta T_{ml3} = U_3 A_3 \frac{(T_{h2} - T_{éb}) - (T_{hs} - T_{Es})}{\ln\left(\frac{T_{h2} - T_{éb}}{T_{hs} - T_{Es}}\right)}$	(2.17)
A_3	$A_E = A_1 + A_2 + A_3$	(2.18)
T_{Vs}	$Q_V = \dot{m} C_{p_v}(T_{Vs} - T_{Es})$	(2.19)
Q_V	$Q_V = -U_V A_V \frac{(T_{Es} - T_{ext}) - (T_{Vs} - T_{ext})}{\ln\left(\frac{T_{Vs} - T_{ext}}{T_{Es} - T_{ext}}\right)}$	(2.20)
\dot{m}	$Q_C = -\alpha \dot{m} [C_{p_v}(T_{Vs} - T_{éb}) + L_v + C_{p_l}(T_{éb} - T_{Cs})]$	(2.21)
Q_{Cl1}	$Q_{Cl1} = -(1 - \alpha) * \dot{m} C_{p_v}(T_{Vs} - T_{éb})$	(2.22)
A_{Cl1}	$Q_{Cl1} = -U_{Cl1} A_{Cl1} \frac{(T_{Vs} - T_{ext}) - (T_{éb} - T_{ext})}{\ln\left(\frac{T_{Vs} - T_{ext}}{T_{éb} - T_{ext}}\right)}$	(2.23)
α	$Q_{Cl2} = -(1 - \alpha) \dot{m} L_v$	(2.24)

Q_{Cl2}	$Q_{Cl2} = -U_{Cl2}A_{Cl2}(T_{éb} - T_{ext})$	(2.25)
T_{SR}	$T_{SR} = T_{éb} + \alpha (T_{Cs} - T_{éb})$	(2.26)
T_{ClS}	$Q_{Cl3} = \dot{m} C_{pl}(T_{ClS} - T_{éb})$	(2.27)
Q_{Cl3}	$Q_{Cl3} = -U_{Cl3}A_{Cl3} \frac{(T_{SR} - T_{ext}) - (T_{ClS} - T_{ext})}{Ln \left(\frac{T_{SR} - T_{ext}}{T_{ClS} - T_{ext}} \right)}$	(2.28)
$A_{Cl,2}$	$A_{Cl} = A_{Cl1} + A_{Cl2} + A_{Cl3}$	(2.29)
T_{Ee}	$Q_L = \dot{m} C_{pl}(T_{Ee} - T_{ClS})$	(2.30)
Q_L	$Q_L = -U_L A_L \frac{(T_{ClS} - T_{ext}) - (T_{Ee} - T_{ext})}{Ln \left(\frac{T_{ClS} - T_{ext}}{T_{Ee} - T_{ext}} \right)}$	(2.31)
A_{Cl3}	$V_{liq,tot} = V_{mort} + V_l + \frac{1}{4} A_{Cl3} \left(D_{Cl} + \frac{D_E^2}{D_{Cl}} \right)$	(2.32)

Tableau 6 : système d'équations du modèle

L'ensemble de ces équations permet de modéliser notre dispositif de boucle fluide diphasique, l'objectif étant de connaître les paramètres à imposer permettant d'atteindre certaines températures, ainsi que d'estimer les niveaux de température au sein de la boucle, en particulier en certains points qui n'ont pas pu être instrumentés de sondes. Ce système d'équations a été résolu avec Matlab.

Cependant, le calcul de la fonction logarithme népérien peut poser des soucis d'un point de vue numérique. J. Chen a proposé en 1987 une expression approchée de l'écart moyen logarithmique permettant de s'affranchir de cette fonction logarithme (Chen 1987). Cette approximation, présentée dans l'équation (2.33), donne de très bons résultats :

$$DTML = \left[\frac{(\theta_1 \theta_2) (\theta_1 + \theta_2)}{2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.33)$$

avec $\theta_1 = T_{chaud,s} - T_{froid,s}$ et $\theta_2 = T_{chaud,e} - T_{froid,e}$

4.2 Résultats du modèle

4.2.1 Influence du degré de sous refroidissement

Le degré de sous refroidissement est un paramètre du modèle qui est entré de manière arbitraire. La seule information expérimentale que l'on possède est que le sous refroidissement en entrée d'évaporateur est faible.

Des simulations ont été effectuées avec des degrés de sous refroidissement de 0 °C, 5 °C et 10 °C, afin de voir l'influence que ce paramètre peut avoir sur nos résultats. Ces valeurs sont élevées par rapport à celles constatées expérimentalement, afin de bien mettre en évidence leur influence sur les autres paramètres.

Elles sont représentées sur la figure 54, où l'évolution des températures d'entrée (en trait continu) et de sortie (en trait discontinu) est tracée en fonction du flux au condenseur. Il est constaté que le sous refroidissement en sortie de condenseur a un fort impact sur celui en entrée d'évaporateur. Il n'y a pas d'apport d'énergie entre ces deux points du banc d'essais donc ce comportement est tout à fait logique. En revanche, l'influence du sous refroidissement sur la température en sortie est plus faible, faisant varier cette dernière au maximum d'un peu plus de 3 °C. Le degré de sous refroidissement n'a quasiment pas eu d'influence sur les autres paramètres observés. Entre 0 °C et 10 °C de sous refroidissement, le débit de méthanol varie de 2 % environ, tandis que le coefficient α varie de moins de 0,2 %.

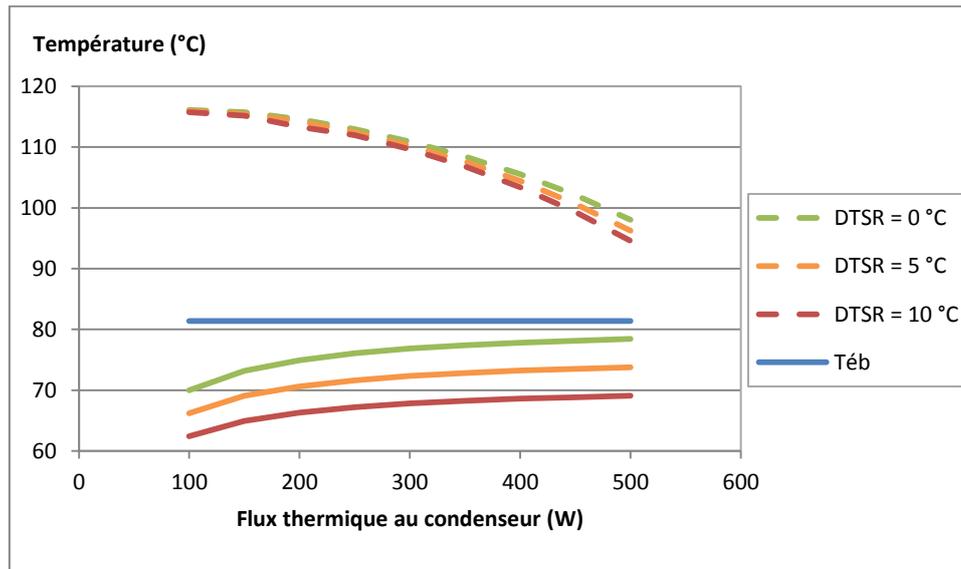


Figure 54 : évolution de la température en entrée (trait continu) et en sortie d'évaporateur (trait discontinu) en fonction du flux au condenseur et pour différents niveaux de sous refroidissement

Le degré de sous refroidissement est un paramètre rentré manuellement dans le modèle. Son influence est faible, excepté sur le sous refroidissement en entrée d'évaporateur. Dans les simulations suivantes, il sera mis à 0 °C, ce qui est proche des résultats expérimentaux et confirmé par la conception du condenseur où le temps de séjour des gouttes au contact du doigt de gant est faible.

4.2.2 Identification du coefficient global de transfert de chaleur à partir des données expérimentales

Les calculs des coefficients globaux de transfert de chaleur se font à partir de corrélations empiriques. Elles permettent d'obtenir des valeurs ayant le bon ordre de grandeur mais avec tout de même une incertitude qui peut être importante. Dans notre cas, une petite erreur peut entraîner une différence significative entre la température estimée et la température expérimentale, en particulier pour les coefficients U_3 qui ont une faible valeur. Pour cette raison,

les coefficients globaux de transfert thermique ont été identifiés à partir des résultats expérimentaux.

Il a été constaté que le coefficient global d'échange au niveau de la phase liquide avait une faible influence sur le modèle, notamment parce que le sous-refroidissement du liquide à l'entrée de l'évaporateur est faible. En ajoutant cela au fait que la corrélation utilisée permet d'obtenir une bonne estimation de la valeur de ce coefficient, il a été décidé de conserver la valeur théorique pour le coefficient en phase liquide, U_1 .

Il a été décidé de commencer par identifier le coefficient global U_3 , qui dimensionne la surchauffe éventuelle du méthanol en phase vapeur. Pour cela, des expérimentations ont été effectuées en utilisant la boucle déconnectée de la capacité, afin de contrôler la quantité de méthanol dans la boucle. Cela permet d'imposer de faibles hauteurs de méthanol, déterminées avec précision. Ces faibles hauteurs de méthanol liquide permettent de maximiser celles de la vapeur. Ainsi, l'essentiel de la surface de l'évaporateur servira à surchauffer la vapeur de méthanol, ce qui permettra de réduire l'erreur issue des mesures qui permettront au final de déterminer les coefficients U_2 et U_3 .

Deux séries d'expériences ont été réalisées, pour des hauteurs initiales de méthanol liquide respectives de 10 cm et de 16,4 cm (la hauteur totale de la branche évaporateur étant de 93 cm). Pour une hauteur de liquide donnée, la surface de l'évaporateur en contact avec la vapeur varie en fonction de la température. Pour les deux cas qui nous intéressent ici, la surface de l'évaporateur en contact avec la vapeur est comprise entre 60 % et 82 % de la surface totale.

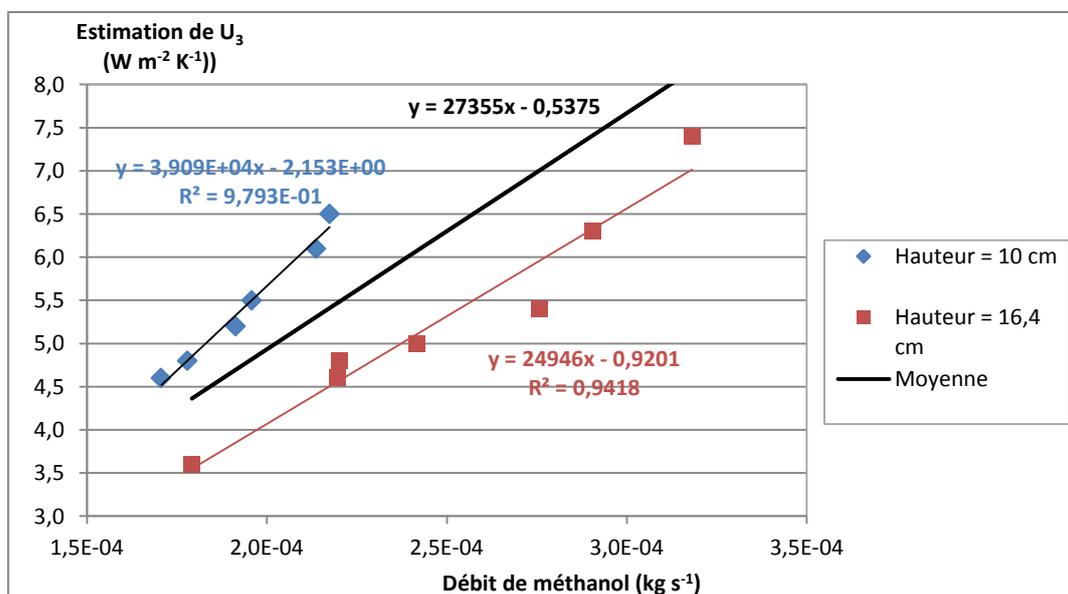


Figure 55 : identification du coefficient U_3 à partir de données expérimentales

Les valeurs du coefficient U_3 présentées sur la figure 55 ont été identifiées de manière à ce que les températures de surchauffe à la sortie de l'évaporateur soient égales aux valeurs expérimentales. On s'intéresse à l'évolution de U_3 en fonction du débit massique de méthanol parce que ce que c'est un paramètre fondamental qui augmente avec la température. Les droites de régression linéaire rejoignent les données expérimentales de manière satisfaisante, ce qui indique bien que l'évolution du coefficient U_3 dépend du débit massique de méthanol. On

constate que la valeur de U_3 est plus faible pour une hauteur de liquide de 16,4 cm que pour une hauteur de 10 cm. La droite d'équation

$$U_3 = 2,736 \times 10^4 \times \dot{m} - 0,538$$

qui correspond à l'évolution moyenne de U_3 en fonction du débit du fluide, sera utilisée par la suite dans le modèle.

Le coefficient de transfert global U_2 est rattaché à la zone d'ébullition de l'évaporateur. La résistance locale au transfert de chaleur est faible du côté du méthanol en raison de l'effet d'ébullition convectif qui améliore fortement le transfert thermique : le coefficient de transfert de chaleur est supérieur à $1000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Par conséquent, la résistance thermique principale est située dans le film côté huile, où le coefficient d'échange thermique est de l'ordre de $100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. La comparaison entre les données expérimentales et celles qui sont issues du modèle montre que la corrélation donne de bons résultats en ce qui concerne U_2 : cette corrélation sera donc utilisée dans notre modèle.

4.2.3 Comparaison avec les données expérimentales

Afin de s'assurer de la qualité des valeurs du coefficient de transfert de chaleur global, les résultats des expériences avec des températures d'huile différentes (présentés précédemment sur la figure 49) sont comparés aux résultats de simulation sur la figure 56. Quatre séries de données sont ainsi comparées, pour des températures d'huile en entrée allant de 130°C à 180°C.

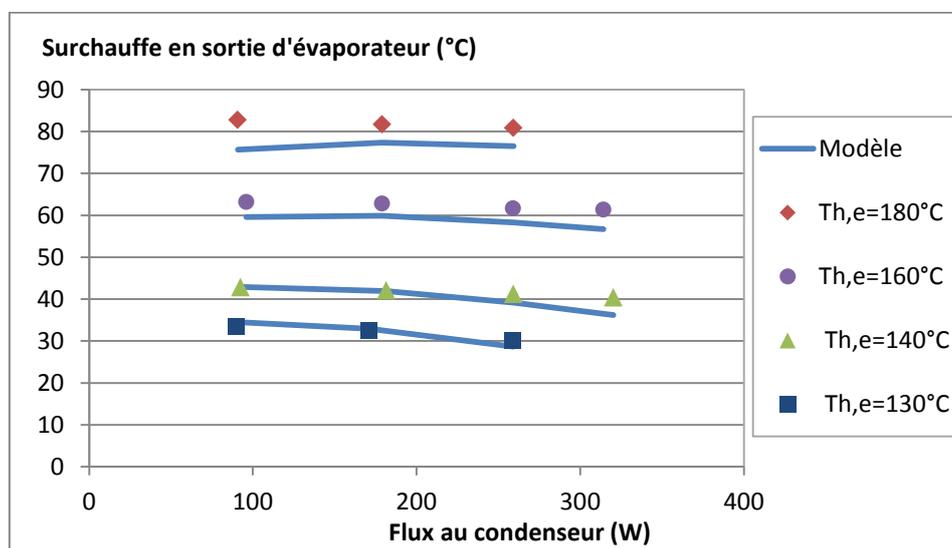


Figure 56 : surchauffe en sortie d'évaporateur en fonction du flux au condenseur

À 130°C et 140°C, la surchauffe ($T_{E,s} - T_{éb}$) obtenue par simulation avec le modèle est très proche de celle mesurée expérimentalement, ce qui est satisfaisant. Lorsque $T_{h,e}$ varie de 160°C à 180°C, le modèle sous-estime légèrement la surchauffe. La différence maximale est de 8,2 °C, ce qui correspond à une différence relative de 10 %.

Le flux de chaleur échangé au condenseur a également de l'influence sur le coefficient global de transfert de chaleur. Cependant, avec l'augmentation du flux thermique au condenseur, deux phénomènes s'opposent. Le premier est une augmentation de la chaleur nécessaire pour surchauffer la vapeur et l'amener à une température donnée, en raison de l'accroissement du débit de méthanol. Le second est l'amélioration du coefficient de transfert de chaleur, qui est également une conséquence de l'augmentation du débit massique du méthanol, et qui favorise, lui, la surchauffe.

Pour les faibles valeurs du flux au condenseur, le modèle conduit à une diminution de la surchauffe un tout petit peu plus forte que celle observée expérimentalement. Pour $T_{h,e} = 140^{\circ}\text{C}$, et $Q_c = 100\text{ W}$, la surchauffe est correctement estimée alors que pour $Q_{cd} = 320\text{ W}$, la différence entre les deux surchauffes est de $5,4^{\circ}\text{C}$.

Pour les températures d'huile élevées, la différence entre les données expérimentales et le modèle est constante et relativement faible ($< 10\%$).

En conclusion, le modèle, avec les coefficients estimés, donne une représentation relativement précise (erreur relative $< 10\%$) du comportement du banc expérimental, pour une large gamme de température.

Conclusion sur le Chapitre II

Deux bancs d'expériences ont été mis au point. Le premier est un réacteur batch permettant d'étudier la cinétique de décomposition du méthanol, au contact du matériau constituant la mèche de la CPLIP. Dans ce réacteur, le méthanol est à l'état de vapeur surchauffée.

Un second banc d'expériences a été dimensionné de manière à reproduire les conditions de fonctionnement d'une boucle fluide diphasique à pompage capillaire, tout en permettant l'étude de la réaction entre le méthanol et le nickel. Sa plage de fonctionnement se situe entre 80 °C et 150 °C et entre 1,8 bar et 14 bar. Il s'agit d'un thermosiphon gravitaire. Le pompage capillaire n'était pas envisageable dans notre banc d'essais car cela ne permet pas d'avoir un procédé modulaire comme cela est requis pour un pilote ayant des visées expérimentales. Il est néanmoins composé d'un évaporateur, d'un condenseur et d'une capacité qui remplit un rôle similaire à celui du réservoir des boucles industrielles. Elle permet à la fois d'imposer à la boucle un couple pression/température d'équilibre mais aussi de stabiliser le fonctionnement de cette dernière en servant de volume tampon.

A la fois le dimensionnement puis la mise en fonctionnement de ces bancs d'essais a constitué une partie significative de la thèse. De nombreux problèmes sont survenus lors du démarrage des bancs d'essai, ainsi que lors de leurs fonctionnements initiaux. Le condenseur était surdimensionné comparé à l'évaporateur, les joints se détérioraient progressivement au contact du nickel, l'huile thermique se dégradait lorsque l'on s'approchait des 200 °C... La recherche de solutions à ces problèmes a donc constitué une charge de travail importante avant de pouvoir réaliser les tests voulus.

Les résultats expérimentaux ont montré que la boucle répondait bien aux critères fixés dans le cahier des charges au niveau des gammes de température et de pression. Le fonctionnement de ce banc d'essais n'étant cependant pas aisé à comprendre, des résultats thermiques et hydrauliques ont donc été présentés afin d'améliorer sa compréhension globale. L'apport de liquide et/ou son reflux dans la capacité est l'élément qui stabilise la boucle. En effet, quand le besoin en vaporisation augmente, la quantité de liquide dans l'évaporateur va augmenter, favorisant le transfert thermique à son niveau. Il permet de plus de fonctionner dans des conditions variées en ce qui concerne la vapeur sortant de l'évaporateur : elle peut être saturée ou surchauffée.

Un modèle numérique simple a été mis au point, dont le but est de décrire le plus précisément possible les niveaux de températures dans la boucle. Pour cela, nous avons décidé de ne pas faire de maillage du dispositif et un système de 25 équations à 25 inconnues a été établi pour décrire le comportement stationnaire du dispositif. Ce système a été résolu sous Matlab. Le modèle permet d'identifier correctement les niveaux de température, notamment en ce qui concerne la surchauffe de la vapeur dans la boucle.

Enfin, un étalonnage du micro-chromatographe a été réalisé à l'aide de bouteilles de gaz étalon en se servant du réacteur Batch. Cet étalonnage a montré que la mesure de chacun des probables produits non condensables de la réaction, H₂, CO et CO₂ variait linéairement avec la fraction molaire dans une gamme de concentration allant de 0,01 % (100 ppm) à 5 %. Cependant, pour le CO₂, la pression du milieu de prélèvement a une influence sur la mesure ce qui n'est pas le cas

pour le CO et l'H₂. Il faut donc tenir compte de la pression lors de la conversion de l'aire mesurée en fraction molaire. Un étalonnage de l'eau a également été effectué bien que l'appareil ne soit pas particulièrement adapté à la détection de l'eau.

Résultats chimiques et exploitation

I. Détermination du mécanisme en phase gaz

1.1) Caractérisation du nickel poreux avant réaction

1.1.1 Microscope à balayage électronique

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS) ont été réalisées au sein du laboratoire IPREM- CNRS UMR 5254 (Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux).

Les images réalisées par MEB sont présentées sur la figure 57. L'image (a) représente une vue globale de la surface de nickel. On peut observer que la surface apparaît comme régulière avec cependant des zones sombres qui la traversent. L'image (b) présente la même surface mais avec un zoom supérieur ($\times 150$) où l'on peut mieux distinguer les zones sombres (rectangle vert).

Les images c et d correspondent respectivement aux zones claires et sombres avec un grossissement permettant d'observer la structure du nickel poreux. Les rayures présentes sur la vue « dé-zoomée » sont probablement dues à un endommagement mécanique de la surface du fritté, comme une rayure, car elles sont identiques du point de vue microscopique. Les « grains » identifiés possèdent une forme allongée, fine avec des ramifications. On constate que le matériau présente une porosité et un enchevêtrement de structures très importants.

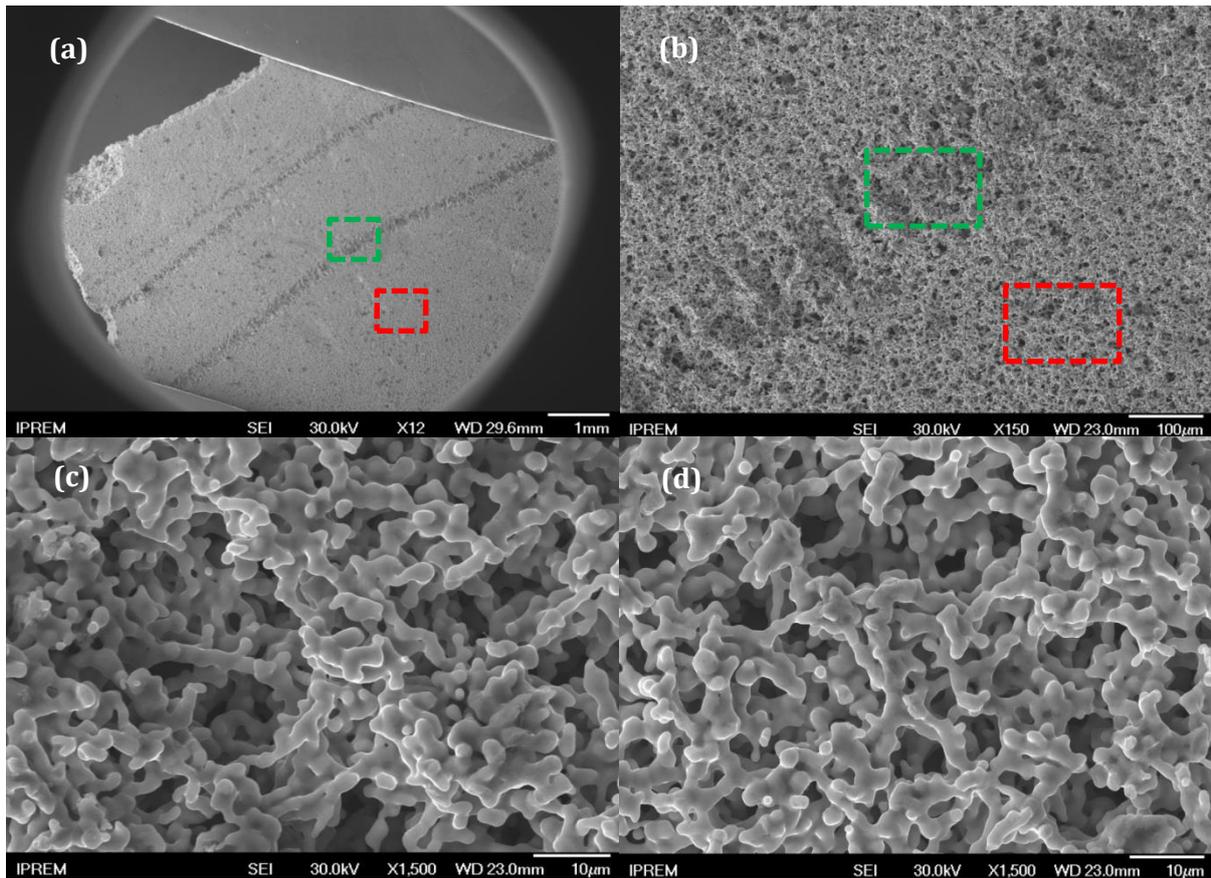


Figure 57: photographie de la surface de nickel poreux réalisée à l'aide d'un microscope à balayage électronique

1.1.2 Spectrométrie Photoélectronique à rayon X (XPS)

Dans un premier temps, deux analyses XPS ont été effectuées sur le nickel fritté, la première au niveau de la surface du matériau et la seconde sur la tranche (après avoir découpé le morceau de nickel). L'objectif de ces analyses est de caractériser l'environnement du nickel fritté en surface, puis d'effectuer une comparaison avec le volume, avant que le nickel ne soit mis en contact avec le méthanol. Les résultats quantitatifs obtenus à partir de spectres dit généraux (figure 58) sont présentés dans le tableau 7. Rappelons que l'XPS est une technique d'analyse d'extrême surface qui sonde approximativement les cinq premiers nm de l'échantillon en environnement ultra-vide (10^{-9} Pa) ce qui exclue l'observation d'espèces physisorbées.

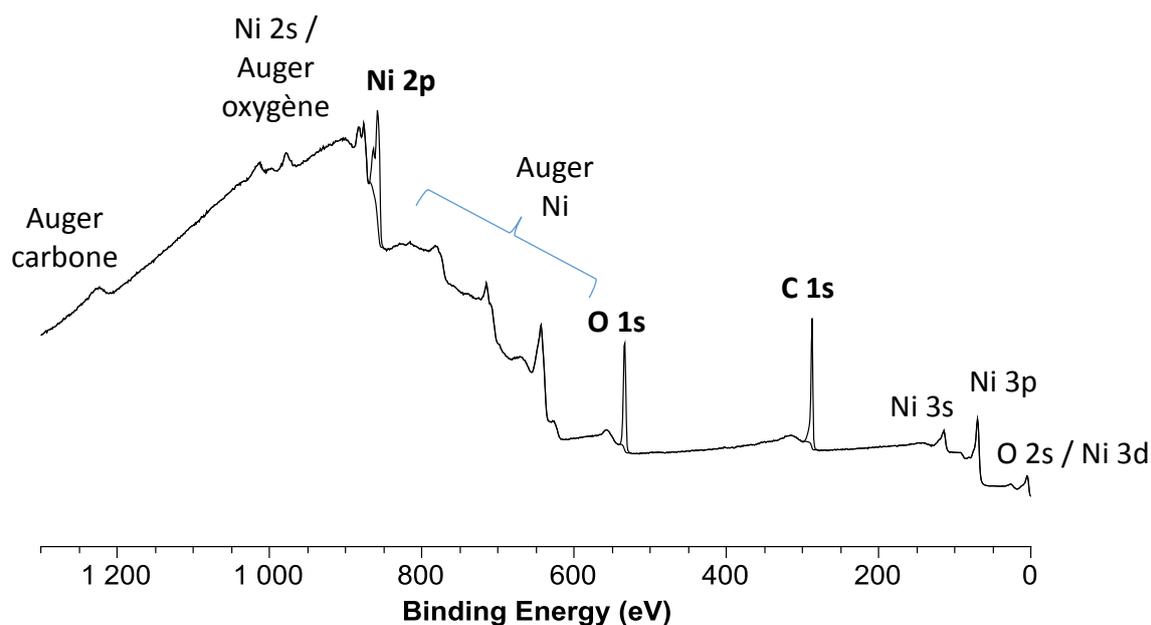


Figure 58 : exemple de spectre XPS général de la surface d'un échantillon n'ayant subi aucun traitement. Les principaux pics de cœur sont indiqués ainsi que les transitions Auger des éléments carbone, oxygène et Ni. En gras, apparaissent les pics de cœur analysés

Eléments chimiques	% atomique en surface	% atomique sur la tranche
Oxygène	22,3	17,5
Carbone	63,1	60,2
Nickel	14,6	22,3

Tableau 7 : tableau quantitatif issu des analyses XPS sur la surface et la tranche du matériau

La première constatation est que la quantité de nickel présent à la surface du fritté est inférieure à 15 % (14,6 en % atomique) et augmente au niveau de la tranche (22,3 %). Cette faible quantité s'explique tout d'abord par la présence de carbone de contamination à la surface du solide, phénomène inhérent à tous les matériaux, sauf ceux spécialement fabriqués et transportés dans des conditions spécifiques pour éviter cette pollution. Ce niveau de pollution (de type carbone aliphatique) est classique pour tout métal en contact avec l'atmosphère et qui a été manipulé sans précaution particulière. On peut également noter la présence d'oxygène en quantité non négligeable au sein du matériau.

En comparant les mesures correspondant à la surface et à la tranche, on observe classiquement que la quantité d'oxygène est inférieure au niveau de la tranche. La présence de nickel probablement oxydé est plus importante sur la surface du matériau. Cette différence s'explique aisément par le contact avec l'air ambiant qui oxyde la surface frittée. La proportion de carbone est proche pour les deux analyses. Le fritté étant produit à partir d'une poudre de nickel, c'est sur cette poudre que va initialement se déposer le carbone. Cette teneur est, en toute logique, la même en différents points du fritté, la contamination ayant lieu préalablement au procédé de

frittage. Enfin, la différence de teneur en nickel entre ces deux surfaces s'explique par la moindre concentration en nickel oxydé au niveau de la tranche.

Ces analyses ont été effectuées sur trois échantillons de nickel. Les teneurs des différents constituants sont semblables sur tous les échantillons analysés ce qui semble montrer l'homogénéité et la répétabilité du procédé de fabrication. Les teneurs présentées dans le tableau 7 sont celles obtenues sur un des échantillons analysés.

La figure 59 présente les pics de cœur XPS Ni2p, O1s et C1s obtenu en haute résolution de la surface d'un échantillon n'ayant subi aucun traitement. Ces pics de cœur sont choisis car ils présentent la plus grande section efficace de photoionisation, donc la possibilité d'obtenir une excellente résolution pour une analyse quantitative et qualitative des spectres. Le tableau 8 reporte les données quantitatives issues des spectres obtenus en haute résolution.

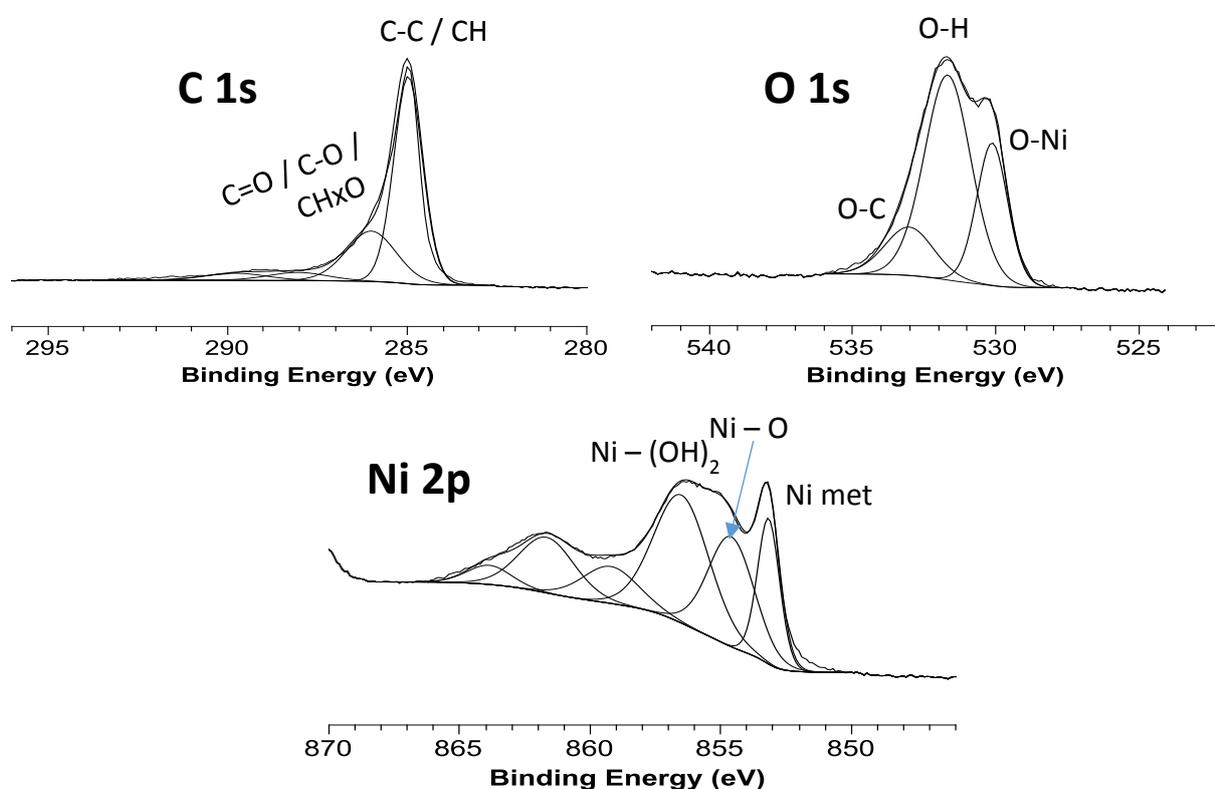


Figure 59 : analyses XPS haute résolution Ni2p, C1s, O1s pour un échantillon n'ayant subi aucun traitement

Pics de cœur	Energie de liaison (eV)	% Atomique
C 1s CC CH	285,0	42,1
C 1s	286,0	17,8
C 1s	287,5	3,4
C 1s	289,3	3,1
Ni 2p Met	853,2	1,7
Ni 2p NiO	854,7	3,5
Ni 2p NiOH ₂	856,6	3,0
Ni 2p Met Sat	859,0	1,2
Ni 2p NiO sat	861,7	1,9
Ni 2p NiOH ₂ sat	863,9	0,3
O 1s NiO	530,1	6,0
O 1s OH	531,7	12,9
O 1s CO	533,0	3,2

Tableau 8 : analyses XPS issues des spectres hautes résolution Ni2p, C1s, O1s

Le pic Ni2p présente trois composantes caractéristiques (853,2 eV – 854,7 eV – 856,6 eV), associées à du nickel métallique, à un oxyde nickel de type NiO et à un hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ (MC. Biesinger et al. 2009). Les 3 autres composantes localisées à plus hautes énergies de liaisons sont attribuées à des pics satellites, pics secondaires de photo-ionisation classiquement observés pour les composés métalliques des éléments d. La présence de trois types de sites de nickel (métallique, oxyde et hydroxyde) constitue un résultat significatif car la partie bibliographique présentée précédemment a montré que le méthanol ne réagissait pas de la même manière au contact de ces différents sites. La présence de NiO et de NiOH est confirmée à partir de l'analyse du pic de cœur O1s qui présente 3 composantes. Celle située à basse énergie de liaison (530,1 eV) est caractéristique des anions O²⁻ en présence de métal (NiO) tandis que celle localisée à 531,7 eV correspond à l'environnement hydroxyde (anions O⁻). La dernière composante à 533,0 eV correspond à des liaisons C-O.

Le pic C1s du carbone présente une composante principale localisée à 285 eV, caractéristique d'atomes de carbone aliphatique (liaisons C-C et C-H), qualifié de carbone de contamination. Les composantes à plus haute énergie de liaison sont attribuées à des environnements de carbone oxydé. (type CH_xO, C-O et C=O).

1.1.3 Analyses BET

Des analyses BET ont été effectuées au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFCR-UPPA) sur le nickel poreux fournies par EHP avec un BET mètre micromeritics Tristar II 3020. Le gaz adsorbé utilisé pour les analyses est de l'azote.

La première analyse porte sur un cube de nickel d'environ 1 cm d'arête. La surface spécifique déterminée, a , vaut $0,1900 \pm 0,0045 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Une seconde analyse a été effectuée sur du nickel, réduit à l'état de poudre par broyage. La surface spécifique mesurée est de $a = 0,2270 \pm 0,0034 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

La surface spécifique ici déterminée est très importante d'un point de vue cinétique. Pour une masse de nickel constante, plus la surface spécifique est grande, plus le solide offre une surface de contact importante au méthanol. Or, la réaction étudiée est une interaction de surface entre le méthanol et le nickel. De ce fait, il peut être considéré que la cinétique de réaction est proportionnelle à la surface de nickel.

1.2) Résultats chimiques dans le réacteur Batch

1.2.1 Tests chimiques préliminaires

Les premiers tests réactionnels dans le réacteur ont été effectués en utilisant un nickel fritté acheté dans le commerce et conçu pour servir de filtre pour les particules de faible taille. Les tests utilisant ce matériau avaient pour finalité de vérifier le fonctionnement des bancs de test et le protocole expérimental. Les résultats obtenus avec ce nickel ne sont cependant pas comparables à ceux obtenus avec le nickel des boucles fluides diphasiques à pompage capillaire du fait des différences à la fois de la surface spécifique entre ces deux nickels et de leurs états de surface. Ces tests ont cependant permis de mettre en évidence les éléments à modifier sur les bancs expérimentaux présentés précédemment, afin d'obtenir des outils fonctionnels et aptes à étudier la cinétique de dégradation d'un couple matériau/fluide.

Un test à blanc a été réalisé avec du méthanol pur à 150 °C, sur 10 jours et en l'absence de nickel catalytique. Ce test a permis de constater que dans ces conditions, le méthanol était chimiquement stable, c'est-à-dire qu'il n'y avait pas de dégradation purement thermique du méthanol.

1.2.2 Essais avec nickel sans prétraitement

Une fois les modifications du réacteur effectuées à partir des tests avec le nickel commercial, les expérimentations ont pu être réalisées avec le nickel fourni par EHP, qui est celui utilisé dans leurs boucles diphasiques à pompage capillaire.

Un premier test a été effectué à 150 °C, avec une masse de catalyseur de 5,402 g, en suivant le protocole décrit dans la partie expérimentale.

Résultats chimiques

La réaction étant catalysée par le nickel, les résultats sont rapportés à la masse de catalyseur et présentés en mol par gramme de catalyseur. Ils sont présentés sur la figure 60.

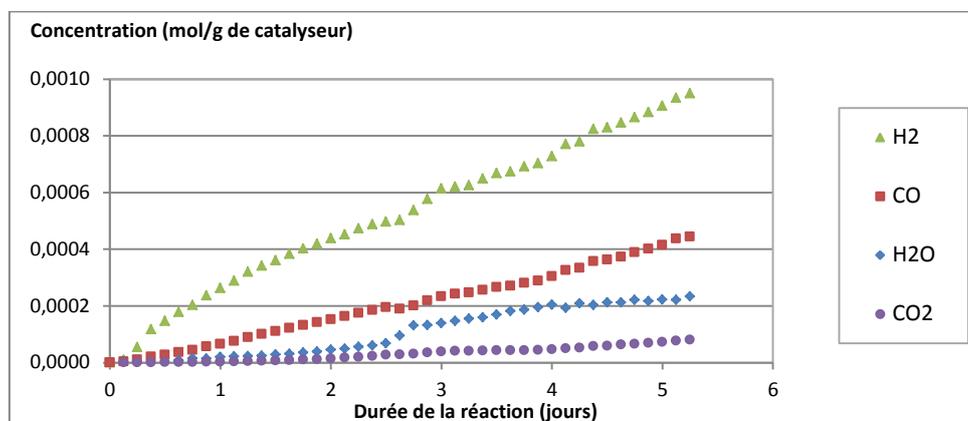


Figure 60 : évolution de la composition des produits de la réaction, à 150 °C et avec 5,402 g de nickel « EHP »

Quatre composés ont été détectés avec une concentration croissante dans le temps. Il s'agit de l'hydrogène (H₂), du monoxyde de carbone (CO), de l'eau (H₂O) et du dioxyde de carbone (CO₂). L'hydrogène est détecté en quantité la plus importante. Au tout début de la réaction, après un court temps de latence, la vitesse de production (pente de la courbe) augmente puis elle rediminue et semble devenir constante : la production d'hydrogène augmente alors avec une cinétique quasiment linéaire. Le deuxième composé avec la concentration la plus élevée est le monoxyde de carbone, qui augmente lui de manière quasiment linéaire. Viennent ensuite l'eau et enfin du dioxyde de carbone. L'évolution de la concentration de ces deux composés semble aussi linéaire, avec cependant des ruptures de pente, notamment pour l'eau aux alentours de 2,7 jours.

Un second essai dans les mêmes conditions a été effectué sur un temps plus court, de manière à vérifier la répétabilité de l'évolution des composés détectés. Les résultats sont présentés sur la figure 60 avec des symboles pleins. Les résultats de la première réaction sont rappelés avec des symboles creux.

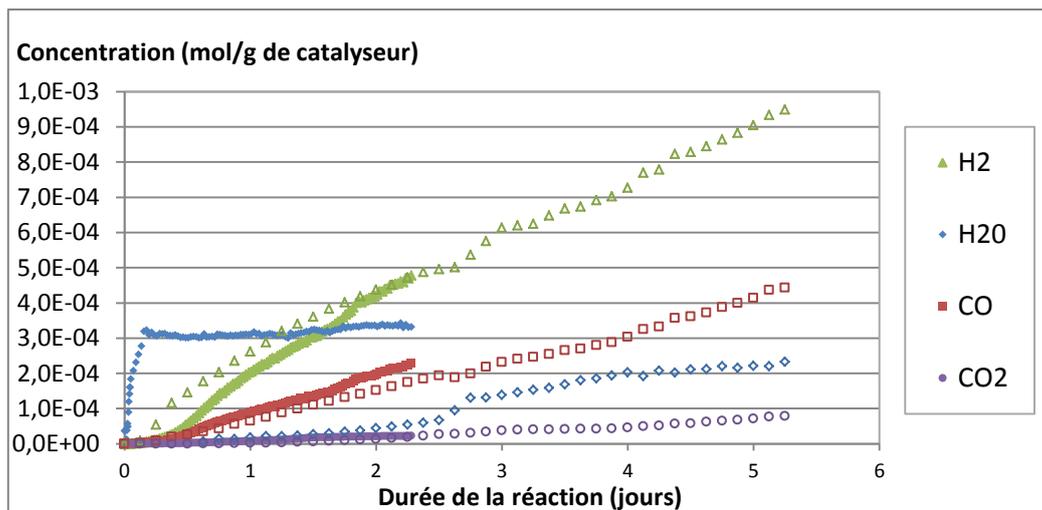


Figure 61 : comparaison de l'essai précédent (symboles vides) avec un nouvel essai (symboles pleins), à 150 °C

Il est constaté que les concentrations des composés H₂, CO, et CO₂ ont des évolutions relativement similaires, bien que la production d'hydrogène démarre moins vite. En revanche l'évolution de la concentration en H₂O est radicalement différente. Elle devient rapidement très importante puis elle atteint un palier aux alentours de 0,25 jour.

Un bilan de matière atomique sur tous les produits de la réaction est réalisé et présenté sur la figure 62 (a) et (b). Sur cette figure les concentrations atomiques du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène sont calculées. La concentration en carbone est égale à la somme des concentrations en monoxyde et dioxyde de carbone ($C_C = C_{CO} + C_{CO_2}$). La concentration en oxygène est égale à la somme de celle en monoxyde de carbone, de celle de l'eau et de deux fois celle en dioxyde de carbone ($C_O = C_{CO} + C_{H_2O} + 2C_{CO_2}$). Enfin, la concentration en hydrogène est égale à deux fois celle de dihydrogène ajoutée à deux fois celle de l'eau ($C_H = 2C_{H_2} + 2C_{H_2O}$). Cependant, cette dernière est divisée par 4 pour la rapporter au nombre d'atomes d'hydrogène présents dans une molécule de méthanol.

La partie (a) de la figure correspond à la première réaction réalisée. Il est constaté que la concentration en oxygène augmente plus vite que celles du carbone et de l'hydrogène, notamment à partir du milieu de la réaction. La concentration en hydrogène est également plus élevée que celle de carbone. Sur la partie (b) de la figure qui correspond à l'essai de répétabilité, la concentration en oxygène devient bien plus importante que celle d'hydrogène et de carbone dès le début de la réaction, avant que l'écart ne se stabilise. Dans l'hypothèse où les quatre composés détectés seraient des produits de la dégradation du méthanol, les concentrations atomiques pondérées devraient toutes être à peu près égales. Ce n'est pas le cas ici, ce qui laisse penser qu'un produit, probablement l'eau, n'est pas issu de la réaction catalytique du méthanol sur le nickel.

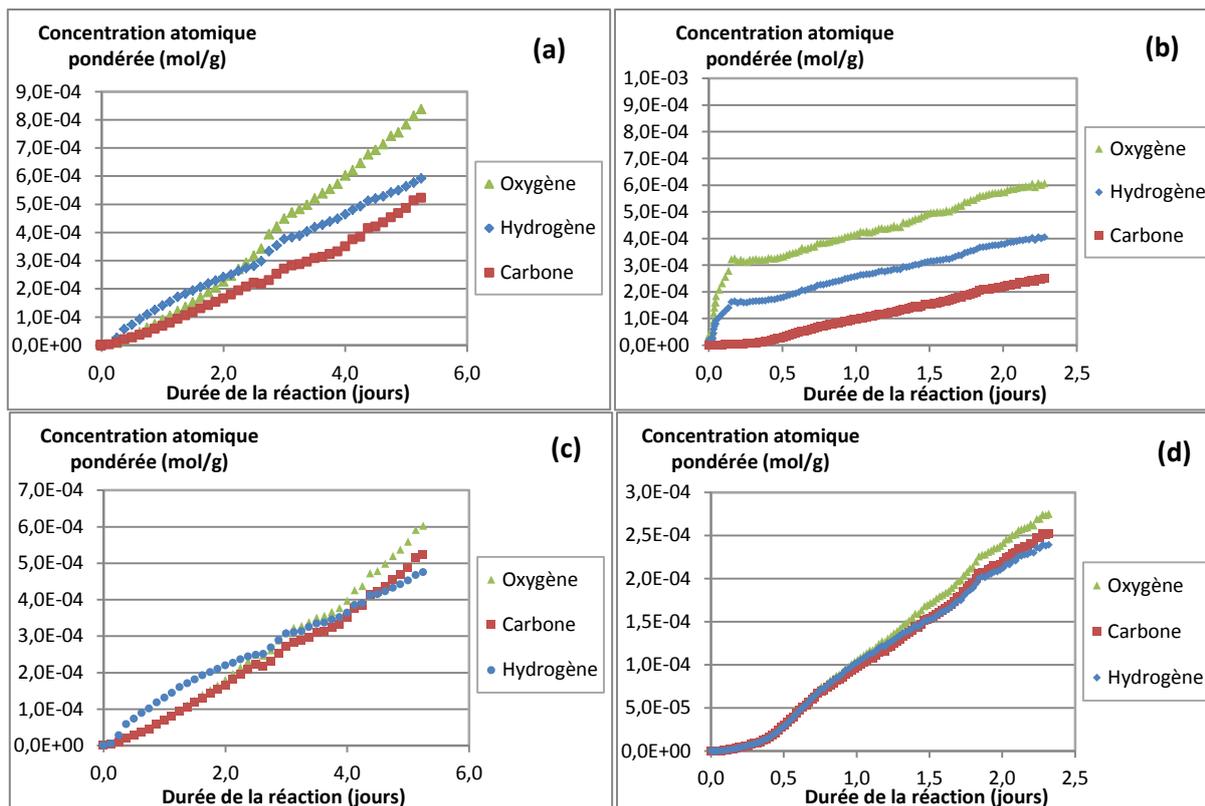


Figure 62 : concentration atomique pondérée pour tous les produits de la réaction 1 (a) et 2 (b), ainsi que des produits de la réaction 1(c) et (2), en excluant l'eau

Afin de se conforter dans cette idée, les bilans atomiques de matière ont été effectués sur les produits de la réaction en excluant l'eau. La figure 62 (c) et (d) présente ce bilan de matière, appliqué aux deux réactions. Dans les deux cas de figure, les courbes des différents composés sont bien plus proches que celles réalisées en intégrant l'eau dans le bilan. Il est tout de même constaté qu'en fin de réaction, l'oxygène a une concentration légèrement supérieure aux deux autres espèces atomiques.

Une hypothèse qui permettrait d'expliquer l'évolution de ces bilans est de considérer que l'eau n'est pas un produit de la dégradation du méthanol. Elle est probablement présente dès l'instant initial à l'état adsorbé sur le nickel, duquel elle désorbe progressivement. La raison pour laquelle l'évolution de l'eau est très différente entre les deux essais pourrait alors être l'état de surface initial des échantillons. Ces deux essais ont en effet été réalisés à deux périodes différentes de l'année (l'un en hiver, l'autre au printemps) avec des conditions extérieures de température, pression et hygrosco pie très différentes qui pourraient expliquer une quantité d'eau initialement adsorbée très différente d'un échantillon à l'autre. En ce qui concerne le bilan atomique sur l'oxygène, le fait qu'il soit supérieur à ceux du carbone et de l'hydrogène pourrait s'expliquer par l'utilisation d'oxygène provenant des sites Ni-O pour former certains produits de la réaction (en particulier CO_2).

1.2.3 Essai avec du nickel étuvé

Pour s'affranchir de cette quantité d'eau adsorbée différente d'un essai à l'autre et plus généralement pour homogénéiser l'état de surface initial des morceaux de catalyseur, une mise à l'étuve des morceaux de nickel a été pratiquée juste avant leur introduction dans le réacteur. Ils ont été placés dans une étuve à 200 °C, pendant une durée de 6 h. Puis ces morceaux de nickel ont été introduits dans le réacteur batch. Un premier test a été effectué à 150 °C.

Résultats dans le réacteur batch

Pour cette réaction, l'évolution de la concentration des composés est présentée sur la figure 63.

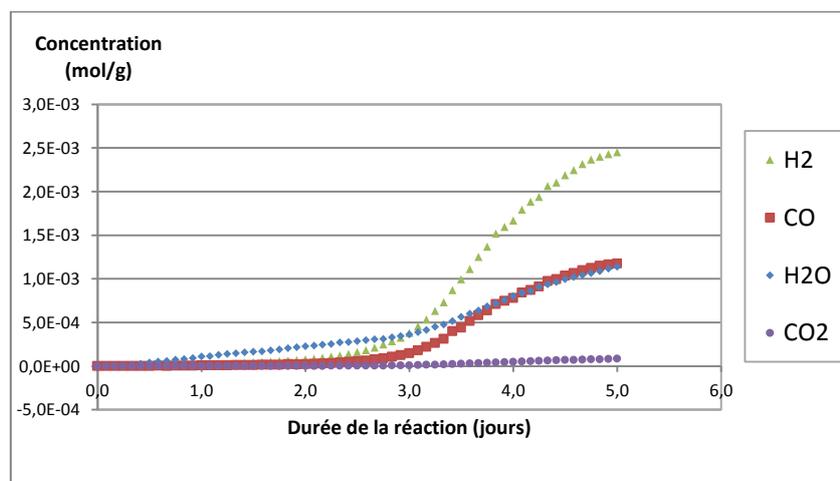


Figure 63 : évolution de la composition des produits de la réaction, à 150 °C et avec 2,846 g de nickel étuvé

Il est constaté pour cette réaction que la concentration de tous les produits de la réaction augmente très lentement dans un premier temps. Puis aux alentours de trois jours, leur vitesse d'apparition augmente très rapidement, avant que leur vitesse ne s'infléchisse à nouveau. Le comportement de ces courbes est différent de celui observé sur les tests initiaux où il n'y avait pas d'étuvage. Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en œuvre lors de cette réaction, une analyse MEB et des analyses XPS ont été effectuées à différents stades de la réaction.

Analyse MEB

Des analyses par microscopie à balayage électronique ont été réalisées afin de visualiser l'évolution de la structure du poreux au cours de la réaction. Une première analyse a été réalisée sur un échantillon n'ayant pas subi de réaction, une autre sur un échantillon après 1 jour de réaction et enfin après 5 jours de réaction. Les images sont présentées sur la figure 64 avec trois échelles de résolution ($\times 300$, $\times 1000$ et $\times 5000$) pour chaque échantillon. Le nickel fritté présente dans ces trois cas une grande porosité. Le zoom de 5000 permet d'observer en détail la forme des grains de nickel. Ces derniers n'ont pas une forme régulière et leur organisation semble très désordonnée. Nous ne constatons pas de différence de morphologie entre les échantillons. La réaction n'a donc pas d'influence sur la morphologie du catalyseur, donc à priori sur sa surface spécifique et donc sa réactivité (dans la mesure où la chimie de surface est identique).

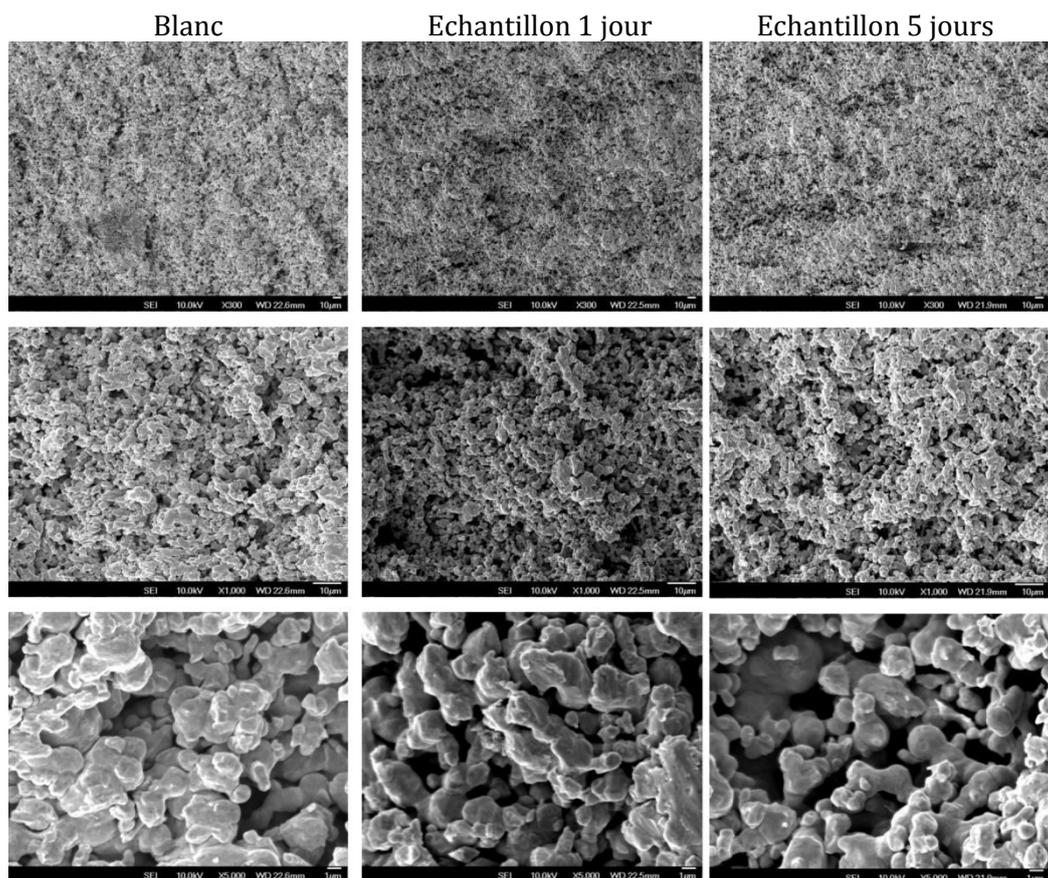


Figure 64 : Images MEB du nickel fritté à blanc, après 1 jour de réaction et après 5 jours de réaction pour des zooms de 300, 1000 et 5000

Analyses XPS

Des analyses XPS (haute résolution des pics de cœur C1s, Ni2p et O1s) ont été réalisées sur des échantillons de nickel aux différentes étapes de la réaction :

- avant tout traitement ;
- après l'étuvage ;
- après 2 jours de réaction ;
- après 5 jours de réaction.

Les résultats de la première analyse XPS (avant traitement) ont déjà été présentés. Les résultats de l'analyse après étuvage, ceux après 2 jours de réaction et ceux après 5 jours de réaction sont présentés sur la figure 65.

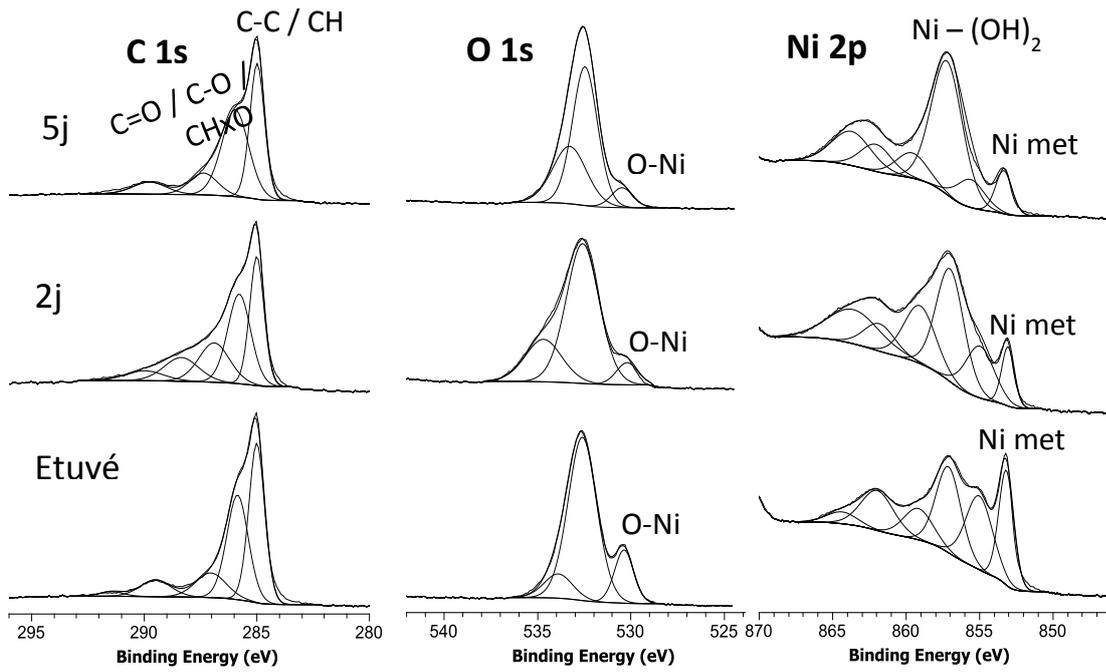


Figure 65 : spectres XPS haute résolution C1s, O1s, Ni2p après étuvage, 2 jours et 5 jours de réaction

Les pourcentages atomiques correspondant aux spectres présentés ci-dessus sont reportés dans le tableau 9.

Nom	Energie de liaison (eV)	Concentration atomique (%)		
		Ni étuvé	Ni 2 j	Ni 5 j
C 1s CC CH	285,0	24,4	17,1	18,2
C 1s	286,0	21,6	19,0	24,0
C 1s	287,5	7,2	11,1	6,8
C 1s	288,0-289,2	4,9	7,5	4,9
Total Carbone	 	58,1	54,7	53,9
Ni 2p Met	853,2	2,2	0,7	1,0
Ni 2p NiO	855,0	2,5	1,5	1,1
Ni 2p NiOH	857,1	2,7	3,1	5,9
Ni 2p Met Sat	859,2	1,2	1,8	1,1
Ni 2p NiO sat	862,0	1,6	0,8	1,2
Ni 2p NiOH sat	864,4	0,5	1,7	1,9
Total Nickel	 	10,2	7,9	10,3
O 1s NiO	530,2	4,8	2,3	2,7
O 1s	531,7-532,6	22,2	22,4	22,0
O 1s CO	533,0-533,9	3,3	7,6	12,3
Total Oxygène	 	30,3	32,3	37

Tableau 9 : analyses XPS issues des spectres haute résolution Ni2p, C1s, O1s après étuvage, 2 jours de réaction et 5 jours de réaction

La première constatation est la forte diminution de la quantité de carbone de contamination à la surface du poreux après son étuvage. En effet, cette quantité passe de 40 % avant l'étuvage, à une vingtaine de % après l'étuvage. Cette quantité continue à diminuer jusqu'à se stabiliser à aux alentours de 18 % pendant la réaction. Le rapport (tableau 10) de la quantité de carbone de contamination par rapport aux environnements de carbone liés à de l'oxygène (de type CH_xO, C-O et C=O) augmentent entre l'échantillon étuvé et celui analysé après réaction avec le méthanol. Il est néanmoins difficile à ce stade de conclure par exemple sur la présence de méthoxyle (produit de réaction attendu) chimisorbé à la surface du nickel fritté.

		Energie de liaison (eV)	Concentration atomique (%)		
Carbone de contamination	C1s	285,0	24,4	17,1	18,2
	C 1s	286,0	21,6	19,0	24,0
	C 1s	287,5	7,2	11,1	6,8
	C 1s	288,0-289,2	4,9	7,5	4,9
Ratio	 		1,4	2,20	2,0

Tableau 10 : ratio entre les liaisons carbone-oxygène et carbone-carbone

Ce résultat est confirmé lors de l'analyse du pic O1s, dont la composante située à haute énergie de liaison correspondant à des liaisons C-O augmente entre l'échantillon étuvé (3,3%) et ceux ayant subis la réaction (de 7,6% au bout d'un jour à 12,3% pour 5 jours).

Concernant le nickel, les proportions changent légèrement après l'étuvage. La concentration en nickel métallique augmente légèrement (passant de 2,9 % à 3,4 %) alors que la concentration des sites NiO diminuent et ceux de Ni hydroxylés varient peu. L'étuvage a donc pour effet de libérer des sites de nickel métallique mais dans des proportions modérées. Le nombre de sites disponibles pour l'adsorption du méthanol sur nickel métallique augmente donc.

Par contre, au bout de 2 jours et de 5 jours de réaction, on constate une augmentation relative de NiOH par rapport aux autres sites de nickel (tableau 11). Cela tend à montrer que les sites utilisés pour la réaction sont ceux du Ni métallique et les sites Ni-O. Ensuite, au cours de la réaction, les analyses XPS montrent plutôt une augmentation des environnements de type NiOH. On peut envisager qu'une absorption de méthanol (H3C-OH) non dissociative sur le nickel soit responsable de cette augmentation.

Nom	Pourcentage atomique (%)			
	Ni blanc	Ni étuvé	Ni 2 j	Ni 5 j
Ni métallique	2,9	3,4	2,5	2,1
Ni (oxyde)	5,4	4,1	2,3	2,3
Ni (hydroxyle)	3,3	3,1	4,8	7,8
Ni total	11,5	10,5	9,6	12,2

Tableau 11 : analyses XPS quantitatives issues des spectres haute résolution Ni2p, à blanc, après étuvage, après 2 jours de réaction et après 5 jours de réaction

A ce stade de l'étude XPS qui peut être considérée comme prospective, des premières indications peuvent être extraites sur la nature de la chimisorption de méthanol sur un échantillon de Ni fritté. Néanmoins, une étude systématique des intermédiaires réactionnels et de plusieurs références (méthoxy, dioxirane....) seraient nécessaires pour émettre des conclusions sans ambiguïtés et pourra être considérée comme l'une des perspectives de ce travail de thèse.

Analyses TGA

Nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique sur le matériau brut afin de savoir si la différence de répartition des sites de nickel entre le matériau brut et le matériau étuvé peut effectivement s'expliquer par une différence d'espèces chimisorbées. Nous cherchons également à savoir si de l'eau est initialement chimisorbée. (Nous parlons bien de chimisorption, car avant les analyses XPS chaque échantillon est tiré au vide poussé pour éliminer toutes les espèces physisorbées.) Les résultats sont représentés sur la figure 66. L'axe des abscisses représente la durée de l'analyse en secondes. La courbe bleue correspond à l'évolution de la température de l'analyse. Une rampe est d'abord appliquée jusqu'à 200°C. Puis un palier est maintenu à cette température durant 6 heures. Enfin, une nouvelle rampe est appliquée jusqu'à 400°C. La courbe rouge représente les résultats corrigés de l'analyse. Au début de l'étuvage une baisse modérée et progressive de la masse de l'échantillon jusqu'à 200 °C est constatée. Durant le palier à 200 °C, la

masse ne varie presque pas. Puis vers 300 °C, une perte de masse rapide d'environ 0,7 mg est constatée.

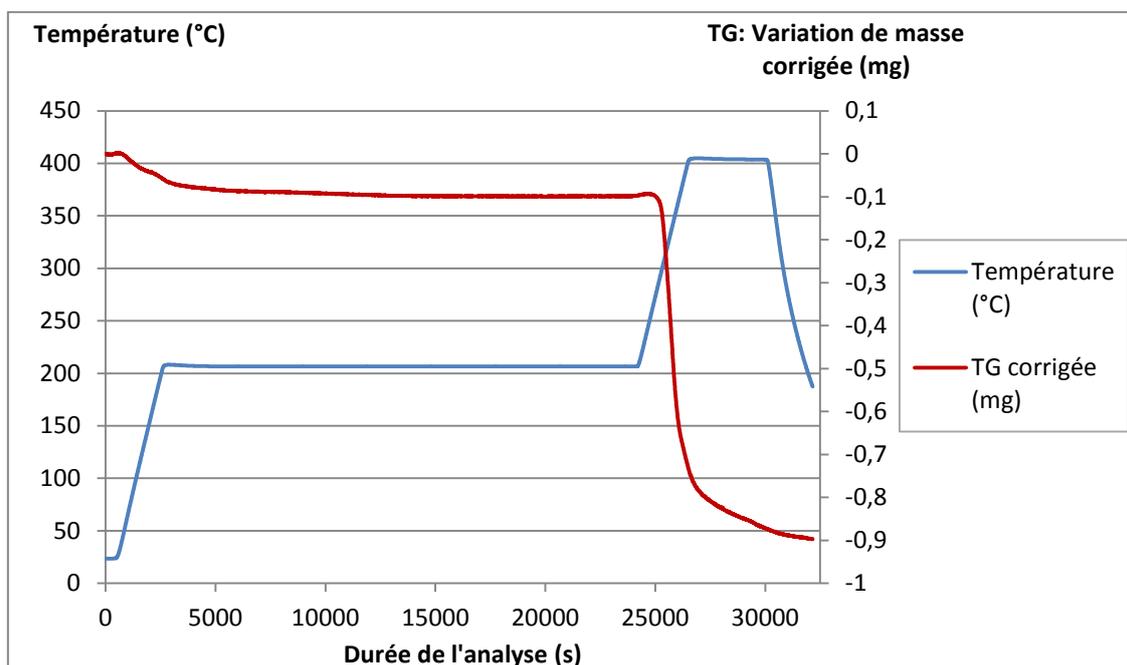


Figure 66 : résultats de l'analyse de thermogravimétrie

La perte de masse initiale de l'échantillon correspond probablement à l'élimination d'une partie du carbone de contamination, tel que constaté sur les analyses XPS, ainsi qu'à l'eau éventuellement physisorbée. Elle pourrait expliquer que la proportion de Ni augmente sur le matériau étuvé. Ensuite, le fait que la masse ne varie pas durant les 6 h du palier à 200 °C permet de supposer que si d'autres espèces (en particulier l'eau) sont initialement chimisorbées sur le matériau brut, l'étuvage à 200°C pendant 6 heures n'est pas suffisant pour les désorber et donc que ces espèces seront toujours présentes sur le matériau introduit initialement dans le réacteur batch, que ce matériau soit étuvé ou non. Enfin, entre 200°C et 400°C, une perte de masse significative est constatée. Elle résulte probablement d'une désorption de l'eau chimisorbée : le niveau de température correspond à celui proposé par Chen et al. en 2008 (493K, soit 220°C) et les analyses XPS ont bien montré que les sites de Ni hydroxylé, incluant les liaisons -OH et l'eau chimisorbée, sont présents sur le matériau étuvé ou non étuvé. On peut donc émettre l'hypothèse que l'eau analysée dans le réacteur batch provient de cette eau initialement chimisorbée. Cependant elle n'est probablement pas désorbée sous l'unique effet de la température (comme c'est le cas lors de l'analyse thermogravimétrique) car cette dernière n'est que de 150°C dans le réacteur, mais sous l'effet du déplacement de cet équilibre dû aux évolutions du taux de recouvrement et des différentes espèces présentes dans le réacteur

Cependant, les analyses XPS montrent plutôt une augmentation des sites de Ni hydroxylé. Mais comme nous l'avons déjà signalé, on peut envisager qu'une absorption de méthanol (H3C-OH) non dissociative sur le nickel soit responsable de cette augmentation (absorption directe sur un site de Ni métallique, ou remplacement d'une molécule d'eau - voir paragraphe suivant sur le mécanisme de formation de l'eau -).

1.3) Mécanismes proposés

1.3.1 Mécanisme de formation de CO et H₂ et CO₂

Les analyses XPS et les résultats chimiques obtenus dans le réacteur batch, ont fourni des informations permettant de proposer le mécanisme réactionnel de la réaction de décomposition du méthanol au contact du nickel. La formation d'hydrogène et de monoxyde de carbone constitue le mécanisme principal de cette réaction, celle de CO₂ étant un mécanisme secondaire. Les sites qui semblent être utilisés pour la réaction sont du Ni métallique et du Ni-O, nous pensons donc que le mécanisme réactionnel pourrait être celui proposé par Matsumura et Tode sur la base des travaux de Yasumori et al. Le mécanisme proposé par Matsumura et Tode est présenté sur la figure 67 (à droite) à côté de celui de Yasumori et al. qui est rappelé.

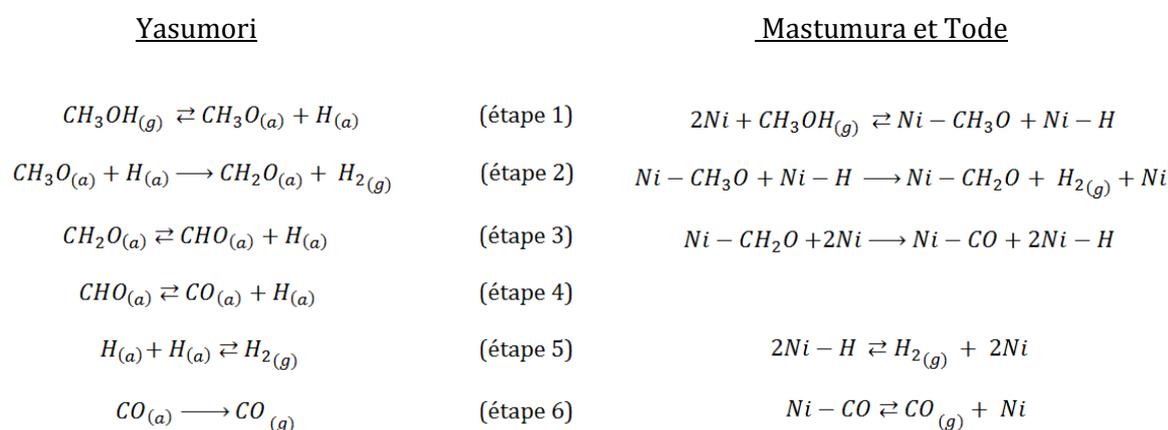


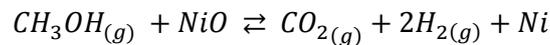
Figure 67 : mécanismes de décomposition du méthanol au contact du nickel présenté par Yasumori et al. (1967) à gauche et par Mastumura et Tode (2001) à droite

Selon ce mécanisme, le méthanol subit une adsorption dissociative sur des sites de nickel métallique pour former du méthoxyle ($Ni - CH_3O$). L'étape suivante est la perte d'un atome d'hydrogène lié au carbone, par réaction avec un autre atome d'hydrogène adsorbé, pour former du formaldéhyde ($Ni - CH_2O$), et du dihydrogène gazeux. Cette étape est considérée comme étant l'étape limitante de la réaction.

Ensuite, la décomposition du formaldéhyde peut être représentée en une ou en deux étapes, en faisant apparaître l'intermédiaire formyle. Dans le modèle ci-dessus, cette étape n'est pas représentée car, le formyle étant très instable, il est décomposé très rapidement après sa formation et influe peu sur la réaction.

Deux atomes d'hydrogène adsorbés ainsi qu'une molécule de monoxyde de carbone adsorbée sont ainsi formés. Les étapes 4 et 5 sont des étapes de désorption menant à la formation de composés gazeux. Ces étapes sont équilibrées, d'où la coexistence de l'état adsorbé et gazeux. Cependant, d'après la littérature, l'équilibre d'adsorption de l'hydrogène est décalé vers l'hydrogène gazeux.

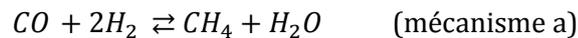
La formation de dioxyde de carbone s'explique quant à elle par l'adsorption et la décomposition du méthanol sur du nickel oxydé, tel que présenté par Natile et Glisenti en 2002 à partir des travaux de Xu et Goodman en 1995 (voir figure 33) et indiqué ci-dessous :



1.3.2 Mécanisme de formation de l'eau

L'eau détectée a quant à elle plusieurs origines possibles.

- a) Une hydrogénation du CO conduirait à la formation conjointe d'eau et de méthane, comme l'ont mis en évidence de Bokx et al. en 1989.

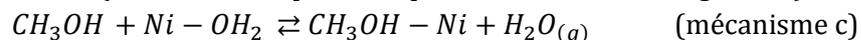


Une autre possibilité est qu'elle provienne de mécanismes de chimisorption. Les cas suivants sont alors possibles :

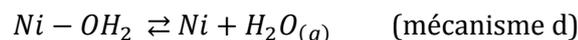
- b) l'adsorption dissociative du méthanol sur un site de nickel hydroxylé qui entraîne la formation et la désorption de l'eau (mécanisme III présenté par Natile et Glisenti, figure 32).



- c) la désorption d'une molécule d'eau chimisorbée remplacée par une molécule de méthanol (mécanisme IV présenté par Natile et Glisenti, figure 32).



- d) la désorption d'eau préalablement chimisorbée suite à une variation de l'équilibre.

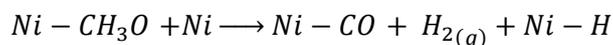


Comme nous l'avons déjà évoqué, les bilans matière sur les espèces atomiques semblent conduire à la conclusion que l'eau ne provient pas directement de la décomposition du méthanol. Les mécanismes privilégiés sont alors l'adsorption d'une molécule de méthanol à la place d'une molécule d'eau, engendrant sa désorption (mécanisme c), et la désorption simple de l'eau sous l'effet d'un déplacement de l'équilibre thermodynamique (mécanisme d). Bien que l'adsorption dissociative du méthanol sur un site de nickel oxydé engendrant la formation d'une molécule d'eau (mécanisme b) n'ait pas été mise en évidence par les bilans atomiques, elle ne peut pas être exclue. Enfin, la réaction de recombinaison des produits de la réaction principale pour former de l'eau (mécanisme a) semble quant à elle improbable car le méthane n'a pas été détecté.

1.3.3 Evolution des concentrations des produits à partir des mécanismes réactionnels proposés

L'évolution des produits de la réaction sur l'échantillon étuvé n'est pas classique et est assez évocatrice d'une réaction auto-catalytique.

Matsumura et Tode, ont proposé que l'étape 3 ne serait pas un mécanisme équilibré, mais une réaction totale très rapide. En combinant alors les étapes 2 et 3, on obtiendrait la pseudo-réaction suivante :



La vitesse de cette pseudo-réaction serait donnée par celle de l'étape limitante, c'est-à-dire l'étape 2, puisque l'étape 3 peut être considérée comme instantanée. Cette vitesse s'écrit :

$$v_2 = k_2 \theta_{CH_3O} \theta_H$$

Où θ_{CH_3O} et θ_H représentent les taux de recouvrement du méthoxyle et de l'hydrogène.

Donc puisque $Ni - H$ est produit par cette pseudo-réaction et que θ_H apparaît dans l'expression de sa vitesse, en début de réaction, lorsque θ_H est faible, la vitesse est faible, puis lorsque $Ni - H$ est produit, θ_H augmente et la vitesse augmente. On a donc un comportement de réaction auto-catalytique. Cependant dans une réaction auto-catalytique, après ces deux phases (vitesse lente, puis augmentant rapidement), une décroissance de la vitesse survient, qui s'explique par la disparition du réactif dont la concentration apparaît également dans l'expression de la vitesse. Par exemple pour la réaction $A \rightarrow B$, si la vitesse s'écrit $kC_A C_B$, lorsque C_B est faible cette vitesse est faible. Puis lorsque C_B augmente elle augmente et enfin elle rediminue lorsque C_A devient très faible. Ici, le réactif est le méthoxyle adsorbé. Or lorsqu'il réagit, cela devrait déplacer l'équilibre de l'étape 1 dans le sens de l'adsorption dissociative. Classiquement dans de tels cas de figure on fait l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) et le déplacement instantané de l'équilibre fait que le réactif n'intervient pas dans la cinétique. Pourtant ici, la vitesse, après avoir augmenté, rediminue à 4 jours de réaction. Les taux de recouvrement du méthoxyle et éventuellement de l'hydrogène doivent donc diminuer. Ceci résulte des déplacements couplés des équilibres d'adsorption : celui dissociatif du méthanol, celui de l'hydrogène, mais aussi celui du monoxyde de carbone et également celui de l'eau, car même si cette dernière n'est probablement pas un produit de la réaction, la variation de sa pression partielle (nécessairement liée à celles du monoxyde de carbone et du dihydrogène) et la variation du taux de sites libres influent sur la position de l'équilibre d'adsorption. On constate en effet une augmentation de la concentration en eau.

Les analyses XPS ont montré une augmentation du CO adsorbé. C'est logique puisque la pression partielle de CO augmente, rendant possible une augmentation de la quantité adsorbée. Cela doit être la même chose pour l'hydrogène, mais celui-ci n'est pas détectable par analyses XPS. Cependant, l'étude bibliographique a montré que l'équilibre d'adsorption de H_2 est beaucoup plus déplacé dans le sens de l'hydrogène gazeux que l'équilibre d'adsorption de CO ne l'est dans le sens du CO gazeux. Le CO pourrait donc inhiber la réaction quand sa production devient importante.

L'évolution sur du nickel non étuvé est très différente. La réaction démarre beaucoup plus tôt, mais elle n'atteint jamais une vitesse aussi élevée que dans le cas du matériau étuvé. Les analyses XPS ont montré que dans ce cas, les sites de Ni et Ni-O disponibles avant la réaction sont moindres. L'adsorption dissociative du méthanol permet alors d'atteindre plus rapidement

des taux de recouvrement importants (même si la quantité adsorbée est sans doute plus faible). La vitesse de réaction augmente donc, mais le nombre de sites étant faibles, il y a moins de produits de réaction formés, donc une pression partielle en dihydrogène plus faible et donc une quantité d'hydrogène adsorbée plus faible. Le taux de recouvrement de l'hydrogène reste alors limité, du fait de l'équilibre d'adsorption, ce qui ne permet pas à la vitesse de l'étape 2, qui est l'étape limitante, d'augmenter rapidement. L'effet auto-catalytique est bien moindre dans ce cas.

1.3.4 Influence de la température sur la cinétique de la réaction pour du nickel étuvé

Les résultats de la décomposition du méthanol sur le nickel préalablement étuvé sont présentés sur la figure 68 pour trois températures différentes. Les concentrations en hydrogène, en monoxyde de carbone et en eau sont suivies au cours du temps. Pour les trois températures, comme nous l'avons expliqué au paragraphe précédent, les vitesses de réaction sont lentes en début de réaction, si bien que les concentrations en monoxyde de carbone et en hydrogène sont très faibles. Cependant, plus la température est faible, plus l'augmentation de la vitesse va se produire tôt. Elle a lieu aux alentours de 1 jour à 130 °C, contre plus de deux jours à 150 °C.

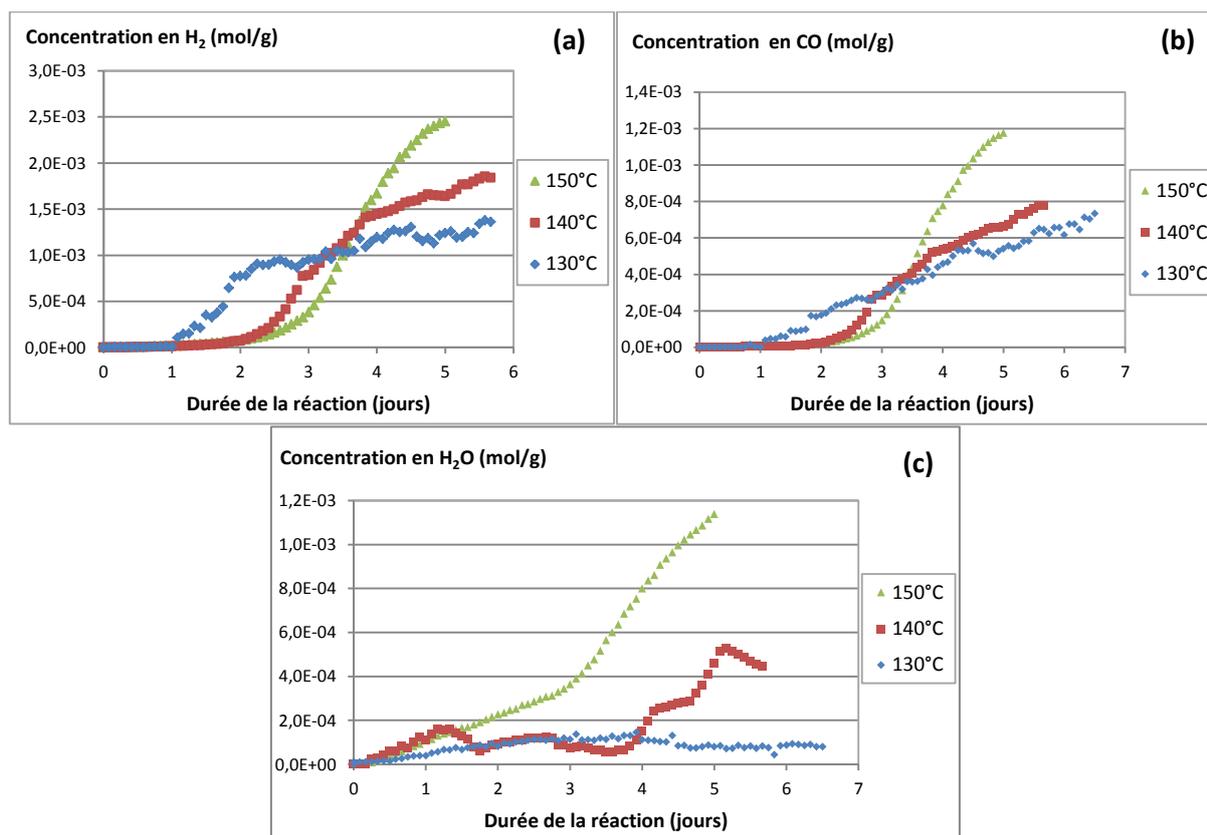


Figure 68 : évolution des concentrations en H₂ (a), CO (b) et H₂O (c) sur du nickel étuvé pour trois températures : 130 °C, 140 °C et 150 °C

Pour expliquer ce comportement, il faut considérer que le nickel après étuvage présente de nombreux sites libres. Ainsi, au début de la réaction les taux de recouvrement, θ_H et θ_{CH_3O} sont faibles. Mais comme l'adsorption est favorisée par une diminution de la température, pour les

températures les plus faibles on obtient plus rapidement des taux de recouvrement plus élevés, ce qui permet d'expliquer le démarrage plus précoce de la réaction à 130 °C qu'à 150 °C. En revanche, lorsque les taux de recouvrement deviennent importants, la différence entre les valeurs de la constante cinétique de l'étape 2, k_2 , à 150 °C, 140 °C et 130 °C fait que la vitesse est plus grande pour les hautes températures et donc la production de gaz non condensables est plus forte.

En ce qui concerne l'eau, l'évolution est plus fluctuante. Cela peut provenir du fait que le système d'échantillonnage et d'analyse n'est pas parfaitement adapté à la mesure de l'eau. Il est cependant constaté que les quantités d'eau sont plus élevées pour les températures les plus hautes. Nous avons supposé que cette dernière est issue soit d'un remplacement d'eau chimisorbée à la surface par du méthanol, soit d'une désorption d'eau chimisorbée par déplacement de l'équilibre. Dans le premier cas, (mécanisme c), d'après Natile et Glisenti, ce mécanisme peut se produire à température ambiante : il expliquerait que l'eau soit détectée dès les premiers instants et il expliquerait également que les analyses XPS montre toujours un niveau important de Ni hydroxylé (le méthanol s'adsorbant sans se dissocier, le groupement OH est toujours présent même s'il n'est pas directement lié au nickel). Dans le second cas, le niveau de température ne correspond pas au niveau constaté lors de l'analyse thermogravimétrique pour la désorption de l'eau chimisorbée, mais cette désorption d'eau pourrait se produire par déplacement de l'équilibre. Notamment lorsque le taux de sites de Ni métallique décroît, l'équilibre est déplacé dans le sens de la désorption. Ceci est d'autant plus vrai à 150°C que la désorption est un processus endothermique, et que, au bout de quelques jours, la vitesse de la réaction est plus forte à plus haute température : le taux de sites de Ni métallique décroît car ceux-ci sont utilisés par la réaction. En quelque sorte, la désorption de l'eau permet de régénérer des sites libres. Cependant, l'évolution à 140 °C questionne sur le fait de savoir si après l'étuvage l'état de surface du nickel est vraiment similaire quels que soient les essais effectués. Les analyses de thermogravimétrie ont en effet montré que la désorption de l'eau a lieu entre 200°C et 400°C alors que l'étuvage est effectué à 200°C. Rappelons cependant ici que le système d'échantillonnage et d'analyse n'est pas parfaitement adapté à la mesure de l'eau.

1.4) Influence de la granulométrie sur la cinétique de réaction

Pour vérifier si la diffusion intra-particulaire est limitante, du nickel fritté a été mécaniquement réduit en poudre afin d'en changer la granulométrie. La poudre de nickel a ensuite été étuvée pendant 6 h à 200 °C avant les essais, comme l'avaient été les morceaux de nickel fritté.

Les résultats de la dégradation du méthanol sur le nickel en poudre à 140 °C et 150 °C sont présentés sur la figure 69 à travers l'évolution temporelle des concentrations en hydrogène et en monoxyde de carbone. Pour les deux températures, la masse de catalyseur introduite est proche de 2 grammes.

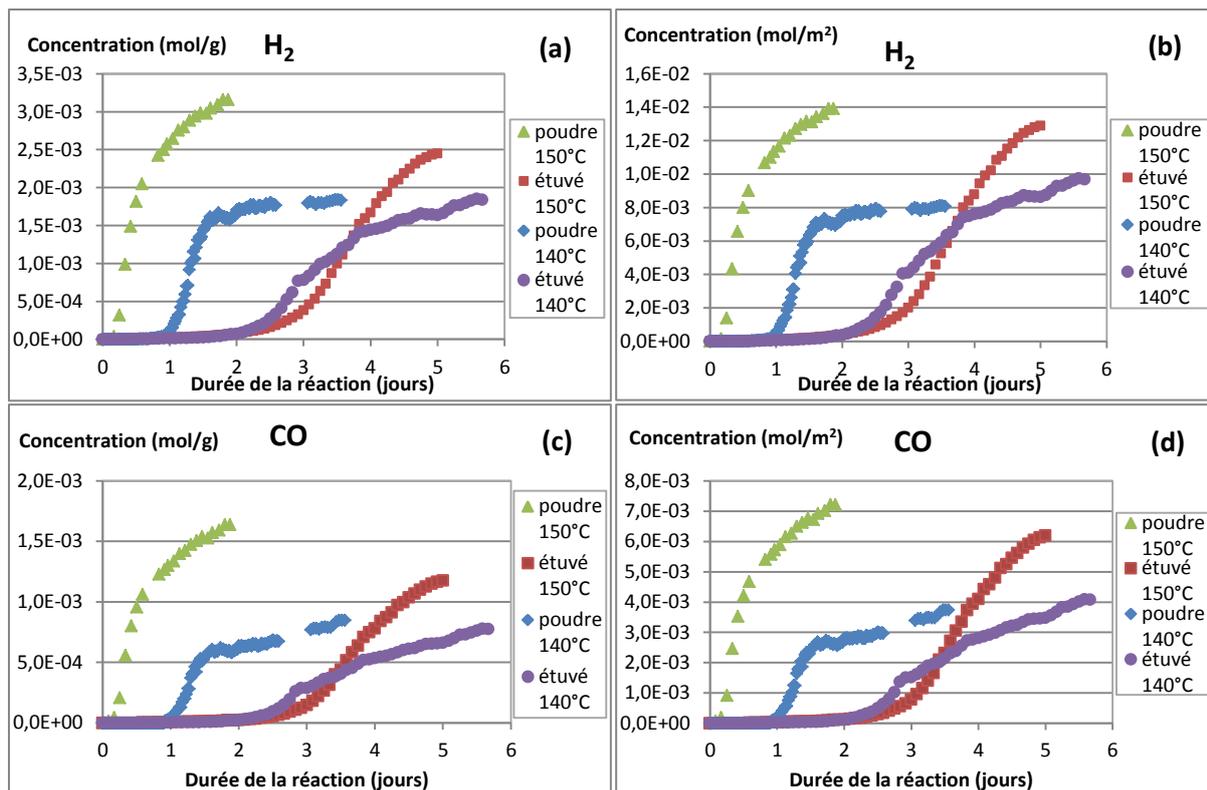


Figure 69 : évolution des concentrations en mol g⁻¹ et en mol m⁻² en H₂ et en CO sur du nickel étuvé pour deux températures : 140 °C et 150 °C

Plusieurs différences de comportement entre les deux matériaux peuvent être constatées sur ces courbes.

Une première différence, bien qu'elle soit plus extrapolée que constatée, est que pour chaque température le palier qui sera atteint en fin de réaction sera probablement sensiblement plus important avec la poudre qu'avec les morceaux de nickel. Cependant, si l'on rapporte les mesures à la surface du catalyseur, les valeurs des paliers deviennent plus proches entre la poudre et les morceaux de nickel, comme on peut le voir sur les figures (b) et (d).

La seconde différence, significative celle-ci, est le démarrage de la réaction. On avait constaté un « temps de latence » dû au temps mis par le processus d'adsorption pour avoir des taux de recouvrement significatifs en méthoxy et en hydrogène. Pour chaque température, ce temps de latence est considérablement réduit. De plus, lors des essais avec les morceaux de nickel, une augmentation de la température augmentait ce temps car cette augmentation de température n'était pas favorable à l'adsorption dissociative du méthanol (l'adsorption étant un processus exothermique). Avec la poudre, l'augmentation de la température a pour effet de diminuer ce temps de latence. Il est très probable qu'avec les morceaux cubiques de nickel, le processus est beaucoup plus limité par la diffusion interne. Cette diffusion a pour effet d'établir un gradient de concentration dans les pores du nickel et donc de réduire la quantité de méthanol au contact des sites réactionnels. En réalité, il peut s'agir au départ plus d'un problème de perméabilité que de diffusion puisque le méthanol est pur. Ensuite, quand des produits sont formés un phénomène de limitation par la diffusion vient s'ajouter à ce problème de perméabilité. La réaction est alors plus lente et on parle de cinétique apparente. Dans le cas de la poudre, il n'est pas certain que

l'on soit en régime chimique : en effet, si l'on était en régime chimique, l'adsorption étant favorisée par une diminution de la température, la réaction devrait démarrer plus tôt à 140°C qu'à 150°C. Ce n'est pas le cas. On peut sans doute expliquer ce comportement par les effets relatifs de la diffusion et de l'adsorption : globalement, la diffusion est moins limitante dans la poudre. Pour une même température, la concentration moyenne en méthanol dans les pores est donc plus importante dans la poudre que dans les morceaux cubiques. Comme la diffusion est favorisée par la température, lorsque l'on passe de 140°C à 150°C, la valeur moyenne de la concentration augmente dans les deux matériaux. Cependant, la capacité d'adsorption étant liée à la valeur de la concentration dans les pores (par l'isotherme d'équilibre), il se peut que la baisse engendrée par l'augmentation de la température soit plus importante à forte concentration (cas de la poudre) qu'à faible concentration (cas des morceaux cubiques). La figure 70 schématise ces effets relatifs possibles de la diffusion et de l'adsorption.

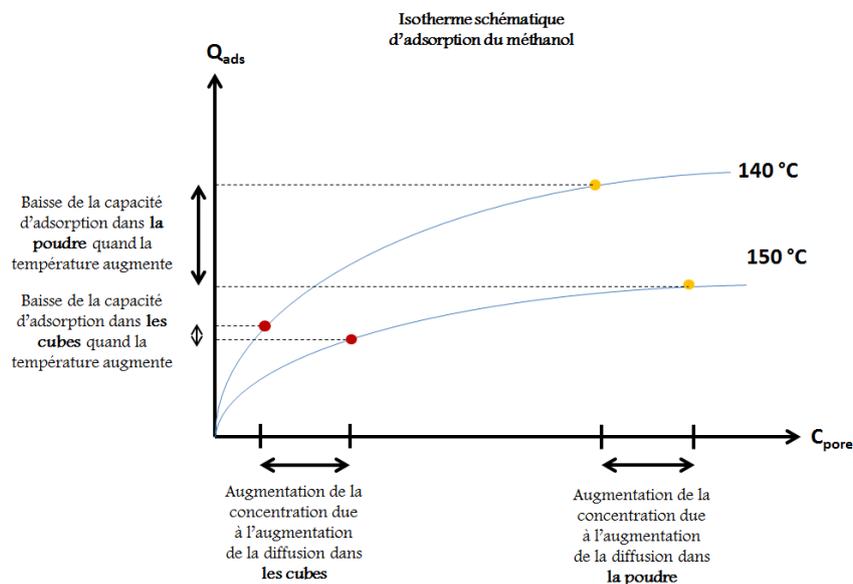


Figure 70 : schéma décrivant les effets d'une augmentation de température sur les isothermes d'adsorption sur le nickel en cube et en poudre

Pour obtenir la cinétique intrinsèque de la réaction de dégradation du méthanol, il faudrait donc encore diminuer la granulométrie et/ou être en mesure de modéliser la diffusion interne (on suppose que la diffusion externe n'est pas limitante du fait que la vapeur de méthanol est pure au début de la réaction). Cependant, dans l'application qui nous intéresse, c'est-à-dire la boucle fluide diphasique à pompage capillaire, la connaissance de la cinétique apparente est suffisante pour estimer la production de gaz non condensables (GNC) dans la boucle. A noter cependant que le pompage capillaire devrait favoriser le transfert de matière des gaz non condensables à l'extérieur du milieu poreux et s'additionne ainsi à la diffusion. Il faudrait pouvoir comparer la quantité de GNC produite dans notre boucle et dans une véritable boucle, pour une température et un temps de fonctionnement identiques, pour être en mesure d'estimer cela. Cette réflexion nous amène aux résultats du paragraphe suivant qui concerne la dégradation de méthanol dans la boucle diphasique mise au point dans le cadre de cette thèse.

II. Résultats chimiques dans la boucle fluide diphasique

2.1) Méthode de traitement des analyses dans le réservoir de la BFD

Un premier essai a été effectué dans la boucle fluide diphasique, avec du nickel fourni par EHP. Des analyses de la concentration en GNC en sortie d'évaporateur ont été faites au cours du temps par prélèvement dans la branche haute. Ces analyses n'ont jamais conduit à des concentrations détectables. D'autres analyses ont permis de suivre l'évolution de la quantité totale de GNC produits, par prélèvement dans le réservoir de stockage des gaz. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la figure 71.

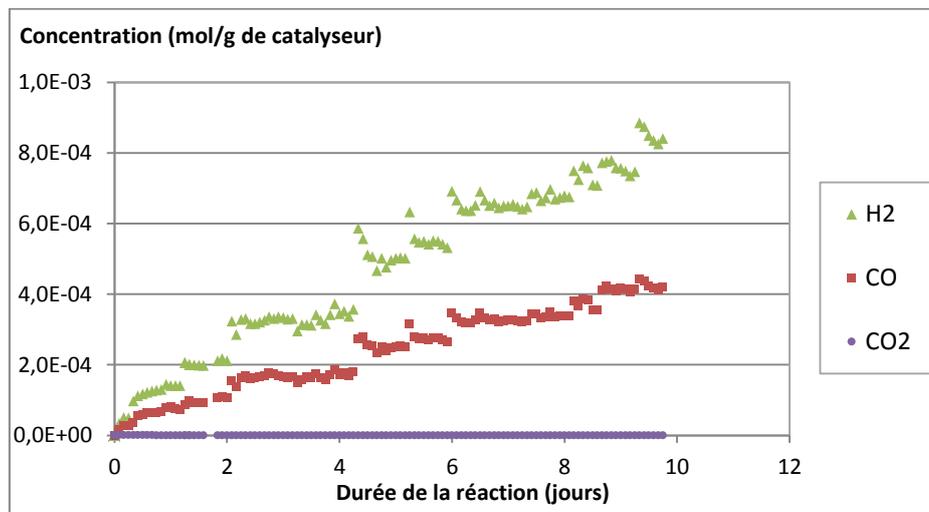


Figure 71 : résultats globaux des analyses réalisées dans le réservoir de la BFD

L'acheminement des gaz non condensables de la boucle vers le volume de stockage s'effectue au travers de l'ouverture d'une électrovanne séparant ces deux éléments et sous l'effet de la différence de pression.

L'électrovanne est assujettie à la mesure de pression au niveau du condenseur et lors de la conception initiale du banc d'expériences, l'ouverture de cette vanne devait s'effectuer sous l'effet de l'augmentation de la pression dans le condenseur du fait de la présence de gaz non condensables. Cependant, la quantité de gaz non condensables produite étant faible, elle n'a pas de réelle influence sur la pression au condenseur. L'ouverture de la vanne doit donc être réalisée manuellement.

L'ouverture de la vanne engendre une perturbation sur les courbes. La figure 72 (a) représente l'évolution de la concentration en hydrogène de l'expérience précédente, avec la symbolisation, par des traits jaunes, de l'ouverture de la vanne. On constate une brusque augmentation de la concentration avant une diminution progressive, finissant sur un palier. Ce phénomène peut s'expliquer par l'endroit où s'effectue la prise d'échantillon. Elle n'a pas lieu directement dans le réservoir, mais dans la conduite entre l'électrovanne et le réservoir. L'arrivée des GNC à l'état concentré engendre une surestimation des composés de la réaction lors de l'analyse. Puis, sous l'effet de la diffusion, la concentration des GNC dans l'ensemble conduite + réservoir se stabilise et l'on constate alors un palier. La concentration à prendre en compte est donc celle atteinte

après la stabilisation de la concentration. De ce fait, les mesures ont été triées, de manière à ne conserver que les points situés sur des paliers où les concentrations étaient stabilisées, comme le montre la figure 72 (b). Elle présente des points en bien plus faible quantité, mais qui sont plus « exacts » dans l'optique d'étudier la cinétique de la réaction. Cependant pour refléter l'évolution temporelle, ces concentrations ont été translatées au moment de l'ouverture de la vanne.

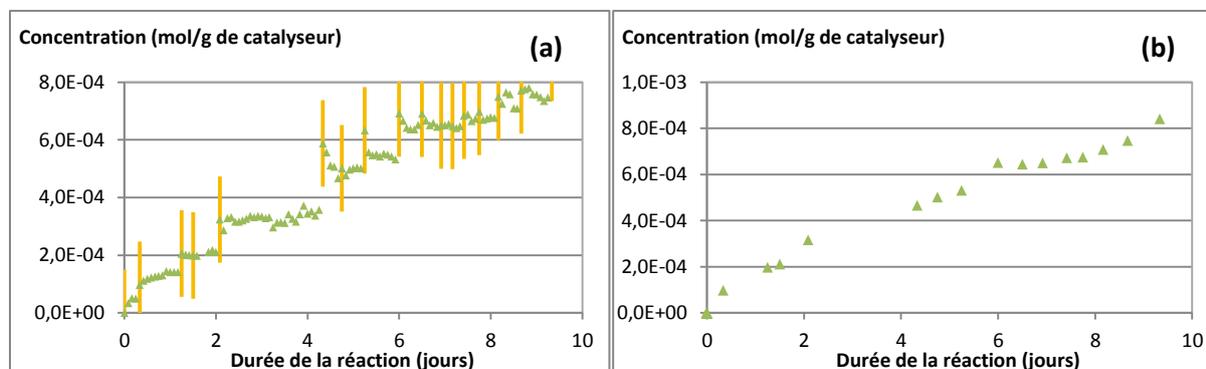


Figure 72 : évolution de la composition en hydrogène pour un fonctionnement de la boucle à 150 °C, avec représentation de l'ouverture de la vanne (a) et après avoir corrigé la courbe (b)

2.2) Réaction du nickel en phase vapeur

2.2.1 Réaction sur du nickel n'ayant subi aucun prétraitement

Le problème rencontré sur le groupe chaud du réacteur batch nous a conduits à utiliser un de ceux de la boucle pour continuer les expériences dans le réacteur batch, expériences ayant pour but de déterminer la cinétique réactionnelle. Nous n'avons donc pas pu mener des essais réactionnels en parallèle sur les deux bancs de test. Nous avons ensuite été prudents lors des essais avec réaction effectués dans la boucle. Bien que les essais sur son comportement thermique aient permis d'amener la boucle à des pressions proches de la pression à saturation, nous n'avons pas souhaité nous remettre dans de telles conditions pour les essais avec réaction car la puissance requise pour obtenir de telles conditions nécessitait une consigne d'huile proche de 200 °C. Nous sommes restés à des pressions plus faibles, mais avec une surchauffe dans l'évaporateur conduisant à une température de 150 °C.

Les résultats décrits ici sont donc des premiers résultats qu'il conviendra de compléter avec d'autres expériences une fois qu'une nouvelle huile thermique permettant d'amener plus de puissance aura été acquise.

Cependant, les résultats obtenus dans de telles conditions peuvent présenter l'intérêt d'estimer l'influence de la pression sur la réaction. Bien entendu, là encore il faudrait réaliser plus d'expériences.

L'essai présenté pour décrire la manière dont sont traitées les analyses effectuées sur la BFD a été réalisé avec du nickel EHP, sans qu'il ne subisse d'étuvage ni d'autres prétraitements. Pour ce test, le volume de méthanol introduit dans la boucle est de 3,0 L et la masse de catalyseur

présent dans l'évaporateur est de 7,99 g. Ce catalyseur a été introduit dans la nacelle, en haut de la zone vapeur, c'est à dire tout en haut de l'évaporateur. La pression de travail était de 1,8 bar, correspondant à une température de saturation de 80 °C. La température en haut de l'évaporateur, au contact du nickel est de 150 °C. C'est-à-dire que l'on travaille dans la zone de surchauffe.

Les résultats de cette analyse, une fois les courbes corrigées comme expliqué dans le paragraphe précédent, sont présentés sur la figure 73 (a) pour l'hydrogène et le monoxyde de carbone et figure 73 (b) pour le dioxyde de carbone. Le programme de modélisation de la boucle décrit dans le chapitre 2 permet d'estimer un débit de méthanol de $1,73 \times 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ dans ce cas.

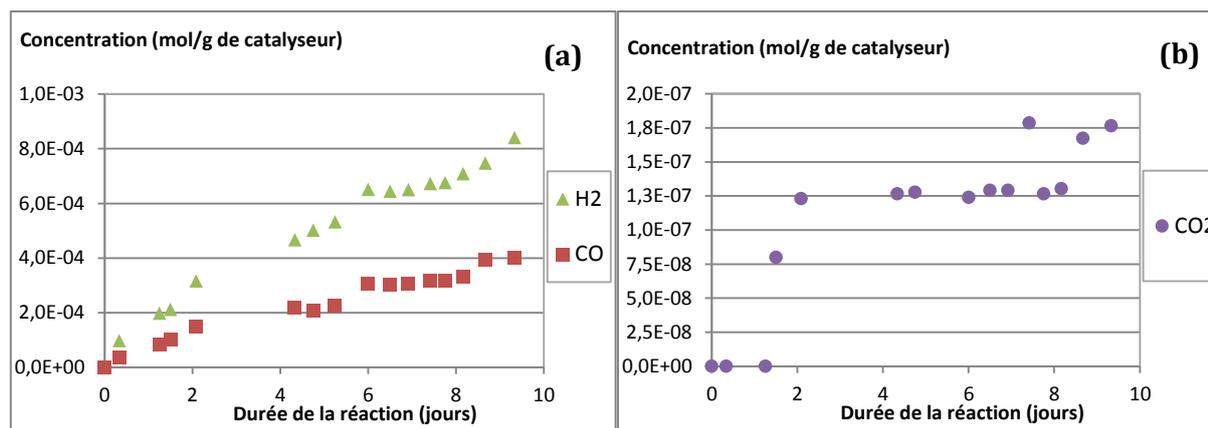


Figure 73 : évolution de la composition en H₂ et CO (a) et CO₂ (b) pour un fonctionnement de la boucle à 1,8 bar et à 150 °C dans la BFD

Ces résultats montrent la présence d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone dans le réservoir. La présence d'eau n'a pas été relevée du fait du moyen de prélèvement des gaz. En effet, seuls les gaz non condensables restent au niveau du condenseur car ce dernier est à la fois le point le plus haut du système et constitue un point froid. L'eau, quand elle arrive au condenseur avec le méthanol, est fortement diluée dans le méthanol. Sa fraction d'équilibre (liquide-vapeur) restant en phase vapeur est donc très faible. La quantité qui passe dans le volume de stockage est faible, elle n'est donc pas présente dans des conditions mesurables sur l'analyse des gaz en aval du condenseur. On peut noter que le ratio entre la concentration en hydrogène et celle en monoxyde de carbone est très proche de 2. Ceci confirme le mécanisme réactionnel principal identifié dans la partie 1. La concentration en CO₂ est bien plus faible que celle en CO, ce qui confirme que ce mécanisme réactionnel qui conduit à sa formation est secondaire par rapport à celui qui engendre la formation de CO.

Au niveau de l'allure des courbes, la concentration en hydrogène et en monoxyde de carbone augmente de manière relativement linéaire durant toute la durée de l'expérience. Ce résultat est logique puisque cette concentration résulte de l'accumulation de ce qui est produit en sortie de lit catalytique dans l'évaporateur. Le fait que l'évolution semble linéaire signifie que le taux de conversion à la sortie du lit catalytique est toujours le même. En effet, dans la boucle, les gaz non condensables produits sont évacués sous l'effet d'entraînement du débit de méthanol circulant au contact du catalyseur. Les gaz non condensables sont évacués au niveau du condenseur alors que le méthanol condensé reflue jusqu'à l'entrée de la zone catalytique. La cinétique de la réaction étant relativement lente, la quantité de méthanol dégradée peut être négligée et la

quantité de méthanol présente à l'entrée de la zone catalytique peut être considérée constante. Le système peut donc être considéré comme fonctionnant en régime permanent.

Il est à noter que les seules évolutions potentielles au niveau de la réaction chimique sont :

- l'état de surface du catalyseur qui peut évoluer,
- le changement de composition en entrée de zone catalytique suite à la désorption de composés condensables (tel que l'eau),
- la teneur des produits de la réaction qui peut changer avec les deux éléments ci-dessus.

2.2.2 Réaction sur du nickel après étuvage

De la même manière que pour les essais dans le réacteur batch, un essai a été mené avec du nickel qui a préalablement été étuvé durant 6h à 200 °C. La masse de catalyseur utilisée est égale à 5,431g. Ce catalyseur a été introduit dans la nacelle en haut de la zone vapeur. La pression de travail était de 3 bar, correspondant à une température de saturation de 96 °C. La température en haut de l'évaporateur, au contact du nickel est de 150 °C.

Les résultats des analyses chimiques réalisées dans ces conditions sont présentés sur la figure 74.

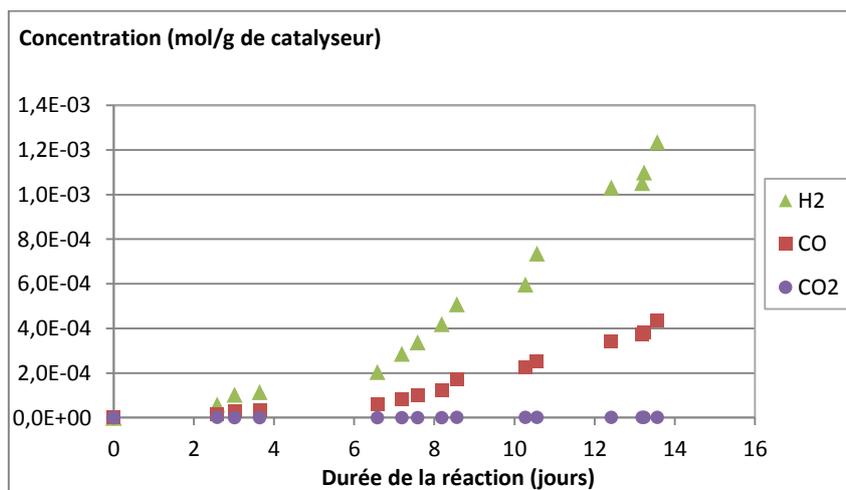


Figure 74 : évolution de la composition des produits de la réaction, à 150 °C et 3 bar et avec 5,431 g de nickel « EHP » étuvé dans la BFD

Les trois mêmes composés que précédemment sont détectés. Le dioxyde de carbone a également une concentration très faible. Concernant l'hydrogène et le monoxyde de carbone, l'augmentation de leur concentration est d'abord lente durant les six premiers jours, avant d'accélérer ensuite. La concentration est donc dans un premier temps plus lente que celle obtenue avec du nickel non étuvé. Puis la vitesse de production devenant plus importante l'écart se réduit, et la concentration après 14 jours est plus importante sur du nickel étuvé que celle obtenue sur du nickel non étuvé si l'on prolonge la courbe.

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, le comportement dans la boucle peut être assimilé à un régime permanent sauf si l'état de la surface catalytique change ou si la concentration du liquide entrant dans l'évaporateur change (du fait des éventuels produits

condensés). La production de composés condensables au cours de la réaction paraît trop faible pour modifier sensiblement la concentration en entrée de zone catalytique et modifier la cinétique une fois le régime stationnaire atteint. De plus, l'eau étant issue de molécules préalablement adsorbées à la surface de nickel, sa production a lieu principalement au début de la réaction. L'évolution des concentrations est plus probablement due au fait que le recouvrement des sites réactionnels du catalyseur évolue dans les premiers jours. Puis, au bout d'un certain temps, un état stationnaire est atteint où l'adsorption et la désorption des réactifs/produits s'équilibrent. Le taux de conversion en sortie de réacteur n'évolue alors plus, la production des GNC est constante dans le temps et l'évolution de la concentration dans le réservoir de stockage est alors linéaire.

Ainsi, ce phénomène de stabilisation du taux de décomposition du méthanol est dû à la combinaison entre l'alimentation constante de la zone catalytique en méthanol pur et à l'évacuation des GNC formés. Une fois l'équilibre atteint, notamment au niveau des taux de recouvrement de la surface du nickel, a priori il n'y a pas de raisons pour que la vitesse de réaction évolue dans le temps. Ces conditions sont très proches de celles rencontrées dans les CPLIP, pour lesquelles un réservoir est situé en position haute par rapport à l'évaporateur et au condenseur, ce qui constitue un volume favorable au stockage des gaz.

2.3) Réaction sur du nickel en phase liquide

Des essais ont été effectués dans la boucle fluide diphasique, avec du nickel mis en position basse dans l'évaporateur. L'objectif est d'étudier la cinétique de dégradation du méthanol à l'état liquide au contact du nickel.

Deux essais ont été menés à 130 °C et 140 °C, aux pressions de saturation correspondantes, soit environ 8,3 bar et 10,7 bar. Le catalyseur introduit a été étuvé, et les masses introduites sont d'environ 5,5 grammes (5,58 g pour 130 °C et 5,43 g à 140 °C). Les essais ont été réalisés pour un volume de méthanol initial de 3 L et pour une hauteur de nacelle dans l'évaporateur de 10 cm.

La figure 75 représente les résultats de ces essais pour le dihydrogène (a), le monoxyde de carbone (b) et le dioxyde de carbone (c). Ces trois composés non condensables sont effet détectés. Leurs concentrations augmentent avec le temps. Les courbes ne semblent pas linéaires (alors qu'elles devraient probablement l'être) mais sont certainement entachées d'erreur à cause de la façon dont sont acquises et corrigées les données

A 130 °C, la concentration est d'environ $2 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}\text{ce}$ qui est d'environ quatre fois inférieur à celle à 140 °C, qui elle vaut $8 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$. En phase liquide également, la cinétique de réaction est favorisée par une augmentation de la température de saturation et donc de la pression correspondante.

En comparant les courbes obtenues en phase vapeur et en phase liquide, bien qu'elles ne soient pas à la même température, il apparaît que l'ordre de grandeur du taux de conversion en sortie de zone catalytique est plus faible en phase liquide, ce qui signifie que la cinétique réactionnelle

est plus lente en phase liquide. Ceci est en accord avec les résultats de Kapoor et Matsumura en 2002. Dans cette étude, ils avaient étudié les cinétiques initiales de décomposition du méthanol au contact du nickel en phase vapeur et en phase liquide, à 180 °C. Ils avaient déterminé un rapport légèrement supérieur à trois entre la cinétique en phase vapeur et celle en phase liquide.

Deux causes potentielles à cela : la présence de liquide au contact du nickel amoindrit la pression partielle en hydrogène déplaçant l'équilibre thermodynamique vers le dihydrogène gazeux et freinant l'autocatalyse. La seconde est qu'une partie du formaldéhyde (intermédiaire réactionnel) formée désorbe du nickel, ne menant donc pas à la formation de gaz non condensables. Pour savoir si du formaldéhyde est effectivement désorbé on a réalisé une analyse de la phase liquide.

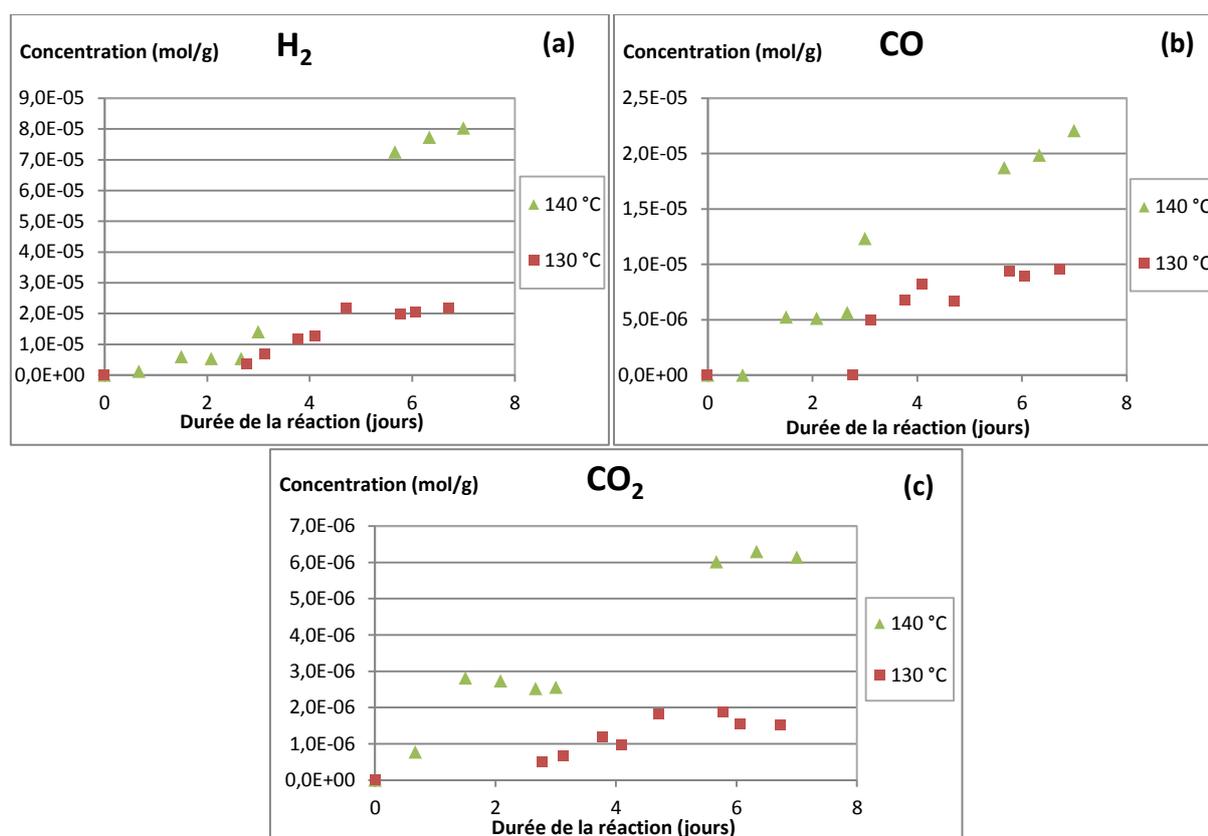


Figure 75 : évolution de la concentration en H₂ (a), CO (b) et CO₂ (c) en phase liquide à 130 °C et 140 °C, pour un volume de méthanol introduit de 3 L et une hauteur de la nacelle de 10 cm

Lors de la réaction à 140 °C, un échantillon de méthanol liquide a en effet été récupéré pour être analysé par HPLC. L'analyse a été réalisée au Laboratoire des Pyrénées sur le site de Lagor et le protocole de l'analyse est décrit dans la partie expérimentale. Ces analyses ont montré la présence de formaldéhyde. Cela confirme que le chemin réactionnel principal en phase liquide est le même que celui en phase vapeur : adsorption dissociative du méthanol puis réaction entre le méthoxyle adsorbé et l'hydrogène adsorbé pour former du dihydrogène gazeux et du formaldéhyde adsorbé, étapes 1 et 2 du mécanisme présenté précédemment.

Conclusion sur le Chapitre III

Ce chapitre de la thèse était dédié aux résultats chimiques de la dégradation du méthanol au contact du matériau constituant la mèche poreuse. En plus de l'analyse de la composition des gaz par chromatographie en phase gazeuse, plusieurs autres techniques ont été employées.

La première est la technique BET qui a permis de mesurer la surface spécifique du matériau tel qu'il se présente dans la CPLIP et celle de ce même matériau réduit à l'état de poudre. Les surfaces spécifiques obtenues sont légèrement différentes mais ont le même ordre de grandeur. Une analyse par microscopie à balayage électronique a été menée au début de la réaction et a mis en évidence la structure très poreuse du nickel avec une tortuosité élevée. Cette même analyse réalisée après quelques jours de réactions a montré que la réaction catalytique n'a pas d'influence sur la morphologie du matériau.

Enfin, des analyses XPS ont été menées à la fois sur la surface extérieure du morceau de nickel puis sur la tranche, après l'avoir découpé. Ces analyses ont montré que le carbone était très présent à la surface du nickel, représentant plus de 60 % (atomique) des espèces présentes à la surface de l'échantillon. Le recouvrement atomique de l'oxygène est également élevé à plus de 20 %. Enfin, le nickel ne représente que 14,6 % de la surface de l'échantillon. Ces résultats ne sont pas étonnant car le carbone de contamination recouvre très facilement tous les matériaux qui ne sont pas spécialement stockés à l'abri. De plus, le nickel métallique n'est pas stable au contact de l'air, il s'oxyde très facilement ce qui explique la présence d'oxyde de nickel. Les résultats sur la tranche ont montré un taux de contamination moins important (60 %, en baisse de 3 %). Le taux d'oxyde a également diminué de 5 % à 17,5 % et le taux de nickel augmente de 6 % à 22,3 %. Cela montre deux choses. Tout d'abord que la surface au centre du matériau est mieux protégée de l'oxygène et dans une moindre mesure du carbone de contamination. Les résultats (surtout pour le carbone) sont cependant assez proches : cela confirme que le nickel est issu d'une poudre qui a ensuite été frittée. L'essentiel de la contamination au carbone et de l'adsorption d'oxygène a probablement eu lieu sous forme de poudre.

Les résultats chimiques obtenus à partir du réacteur batch, rapporté à un essai à blanc effectué sans nickel, ont aboutis à la détection de 4 espèces : le dihydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'eau. Les deux premiers sont issus de la réaction principale de décomposition du méthanol au contact du nickel métallique. Le dioxyde de carbone est quant à lui le produit de la réaction du méthanol au contact du nickel oxydé. Sa formation est également couplée à celle de dihydrogène. Enfin, l'eau ne semble pas être un produit directement issu de la décomposition du méthanol. De plus, une analyse de thermogravimétrie effectuée n'a pas montré la présence d'eau chimisorbée (ou alors en très faible quantité). De ce fait, les mécanismes privilégiés pour expliquer sa formation sont l'adsorption d'une molécule de méthanol à la place d'une molécule d'eau, engendrant sa désorption, et la désorption simple de l'eau sous l'effet d'un déplacement de l'équilibre thermodynamique, engendré par la variation de l'état de surface du nickel. Pour diminuer la variation de l'état de surface entre différents morceaux de nickel, ce dernier est étuvé à 200 °C pendant 6h, avant chaque réaction.

Un mécanisme est proposé pour expliquer la réaction principale sur nickel métallique, passant par les intermédiaires réactionnels méthoxyle et formaldéhyde avant de former deux molécules

d'hydrogène et une de monoxyde de carbone. Dans ce mécanisme, l'étape limitante est la décomposition du méthoxyle adsorbé à l'aide d'un hydrogène adsorbé produisant du formaldéhyde adsorbé et de l'hydrogène gazeux. Dans cette étape, un atome d'hydrogène adsorbé fait donc partie des réactifs. Les deux étapes suivantes (décomposition du formaldéhyde puis décomposition du formyle) étant supposées très rapides et totales, l'ensemble de ces trois étapes peut alors se résumer à la décomposition d'une molécule de méthoxyle adsorbé donnant naissance à la formation d'une molécule de monoxyde de carbone, d'une molécule d'hydrogène gazeux et d'une molécule d'hydrogène adsorbé. La première étape qui implique l'hydrogène adsorbé donne sa vitesse à l'ensemble de ces trois étapes. D'un point de vue cinétique, l'hydrogène adsorbé constitue donc à la fois un produit et un réactif. Ce mécanisme permet d'expliquer l'allure des courbes obtenues dans le réacteur batch, évocatrice d'un processus auto-catalytique. La vitesse de la réaction est lente dans un premier temps, avant d'accélérer après un certain temps de réaction. C'est la conséquence de la modification des taux de recouvrement à la surface du nickel sous l'effet d'une variation de l'état d'équilibre thermodynamique des différentes espèces adsorbées (avec notamment une baisse de la quantité de sites libres).

L'influence de la granulométrie a été testée au travers de nouveaux essais effectués avec du nickel en poudre. La cinétique de la réaction a été modifiée, montrant que le phénomène de diffusion était partiellement limitant lors des essais avec le nickel en morceau. De plus, la différence d'évolutions des courbes à 140 °C et 150 °C lors de ces essais montre que même avec la poudre, la diffusion est toujours limitante.

Enfin, des essais ont été conduits avec la boucle fluide diphasique gravitaire. Avec ce banc d'essais, le méthanol est en permanence pur en entrée de zone catalytique, le système est alors considéré comme évoluant en régime permanent. Les conditions en son sein se rapprochent de celles des boucles fluides diphasiques industrielles. L'analyse des gaz stockés dans le réservoir en aval du condenseur montre une augmentation de la concentration linéaire lorsque le nickel n'est pas étuvé, traduisant un taux de conversion en sortie de zone catalytique constant dans le temps. Lorsque le nickel est étuvé, l'augmentation de la concentration est d'abord lente puis accélère. Cela traduit un phénomène d'autocatalyse comme proposé par le mécanisme.

Enfin, le nickel a été mis en contact avec du méthanol à l'état liquide. L'augmentation de la concentration des gaz non condensables est plus lente qu'au contact du méthanol en phase vapeur. Deux causes potentielles à cela : la présence de liquide au contact du nickel amoindrit la pression partielle en hydrogène déplaçant l'équilibre thermodynamique vers le dihydrogène gazeux et freinant l'autocatalyse. La seconde est qu'une partie du formaldéhyde (intermédiaire réactionnel) formée désorbe du nickel, ne menant donc pas à la formation de gaz non condensables. La désorption de ce produit a été confirmée par une analyse HPLC de la phase liquide, montrant la présence de formaldéhyde.

Conclusion Générale

La fiabilité dans le temps des boucles fluides diphasiques à pompage capillaire (BFDPC) passe notamment par le maintien des hautes performances thermiques du fluide diphasique. Or, dans la CPLIP mise au point par ALSTOM et EHP pour adapter la technologie des BFDPC au domaine ferroviaire, le matériau constituant la mèche de l'évaporateur est à base de nickel. Ce métal est connu pour catalyser sous certaines conditions la décomposition du méthanol qui est précisément le fluide choisi comme fluide de travail dans la CPLIP. Ce travail avait donc pour objectif d'étudier les interactions chimiques entre le méthanol et le nickel fritté qui compose la mèche de la CPLIP, avec pour volonté de comprendre les mécanismes précis mis en jeu lors de cette réaction, et de quantifier sa vitesse.

Les premiers temps de la thèse ont consisté en l'étude de l'état de l'art sur le sujet, un préalable à toute démarche de recherche. En particulier, les données thermodynamiques ont montré qu'entre 80 °C et 150 °C, la gamme de température qui nous intéresse, et entre 1,8 bar et 13,8 bar, les pressions de saturations correspondantes, la réaction était équilibrée avec des taux d'avancement à l'équilibre compris entre 10 % et 20 %. Ce travail nous a également permis de bien mieux appréhender la réaction, avec les différents mécanismes possibles en fonction du type de nickel rencontré par le méthanol. Les mécanismes sont notamment différents suivant que l'on ait affaire à du nickel métallique ou du nickel oxydé. Des modèles cinétiques pour le mécanisme sur du nickel métallique ont également été proposés dans la littérature. Ils sont basés sur un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Enfin, les quelques travaux réalisés en phase liquide ont montré que la décomposition en phase gazeuse était beaucoup plus rapide.

Deux bancs d'essais utilisés pour l'étude des interactions chimiques du couple nickel/méthanol ont ensuite été dimensionnés. Ils pourront également, avec des modifications mineures, être utilisés pour étudier d'autres couples, notamment pour vérifier la compatibilité d'un matériau avec un fluide de travail.

Le premier banc d'essais est un réacteur batch basse pression, permettant l'analyse de la cinétique de la réaction au cours du temps. Le second banc d'expériences est un thermosiphon gravitaire, dimensionné de manière à reproduire les conditions de fonctionnement d'une boucle fluide diphasique à pompage capillaire. Le pompage capillaire n'était pas envisageable dans notre banc d'essais car cela ne permet pas d'avoir un procédé modulaire comme cela est requis pour un pilote ayant des visées expérimentales. Il est néanmoins composé d'un évaporateur, d'un condenseur et d'une capacité qui remplit un rôle similaire à celui du réservoir des boucles industrielles. Elle permet à la fois d'imposer à la boucle un couple pression/température

d'équilibre mais aussi de stabiliser le fonctionnement de cette dernière en servant de volume tampon.

A la fois le dimensionnement puis la mise en fonctionnement de ces bancs d'essais a constitué une partie significative de la thèse. De nombreux problèmes sont survenus lors du fonctionnement initial de ces pilotes. La recherche de solutions à ces problèmes a donc constitué une charge de travail importante avant de pouvoir réaliser les tests voulus. Cela a néanmoins permis d'obtenir des pilotes polyvalents et réutilisables pour la recherche de couples matériau/fluide diphasique opérationnels, et même éventuellement pour d'autres thématiques (compatibilité fluide/adsorbant pour des machines à adsorption, etc.). La boucle fluide diphasique est un pilote original dont la prise en main est assez complexe. Des tests ont été menés afin de mieux cerner son comportement thermique. L'influence des différents éléments de ce procédé a été déterminée permettant de bien maîtriser son fonctionnement. Un modèle numérique de ce procédé a été mis au point de manière à bien connaître les niveaux de températures dans la boucle.

La dernière partie de ce travail s'est portée sur l'étude de la réaction chimique. Les bancs d'essais, couplés à des techniques d'analyses de surface, nous ont permis d'approfondir les connaissances sur la réaction entre le méthanol et le nickel fritté utilisé dans les boucles capillaires. Des analyses MEB, BET et XPS réalisées avant la réaction nous ont permis de visualiser l'aspect très tortueux du fritté, de connaître sa surface spécifique et de quantifier les espèces à sa surface. Il s'avère que sur les premières couches atomiques, le carbone représente plus de 60 % atomique environ des espèces identifiées (l'hydrogène n'est pas détecté), l'oxygène une vingtaine de pourcents, tout comme le nickel. Le carbone est un produit de contamination issu de l'ambiance extérieure et l'oxygène provient également de l'air, créant des sites de nickel oxydé ou hydroxylé. Cet état de surface a une influence importante sur la réaction chimique.

Les essais initiaux de la réaction chimiques ont été menés avec du méthanol à l'état de vapeur et ont permis de détecter quatre espèces : le dihydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'eau. Les bilans sur les éléments atomiques, des analyses XPS du matériau après deux et cinq jours de réaction, ainsi qu'une analyse thermogravimétrique, nous ont conduits à émettre les hypothèses suivantes :

- Seuls le dihydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone sont directement liés à la réaction de décomposition du méthanol, l'eau étant probablement initialement présente à l'état adsorbée à la surface du nickel,
- L'hydrogène et le monoxyde de carbone sont issus du mécanisme principal sur du nickel métallique.
- Le dioxyde de carbone, présent en bien plus faible quantité, provient d'un mécanisme secondaire impliquant des sites de nickel oxydés, formant également de l'hydrogène.

Un mécanisme est proposé pour expliquer la réaction principale sur du nickel métallique, passant par les intermédiaires réactionnels méthoxyle et formaldéhyde avant de former deux molécules d'hydrogène et une de monoxyde de carbone. Dans ce mécanisme, l'étape limitante est la décomposition du méthoxyle adsorbé à l'aide d'un hydrogène adsorbé produisant du formaldéhyde adsorbé et de l'hydrogène gazeux. Dans cette étape, un atome d'hydrogène adsorbé fait donc partie des réactifs. Les deux étapes suivantes (décomposition du formaldéhyde puis décomposition du formyle) étant supposées très rapides et totales, l'ensemble de ces trois

étapes peut alors se résumer à la décomposition d'une molécule de méthoxyle adsorbé donnant naissance à la formation d'une molécule de monoxyde de carbone, d'une molécule d'hydrogène gazeux et d'une molécule d'hydrogène adsorbé. La première étape qui implique l'hydrogène adsorbé donne sa vitesse à l'ensemble de ces trois étapes. D'un point de vue cinétique, l'hydrogène adsorbé constitue donc à la fois un produit et un réactif. Ce mécanisme permet d'expliquer l'allure des courbes obtenues dans le réacteur batch, évocatrice d'un processus autocatalytique. La vitesse de la réaction est lente dans un premier temps, avant d'accélérer après un certain temps de réaction. Des essais avec de la poudre ont également été effectués, permettant d'observer l'influence de la granulométrie sur la réaction. Ces essais ont montré que la réaction n'avait pas lieu en régime purement chimique, mais que de la diffusion intraparticulaire limitante et/ou des problèmes de perméabilité prennent place dans le matériau.

Enfin, par l'intermédiaire de la boucle fluide diphasique, la réaction a été étudiée en régime permanent avec un débit de méthanol pur constant en entrée. Après un temps de latence au démarrage de la réaction, le taux d'avancement de la réaction en sortie de zone catalytique s'est avéré constant, faisant augmenter linéairement la quantité de gaz non condensables, stockés dans un réservoir en aval de la réaction.

La réaction a également été étudiée pour du nickel en contact avec du méthanol à l'état liquide. L'augmentation de la concentration des gaz non condensables est plus lente qu'au contact du méthanol en phase vapeur. Deux phénomènes sont à l'origine de ce comportement. Le premier est la présence de liquide au contact du nickel qui défavorise la présence d'hydrogène adsorbé, responsable de l'autocatalyse. Le second, validé par des analyses HPLC, est qu'une partie du formaldéhyde (intermédiaire réactionnel) formé désorbe du nickel directement en phase liquide, ne menant donc pas à la formation de gaz non condensables. Il est probable que ce formaldéhyde se vaporise ensuite avec le méthanol avant de se recondenser, mais l'analyse du formaldéhyde en phase gazeuse n'est pas possible avec un micro-chromatographe, ni même d'ailleurs avec une chromatographie gazeuse classique ; nous ne l'avons donc pas détecté en phase gazeuse.

Les résultats obtenus offrent une bien meilleure compréhension des interactions chimiques entre le méthanol et le nickel fritté utilisé dans les boucles diphasiques. Cependant, pour répondre à la question de savoir si la CPLIP peut être fiable sur 40 ans dans les conditions actuelles de fonctionnement et également à la question de savoir s'il est envisageable de travailler à plus haute température, de nombreux travaux restent à mener.

- Nous n'avons pu exploiter que très peu le potentiel offert par la boucle diphasique gravitaire. Il faudra mener une campagne de mesures en faisant fonctionner la boucle à différentes pressions pour une même surchauffe en sortie d'évaporateur afin d'étudier l'influence de la pression. Il faudra également régler les problèmes liés aux groupes chauds afin de pouvoir la faire fonctionner à 150 °C dans les conditions de saturation. D'autres campagnes de mesures devront alors avoir lieu dans des conditions de saturation pour différentes températures.

- A ce stade de l'étude, les analyses XPS qui ont été réalisées peuvent être considérées comme prospectives. Des premières indications peuvent être extraites sur la nature de la

chimisorption du méthanol sur un échantillon de Ni fritté. Néanmoins, une étude systématique des intermédiaires réactionnels et de plusieurs références (méthoxyde, formaldéhyde....) seraient nécessaires pour émettre des conclusions sans ambiguïté. Cela peut être envisagé comme l'une des perspectives de ce travail de thèse.

- Les résultats dans le réacteur batch ont permis d'établir précisément le mécanisme réactionnel ayant lieu sur le nickel fritté qui nous concerne. L'identification du mécanisme étant une étape préalable indispensable à toute identification de cinétique, une partie significative du travail a été accomplie. Cependant, la détermination de la cinétique chimique n'a pas été menée à terme. Elle constitue donc une perspective importante. Notons que ce sera une cinétique apparente.

- Une fois cette cinétique obtenue à partir des résultats issus du réacteur batch, il faudra modéliser la zone catalytique de la boucle gravitaire de manière à l'introduire dans le modèle déjà proposé pour le comportement thermique de la boucle. Il s'agira probablement dans un premier temps d'une modélisation de réacteur piston pseudo-homogène, bien que nous ayons mis en évidence une très probable diffusion intraparticulaire. Il faudra alors utiliser la cinétique apparente précédemment identifiée. L'objectif étant, par comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus dans la boucle, de valider la cinétique réactionnelle, dans des conditions plus proches de celles des boucles industrielles.

Cette thèse s'inscrit dans un long travail de recherche et de développement mené en commun par le LaTEP (UPPA) et Alstom. Des travaux précédents ont abouti à la création d'un modèle numérique décrivant précisément le comportement des CPLIP. L'ajout de la réaction chimique dans ce modèle permettrait de l'enrichir encore davantage et d'obtenir un modèle numérique complet regroupant les aspects thermique, hydraulique ainsi que chimique.

D'un point de vue plus expérimental, la thèse a abouti à la mise au point de pilotes performants, complémentaires et opérationnels. Ils sont réutilisables directement pour compléter les données sur la réaction chimique entre le méthanol et le nickel, ainsi que pour étudier l'effet de mesures qui pourraient être prises dans le but d'inhiber la réaction de décomposition, comme par exemple un empoisonnement des sites réactionnels. Ils pourront également être réutilisés pour l'étude d'autres couples solide/fluide avec des ajustements mineurs sur les bancs d'essais.

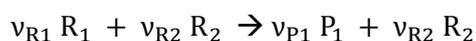
Définitions et rappels de chimie

A.1 Rappels de thermochimie

L'équilibre thermodynamique d'un système est l'état dans lequel ce dernier est stable, c'est-à-dire lorsqu'il n'évolue plus. Un système est en équilibre thermodynamique quand il est à la fois en équilibres thermique, mécanique et chimique. Cet équilibre thermodynamique est caractérisé par un minimum d'enthalpie libre (énergie libre de Gibbs) pour un système à pression et température constante. Lorsque des réactions chimiques sont envisageables entre les constituants d'un système, l'étude de l'équilibre thermodynamique permet de prédire si les réactifs sont stables, ou s'ils vont se transformer spontanément en produits, mais également de prédire jusqu'où va aller la réaction.

Avancement de la réaction

Soit la réaction



Où R_i sont les réactifs et P_i les produits et ν_i les coefficients stœchiométriques.

L'avancement de la réaction est représenté par la variable ξ . Il est défini par le nombre de moles de produit créé par la réaction par rapport à son nombre stœchiométrique, comme l'indique l'équation (3) :

$$d\xi = -\frac{dn_{R1}}{\nu_{R1}} = -\frac{dn_{R2}}{\nu_{R2}} = +\frac{dn_{P1}}{\nu_{P1}} = +\frac{dn_{P2}}{\nu_{P2}} \quad (4.1)$$

Finalement :

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (4.2)$$

avec pour convention ν_i positif pour un produit et ν_i négatif pour un réactif.

Fonction Enthalpie libre G

Le second principe de la thermodynamique est un principe d'évolution des systèmes physico-chimiques. Il énonce que toute transformation réelle s'effectue avec création d'entropie, L'enthalpie libre est une fonction d'état notée G , qui est associée à ce deuxième principe.

Pour définir l'équilibre d'un système chimique ainsi que l'évolution d'un système vers cet état d'équilibre, on utilise la fonction enthalpie libre G définie par l'équation (4.3).

$$G = H - TS \quad (4.3)$$

Le terme TS est le produit de la température T par l'entropie S . Cette dernière représente le « désordre » du système. L'entropie d'un système isolé croît jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre où elle est alors maximale. Ainsi, un système est à l'équilibre lorsque son enthalpie libre est minimale. Ces notions de thermodynamiques sont représentées sur la figure 76

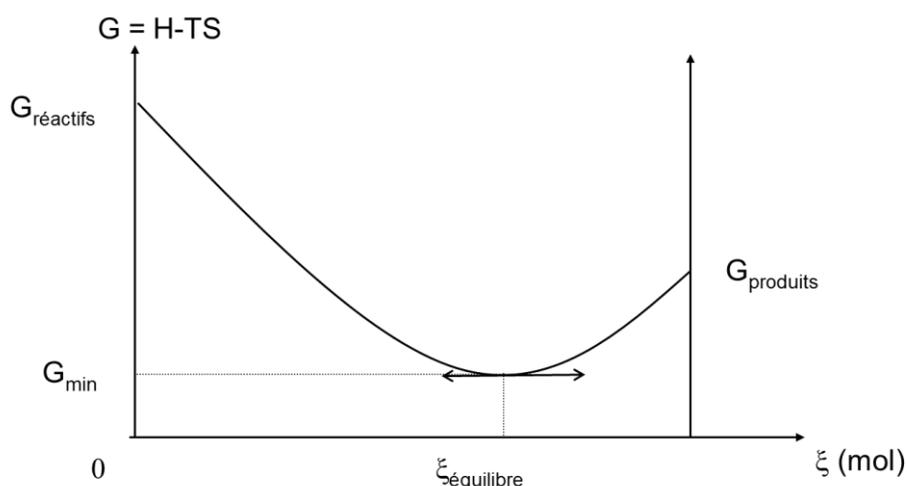


Figure 76: schéma qualitatif représentant l'évolution de l'enthalpie libre d'un système en fonction de l'avancement de la réaction

G dépend de T , de P et des nombres de moles, \bar{n} (ie (n_1, \dots, n_{nc})), des nc différents constituants. La différentielle de G s'écrit :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \bar{n}} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{T, \bar{n}} dT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dn_i \quad (4.4)$$

En utilisant les lois de Maxwell et la notion d'avancement pour un système où une réaction chimique est envisagée, on peut alors écrire :

$$dG = VdP - SdT + \left(\sum_{i=1}^{nc} \nu_i \mu_i\right) d\xi \quad (4.5)$$

On définit alors l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G(T, P) = \left(\sum_{i=1}^{nc} \nu_i \mu_i\right) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P} \quad (4.6)$$

La pente de la courbe G, fonction de ξ , représente donc l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G(T, P)$.

Or :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \quad (4.7)$$

où $\mu_i^0(T)$ est le potentiel chimique standard (à la pression standard $P^0 = 1$ bar) du constituant i correspondant dans l'état physique considéré pour i (gaz, liquide, solide ou soluté infiniment dilué). Il ne dépend que de T . Le terme a_i correspond à l'activité du constituant i dans le mélange.

Pour i dans un mélange liquide ou solide, l'activité est le produit de la fraction molaire et d'un coefficient d'activité γ_i traduisant l'écart à l'idéalité (qui vaut donc 1 si le mélange est idéal et qui tend vers 1 lorsque la fraction molaire tend vers 1) :

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (4.8)$$

Pour i soluté, l'activité est le produit de la molalité de i (mol de i /kg de solvant) sur une molalité de référence ($m_0 = 1$ mol/kg) par d'un coefficient d'activité γ_i traduisant l'écart à l'idéalité (qui tend vers 1 lorsque la fraction molaire tend vers 0 (solution idéale)) :

$$a_i = \frac{m_i}{m_0} \gamma_i \quad (4.9)$$

Pour i dans un mélange gazeux, l'activité est le produit de la pression partielle de i ramenée à la pression standard ($P^0 = 1$ bar) par un coefficient de fugacité traduisant l'écart à l'idéalité (qui vaut donc 1 si le gaz est parfait).

$$a_i = \frac{p_i}{P^0} \phi_i \quad (4.10)$$

Les coefficients d'activité sont évalués à l'aide de modèle d'enthalpie libre d'excès (l'excès étant défini par l'écart à l'idéalité) et les coefficients de fugacité par des modèles d'équation d'état étendus aux mélanges.

L'enthalpie libre de la réaction se compose alors de deux termes :

$$\Delta_r G(T, P) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(Q) \quad (4.11)$$

Avec : Q , quotient de la réaction :

$$Q = \prod_{i=1}^{nc} a_i^{\nu_i} \quad (4.12)$$

et $\Delta_r G^0(T)$, l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_{i=1}^{nc} \nu_i \mu_i^0(T) \quad (4.13)$$

A l'équilibre, G étant minimale, l'enthalpie libre standard de réaction est donc nulle et on a alors :

$$RT \ln(Q_{\text{éq}}) = -\Delta_r G^0(T) \quad (4.14)$$

Constante thermodynamique d'équilibre de la réaction $K^0(T)$

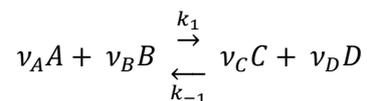
Par définition, la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction est définie par l'équation (4.15) :

$$RT \ln(K^0(T)) = -\Delta_r G^0(T) \quad (4.15)$$

La constante thermodynamique d'équilibre représente donc le quotient de la réaction à l'équilibre. Cette équation montre qu'elle dépend uniquement de la température. C'est une grandeur qui est généralement donnée à 25 °C dans des tables de données.

A.2 Mécanisme élémentaire de réaction chimique

Guy-Marie Côme, 1995, rappelle que Guldberg et Waage avaient supposé que la vitesse d'une réaction :



pouvait s'écrire :

$$r = k_1 C_A^{v_A} C_B^{v_B} - k_{-1} C_C^{v_C} C_D^{v_D} \quad (4.16)$$

avec k_1 et k_{-1} les constantes cinétiques de vitesse des réactions directe et inverse, C_i la concentration en constituant i (i valant A, B, C ou D). Les ordres de réaction v_i étaient donc supposés égaux aux coefficients stœchiométriques.

A l'équilibre, c'est-à-dire lorsque r vaut 0, le rapport des constantes cinétiques est alors égal à l'expression de la constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction, K :

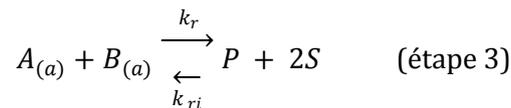
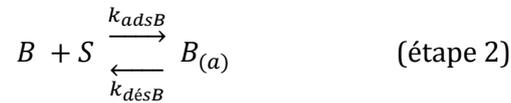
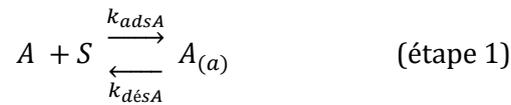
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_C^{v_C} C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} = K \quad (4.17)$$

A noter qu'en phase gazeuse, la concentration C_i serait remplacée par (f_i/P^0) avec f_i la fugacité du constituant i (égale à la pression partielle P_i si le gaz est parfait) et P^0 la pression standard (1 bar). Mais la loi cinétique proposée par Guldberg et Waage n'est pas universelle, et la relation entre les constantes cinétiques et la constante thermodynamique n'est pas non plus générale.

Cependant, cette loi cinétique et cette relation s'appliquent bien à des réactions élémentaires (Guy-Marie Côme, 1995).

Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood bimoléculaire

Dans ce mécanisme, il est supposé que deux molécules A et B s'adsorbent à la surface d'un catalyseur solide avant de réagir et de donner un produit P. Le mécanisme global est découpé en mécanismes élémentaires :



avec S représentant un site libre.

La constante k_r représente la constante cinétique de la réaction donnant P et la constante k_{ri} représente la constante cinétique de la réaction inverse, donnant $A_{(a)}$ et $B_{(a)}$.

Si les deux premières étapes sont supposées à l'équilibre, c'est-à-dire que l'étape limitante est la troisième étape (la réaction de surface), alors on peut écrire les constantes thermodynamiques K_A et K_B de la façon suivante (conformément au paragraphe précédent) :

$$K_A = \frac{\theta_A}{\frac{f_A}{P^0} \theta_{SL}} \quad (4.18)$$

$$K_B = \frac{\theta_B}{\frac{f_B}{P^0} \theta_{SL}} \quad (4.19)$$

Dans ces expressions, θ_A et θ_B représentent les taux de recouvrement des espèces A et B, c'est à dire la fraction du nombre de sites occupés par l'espèce par rapport au nombre de sites total. θ_{SL} représente la fraction de sites libres.

$$\theta_A + \theta_B + \theta_{SL} = 1 \quad (4.20)$$

Puisque l'on a fait l'hypothèse que la réaction de surface est l'étape limitante, la vitesse inverse de la réaction 3 est supposée très faible devant la vitesse dans le sens direct, si bien que la vitesse de production de P peut s'écrire :

$$r = k_r \theta_A \theta_B \quad (4.21)$$

Or, les expressions des constantes thermodynamiques permettent d'exprimer les taux de recouvrement θ_A et θ_B :

$$\theta_A = K_A \frac{f_A}{P^0} \theta_{SL} \quad (4.22)$$

$$\theta_B = K_B \frac{f_B}{P_0} \theta_{SL} \quad (4.23)$$

La vitesse de réaction s'écrit donc :

$$r = k_r K_A \frac{f_A}{P_0} K_B \frac{f_B}{P_0} \theta_{SL}^2 \quad (4.24)$$

Puis en combinant les équations (4.20), (4.22) et (4.23), on peut exprimer la fraction de sites libres de la manière suivante :

$$\theta_{SL} = 1 - K_A \frac{f_A}{P_0} \theta_{SL} - K_B \frac{f_B}{P_0} \theta_{SL} = \frac{1}{1 + K_A \frac{f_A}{P_0} + K_B \frac{f_B}{P_0}} \quad (4.25)$$

En intégrant l'expression de θ_{SL} dans la relation donnant la vitesse de réaction (4.24), on obtient :

$$r = \frac{k_r K_A \frac{f_A}{P_0} K_B \frac{f_B}{P_0}}{\left(1 + K_A \frac{f_A}{P_0} + K_B \frac{f_B}{P_0}\right)^2} \quad (4.26)$$

Si le produit de la réaction est d'abord formé en phase gazeuse, et que comme pour A et B, on peut supposer que le mécanisme d'adsorption-désorption de P est instantanément équilibré, alors, le taux de recouvrement de P sera :

$$\theta_P = K_P \frac{f_P}{P_0} \theta_{SL} \quad (4.27)$$

Et la vitesse de réaction, qui reste celle de l'étape limitante (étape 3), s'écrit alors :

$$r = \frac{k_r K_A \frac{f_A}{P_0} K_B \frac{f_B}{P_0}}{\left(1 + K_A \frac{f_A}{P_0} + K_B \frac{f_B}{P_0} + K_P \frac{f_P}{P_0}\right)^2} \quad (4.28)$$

A.3 Démonstration de l'expression cinétique présentée par Yasumori et al. (1967)

En faisant l'hypothèse que la théorie de Langmuir-Hinshelwood peut s'appliquer aux étapes élémentaires de la réaction présentée par Yasumori et al., les équations suivantes sont obtenues :

$$K_1 P_{CH_3OH} \theta_s^2 = \theta_{CH_3O} \theta_H \quad (4.29)$$

$$K_3 \theta_{CH_2O} \theta_s = \theta_{CHO} \theta_H \quad (4.30)$$

$$K_4 \theta_{CHO} \theta_s = \theta_{CO} \theta_H \quad (4.31)$$

$$K_5\theta_{CO} = P_{CO}\theta_s \quad (4.32)$$

$$K_6\theta_H^2 = P_{H_2}\theta_s^2 \quad (4.33)$$

où θ_s représente fraction de sites libres, donnée par :

$$\theta_s = 1 - \theta_{CH_3O} - \theta_{CH_2O} - \theta_{CHO} - \theta_{CO} - \theta_H \quad (4.34)$$

A partir des équations (4.29) à (4.33), il est possible d'exprimer les taux de recouvrement des différentes espèces à partir de θ_{CH_3O} , des constantes thermodynamiques et des pressions partielles :

$$\begin{aligned} \theta_{CH_2O} &= \frac{\theta_{CHO}\theta_H}{K_3\theta_s} = \frac{\theta_{CO}\theta_H^2}{K_3K_4\theta_s^2} = \frac{P_{CO}\theta_H^2}{K_3K_4K_5\theta_s} = \frac{P_{CO}\theta_H P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{K_3K_4K_5K_6^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{P_{CO}P_{H_2}^{\frac{3}{2}}\theta_{CH_3O}}{K_1K_3K_4K_5K_6^{\frac{3}{2}}P_{CH_3OH}} \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$\theta_{CHO} = \frac{\theta_{CO}\theta_H}{K_4\theta_s} = \frac{P_{CO}\theta_H}{K_4K_5} = \frac{P_{CO}P_{H_2}\theta_{CH_3O}}{K_1K_4K_5K_6P_{CH_3OH}} \quad (4.36)$$

$$\theta_{CO} = \frac{P_{CO}\theta_s}{K_5} = \frac{P_{CO}K_6^{\frac{1}{2}}\theta_H}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}K_5} = \frac{P_{CO}P_{H_2}^{\frac{1}{2}}\theta_{CH_3O}}{K_1K_5K_6^{\frac{1}{2}}P_{CH_3OH}} \quad (4.37)$$

$$\theta_s = \left(\frac{K_6\theta_H^2}{P_{H_2}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}\theta_{CH_3O}}{K_1K_6^{\frac{1}{2}}P_{CH_3OH}} \quad (4.38)$$

$$\theta_H = \frac{K_1P_{CH_3OH}\theta_s^2}{\theta_{CH_3O}} = \frac{K_1P_{CH_3OH}K_6\theta_H^2}{\theta_{CH_3O}P_{H_2}} = \frac{P_{H_2}\theta_{CH_3O}}{K_1K_6P_{CH_3OH}} \quad (4.39)$$

Puis, en intégrant les expressions de ces taux de recouvrement dans (4.34), on obtient l'expression du taux de recouvrement en méthoxyle, présenté ci-dessous :

$$\theta_{CH_3O} = \frac{1}{\left[1 + \frac{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{K_1K_6^{\frac{1}{2}}P_{CH_3OH}} + \frac{P_{CO}P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{K_1K_3K_4K_5K_6^{\frac{3}{2}}P_{CH_3OH}} + \frac{P_{CO}P_{H_2}}{K_1K_4K_5K_6P_{CH_3OH}} + \frac{P_{CO}P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{K_1K_5K_6^{\frac{1}{2}}P_{CH_3OH}} + \frac{P_{H_2}}{K_1K_6P_{CH_3OH}} \right]} \quad (4.40)$$

La cinétique de la réaction est définie par l'étape 2 qui est limitante, soit :

$$r = k_2 \theta_{CH_3O} \theta_H \quad (4.41)$$

Ce qui, en combinant les équations (4.39) et (4.42), conduit à :

$$r = \frac{k_2 P_{H_2} \theta_{CH_3O}^2}{K_1 K_6 P_{CH_3OH}} \quad (4.42)$$

Il ne reste alors plus qu'à remplacer θ_{CH_3O} par son expression donnée en (4.40) (et à multiplier le numérateur et le dénominateur par $K_1 K_6 P_{CH_3OH}$) pour obtenir l'expression de la cinétique de réaction suivante, qui est uniquement fonction des constantes thermodynamiques et des pressions partielles.

$$r = \frac{k_2 K_1 K_6 P_{H_2} P_{CH_3OH}}{\left[K_6^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}} + K_1 K_6 P_{CH_3OH} + \left(\frac{P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{K_3 K_4 K_6^{\frac{1}{2}}} + \frac{P_{H_2}}{K_4} + K_6^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}} \right) \frac{P_{CO}}{K_5} + P_{H_2} \right]^2} \quad (4.43)$$

A.4 Expression des constantes cinétiques

Une fois le mécanisme de la réaction établi, il reste des données manquantes pour la détermination de la cinétique chimique. Ces données sont les expressions des constantes cinétiques qui décrivent les vitesses auxquelles les réactions élémentaires ont lieu.

Il existe de nombreuses lois cinétiques qui permettent d'exprimer ces constantes. La loi d'Arrhenius est une des plus fréquemment utilisée. Elle est basée sur les travaux de Van't Hoff en 1884, donnant l'équation suivante :

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (4.44)$$

Avec K_c la constante d'équilibre et $\Delta_r H^0$, l'enthalpie standard de réaction. Cette relation permet pour la première fois de relier la température, la constante d'équilibre et l'enthalpie standard de réaction.

La constante K_c représente le rapport des constantes de vitesses d'une étape de la réaction dans le sens direct sur indirect. Il est donc possible d'écrire à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \text{constante} \quad (4.45)$$

Avec E_1 , l'énergie d'activation de la réaction dans le sens direct. Elle correspond à l'énergie à apporter pour franchir la barrière énergétique de la réaction dans le sens direct, comme le montre la figure 77. Il a ensuite été démontré expérimentalement par Van't Hoff que la constante était égale à 0. L'équation peut alors s'écrire :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (4.46)$$

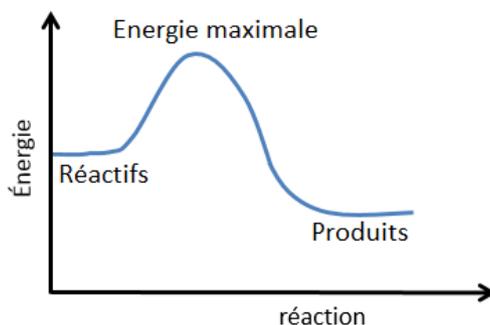


Figure 77: états énergétiques d'une réaction

Enfin, par intégration de l'équation précédente et en faisant l'hypothèse que l'énergie d'activation ne dépend pas de la température, la constante cinétique de réaction peut être exprimée de la manière suivante :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT^2}\right) \quad (4.47)$$

Cette relation, appelée « Loi d'Arrhenius » a été énoncée par S.A. Arrhenius en 1889 à partir de constats expérimentaux. Elle a ensuite été confirmée par la théorie en 1935 suite aux travaux d'Evans et Polanyi (Evans & Polanyi 1935). Elle permet de relier la constante cinétique à la température. Elle dépend de deux constantes propres à chaque réaction :

- le facteur pré-exponentiel A , qui représente la probabilité/fréquence de collisions entre deux molécules réagissant ensemble. Il est également appelé facteur de fréquence ;
- le facteur « $\exp\left(-\frac{E_a}{RT^2}\right)$ » représente la fraction des chocs qui se produisent entre les molécules avec une énergie supérieure à l'énergie d'activation E_a . Il dépend fortement de la température.

Cette loi est couramment utilisée car elle simple d'utilisation et très souvent valable pour des gammes de températures pas trop étendues. Cependant, dans cette loi le facteur de fréquence est donné comme étant indépendant de la température. Ce qui n'est pas vrai pour des écarts de températures importants.

Ainsi, pour des constantes de vitesse de certaines réactions élémentaires déterminées expérimentalement sur de larges domaines de température, la loi d' Arrhenius peut ne pas les

représenter de manière satisfaisante. Un terme contenant la température à une certaine puissance est alors ajouté à la loi d' Arrhenius pour prendre en compte ce phénomène, comme indiqué ci-dessous :

$$k = A T^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT^2}\right) \quad (4.48)$$

Cette relation est appelée loi d'Arrhenius-Kooji et le coefficient b, appelé coefficient de Kooji, peut être positif ou négatif.

Propriétés thermophysiques du méthanol

B.1 Informations générales

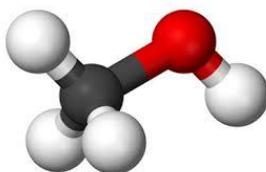


Figure 78 : molécule de méthanol

- molécule : CH_3OH ;
- masse molaire : $M = 32,0422 \text{ g mol}^{-1}$;
- température critique : $T_c = 512,64 \text{ K} = 239,49 \text{ }^\circ\text{C}$;
- pression critique : $P_c = 8,084 \times 10^6 \text{ Pa}$;
- température du point triple : $176,61 \text{ K} = -97,54 \text{ }^\circ\text{C}$;
- température de vaporisation sous 1 atm : $337,85 \text{ K} = 64,7 \text{ }^\circ\text{C}$.

B.2 Pression de saturation en fonction de la température

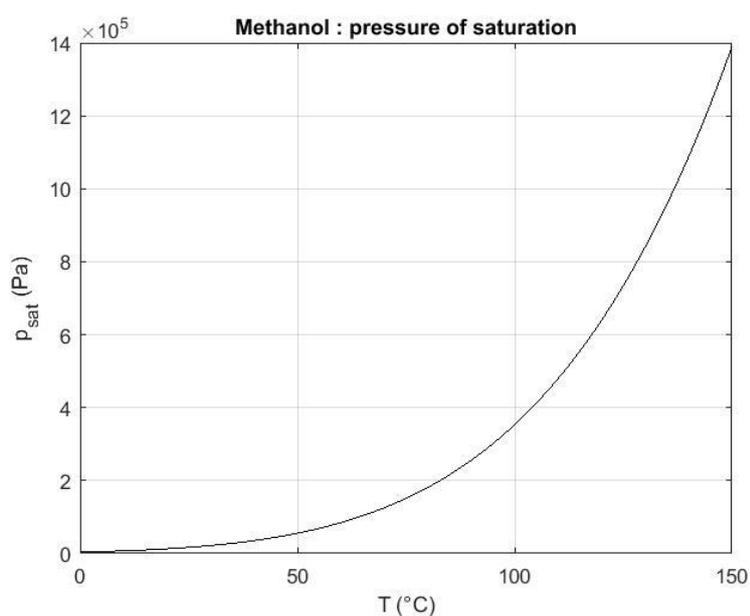


Figure 79 : pression de saturation du méthanol

Prosim

$$p_{sat} = \exp\left(81,768 - \frac{6876}{T} - 8,7078\right) \ln T + 7,1926 \times 10^{-6} T^2 \quad (4.49)$$

avec p_{sat} en Pa et T en K.

B.3 Pente de la courbe de saturation en fonction de la température

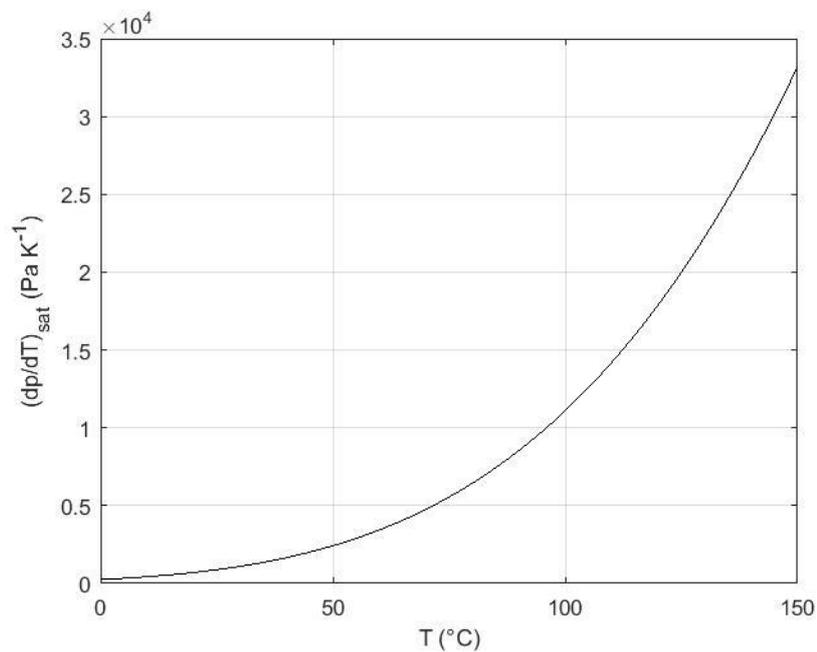


Figure 80 : pente de saturation du méthanol

Prosim

$$\frac{dp_{sat}}{dT} = \left(\frac{6876}{T^2} - \frac{8,7078}{T} + 2 \times 7,1926 \times 10^{-6} T\right) p_{sat} \quad (4.50)$$

B.4 Masse volumique

Liquide saturant

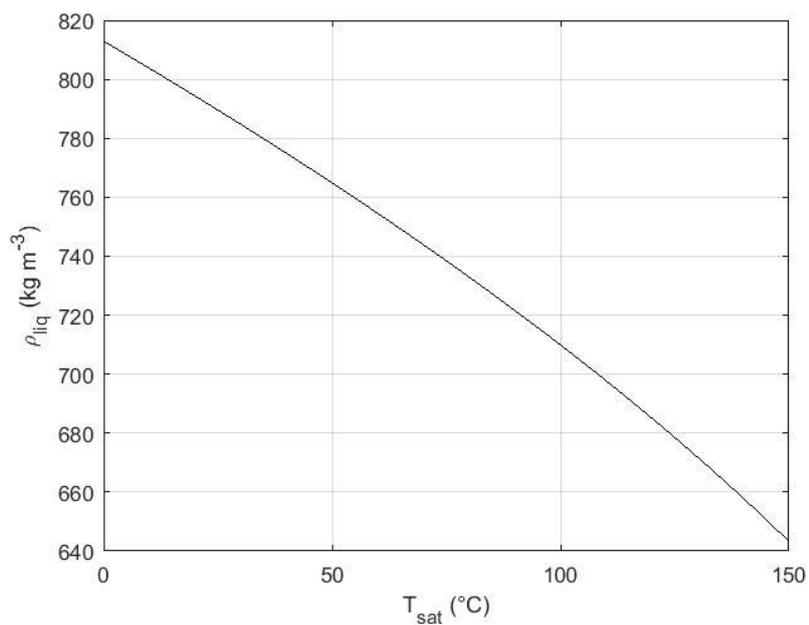


Figure 81 : masse volumique du méthanol liquide

$$\rho_l = \frac{2,288 M}{0,2685 \left[1 + \left(1 - \frac{T}{512,64} \right)^{0,2453} \right]} \quad (4.51)$$

où T est en K , ρ_l en $kg\ m^{-3}$ et M en $kg\ mol^{-1}$.

Vapeur saturante

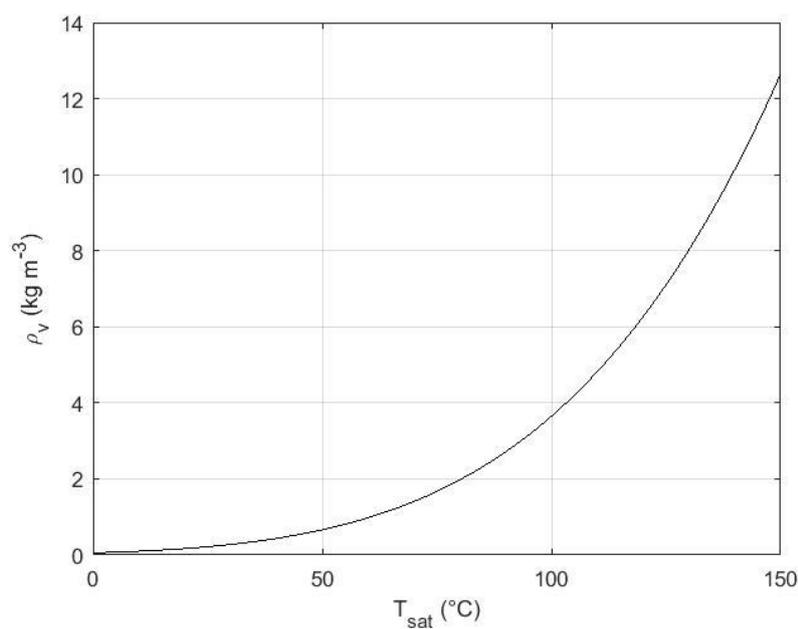


Figure 82 : masse volumique de la vapeur saturante du méthanol

$$\rho_v = \frac{M p_{sat}}{RT} \quad \text{en } kg \, m^{-3} \quad (4.52)$$

avec M en $kg \, mol^{-1}$, p_{sat} en Pa , $R = 8,314 \, J \, mol^{-1}K^{-1}$ et T en K .

B.5 Capacité thermique massique à pression constante

Liquide saturant

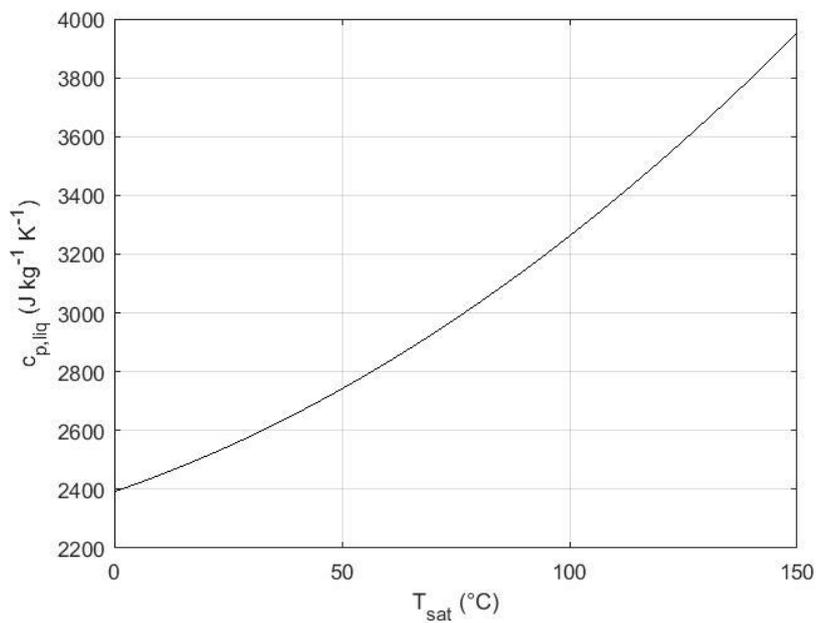


Figure 83 : capacité thermiques massique du méthanol liquide

$$c_{pt} = \frac{8,314}{0,032(13,431 - 0,05128 T + 0,00013113 T^2)} \quad \text{en } J \, kg^{-1} \, K^{-1} \quad (4.53)$$

avec T en K .

Vapeur saturante

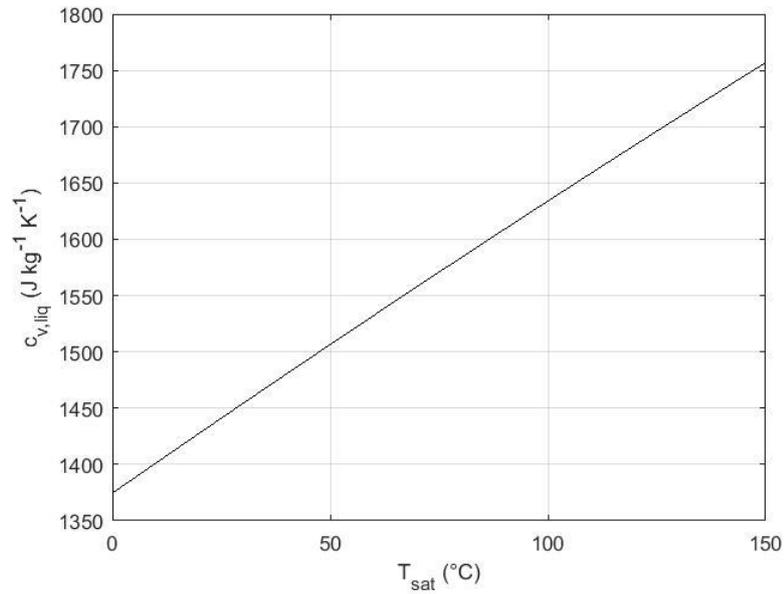


Figure 84 : capacité thermiques massique du méthanol liquide

$$c_{pv} = \frac{R}{M} (2,211 + 0,012216 T + 3,42 \times 10^{-6} T^2) \quad (4.54)$$

avec T en K , c_{pv} en $J kg^{-1} m^{-3}$, $R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ et M en $kg mol^{-1}$.

B.6 Chaleur latente de vaporisation

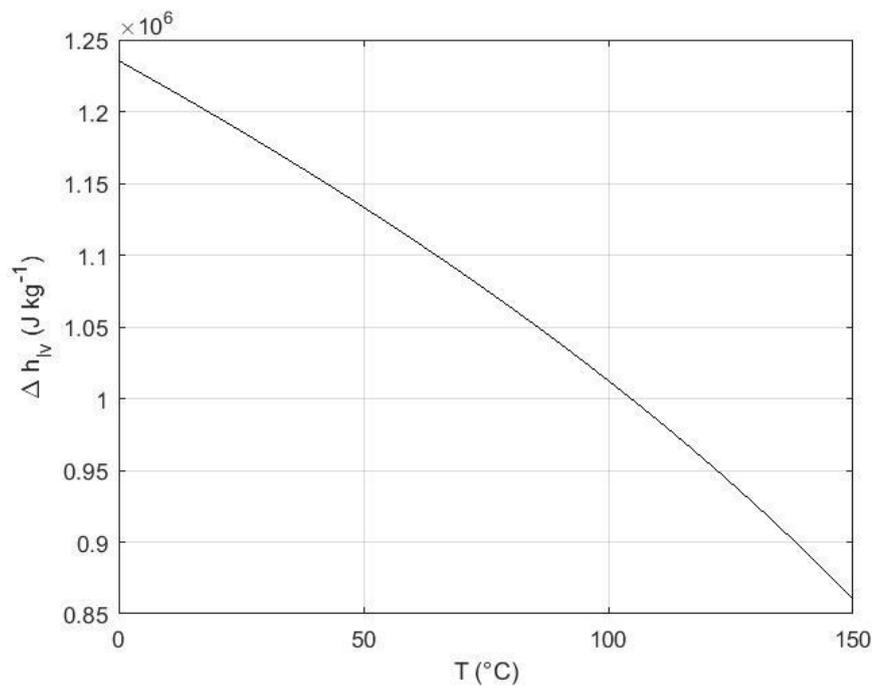


Figure 85 : chaleur latente de vaporisation du méthanol

$$L_v = \frac{52390000 \times \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0,3882}}{1000 \times M} \quad \text{en } J \text{ kg}^{-1} \quad (4.55)$$

Avec T et T_c en K et M en $kg \text{ mol}^{-1}$.

B.7 Tension superficielle

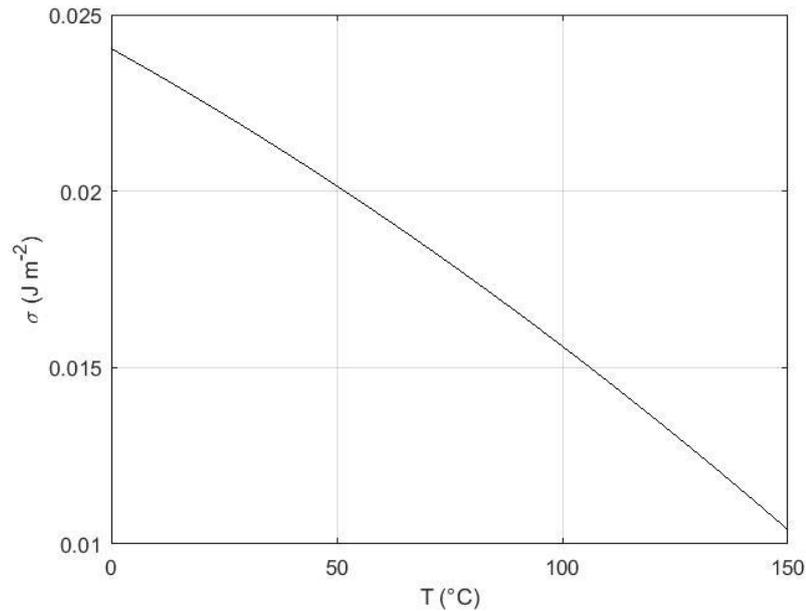


Figure 86 : tension superficielle du méthanol

$$\sigma = (-1,308 \cdot 10^{-4} \times T^2 - 7,128 \cdot 10^{-2} \times T + 24,04) \times 10^{-3} \quad (4.56)$$

avec σ en $J \text{ m}^{-2}$ et T en K .

B.8 Viscosités dynamiques

Liquide saturant

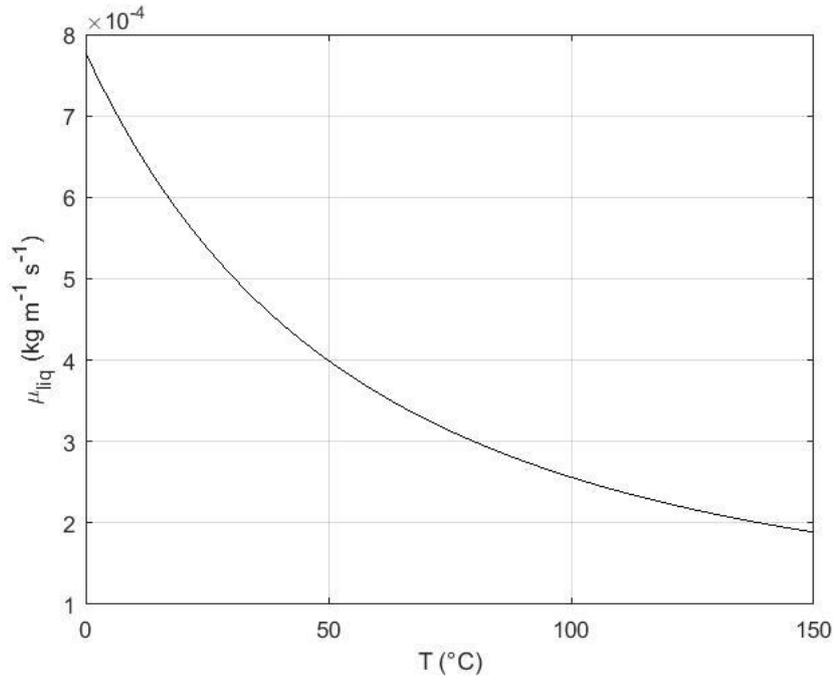


Figure 87 : viscosité dynamique du méthanol liquide

$$\mu_l = \exp \left[-25,317 + \frac{1789,2}{T} + 2,069 \ln T \right] \quad \text{en } kg \, m^{-1} \, s^{-1} \quad (4.57)$$

avec T en K , $R = 8,314 \, J \, mol^{-1} \, K^{-1}$ et M en $kg \, mol^{-1}$.

Vapeur saturante

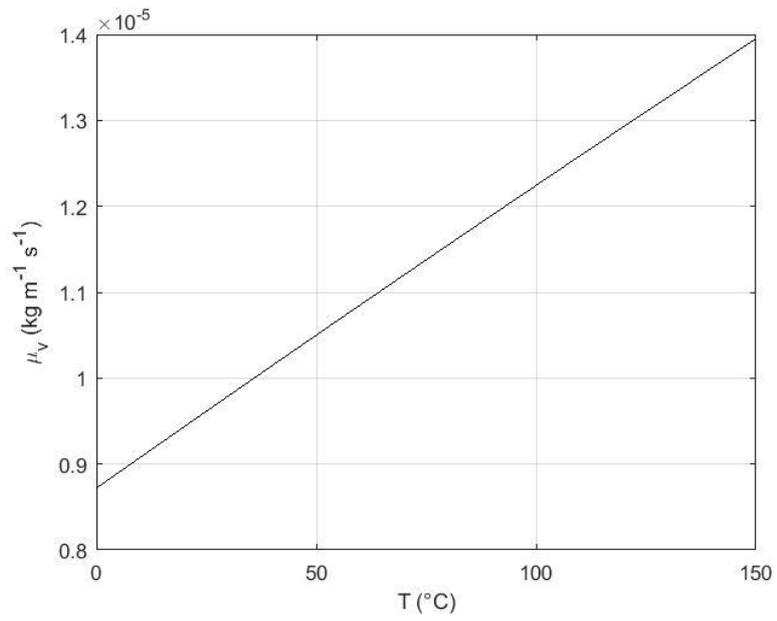


Figure 88 : viscosité dynamique vapeur du méthanol vapeur

$$\mu_v = \frac{3,066 \cdot 10^{-7} T^{0,69655}}{1 + \frac{205}{T}} \text{ en } kg \ m^{-1} \ s^{-1} \quad (4.58)$$

avec T en K .

Boucle diphasique gravitaire : dimensions et pertes de charges

- Volume de la boucle déconnectée de la cavité : 1,82 L ;
- Volume global (boucle + cavité + conduite liquide de connexion) : 5,93 L.

C.1 Capacité

- volume offert au fluide : 4 L.

C.2 Branche verticale évaporateur (inox 1.4404)

Tube interne (méthanol)

- diamètre interne : 41,9 mm;
- diamètre externe : 48,8 mm;
- épaisseur : 3,45 mm;
- hauteur tube droit : 800 mm;
- partie rectiligne : 96,75 cm;
- hauteur de la partie chauffée : 0,93 m;
- section droite interne $\approx 14 \text{ cm}^2$;
- volume de la partie rectiligne chauffée $\approx 1,3 \text{ L}$.

Tube externe (utilité chaude : huile)

- diamètre interne : 48,3 mm;
- diamètre externe : 72,9 mm;
- épaisseur de la paroi externe : $12,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$;
- section droite interne $\approx 23,42 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$;
- diamètre hydraulique $\approx 24,6 \text{ mm}$;
- volume interne $\approx 2,14 \text{ L}$.

C.3 Condenseur

Doigt de gant

Tube cylindrique interne (inox 316L)

- diamètre interne : 4 mm;
- diamètre externe : 6 mm;
- épaisseur : 1 mm.

Tube cylindrique externe (inox 316L)

- diamètre interne : 8 mm;
- diamètre externe : 10 mm;
- épaisseur : 1 mm ;
- hauteur de condensation : 260 mm.

Cylindre en verre (borosilicate)

- Hauteur : 273 mm;
- diamètre externe : 53 mm ;
- diamètre interne : 35 mm ;
- épaisseur : 9 mm ;
- volume offert au fluide frigorigène : 260 mL.

Branche verticale condenseur (flexible inox 316L)

- diamètre interne : 8 mm;
- diamètre externe : 10 mm;
- longueur : 1,065 m;
- section droite interne $\approx 50,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \approx 0,5 \text{ cm}^2$;
- volume offert au fluide $\approx 53,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \approx 53,5 \text{ mL}$.

Conduite vapeur (inox 316L)

- diamètre interne : 10 mm;
- diamètre externe : 12 mm;
- longueur : 20 cm;
- partie rectiligne : 16 cm;
- volume de la partie rectiligne $\approx 0,2 \text{ L}$.

Conduite horizontale liquide

- diamètre interne : 8 mm;
- diamètre externe : 10 mm;
- longueur : 9 cm;
- volume interne : $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 4,5 \text{ mL}$.

Conduite de connexion cavité-boucle (inox 316L)

- diamètre interne : 10 mm;
- diamètre externe : 12 mm;
- longueur : 1,445 m;
- section droite interne $\approx 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \approx 0,78 \text{ cm}^2$;
- volume $\approx 0,113 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \approx 113 \text{ mL}$;
- différence d'altitude entre l'arrivée de cette conduite dans l'évaporateur et l'arrivée de la conduite liquide qui délivre le liquide provenant du condenseur : $\sim 54 \text{ mm}$.

C.4 Pertes de charges dans la boucle

Les pertes de charges ont été calculées dans la boucle. Le graphique ci-dessous montre les pertes de charges totales pour différents débits de méthanol à une température de 100 °C, et pour une masse de méthanol dans la boucle de 800 g.

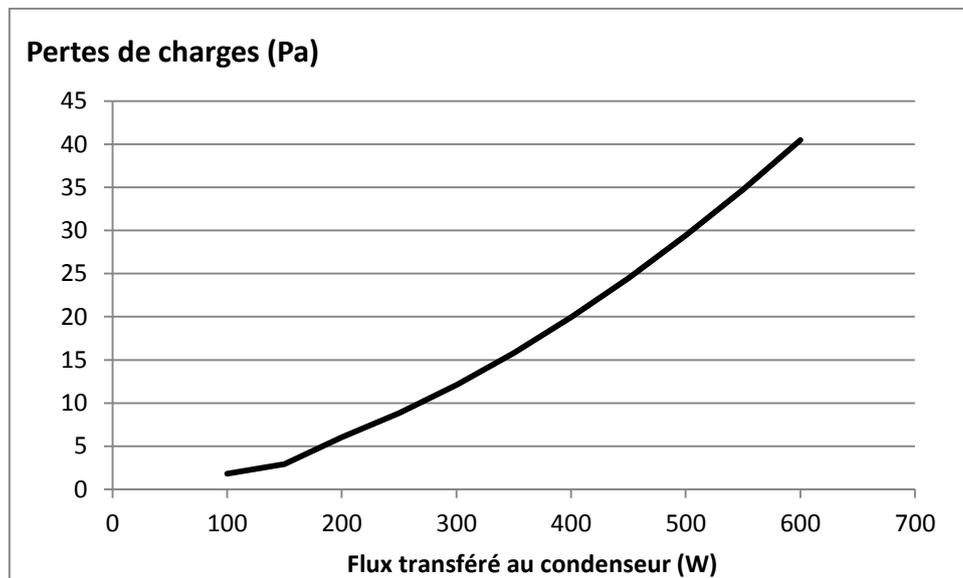


Figure 89 : pertes de charges dans la boucle diphasique gravitaire

Calcul des coefficients globaux d'échange

D.1 Branche évaporateur

Le diamètre de référence utilisé est le diamètre intérieur, c'est-à-dire le diamètre de la surface en contact avec le méthanol. Le coefficient global d'échange U est calculé à partir des coefficients d'échanges convectifs h_{meth} et h_{huile} suivant la relation :

$$U = \frac{1}{\left(\frac{1}{h_{meth}} + \frac{D_{i,ev}}{2\lambda_{acier}} \ln \frac{D_{e,ev}}{D_{i,ev}} + \frac{D_{i,ev}}{D_{e,ev}} \frac{1}{h_{huile}} \right)} \quad (4.59)$$

Les coefficients partiels de transfert thermique par convection avec le méthanol h_{meth} sont à calculer pour les trois zones de l'évaporateur. En effet, les propriétés du fluide telles que la viscosité, la masse volumique ou la capacité calorifique sont des éléments qui jouent un rôle déterminant sur la nature de l'écoulement au contact de la paroi, écoulement qui, à son tour, est très important au niveau des transferts thermiques.

Le coefficient d'échange pariétal h est calculé à partir du nombre de Nusselt :

$$Nu = \frac{h l}{\lambda} \quad (4.60)$$

où l est une longueur caractéristique (m), égal au diamètre de l'évaporateur dans notre cas, et λ la conductivité thermique du fluide (en $W m^{-1} K^{-1}$).

La difficulté se situe au niveau du choix de corrélations adaptées pour calculer le nombre de Nusselt. Elles sont détaillées ci-dessous pour les différentes zones de l'évaporateur.

Méthanol liquide

En phase liquide, la masse volumique du méthanol est importante. En conséquence, le débit volumique qui circule dans la boucle est faible et le régime est en permanence laminaire pour toute la gamme de puissance transférée par notre boucle (les corrélations qui suivent sont issues des techniques de l'ingénieur be8206, publiée par J. Padet en 2005).

En régime laminaire, les longueurs d'établissement hydraulique L_h et thermique L_{th} sont des critères importants. Dans le cas d'un tube circulaire, elles sont calculées de la manière suivante :

$$\frac{L_h}{D_h} = 0,59 + 0,056 Re \quad (4.61)$$

$$L_{th} = 0,0335 D_h Pe \quad (4.62)$$

où D_h est le diamètre hydraulique (m), Re le nombre de Reynolds et Pe le nombre de Péclet.

Introduisons la distance axiale adimensionnelle X^+ définie par :

$$X^+ = \frac{Z_1}{R Pe} \quad (4.63)$$

où Z_1 est la longueur de la zone 1 (zone liquide pour l'évaporateur) et R le rayon de l'évaporateur.

En fonction des longueurs d'établissement calculées, plusieurs cas sont possibles :

- si L_h et L_{th} sont supérieurs à Z_1 , alors les profils de vitesses et de températures sont en cours d'établissement. Il faut alors utiliser la régression linéaire suivante (Lallemand 2006)

$$Nu = 2,1108 (X^+)^{-0,322} \quad (4.64)$$

- si L_h et L_{th} sont inférieurs à Z_1 , alors les régimes sont établis. Pour une température de paroi uniforme, le nombre de Nusselt est:

$$Nu = 3,66 \quad (4.65)$$

- si L_h est inférieur à Z_1 et L_{th} supérieur à Z_1 , deux cas sont alors possibles :

$$\text{Si } X^+ < 0,02 : Nu = 1,357 (X^+)^{-\frac{1}{3}} - 0,7 \quad (4.66)$$

$$\text{Si } X^+ > 0,02 : Nu = 3,657 + 9,641(10^3 X^+)^{-0,488} \exp(-28,6 X^+) \quad (4.67)$$

Méthanol liquide-vapeur

La méthode de superposition est couramment utilisée pour décrire les échanges dans un fluide à l'état liquide-vapeur (Lallemand 2006). Elle consiste à additionner les contributions de l'ébullition nucléée et de l'ébullition convective, tel que le décrit l'équation :

$$h = E h_l + S h_{en} \quad (4.68)$$

où E est le facteur d'amélioration de l'ébullition convective et S le facteur de suppression de l'ébullition nucléée, avec

$$h_{en} = 0,00122 \frac{\lambda_l^{0,79} C_{pl}^{0,45} \rho_l^{0,49}}{\sigma^{0,5} \mu_l^{0,29} h_{lv}^{0,24} \rho_v^{0,24}} \times (T_p - T_{sat})^{0,24} \Delta P_{sat}^{0,75} \quad (4.69)$$

où σ est la tension superficielle (en N/m), h_{lv} la chaleur latente de vaporisation (en J/kg) et ΔP_{sat} l'écart de pression du à la vaporisation (en Pa). Ce dernier est défini par l'équation suivante, dont la forme est issue de la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\Delta P_{sat} = \frac{h_{lv} (T_p - T_{sat})}{T_{sat} \left(\frac{1}{\rho_v} - \frac{1}{\rho_l} \right)} \quad (4.70)$$

Le coefficient d'ébullition convective h_l est quant à lui calculé comme pour le méthanol en phase liquide.

L'expression du facteur E dépend du paramètre de Martinelli, défini ci-dessous :

$$\chi_{tt} = \left(\frac{\rho_v}{\rho_l} \right)^{0,5} \left(\frac{\mu_l}{\mu_v} \right)^{0,1} \left(\frac{1 - Z_1}{Z_1} \right)^{0,9} \quad (4.71)$$

Deux cas sont alors possibles :

$$\chi_{tt} < 10 : E = 1 \quad (4.72)$$

$$\chi_{tt} > 10 : E = 2,35 \left(0,213 + \frac{1}{\chi_{tt}} \right)^{0,736} \quad (4.73)$$

Le facteur de suppression de l'ébullition nucléée est défini selon l'expression suivante :

$$S = \left[1 + 2,53 \times 10^{-6} \left(\frac{D \dot{m} (1 - Z_1)}{\mu_l} \times E^{1,25} \right)^{1,17} \right]^{-1} \quad (4.74)$$

Méthanol vapeur

Le méthanol en phase vapeur peut s'écouler soit en régime laminaire, soit en régime turbulent. Dans le cas du régime laminaire ($Re < 2500$), le coefficient local d'échange se calcule à partir des mêmes équations que pour le méthanol en phase liquide, à condition de remplacer la longueur de la zone liquide par celle de la zone vapeur.

Dans le cas d'un écoulement turbulent ($Re > 2500$), les corrélations suivantes sont utilisées (Padet 2005).

Plusieurs cas sont possibles, nécessitant le calcul d'un nombre de Nusselt intermédiaire :

- Si $Z_3 > 60D$ (où Z_3 correspond à la longueur de la zone 3, soit la zone vapeur pour l'évaporateur) :

$$Nu_{int} = 0,023 Re^{0,8} Pr_v^{1/3} \quad (4.75)$$

$$Nu = Nu_{int} \quad (4.76)$$

- Si $Z_3 < 20D$:

$$Nu_{int} = 0,023 Re^{0,8} Pr_v^{0,4} \quad (4.77)$$

$$Nu = Nu_{int} \left(1 + \frac{D}{Z_3} \right)^{0,7} \quad (4.78)$$

- Enfin, si $20D < Z_3 < 60D$:

$$Nu_{int} = 0,023 Re^{0,8} Pr_v^{0,4} \quad (4.79)$$

$$Nu = Nu_{int} \left(1 + 6 \frac{D}{Z_3}\right) \quad (4.80)$$

Huile

La corrélation utilisée pour calculer le coefficient d'échange côté huile s'applique pour des écoulements turbulents dans un espace annulaire concentrique. Elle est proposée par Jacques Padet en 2005 dans les techniques de l'ingénieur B8206 sur la convection thermique et massique.

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{1/3} \left(\frac{D_e}{D_i}\right)^{0,14} \quad (4.81)$$

D.2 Branches horizontales et branche condenseur

Le diamètre de référence utilisé est le diamètre intérieur, c'est-à-dire le diamètre de la surface en contact avec le méthanol. Le coefficient global d'échange U est calculé à partir du coefficient d'échange convectif entre le méthanol et la paroi en acier ainsi que des résistances dans l'acier et le calorifuge et du coefficient convectif d'échange entre l'air et le calorifuge.

$$U = \frac{1}{\left(\frac{1}{h_{meth}} + \frac{D_i}{2\lambda_{acier}} \ln \frac{D_i + 2e_{acier}}{D_i} + \frac{D_i}{2\lambda_{calorifuge}} \ln \frac{D_e}{D_i + 2e_{acier}} + \frac{D_i}{D_e} \frac{1}{h_{air}}\right)} \quad (4.82)$$

avec

$$D_e = D_i + 2e_{acier} + 2e_{calorifuge}$$

Le calorifuge présent sur les parois du reste de la boucle est moins performant que celui de l'évaporateur. Ainsi les pertes thermiques à ce niveau-là, bien que faibles, ne peuvent plus être négligées. Il faut alors calculer les coefficients de transfert des différents éléments pouvant présenter une résistance au transfert.

Résistance interne : méthanol

Le coefficient de transfert du côté du méthanol dépend fortement du type d'écoulement, comme présenté précédemment dans la partie évaporateur.

Ainsi, les mêmes corrélations sont utilisées lorsque les écoulements sont similaires :

- dans la branche vapeur et la partie haute de la ligne condenseur (Cl_1) les mêmes corrélations sont utilisées que dans la zone 3 (zone vapeur) de l'évaporateur,
- dans la partie basse de la ligne condenseur (Cl_3) et la branche liquide, les mêmes corrélations sont utilisées que dans la zone 1 (zone liquide) de l'évaporateur,

Il reste à calculer le coefficient de la zone 2 de la ligne condenseur (Cl_2), où du méthanol vapeur circule au centre, tandis que du méthanol condensé ruisselle sur la paroi intérieure. Pour cela, une corrélation de Shah basée sur une corrélation de Dittus-Boelter est utilisée (Shah 1979). Elle permet d'estimer les coefficients d'échanges lors de condensation dans les tubes lisses verticaux, en considérant que l'échange thermique s'effectue uniquement au travers de l'écoulement du film liquide.

$$h_{meth} = 0,023 Re^*_{L,0.8} Pr_L^{0.4} \frac{\lambda_L}{D} \left[(1 - x^*_m)^{0.8} + \left(\frac{3,8 (1 - x^*_m)^{0.04} x^{*m}_{0.76}}{\left(\frac{P}{P_c}\right)^{0.38}} \right) \right] \quad (4.83)$$

où P_{cr} est la pression critique du fluide et $Re^*_{L,0.8}$, le nombre de Reynolds en phase liquide calculé en admettant que le débit du fluide est entièrement liquide. x^*_m représente le titre moyen en vapeur dans la zone de condensation. Nous avons ici fait l'hypothèse que le flux thermique était constant sur toute la zone de condensation et donc que ce titre était de 0,5.

Résistance externe : air

Une des résistances au transfert thermique les plus importantes est celle à l'extérieur des conduites, du côté de l'air. En effet, autour de la boucle le vent est nul, seule la convection générée par la différence de température entre la boucle et l'air ambiant permet de générer de la convection naturelle.

Le coefficient local d'échange est estimé à partir d'une corrélation issue des techniques de l'ingénieur de W. Cereser en 1979. Il est environ de l'ordre de $6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$$h_{air} = 5 + 11,3 \times 10^{-3} \times (T_p - T_{ext}) \quad (4.84)$$

Techniques d'analyses

E.1 Microscope à Balayage Electronique (MEB)

Le principe du Microscope à Balayage Electronique (MEB) est le suivant : un faisceau électronique très fin sonde point par point et ligne par ligne la surface de l'objet. Diverses interactions entre les électrons incidents (primaires) et la matière génèrent des signaux dont certains (électroniques) sont utilisés pour construire des images.

Interactions électrons primaires/surface de l'objet

Ces électrons entrent en contact avec les atomes situés à la surface de l'objet. Différentes interactions peuvent résulter de ce contact, dont :

- **les interactions élastiques** : la trajectoire de certains électrons incidents (ayant une énergie E_0) change quand ils s'approchent du noyau d'un atome, sans perte notable d'énergie. Ils peuvent alors ressortir de la cible avec une énergie voisine de E_0 . Ce sont les électrons rétrodiffusés.
- **interactions inélastiques** : un électron incident qui rencontre un atome de l'objet peut lui transférer une partie de son énergie, ce qui conduit à l'émission par cet atome d'un électron de faible énergie. La trajectoire de l'électron incident est modifiée et le phénomène peut se reproduire plusieurs fois. Les électrons ainsi émis sont dits secondaires. Comme ils ont une énergie faible, ils ne peuvent sortir de l'objet que s'ils sont produits très près de la surface.

Interprétation des signaux générés pour former les images

- **images à partir des électrons secondaires** : un détecteur polarisé positivement attire les électrons secondaires en grand nombre. Comme ils sont émis à très faible profondeur et que leur énergie change avec la moindre petite variation de la surface, l'image obtenue après traitement du signal informe sur la topographie de la surface de l'échantillon.
- **images en électrons rétrodiffusés** : dans ce cas, le détecteur récupère des électrons qui ont pratiquement la même énergie que celle des électrons incidents. L'efficacité de la rétrodiffusion dépend du numéro atomique (Z) de l'atome ciblée. Ainsi, une surface riche en un élément lourd apparaîtra sur l'image plus claire qu'une zone contenant un élément plus léger. L'image fournit donc des informations qualitatives sur les variations de composition chimique de la surface de l'échantillon.

Cette analyse nous permettra d'étudier la morphologie du nickel fritté et de vérifier que les composés présents à sa surface sont répartis de manière homogène.

E.2 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

E.2.1 Principe général de Spectrométrie photoélectronique X

La Spectroscopie de Photoélectrons XPS (pour *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* en anglais), appelée aussi ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) a été développée dans les années 1950 par le groupe de K. Siegbahn à Uppsala (Suède). Cette technique d'analyse de surface (de profondeur d'analyse d'environ 5 nm) permet d'explorer la structure chimique et électronique des matériaux. Elle est basée sur l'analyse des électrons, de cœur ou de valence, émis par un échantillon soumis à un rayonnement X d'énergie $h\nu$. En effet, l'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} à l'énergie de liaison E_L ou potentiel d'ionisation du photoélectron émis k par la relation :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(K)$$

$$\text{D'où} \quad E_L(K) = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) = h\nu - E_{cin}(K)$$

E_i et E_f étant les énergies fondamentales du système dans l'état initial (neutre à N électrons) et final (ionisé à $N-1$ électrons) et $h\nu$ étant l'énergie du photon. En XPS on utilise, en général, la radiation de la raie $K\alpha$ de l'aluminium (1486,6 eV) ou du magnésium (1253,6 eV) comme source primaire.

Les spectres XPS se présentent sous la forme de raies qui émergent d'un fond continu résultant des collisions inélastiques subies par certains électrons lors de leur trajet dans le solide. L'observation d'un pic résulte de l'existence d'un état final ionisé, séparé de l'état initial neutre par une quantité définie comme étant l'énergie de liaison E_L de l'électron. On distingue généralement les pics de cœur (~ 30 à 1000 eV) qui témoignent, considérant le libre parcours moyen des photoélectrons dans le solide, plutôt de la chimie d'extrême surface, et des bandes de valence (~ 0 à 30 eV) qui sont plus représentatives du volume. L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux électrons des niveaux de cœur réside dans la sensibilité de celles-ci à l'environnement chimique des atomes.

Après la photoionisation, le système final peut se désexciter selon deux processus complémentaires :

- **par fluorescence X** : qui correspond à la transition d'un électron d'une orbitale plus externe pour combler la vacance générée par l'éjection du photoélectron ;
- **par désexcitation par effet Auger** : l'énergie libérée par la transition électronique est communiquée à un autre électron externe qui est à son tour éjecté de l'ion.

En XPS, on détermine l'énergie des photoélectrons mais également celle des électrons Auger car leurs transitions sont mesurées dans le même spectre.

Pics de cœur et analyse élémentaire

Lorsque les atomes établissent des liaisons chimiques entre eux, seuls les électrons de valence sont échangés. Néanmoins, l'établissement de ces liaisons perturbe les niveaux des électrons de cœur. Il en résulte que les énergies de liaison de ces niveaux de cœur sont également sensibles à

l'environnement chimique de l'atome en question. La notion de déplacement chimique (ou variation de l'énergie de liaison par rapport à une référence donnée) peut être appréhendée sur la base de propriétés liées à l'état initial en utilisant les modèles de potentiel électrostatique (C.S. Fadley, 1977).

En effet, lorsqu'un atome A est lié ou se trouve dans l'environnement d'un atome B plus électronégatif, la probabilité de présence des électrons de valence autour de B augmente. Il est alors plus difficile d'extraire un électron de cœur de A retenu plus fortement par le potentiel positif créé autour de cet atome. Sur le spectre photoélectronique, un tel phénomène se traduit par un déplacement des positions des pics de cœur de A vers des positions d'énergies de liaison plus élevées. Dans le cadre des modèles de potentiel électrostatique, l'expression commune pour traduire le déplacement chimique du niveau d'un atome A porteur d'une charge $q_A \neq 0$ (en interaction avec des atomes B) par rapport à sa position dans un atome A libre de charge nulle est :

$$\Delta E_L = Kq_A + e^2 \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}}$$

où r_{AB} est la distance entre l'électron de cœur de l'atome A et celui de l'atome B voisin.

$$J = L \pm S$$

Le couplage spin-orbite est donc responsable de l'éclatement des raies en deux composantes, sauf pour la raie s (puisque $L = 0$ pour ce niveau). Les intensités de ces deux composantes sont définies par la règle de multiplicité $2J+1$. Ainsi, pour le niveau de cœur 2p de l'atome de manganèse, la composante Mn 2p_{3/2} est théoriquement deux fois plus intense que la composante Mn 2p_{1/2}. D'une manière générale, l'éclatement des pics d'un niveau électronique (différent du niveau s) est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et unique pour chaque niveau électronique.

Il convient de souligner que lors du phénomène de photoionisation, plusieurs processus multiélectroniques peuvent avoir lieu conduisant à la formation d'états ionisés excités, en plus de l'état fondamental ionisé qui est associé au pic primaire (généralement le plus intense), et donc générer des structures additionnelles. Ces «sondes» complémentaires peuvent fournir des informations utiles pour l'analyse des échantillons.

- **les structures à multiplets de spin** : Lors de l'étude d'un composé paramagnétique, la photoémission d'un électron peut conduire à plusieurs états finals suite aux couplages entre les électrons non-appariés de valence et l'électron de cœur non-apparié résultant de la photoémission.

- **les pics satellites** : Ce sont des pics secondaires de photoionisation qui se révèlent dans certains cas plus pertinents que les déplacements chimiques pour différencier les degrés d'oxydation d'un élément chimique. En effet, La photoémission d'un électron de cœur provoque un changement soudain du potentiel électrostatique ressenti par l'ensemble du cortège électronique externe. Il en résulte une relaxation de ces niveaux externes pouvant conduire, simultanément à l'éjection de l'électron de cœur, soit à une excitation d'un électron de valence vers un niveau non occupé situé, dans l'état initial, au-dessus du niveau de Fermi (transition

shake-up), soit à l'éjection d'un électron de valence dans le continuum des niveaux libres (transition *shake-off*). Dans ces deux cas, l'énergie ΔE de transition (*shake-up* ou *shake-off*) concomitante à la photoémission est à retrancher de l'énergie cinétique du photoélectron qui est donc émis avec une énergie cinétique distincte de celle du pic principal (pic primaire) et inférieure de ΔE .

– **les pics Auger** : Ils sont associés au processus de désexcitation qui suit la photoionisation primaire. Contrairement aux pics de photoionisation, l'énergie cinétique des raies Auger est indépendante de l'énergie $h\nu$ des photons. On définit cependant une énergie de liaison apparente E_L^{app} à partir de la loi de conservation de l'énergie, celle-ci dépendant de l'énergie $h\nu$ des photons dans le cas des raies Auger. Leur déplacement chimique peut être plus important que celui des raies XPS primaires en raison de la formation d'un état final doublement ionisé, ce dernier pouvant être plus fortement affecté par les phénomènes de relaxation que l'état final simplement ionisé issu de la photoionisation primaire (S. Kowalczyk et al., 1974).

De façon globale et sur la base d'échantillons de référence, l'analyse en haute résolution des pics de cœur, qui constitue le mode d'exploitation principal de la technique XPS, fournit des informations sur l'environnement chimique des atomes à l'échelle locale, les degrés d'oxydation, les transferts électroniques...

La mesure de l'intensité des pics de cœur, la connaissance des sections efficaces de photoionisation et des énergies cinétiques correspondantes (facteurs qui dépendent du composé étudié ainsi que de l'appareillage utilisé) permettent de déterminer la composition élémentaire de la surface d'un matériau. Par ailleurs, un traitement rigoureux des spectres (soustraction du bruit de fond et désomation²) permet, sur la base de différents critères déduits de l'analyse des composés de référence, l'obtention des résultats XPS qualitatifs et quantitatifs.

Spectre de valence

L'analyse des spectres de valence en XPS, bien que moins courante que celle des pics de cœur, n'en est pas moins riche d'informations. En effet, ces spectres correspondent à une visualisation expérimentale de la densité des états électroniques occupés du solide et sont ainsi susceptibles de renseigner sur la nature des liaisons chimiques et les interactions interatomiques. Elles peuvent ainsi servir d'empreinte pour des détails structuraux fins. L'interprétation approfondie des bandes de valence nécessite cependant le support de calculs théoriques. Pour les phases cristallisées, l'utilisation de codes adaptés au traitement de systèmes périodiques permet d'accéder au calcul des densités d'états (DOS : *Density of states*) théoriques. Les confrontations expérience-théorie (spectre de valence XPS – DOS) impliquent une modulation des DOS théoriques par les sections efficaces de photoionisation variables selon l'atome A et l'orbitale $\sigma_{A,0}$ considérés.

Mesure expérimentale d'énergie de liaison

²Le mot « désomation » n'existe pas dans la langue française. Il semble pourtant le mieux adapté pour décrire la décomposition d'une bande en Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X.

La dispersion des valeurs reportées pour les énergies de liaison des niveaux électroniques de composés semblables est souvent importante comme nous pourrions le constater dans le cas des composés à base de fer et de manganèse. Cette observation met en évidence la difficulté de mesurer des énergies de liaison absolues et montre l'intérêt de réaliser l'analyse d'échantillons de référence à partir du spectromètre et des conditions expérimentales utilisées dans le cadre du même travail.

Dans le cas d'un échantillon conducteur en contact électrique avec le spectromètre, il s'établit un équilibre thermodynamique et leurs niveaux de Fermi E_F s'égalisent comme le montre le diagramme de la figure 90. Le niveau du vide (noté N.V.) du spectromètre est séparé du niveau de Fermi (noté N.F.) de ϕ_{sp} , la fonction d'extraction du spectromètre. Ce niveau N.V. correspond au zéro de l'échelle des énergies cinétiques E_{cin} dans le spectromètre.

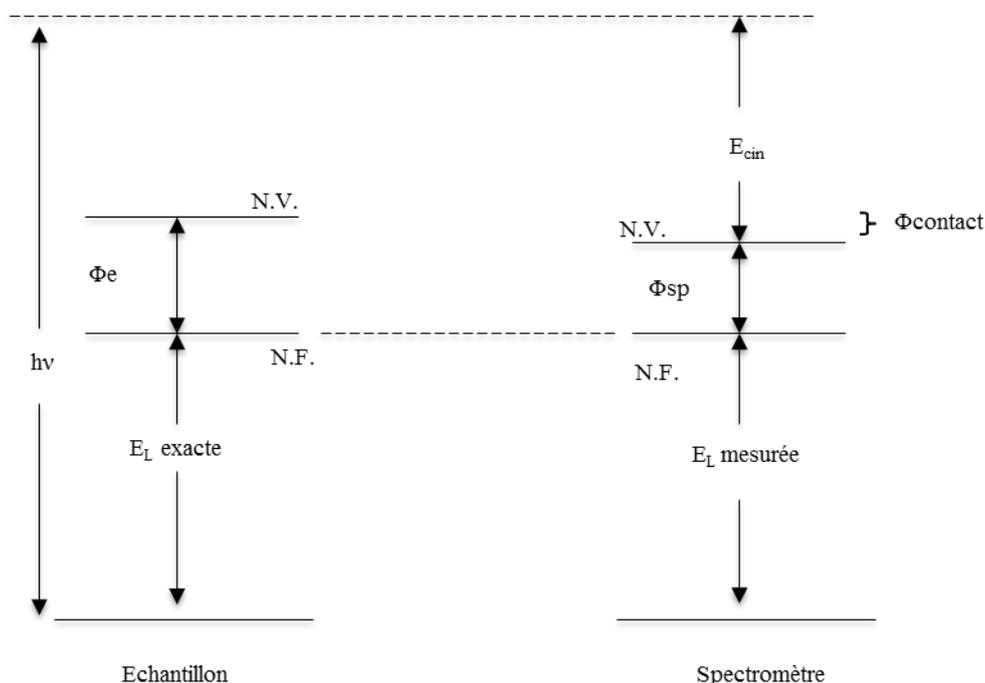


Figure 90 : diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS dans le cas d'un échantillon conducteur, N.V. : niveau du vide, N.F. : niveau de Fermi, ϕ_{sp} et ϕ_e : fonctions d'extraction du spectromètre et de l'échantillon respectivement

Le principe de la mesure consiste donc à déterminer les énergies cinétiques E_{cin} des photoélectrons éjectés afin d'en déduire les énergies de liaison E_L suite à l'irradiation du matériau analysé. Le niveau de Fermi est utilisé comme niveau de référence pour la mesure des énergies de liaison dans le cas des solides, d'où:

$$E_L = h\nu - E_{cin} - \phi_{sp}$$

Mentionnons que ϕ_{sp} est une constante qui s'élimine facilement suite à un étalonnage en énergie des spectromètres XPS réalisé à partir de matériaux de référence pour lesquelles l'énergie de liaison d'un niveau de cœur a été préalablement déterminée par rapport au niveau de Fermi (utilisation de Au 4f_{7/2}, Ag 3d_{5/2}, Cu 2p_{3/2}, ...).

Le problème posé par les échantillons isolants est double (Figure 91) (R. Lewis et M. Kelly, 1970 ; T. Barr, 1983) :

- La création d'une charge positive résiduelle et non-homogène à la surface de l'échantillon suite à l'émission de photoélectrons, élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Un flux d'électrons de faible énergie (inférieure à ~ 10 eV), produit par un canon (*flood gun*), permet d'uniformiser et de diminuer cette charge, mais le point de neutralisation est difficile à obtenir.

- Les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne sont pas à l'équilibre ; il s'en suit une différence entre la valeur de l'énergie de liaison mesurée dans le spectromètre (E_L mesurée) et la valeur réelle dans l'échantillon (E_L exacte). Il est donc nécessaire d'opérer par calibrage interne. La raie 1s du carbone de contamination, toujours présent à la surface des échantillons, est souvent utilisée pour calibrer les spectres XPS, son énergie de liaison étant fixée à 285,0 eV.

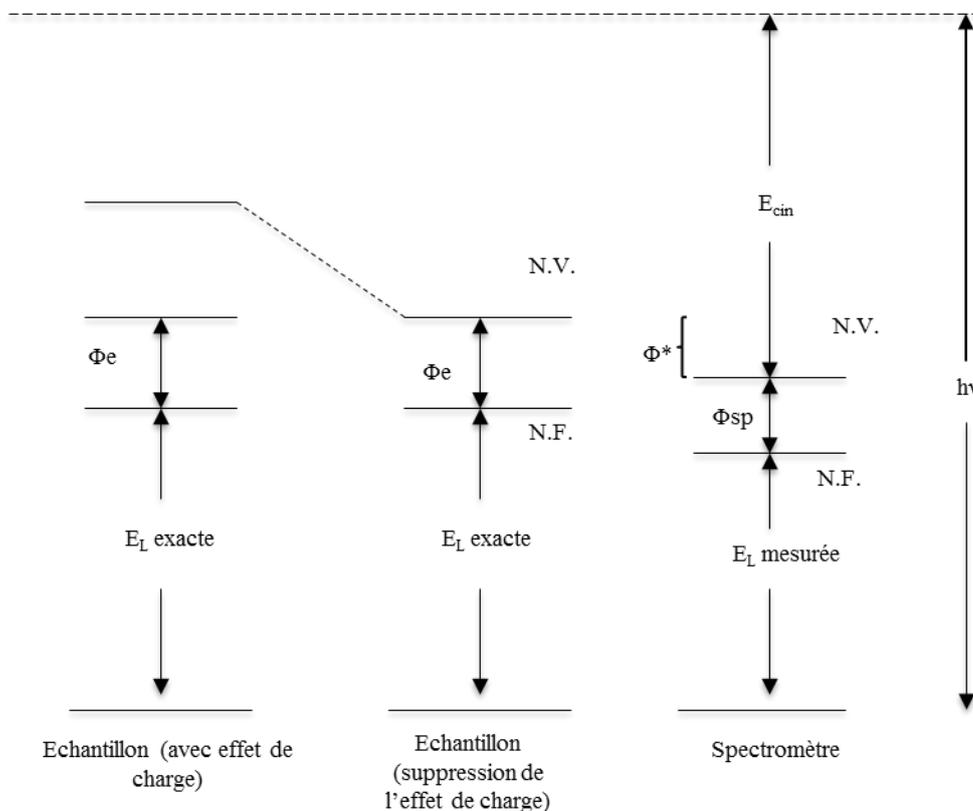


Figure 91 : diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS dans le cas d'un échantillon isolant, N.V. : niveau du vide, N.F. : niveau de Fermi, Φ_{sp} et Φ_e : fonctions d'extraction du spectromètre et de l'échantillon respectivement

E.2.2 Conditions opératoires

Préparation des échantillons

La profondeur d'analyse de la technique XPS (~ 5 nm) impose des conditions très strictes de préparation, de manipulation et de conservation des échantillons, afin de limiter au maximum la

contamination de surface de ces derniers. Tous les échantillons analysés stockés dans une boîte à gants sous argon avant de réaliser leurs analyses. La mise en place sur le porte échantillon est réalisée dans une boîte à gants sous argon directement connectée au spectromètre. Cette préparation a pour but de réduire une partie de la contamination de surface et d'obtenir une surface à analyser (par XPS) la plus plane et la plus homogène possible.

Analyses XPS

Au cours de cette thèse, les analyses XPS ont été effectuées à partir du spectromètre Kalpha (Thermo-Fisher) connecté à une boîte à gants sous atmosphère d'argon équipée d'un système de régénération puissant (taux de O₂ et de H₂O contrôlés (< 1 ppm)) (figure 92).

Cet appareil utilise la radiation de la raie K α de l'aluminium et le rayonnement X est micro-focalisé sur l'échantillon à analyser. Un disque de 400 μ m de diamètre est irradié lors de l'analyse des échantillons. La pression résiduelle dans la chambre d'analyse est d'environ 10⁻⁹ mbar. L'utilisation du mode scan avec une *Pass Energy* de 20 eV permet d'obtenir à la fois une bonne résolution en énergie pour l'analyse en haute résolution des pics de cœur, un nombre de coups satisfaisant (intensité des pics de cœur) ainsi qu'un nombre de scans (déterminé pour chaque pic de cœur en fonction du rapport signal/bruit) raisonnable (temps de manipulation de l'ordre de 5-6 heures par échantillon).

Les effets de charge, résultant de l'analyse d'échantillons isolants, ont été minimisés lorsque nécessaire grâce à l'utilisation d'un système de neutralisation de type double faisceau plus performant qu'un Flood Gun classique n'utilisant qu'un flux d'électrons de faible énergie. Ce système de neutralisation combine des électrons et des ions de faible énergie de manière à compenser plus efficacement les charges de surface.

Pour chaque échantillon analysé, nous avons vérifié qu'il ne se produisait pas de dégradation de certaines phases et/ou de réduction de certains éléments sous l'impact du flux des photons X. Pour cela, un scan de contrôle pour chaque pic de cœur est systématiquement enregistré au début (test début) et à la fin (test fin) de l'analyse XPS de l'échantillon. La comparaison de ces deux scans de contrôle nous permet de déterminer si l'échantillon est stable sous le faisceau de rayons X (si les deux scans sont identiques) dans les conditions d'analyse utilisées (temps d'irradiation, dose de photons reçue par unité de surface, ...).



Figure 92 : spectromètre XPS K-alpha de Thermo-Fisher avec sa boîte à gants connectée

Traitement des spectres XPS

Les spectres XPS présentés dans ce manuscrit ont tous été calibrés à partir de la raie C 1s du carbone de contamination (son énergie de liaison est fixée à 285,0 eV).

La désomation des pics de cœur est effectuée de façon systématique en utilisant le logiciel Casa XPS, sur la base de composés de référence et de résultats issus de travaux de la littérature, après soustraction du bruit de fond B en tout point $E_{\text{cin}}(i)$ du spectre. L'intensité du bruit de fond I_B à soustraire au point i est proportionnelle au nombre de photoélectrons (I_{XPS}) d'énergie cinétique supérieure à $E_{\text{cin}}(i)$ (D. Shirley 1972). En effet, la contribution réelle d'un signal n'est obtenue qu'après élimination des contributions parasites dues aux pertes d'énergie inélastiques des photoélectrons par collision dans le solide qui sont à l'origine de ce bruit de fond. Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond au produit fonction gaussienne (70 %) et d'une fonction lorentzienne (30%), notée GL(30), sauf mention contraire dans certains cas particuliers.

Le spectre simulé est comparé à la courbe expérimentale en appliquant la méthode des moindres carrés. Enfin, l'analyse quantitative est effectuée en modulant l'intensité de chaque pic de cœur par sa section efficace de photoionisation issue des facteurs de Scofield (J.H. Scofield, 1976)

Références bibliographiques

- Al-Mawlawi, D. et Saleh, J.M., 1981. Interaction of Alcohols with Evaporated Metal Films. *J. Chem. SOC., Faraday Trans*, 77, p.2965-2976.
- Barbier, A., Renaud, G. et Stierle, A., 1998. The NiO(111)-(1×1) surface. *Surface Science*, 402-404, p.757-760.
- Bare, S.R., Stroscio, J.A. et Ho, W., 1985. Characterization of the adsorption and decomposition of methanol on Ni(110). *Surface Science*, 150, p.399-418.
- Bare, S.R., Stroscio, J.A. et Ho, W., 1985 (2). The effects of preadsorbed oxygen on the adsorption and decomposition of methanol on Ni(110). *Surface Science*, 155, p.281-291.
- Barr, T., 1983. An XPS study of Si as it occurs in adsorbents, catalysts, and, thin films. *Applications of Surface Science* 15, p.1-35.
- Baudais, F.L., Borschke, A.J., Fedyk, J.D. et Dignam, M.J., 1980. The decomposition of methanol on Ni(100). *Surface Science*, 100, p.210-224.
- Biesinger, M.C., Payne, B.P., Lau, L.W.M., Gersonb, A. et Smart, R.S. C., 2009. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surf. Interface Ana.*, 41, p.324-332
- Blyholder, G., 1964. Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 68, p.2772-2777.
- Bonjour, J. et al., 2010. Systèmes diphasiques de contrôle thermique - Thermosiphons et caloducs. *Techniques de l'Ingénieur*, BE 9545.
- Bonjour, J. et al., 2011. Systèmes diphasiques de contrôle thermique - Boucles capillaires et gravitaires. *Techniques de l'Ingénieur*, BE 9546.
- Bokx, P.K. de, Balkenende, A.R. et Geus, J.W., 1989. The Mechanism Decomposition and Kinetics of Methane Formation by of Methanol on a Ni/SiO₂ Catalyst. *Journal of Catalysis*, 117, p.467-484.
- Boubaker, A., 2014. *Modélisation thermodynamique instationnaire d'une boucle fluide diphasique à pompage capillaire pour la traction ferroviaire: étude du phénomène de changement de phase dans l'évaporateur*. Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, Pau.
- Brown, W., Kose, R. et King, D., 1998. Femtomole adsorption calorimetry on single-crystal surfaces. *Chemical Reviews*, 98, p.797-831.
- Cappus, D. Xu, C., Ehrlich, D., Dillmann, B., Ventrice, C.A., Al-Shamery, K., Kuhlenbeck, H. et Freund, H.J., 1993. Hydroxyl groups on oxide surfaces: NiO(100), NiO(111) and Cr₂O₃(111). *Chemical Physics*, 177, p.533-546.
- Chen, J.J.J., 1987. Comments on improvements on a replacement for the logarithmic mean. *Chemical Engineering Science*, 42(10), p.2488-2489.

- Chen, Lijuan, Ping Li, et Guangshe Li. 2008. Surface hydration-mediated conduction of NiO nanocrystals. *Solid State Ionics* 179 (19-20), p. 712-17.
- Côme, J.M., 1995. Cinétique chimique générale - Cinétique expérimentale. Techniques de l'ingénieur : Procédés chimie - bio - agro, vol. J1100.
- Delgado, J.M.P.Q., 2006. A critical review of dispersion in packed beds. *Heat and Mass Transfer*, 42(4), p.279-310
- Demuth, J.E. et Ibach, H., 1979. Observation of a methoxy species on Ni(111) by high-resolution electron energy-loss spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 60(3), p.395-399.
- Dupont, V., Van Oost, S., Barremaecker, L., et Nicolau S., 2013. Railways qualification tests of a capillary pumped loop on a train. *17th International Heat Pipe Conference*, Kanpur.
- Fadley, C.S., 1978. Basic Concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Academic Press 2, New York.
- Fukuhara, C. et Igarashi, A., 2002. A kinetic study for methanol decomposition on plate-type nickel catalyst prepared by electroless plating. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35(12), p.1322-1329.
- Gasser, R.P.H., Roberts, K. et Stevens, A.J., 1975. Catalytic Decomposition of Methanol at Low Pressures by Nickel. *Journal of Catalysis*, 37, p.179-181.
- Gates, S.M., Russell, J.N. et Yates, J.T., 1984. Observation of a deuterium kinetic isotope effect in the chemisorption and reaction of methanol on Ni(111). *Surface Science*, 146, p.199-210.
- Gates, S.M., Russell, J.N. et Yates, J.T., 1985. Reaction Kinetic Measurements on Single Crystal Catalysts : Methanol Decomposition on Ni (111). *Journal of Catalysis*, 92, p.25-34.
- Gerasimov, Y.F., Maidanik, Y.F., Shchegolev, G.T., Filippov, G.A., Starikov, L.G., Kiseev, V.M., et Dolgirev, Y.E., 1975. Low-temperature heat pipes with separate channels for vapor and liquid. *Journal of Engineering Physics*, 28(6), p.683-685.
- Graaf, G.H., Sijtsema, P.J.J.M., Stamhuis, E.J. et Joosten, G.E.H., 1986. Chemical equilibria in methanol synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 41, p.2883- 2890.
- Graaf, G.H., Sijtsema, P.J.J.M., Stamhuis, E.J. et Joosten, G.E.H., 1990. Chemical equilibria in methanol synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 45, 769- 770.
- Gunn, D.J. Khalid, M., 1975. Thermal dispersion and wall heat transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 30, p.261-367.
- Hall, R.B. et Desantolo, A.M., 1984. Pulsed laser induced excitation of metal surfaces: Application as a probe of surface reaction kinetics of methanol on Ni. *Surface Science*, 137, p.421-441.
- Hall, R.B., 1987. Pulsed-Laser-Induced Desorption Studies of the Kinetics of Surface Reactions. *The Journal of Physical Chemistry*, 91, p.1007-1015.
- Huberty, J. et Madix, R.J., 1995. The determination of the decomposition mechanism and kinetics of methoxy on clean Ni(100) and the effects of coadsorbed hydrogen, CO, and sulfur by time-resolved Fourier transform infrared spectroscopy. *Surface Science*, 334, p.77-87.

- Kapoor, M.P. et Matsumura, Y., 2002. A comparative study of liquid- and gas-phase methanol decomposition catalyzed over nickel supported on silica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 178, p.169-172.
- Kowalczyk, S., Ley, L., Mcfeely, S., Pollak, R. et Shirley, D., 1974. Relative effect of extra-atomic relaxation on auger and binding-energy shifts in transition metals and salts, *Phys. Rev. B*, 9, p.381-391.
- Lachassagne, L., 2010. *Développement expérimental et modélisation numérique d'une boucle diphasique à pompage capillaire en environnement gravitaire: application au refroidissement de composants d'électronique de puissance en contexte automobile*. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique de Poitiers, Poitiers.
- Lallemand, M., 2006. Transferts en changement de phase - Ebullition convective. *Techniques de l'ingénieur*, vol. be8236.
- Lee, J.N., Park, C., Whitesides, G.M., 2003. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Anal. Chem*, 75, p.6544-6554
- Lewis, R., Kelly, M. 1980. Binding-energy reference in x-ray photoelectron spectroscopy of insulators, *J. electron spectros. and Relat. Phenomena*, 20, p.105-115.
- Lossouarn, D., 2010. *Etude théorique et expérimentale du refroidissement diphasique à pompage capillaire de convertisseurs de puissance à haute densité de flux de chaleur pour la traction ferroviaire*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, ENSMA, Poitiers.
- Madix, R.J., Lee, S.B. et Thornburg, M., 1983. The effects of adsorbed sulfur on the adsorption and reaction of CO and methanol on Ni(100). *Journal of Vacuum Science et Technology A*, 1, p.1254-1260.
- Matsumoto, T. Bandara, A., Kubota, J., Hirose, C. et Domen, K., 1998. Adsorption and Reaction of Formic Acid on a (2×2) NiO(111)/Ni (111) Surface. IRAS Studies on the Characterization of Reaction Sites Using CO and the Behavior of Surface Hydroxyl Species. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102, p.2979-2984.
- Matsumura, Y. et Tode, N., 2001. A kinetic study of catalytic methanol decomposition over nickel supported on silica. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, p.1284-1288.
- Mattsson, T., Wahnström, G., Bengtsson, L. et Hammer, B., 1997. Quantum-mechanical calculation of H on Ni(001) using a model potential based on first-principles calculations. *Physical Review B*, 56(4), p.2258-2266.
- Mavrikakis, M. et Barteau, M. A., 1998. Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 131, p.135-147.
- Natile, M.M. et Glisenti, A., 2002. Surface reactivity of NiO: Interaction with methanol. *Chemistry of Materials*, 14, p.4895-4903.
- Padet, J., 2005. Convection thermique et massique – Nombre de Nusselt : partie 1. *Techniques de l'ingénieur*, vol. be8206.

- Platero, E.E., Scarano, D., Zecchina, A., Meneghini, G. et De Franceschi, R., 1996. Highly sintered nickel oxide: surface morphology and FTIR investigation of CO adsorbed at low temperature. *Surface Science*, 350, p.113-122.
- Richter, J., Gurney, B.A., Villarubia, J.S. et Ho, W., 1984. Temperature Programmed Electron Energy Loss Spectroscopy: Kinetics of CH₃OH Decomposition on Ni(110). *Chemical Physics Letters*, 113 (3), p.185-189.
- Richter, L.J. et Ho, W., 1985. Kinetics of unimolecular decomposition on surfaces: Methanol on Ni(110). *The Journal of Chemical Physics*, 83, p.2569-2582.
- Romestant, C., 2000. *Etudes théoriques et expérimentales de caloducs et de thermosiphons soumis à de fortes accélérations*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, ENS de Mécanique et d'aérotechnique, Poitiers.
- Scofield, J.H., 1976. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 8, p.129-137.
- Shah, M.M., 1979. A general correlation for heat transfer during film condensation inside pipes. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 22, p.547-556.
- Shirley, D., 1972. High resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Phys. Rev. B* 5, p.4709-4714
- Steinbach, F. et Spengler, H.J., 1981. Temperature jump method in molecular beam relaxation spectrometry applied to catalytic decomposition of CH₃OH on polycrystalline Ni foil. *Surface Science*, 104, p.318-340.
- Steinbach, F. et Krall, R., 1987. C-O bond rupture in catalytic reactions of methanol on polycrystalline nickel foils: Comment on « Methanol decomposition on Ni(111): investigation of the C-O bond scission mechanism » by Russell, J.N., Chorkendorff Jr., I. and Yates, J.T. Jr. *Surface Science*, 183, p.331-333.
- Stenger, F.J., 1966. Experimental feasibility study of water-filled capillary-pumped heat-transfer loops. *Lewis Research Center Cleveland, Ohio*, p.34.
- Tardy, J.C. et Bertolini, B., 1981. Vibrational EELS studies of CO chemisorption on clean and carbided (111), (100) and (110) nickel surfaces. *Surface Science*, 102, p.131-150.
- Tilland, A., Franck-Lacaze, L., Schaer, E., 2017. Kinetic determination of chemical looping combustion reactions in a continuous stirred tank reactor : Reduction of the oxygen carrier. *Chemical Engineering Science*, 162, p.341-354.
- Wang, G., Zhou, Y., Morikawa, Y. et Nakamura, J., 2005. Kinetic Mechanism of Methanol Decomposition on Ni(111) Surface : A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, p.12431-12442.
- Xu, C. et Goodman, D.W., 1995. Surface chemistry of polar oxide surfaces: formic acid on NiO (111). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91(20), p.3709-3715.
- Yang, H., Whitten, J.L., Huberty, J.S. et Madix, R.J., 1997. Coadsorption of CO and CH₃O on Ni(100). *Surface Science*, 313, p.268-280.

Yasumori, I., Nakamura, T. et Miyazaki, E., 1967. Catalytic Decomposition of Methanol over Nickel wire. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 40, p.1372-1376.

Zhou, Y.-H., Lv, P.-H. et Wang, G.-C., 2006. DFT studies of methanol decomposition on Ni(100) surface: Compared with Ni(111) surface. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258, p.203-215.

ETUDE CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION DU MÉTHANOL DANS LE CADRE D'UNE BOUCLE FLUIDE À POMPAGE CAPILLAIRE

Doctorant : Jean-Christophe Renault

Directeur de thèse : Vincent Platel Co-directeur de thèse : Sabine Sochard

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP)

Dans le domaine ferroviaire les contraintes pesant sur les systèmes de traction électrique sont telles que ces systèmes constituent une branche à part de l'électronique, appelée « électronique de puissance ». La nécessité du refroidissement est exacerbée par la présence de très fortes puissances électriques circulant dans ces systèmes. Une adaptation au domaine ferroviaire des boucles fluides diphasiques à pompage capillaire, initialement conçues pour des applications spatiales, pourrait constituer une réponse avantageuse à ce besoin de refroidissement. Ce sont des moyens de transfert thermique passifs, modulaires, très performants et très fiables. La vaporisation du fluide caloporteur se fait dans une mèche poreuse, engendrant une différence de pression entre la vapeur et le liquide, permettant la mise en mouvement du fluide dans tout le système. Elles fonctionnent donc sans pompe ni aucun organe mécanique de mise en mouvement du fluide.

Des adaptations ont été effectuées par ALSTOM et EHP (Euro Heat Pipes) sur ces boucles conduisant à un prototype appelé « Capillary Pumped Loop for Integrated Power » (CPLIP). Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'étudier la compatibilité chimique du fluide diphasique utilisé dans la CPLIP, le méthanol, avec le matériau de la mèche poreuse de la CPLIP, du nickel fritté. Cette compatibilité sera notamment étudiée aux températures de fonctionnement qui pourraient être plus élevées qu'elles ne le sont actuellement avec l'utilisation du carbure de silicium dans l'électronique de puissance. Deux bancs d'essai ont été développés spécifiquement pour l'étude du vieillissement d'un fluide au contact d'un solide catalytique. Le premier est un réacteur batch permettant de déterminer la cinétique de réaction. Un second banc d'essais a été conçu dans le but de se rapprocher des conditions de fonctionnement des boucles fluides diphasiques. Du fait des contraintes liées à l'étude de la réaction par analyse des composés chimiques, il n'était pas possible de faire circuler le fluide par pompage capillaire. C'est donc une boucle fluide diphasique gravitaire qui a été mise au point. Le fonctionnement de ce procédé étant loin d'être trivial, une partie de ce travail est consacrée à décrire le comportement thermique de ce procédé, à l'aide de résultats expérimentaux ainsi que d'un modèle numérique simple. Les analyses sur ces deux bancs de test ont été faites à l'aide d'un micro-chromatographe en phase gazeuse.

Des essais de caractérisation de la surface, au travers d'analyses de microscopie à balayage électronique, de spectrophotométrie à rayon X et des analyses BET ont permis d'avoir une idée plus précise de la surface du nickel fritté. Ces analyses ont également été effectuées après réaction, de manière à obtenir plus d'informations sur l'évolution de l'état de surface au cours de la réaction. Différents essais ont ensuite été effectués pour différentes températures et différentes granulométries qui nous ont permis de proposer un mécanisme de la dégradation du méthanol au contact du matériau constituant la mèche poreuse. Enfin, des premiers tests ont été effectués sur la boucle fluide diphasique de manière à étudier la dégradation du méthanol dans des conditions proches de celles qui seront rencontrées dans les boucles industrielles.

Mots Clés : Boucle fluide diphasique à pompage capillaire, dégradation du méthanol, nickel, cinétique, catalyse

STUDY OF THE METHANOL DEGRADATION IN THE CONTEXT OF A TWO-PHASE FLUID CAPILLARY PUMPED LOOP

In the railway field the constraints on electric traction systems are such that these systems constitute a separate branch of electronics, called "power electronics". Furthermore, the needs for cooling these systems are increased by the presence of very high electrical currents flowing in these systems. An adaptation to the railway field of two-phase fluid capillary pumped loops, initially designed for space applications, could be an advantageous response to this cooling need. The capillary pumped loops are passive and modular heat transfer devices, characterized by their highly efficient and highly reliable behavior. The vaporization of the heat transfer fluid takes place in a porous wick, generating a pressure difference between the vapor and the liquid phase, allowing the setting in motion of the fluid throughout the system. They therefore operate without pump or any mechanical element to set the fluid in motion.

Adaptations have been made by ALSTOM and EHP (Euro Heat Pipe) on these loops, leading to a prototype called "Capillary Pumped Loop for Integrated Power" (CPLIP). The goal of this PhD, in this context, is to study the chemical compatibility of methanol, which is the fluid used in the CPLIP, with the material of the CPLIP wick based on sintered nickel. Their compatibility will be mainly studied for temperatures higher than those currently encountered in the loop, to take into account the increase of operating temperature due to the development of silicon carbide in power electronics.

Two test benches have been developed specifically for the study of the aging of a couple fluid/catalytic solid in contact. The first one is a batch reactor used to determine the reaction kinetics. A second test bench has been designed with the aim to partially reproduce the operating conditions of the CPLIP. Because of the constraints related to the study of the reaction including analysis of the chemical compounds, it was not possible to generate capillary pumping to the setting in motion of the fluid. A gravitational two-phase fluid loop has therefore been developed. Since the use of this process is quite complex, a part of this work is devoted to describe its thermal behavior, using experimental results as well as a simple numerical model. On these two test benches, a gas chromatograph was used to perform chemical analyzes. Surface characterization tests, using scanning electron microscopy, X-ray spectrophotometry and BET analyzes, provided a more accurate knowledge of the surface area of the sintered nickel.

Analyzes were also carried out after reaction, in order to obtain more information on the evolution of the surface state during the reaction. Various tests were then carried out for different temperatures and particle sizes which allowed us to offer a degradation mechanism of methanol in contact with the nickel of the porous wick. Finally, first tests were carried out on the gravitational two-phase fluid loop in order to study the degradation of methanol under conditions representative to those encountered in industrial loops.

Keywords:

Two-phase fluid capillary pumped loop, methanol degradation, nickel, kinetics, catalysis

ECOLE DOCTORALE 211:

Sciences Exactes et leurs Applications

LABORATOIRE :

Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP)
Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)

jean-christophe.renault@univ-pau.fr

