



**HAL**  
open science

# Étude phénoménologique et modélisation des mécanismes d'oxydation et d'adsorption d'impuretés gazeuses en hélium : application à l'optimisation du système de purification d'un réacteur à caloporteur gaz

Fanny Legros

► **To cite this version:**

Fanny Legros. Étude phénoménologique et modélisation des mécanismes d'oxydation et d'adsorption d'impuretés gazeuses en hélium : application à l'optimisation du système de purification d'un réacteur à caloporteur gaz. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL106N . tel-01753014

**HAL Id: tel-01753014**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753014>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE



---

## THESE

Pour l'obtention du grade de :

Docteur de l'INPL

Discipline : Génie des Procédés

par

**FANNY LEGROS**

Thèse préparée au Laboratoire des Procédés physico-chimiques sur les Caloporteurs (LPC) du CEA/DEN/DTN/STPA, et au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC)

Ecole doctorale : Ressources Procédés Produits Environnement

---

*Etudes phénoménologiques et modélisation des mécanismes d'oxydation et d'adsorption d'impuretés gazeuses en hélium : application à l'optimisation du système de purification d'un réacteur à caloporteur gaz*

---

Soutenue le 12 Décembre 2008 devant le jury composé de

MM.	Pierrette GUICHARDON	Ecole Centrale, Marseille	Présidente
	Anne-Marie WILHELM Pierre LE CLOIREC	LGC, Toulouse ENSCR, Rennes	Rapporteurs
	Michel SARDIN Karine LIGER Christian LATGE	LSGC, Nancy CEA Cadarache CEA Cadarache	Examineurs



# Remerciements

Je tiens à exprimer ici ma reconnaissance à ceux qui m'ont permis de réaliser ce travail de thèse au cours de ces trois années.

Je remercie tout d'abord le Pr Michel Sardin, du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, pour avoir accepté de diriger cette thèse, et m'avoir accordé sa confiance pour réaliser ce travail. Merci également à Christian Poletiko, et plus récemment à Christophe Perrais pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire des Procédés physico-chimiques sur les Caloporteurs du CEA Cadarache.

Je remercie les membres du jury, notamment les rapporteurs, les Pr Anne-Marie Wilhelm et Pierre Le Cloirec, pour avoir pris le temps d'évaluer ce manuscrit.

Pour son encadrement, ses conseils précieux et son soutien constant, je remercie très chaleureusement Karine Liger. Pour leur investissement sur les essais CIGNE et leur bonne humeur, j'adresse également mes remerciements à Michèle Troulay et Marc Ollivier. Travailler dans l'équipe CIGNE a été une expérience très plaisante, tant sur le plan professionnel que sur le plan humain...

Pour leur aide en sciences des matériaux, je remercie Laurent Brissonneau, ainsi que Nicole Simon et Joël Raynal. Merci également à Françoise Reyne, Luc Pignoly et Serge Trambaud pour la préparation des échantillons et les tests de caractérisation. Pour son travail appliqué lors de son stage au LPC sur la chaîne de mesure de CIGNE, merci également à Floriane Rousé.

Plus généralement, je tiens à dire combien j'ai apprécié de travailler en compagnie de toutes les personnes du LPC. Une pensée particulière pour tous les occupants successifs du bureau de la porte 113, en particulier Leïla !

Enfin, pour leur soutien durant la thèse, mais aussi tout au long de mes études, je remercie mes parents et ma soeur, qui ont su être présents sans faillir dans les bons moments et dans les périodes de doute. Merci également à Alphonse pour son soutien fidèle durant ces trois ans...



*La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi !*

*Albert Einstein*



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>2</b>
<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>1 Introduction à la purification de l'hélium dans les réacteurs à caloporteur gaz de quatrième génération</b>	<b>14</b>
1.1 Contexte énergétique . . . . .	14
1.2 Evolution technologique des réacteurs nucléaires . . . . .	15
1.2.1 Les générations de réacteurs nucléaires . . . . .	15
1.2.2 Réacteurs de génération IV à caloporteur gaz . . . . .	16
1.2.3 Retour d'expérience à la base des réacteurs à caloporteur hélium de quatrième génération . . . . .	17
1.2.4 Propriétés physico-chimiques de l'hélium : critères de choix en tant que caloporteur . . . . .	18
1.3 Chimie du caloporteur hélium . . . . .	19
1.3.1 Origine des impuretés circulant dans l'hélium . . . . .	19
1.3.2 Le cycle du carbone dans les réacteurs à caloporteur hélium utilisant du graphite . . . . .	19
1.3.3 Conséquences potentielles d'une chimie du caloporteur non maîtrisée . . . . .	19
1.4 Installations de purification de l'hélium . . . . .	20
1.4.1 Revue bibliographique . . . . .	20
1.4.2 Purification chimique de l'hélium sur le réacteur HTR-10 . . . . .	21
1.4.3 Purification chimique de l'hélium sur le réacteur HTTR . . . . .	22
1.5 Positionnement de l'étude : Problématique de la purification de l'hélium pour les réacteurs de génération IV . . . . .	23
1.6 Structure de l'étude . . . . .	25
<b>Revue Bibliographique et théorique</b>	<b>29</b>
<b>2 Etude théorique et bibliographique de l'oxydation des impuretés gazeuses en lit fixe</b>	<b>30</b>
2.1 Introduction . . . . .	30
2.2 Thermodynamique de la réaction d'oxydation de $H_2$ et $CO$ par l'oxyde de cuivre . . . . .	31
2.2.1 Réaction oxyde de cuivre/hydrogène . . . . .	31
2.2.2 Réaction oxyde de cuivre/monoxyde de carbone . . . . .	32
2.2.3 Discussion des résultats . . . . .	32
2.3 Etudes expérimentales antérieures de la réaction de réduction du $CuO$ par $H_2$ et $CO$ . . . . .	32
2.3.1 Conditions expérimentales . . . . .	33
2.3.2 Mécanismes réactionnels . . . . .	33
2.4 Mise en oeuvre de l'oxyde de cuivre dans les systèmes de purification de l'hélium des réacteurs nucléaires . . . . .	34
2.5 Régénération de l'oxyde de cuivre . . . . .	35
2.5.1 Thermodynamique de la réaction de régénération de l'oxyde $CuO$ par l'oxygène . . . . .	35
2.5.2 Mécanismes d'oxydation du cuivre par l'oxygène . . . . .	35
2.6 Modifications de structure des particules engendrées par la réaction chimique gaz-solide . . . . .	36
2.7 Modélisation de la cinétique réactionnelle des réactions gaz-solide non catalytiques . . . . .	37
2.7.1 Définition de la vitesse de réaction . . . . .	37
2.7.2 Eléments de caractérisation des réactions gaz-solide non catalytiques . . . . .	38
2.7.3 Modèles cinétiques simple échelle : coeur rétrécissant à cendres adhérentes . . . . .	40

2.7.4	Modèles cinétiques double échelle : particules solides formées de grains . . . . .	41
2.8	Conclusion . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Etude théorique et bibliographique du phénomène d'adsorption</b>	<b>48</b>
3.1	Introduction . . . . .	48
3.2	Adsorption et matériaux adsorbants . . . . .	48
3.2.1	Origine du phénomène d'adsorption . . . . .	48
3.2.2	Structure des matériaux adsorbants . . . . .	49
3.2.3	Les tamis moléculaires . . . . .	50
3.2.4	Le charbon actif . . . . .	51
3.2.5	Caractérisation des couples adsorbat/adsorbant . . . . .	51
3.3	Thermodynamique de l'adsorption . . . . .	53
3.3.1	Application des principes de la thermodynamique au cas de l'adsorption . . . . .	53
3.3.2	Lois d'équilibre thermodynamique . . . . .	54
3.3.3	Pression d'étalement . . . . .	54
3.3.4	Isotherme de Gibbs [29] . . . . .	55
3.4	Modèles de représentation d'isothermes d'adsorption monoconstituant . . . . .	55
3.4.1	Isothermes de Langmuir et dérivées . . . . .	57
3.4.2	Isothermes de Brunauer, Emmett, et Teller : théorie BET [18] . . . . .	58
3.5	Modèles de représentation d'isothermes d'adsorption multiconstituant . . . . .	58
3.5.1	Expressions des potentiels chimiques en co-adsorption . . . . .	59
3.5.2	Théorie IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) . . . . .	59
3.5.3	Mise en oeuvre de la théorie IAST . . . . .	60
3.5.4	Théorie HIAST (Heterogeneous Ideal Adsorbed Solution Theory) . . . . .	60
3.6	Conclusion . . . . .	61
 <b>Matériel et méthodes expérimentales</b>		 <b>65</b>
<b>4</b>	<b>Présentation du banc expérimental CIGNE</b>	<b>68</b>
4.1	Description globale du montage expérimental . . . . .	68
4.1.1	Partie réactionnelle . . . . .	69
4.1.2	Réalisation et mise en température du mélange gazeux . . . . .	70
4.1.3	Analyse de la composition du mélange gazeux . . . . .	71
4.2	Conditions expérimentales sur le banc d'essai CIGNE . . . . .	72
4.2.1	Conditions de température . . . . .	72
4.2.2	Conditions de concentration et de pression . . . . .	72
4.2.3	Hydrodynamique de l'écoulement . . . . .	73
4.2.4	Particularité du montage . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Analyses réalisées en soutien aux essais CIGNE</b>	<b>74</b>
5.1	Techniques de caractérisation de la structure des phases solides . . . . .	74
5.1.1	Mesure de surface spécifique par la méthode BET [18] . . . . .	74
5.1.2	Mesure de la variation de la taille des particules solides par granulométrie . . . . .	75
5.1.3	Mesure de la densité des particules solides par pycnométrie . . . . .	75
5.1.4	Observations de la structure interne des grains solides par des techniques microscopiques . . . . .	76
5.2	Etude des mécanismes d'oxydation : thermogravimétrie . . . . .	78
5.3	Caractérisation de la composition chimique des solides : diffraction des rayons X . . . . .	78
 <b>Etude expérimentale et modélisation de l'étape d'oxydation</b>		 <b>83</b>
<b>6</b>	<b>Etude expérimentale de l'oxydation du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sur un lit d'oxyde de cuivre</b>	<b>86</b>
6.1	Réalisation expérimentale des réactions d'oxydation des impuretés gazeuses H <sub>2</sub> et CO sur l'oxyde de cuivre II . . . . .	86
6.1.1	Obtention de courbes de percée expérimentales . . . . .	86
6.1.2	Conditions expérimentales . . . . .	87

6.1.3	Essais d'oxydation des impuretés gazeuses . . . . .	87
6.2	Analyse qualitative par diffraction des rayons X des produits solides réduits . . . . .	88
6.2.1	Caractérisation préliminaire de la composition chimique du réactif solide . . . . .	88
6.2.2	Caractérisation de la composition chimique des produits solides . . . . .	89
6.2.3	Evolution de la composition chimique des particules solides du lit fixe . . . . .	90
6.3	Calcul des bilans matière sur les réactifs . . . . .	90
6.3.1	Calcul des quantités d'impureté ayant réagi au cours des essais . . . . .	91
6.3.2	Calcul des quantités de solide ayant réagi au cours des essais . . . . .	91
6.3.3	Résultats des bilans matières sur la réaction d'oxydation . . . . .	92
6.3.4	Discussion des résultats des bilans matières et analyse des courbes de percée . . . . .	93
6.4	Etude thermogravimétrique des mécanismes réactionnels . . . . .	96
6.4.1	Détermination du mécanisme de la réaction $H_2/CuO$ . . . . .	96
6.4.2	Détermination du mécanisme de la réaction $CO/CuO$ . . . . .	97
6.4.3	Analyse des résultats des essais thermogravimétriques . . . . .	97
6.5	Caractérisation de l'évolution de la structure solide au cours de la réaction . . . . .	97
6.5.1	Etude de la structure de l'oxyde de cuivre brut . . . . .	97
6.5.2	Etude de la structure du produit solide après réaction . . . . .	101
6.5.3	Discussions des résultats : évolution de la structure du produit de réaction . . . . .	102
6.6	Conclusion . . . . .	103
<b>7</b>	<b>Modélisation de l'oxydation du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sur un lit d'oxyde de cuivre</b>	<b>104</b>
7.1	Modélisation de l'écoulement dans le réacteur à lit fixe de la boucle CIGNE . . . . .	104
7.1.1	Modèle piston-dispersion . . . . .	105
7.1.2	Modèle des mélangeurs en cascade [74] . . . . .	111
7.2	Modélisation de la cinétique réactionnelle d'oxydation . . . . .	113
7.2.1	Origines des limitations du processus réactionnel . . . . .	113
7.2.2	Choix des modèles de cinétique réactionnelle . . . . .	116
7.3	Simulation du comportement du réacteur . . . . .	117
7.3.1	Cas d'une oxydation régie par des limitations chimiques pures . . . . .	117
7.3.2	Cas d'une réaction contrôlée à la fois par la chimie et la diffusion interne . . . . .	122
7.3.3	Cas d'une réaction contrôlée par la chimie à l'échelle de la sous-structure granulaire . . . . .	124
7.3.4	Simulation de l'oxydation simultanée de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sur $CuO$ . . . . .	129
7.4	Conclusion . . . . .	131
<b>8</b>	<b>Problématique de la régénération du lit d'oxyde de cuivre</b>	<b>132</b>
8.1	Réalisation de courbes de percée expérimentales . . . . .	132
8.1.1	Conditions expérimentales retenues . . . . .	132
8.1.2	Essais réalisés sur la boucle CIGNE . . . . .	133
8.2	Analyse qualitative des produits solides de réaction par diffraction des rayons X . . . . .	133
8.2.1	Composition chimique du produit de régénération . . . . .	133
8.2.2	Discussion : Evolution de la composition chimique au cours de la régénération . . . . .	134
8.3	Calcul des bilans matières, rendement massique de la régénération . . . . .	135
8.3.1	Méthodologie . . . . .	135
8.3.2	Résultats des bilans matières . . . . .	135
8.4	Caractérisation de l'évolution de la structure solide après une régénération . . . . .	136
8.4.1	Etude de la structure du produit de régénération . . . . .	136
8.5	Bilans des performances du procédé de régénération de l'oxyde de cuivre . . . . .	138
8.6	Evaluation du matériau $MnO_2$ en tant qu'oxydant des impuretés gazeuses $CO$ et $H_2$ . . . . .	139
8.7	Conclusion . . . . .	140
	<b>Etude expérimentale et modélisation de l'étape d'adsorption</b>	<b>147</b>
<b>9</b>	<b>Etude expérimentale de l'adsorption des impuretés gazeuses sur un lit de tamis moléculaire</b>	<b>150</b>
9.1	Introduction . . . . .	150
9.2	Choix d'un tamis moléculaire adapté aux objectifs de purification . . . . .	150

9.3	Obtention de courbes de percée et d'isothermes d'adsorption expérimentales . . . . .	151
9.3.1	Méthodologie de tracé de courbes de percée expérimentales et des isothermes d'adsorption . . . . .	151
9.3.2	Conditions expérimentales . . . . .	152
9.3.3	Essais réalisés sur le banc d'essai CIGNE . . . . .	153
9.3.4	Calcul des quantités adsorbées . . . . .	153
9.3.5	Tracé des isothermes expérimentales . . . . .	153
9.4	Modélisation des isothermes d'adsorption . . . . .	155
9.4.1	Identification d'un modèle adapté . . . . .	155
9.4.2	Identification des paramètres des isothermes . . . . .	156
9.5	Conclusion . . . . .	160
<b>10</b>	<b>Modélisation de l'adsorption des impuretés gazeuses sur un lit de tamis moléculaire</b>	<b>162</b>
10.1	Introduction . . . . .	162
10.2	Modélisation de l'écoulement dans l'adsorbent de la boucle CIGNE . . . . .	162
10.2.1	Mise en équation dans le cas de l'adsorption . . . . .	162
10.2.2	Conditions initiales et aux limites . . . . .	163
10.2.3	Etude paramétrique . . . . .	163
10.2.4	Méthode de résolution numérique . . . . .	163
10.3	Modélisation de la cinétique d'adsorption . . . . .	163
10.3.1	Transfert de matière externe . . . . .	164
10.3.2	Transfert de matière interne . . . . .	164
10.3.3	Récapitulation du système d'équation à résoudre pour simuler le comportement de l'adsorbent . . . . .	165
10.4	Simulation numérique du comportement de l'adsorbent . . . . .	165
10.4.1	Cas de l'adsorption d'une impureté gazeuse unique . . . . .	165
10.4.2	Cas de l'adsorption simultanée de deux impuretés gazeuses . . . . .	168
10.5	Conclusion :Analyse des résultats de modélisation des courbes de percée en adsorption mono- et multiconstituant . . . . .	170
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>175</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>177</b>
	<b>Annexes</b>	<b>189</b>
<b>A</b>	<b>Calculs des paramètres hydrodynamiques et diffusionnels</b>	<b>190</b>
A.1	Détermination du nombre de Reynolds dans les conditions d'essai . . . . .	190
A.1.1	Propriétés physiques de l'hélium . . . . .	190
A.1.2	Valeurs prises par le nombre de Reynolds . . . . .	191
A.2	Détermination du nombre de Schmidt dans les conditions d'essai . . . . .	192
A.2.1	Calcul préliminaire de la diffusivité moléculaire des impuretés gazeuses dans l'hélium	192
A.2.2	Valeurs prises par le nombre de Schmidt . . . . .	193
A.3	Détermination des paramètres liés à la dispersion axiale . . . . .	194
A.3.1	Nombre de Peclet de particule axial . . . . .	194
A.3.2	Coefficient de dispersion axiale . . . . .	194
A.3.3	Nombre de mélangeurs parfaitement agités J . . . . .	195
A.4	Détermination du nombre de Sherwood dans les conditions d'essai . . . . .	196
A.5	Détermination du coefficient de transfert externe de matière . . . . .	196
A.6	Détermination de la diffusivité effective dans les particules solides . . . . .	196
A.6.1	Calcul du libre parcours moyen dans les structures poreuses . . . . .	196
A.6.2	Calcul de la diffusivité effective . . . . .	197

<b>B</b>	<b>Approche métrologique des résultats obtenus sur la boucle CIGNE</b>	<b>199</b>
B.1	Objectifs généraux et terminologie . . . . .	199
B.2	Détermination d'une méthodologie adaptée . . . . .	200
B.2.1	Méthode 5725 . . . . .	200
B.2.2	Méthode GUM . . . . .	200
B.3	Mise en place de la méthode GUM . . . . .	200
B.3.1	Etapes 1 et 2 : Spécification du mesurande et identification des sources d'incertitudes	201
B.3.2	Etape 3A : Regroupement et simplification des sources d'incertitudes . . . . .	201
B.3.3	Etape 3B : Calcul des incertitudes types . . . . .	202
B.3.4	Etape 3A : Calcul des incertitudes composées et des incertitudes élargies . . . . .	202
B.4	Application de la méthode GUM aux chaînes de mesure du banc d'essai CIGNE . . . . .	203
B.4.1	Incertitude de mesure sur la température du réacteur . . . . .	203
B.4.2	Incertitude de mesure sur les débits de gaz . . . . .	204
B.4.3	Incertitude de mesure sur les concentrations d'impuretés gazeuses mesurées par micro-chromatographie . . . . .	204
B.4.4	Incertitude de mesure sur la concentration d'eau mesurée par la sonde hygrométrique	205
B.4.5	Incertitude sur les résultats des calculs de bilan matière . . . . .	205
B.5	Incertitude sur les résultats des mesures réalisées en soutien aux essais CIGNE . . . . .	207
B.5.1	Mesure de surface spécifique par la méthode BET . . . . .	207
B.5.2	Thermogravimétrie . . . . .	207
B.5.3	Granulométrie . . . . .	207
B.5.4	Pycnométrie hélium . . . . .	207
B.5.5	Diffraction des rayons X . . . . .	208
B.5.6	Microscopie optique et électronique à balayage . . . . .	208
<b>C</b>	<b>Analyse de produits de réaction par diffraction des rayons X</b>	<b>209</b>
C.1	Spectres DRX des produits de réduction de l'oxyde de cuivre . . . . .	209
C.2	Spectres DRX des produits de régénération de l'oxyde de cuivre . . . . .	210
<b>D</b>	<b>Courbes de percées des essais d'oxydation simultanées</b>	<b>212</b>
<b>E</b>	<b>Résultats des analyses thermogravimétriques</b>	<b>214</b>
<b>F</b>	<b>Analyses granulométriques des particules solides</b>	<b>217</b>
F.1	Analyse granulométrique d'un échantillon de CuO brut . . . . .	217
F.2	Analyse granulométrique d'un échantillon solide de CuO réduit à 150 ° C . . . . .	218
F.3	Analyse granulométrique d'un échantillon solide de Cu réoxydé à 350 ° C . . . . .	219
<b>G</b>	<b>Courbes de percée des oxydations par MnO<sub>2</sub></b>	<b>220</b>
<b>H</b>	<b>Développement d'une méthode de résolution numérique</b>	<b>222</b>
H.1	Résolution du système d'équations du modèle piston à dispersion axiale . . . . .	222
H.1.1	Modélisation de la géométrie du réacteur et discrétisation du système dans l'espace	222
H.1.2	Ecriture du système sous forme matricielle . . . . .	224
H.2	Résolution du système d'équations de type mélangeurs en cascade . . . . .	225
H.2.1	Ecriture du système sous forme matricielle . . . . .	226
H.3	Méthode de résolution numérique : utilisation du logiciel Matlab . . . . .	226



# Introduction



# Chapitre 1

## Introduction à la purification de l'hélium dans les réacteurs à caloporteur gaz de quatrième génération

### 1.1 Contexte énergétique

Depuis le début de la révolution industrielle, la consommation mondiale d'énergie n'a cessé d'augmenter, en particulier durant la seconde moitié du XXème siècle. Il existe, pour les années à venir, plusieurs scénarios d'augmentation de la demande énergétique, en fonction de l'évolution de la population mondiale, qui sont représentés schématiquement sur la figure (1.1) .

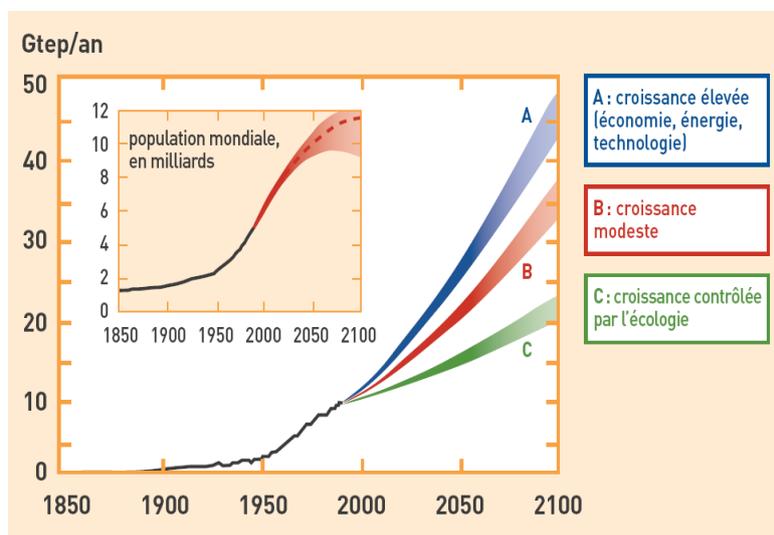


FIG. 1.1 – Scénarios d'évolution de la demande en énergie en fonction de l'évolution de la population mondiale [2]

Dans les années 1970, avec la première crise pétrolière, l'énergie nucléaire a connu un essor important, cette source d'énergie étant, en France, communément considérée comme un des meilleurs moyens de conserver une indépendance énergétique. De plus, l'énergie nucléaire n'est pas émettrice de gaz à effet de serre. En 2001 [13], la production énergétique par le nucléaire, soit 2543,8 TWh, représentait 17 % de la production mondiale, faisant de la France, dont 77 % de l'énergie est d'origine nucléaire, un des plus

grands producteurs parmi les 32 pays faisant appel au nucléaire pour couvrir une partie de leurs besoins énergétiques, derrière les Etats-Unis, et devant le Japon. De plus, elle dispose de capacités de production plus importantes que la demande, ce qui lui permet d'exporter cette énergie vers d'autres pays (environ 68,4 TWh en 2001).

## 1.2 Evolution technologique des réacteurs nucléaires

### 1.2.1 Les générations de réacteurs nucléaires

La **génération I** date des années 1950-1960, avec les premiers prototypes de réacteurs UNGG en France (Uranium Naturel Graphite Gaz), Magnox en Grande Bretagne, et PWR (Pressurized Water Reactor) aux Etats-Unis, issus de la technologie des réacteurs de propulsion navale.

La **génération II** est entrée en fonctionnement entre 1970 et 1990, et comprend les réacteurs qui font toujours partie du parc actuel, majoritairement constitué de réacteurs à eau. Ce sont notamment les REP en France (Réacteur à Eau Pressurisée), les REB (Réacteur à Eau Bouillante), et les CANDU (Réacteurs Canadiens à Deutérium et Uranium) au Canada, qui sont modérés et refroidis à l'eau lourde. Prévus initialement pour une durée de vie de 40 ans, il pourrait être envisagé de les faire fonctionner plus longtemps (jusqu'à 60 ans).

La **génération III** est quant à elle issue de la modification du cahier des charges de la génération II. Les études correspondantes ont démarré dans les années 1990, en tenant compte du retour d'expérience obtenu sur plus de 20 ans d'exploitation de la génération précédente, et ont conduit à une optimisation poussée des réacteurs actuels (ex : European Pressurized Reactor), en termes de sûreté, de radioprotection, de disponibilité pour la production, et de gestion des combustibles. Prévus pour être mis en service à partir de 2015 et pour fonctionner pour l'instant jusqu'en 2030 environ, les réacteurs à haute température du type GT-MHR (Gas Turbine-Modular Heavy Reactor) ou PBMR (Pebble Bed Modular Reactor), appartiennent à la génération III, mais préfigurent de solutions technologiques envisagées pour la génération suivante.

L'évolution technologique des réacteurs nucléaires a permis d'augmenter notablement le rendement énergétique, qui était d'environ 29 % pour les UNGG, et doit atteindre environ 45 % pour la génération IV. Cette valeur reste malgré tout à repreciser au fur et à mesure de l'évolution des projets de réacteurs. La frise suivante (Fig.1.2) permet de situer dans le temps la globalité de ces évolutions technologiques .

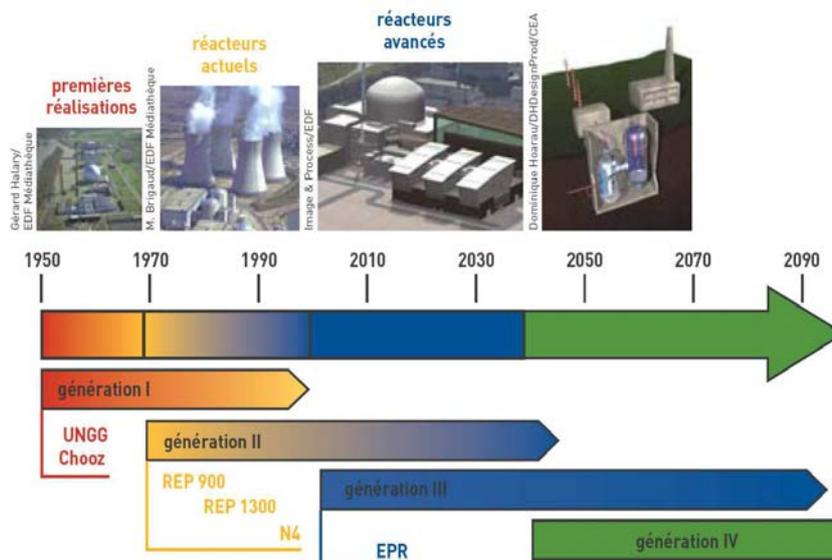


FIG. 1.2 – Frise chronologique des générations de réacteurs nucléaires

La **génération IV** est prévue pour remplacer le parc actuel des réacteurs nucléaires dans le monde à l'horizon 2030-2040. Elle est le fruit d'efforts de recherche et développement dans le domaine de la technologie nucléaire au niveau mondial. Ceux-ci se concentrent notamment sur les cinq piliers suivants : l'amélioration de la sûreté des réacteurs et de leur rendement, l'optimisation de l'utilisation du combustible, le volume de déchets, ainsi que la lutte contre la prolifération nucléaire. En 2000, à l'initiative du DOE (Department of Energy, Etats-Unis), a été créé le Forum International de Génération IV (GIF), qui regroupe aujourd'hui treize pays, dont la France. Ces pays ont mis en commun leur expertise pour tenter de cerner les systèmes nucléaires dont le développement présenterait le plus d'intérêt à la lumière des cinq axes de recherche précédents. Dans ce cadre, six concepts de réacteurs ont été retenus :

- Réacteur rapide à eau super-critique (SCWR)
- Réacteur rapide au plomb (LFR)
- Réacteur à sels fondus (MSR)
- Réacteur rapide au sodium (SFR)
- Réacteur rapide à gaz (GFR)
- Réacteur à très haute température (VHTR)

### 1.2.2 Réacteurs de génération IV à caloporteur gaz

Parmi les six concepts de réacteurs nucléaires retenus par le GIF, les deux derniers concepts mentionnés précédemment utilisent un caloporteur en phase gazeuse : l'hélium. Les figures 1.3 et 1.4 les représentent.

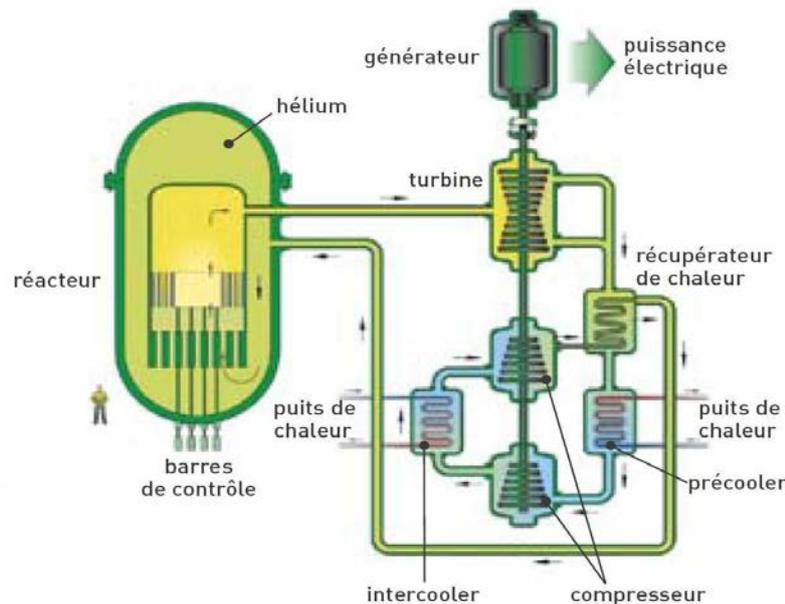


FIG. 1.3 – Schéma de principe du réacteur rapide à gaz (GFR) [6]

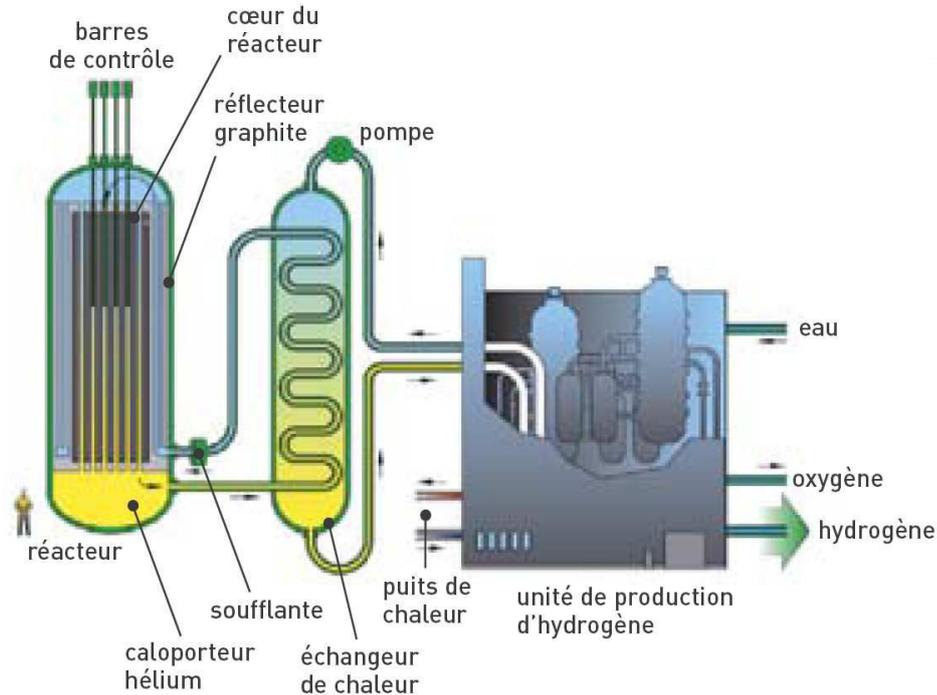


FIG. 1.4 – Schéma de principe du réacteur à très haute température (VHTR) [6]

Le caloporteur hélium est commun à ces deux systèmes nucléaires de génération IV. Le GFR est un réacteur à spectre neutronique rapide, avec un cycle du combustible fermé, tandis que le VHTR est à spectre thermique, et à cycle ouvert. Ces deux concepts de réacteurs sont complémentaires du point de vue du développement durable. En effet, le cycle ouvert du VHTR le rend certes comparable aux concepts de génération III, mais ce réacteur apporte également la possibilité, en récupérant la chaleur produite, de faire de la cogénération électricité/chaleur : chauffage urbain, dessalement d'eau de mer, production d'hydrogène. Cette dernière application nécessite des températures comprises entre 900 °C et 1000 °C, en faisant appel au cycle thermochimique iode/soufre, ou à l'électrolyse haute température.

### 1.2.3 Retour d'expérience à la base des réacteurs à caloporteur hélium de quatrième génération

La conception de ces réacteurs est basée sur le retour d'expérience gagné au cours des décennies précédentes, grâce à des réacteurs d'études ou des prototypes industriels. Dans le tableau (1.1) sont regroupés uniquement les réacteurs de ce type ayant divergé. Certains systèmes nucléaires ont fait l'objet d'études sans pour autant aboutir, pour le moment, à des réacteurs en activité. C'est le cas des GA 1975 et MHTGR 1985 aux Etats-Unis, du projet HTRG Modular 1985 en Allemagne, et du projet PBMR en Afrique du Sud.

Propriétés	Dragon	AVR	Peach Bottom	Fort St Vrain	THTR 300	HTTR	HTR 10
Lieu	Winfrith (GB)	Jülich (Allemagne)	Pennsylvanie (Etats-Unis)	Colorado (Etats-Unis)	Schmehausen (Allemagne)	Oarai (Japon)	Pékin (Chine)
Divergence	1964	1966	1966	1974	1983	1998	2000
Arrêt	1975	1988	1974	1989	1989	-	-
Couplage réseau	-	1967	1966	1976	1985	-	-
Puissance Thermique (MW)	20	46	115,5	842	750	30	10
Rendement (%)	-	32,6	34,7	39,2	40	-	-
Pression primaire (bar)	20	10	24,6	48	40	40	30
T (°C) He entrée coeur	335	175	343	406	262	395	250
T (°C) He sortie coeur	835	850	715	785	750	850	700

TAB. 1.1 – Réacteurs à caloporteur gaz ayant divergé [13]

#### 1.2.4 Propriétés physico-chimiques de l'hélium : critères de choix en tant que caloporteur

Tout d'abord, l'utilisation d'une phase gazeuse permet de s'affranchir des phénomènes de changement de phase dans les conditions d'utilisation en réacteur nucléaire. Les opérations d'inspection sont facilitées grâce à la transparence optique, ce qui n'est pas le cas du caloporteur sodium par exemple.

L'hélium est un agent d'échange et de transport de chaleur qui, parmi les gaz, n'est surpassé que par l'hydrogène. En effet, dans les conditions ambiantes de température et de pression (CATP : 293,15 K et 1 bar), la capacité calorifique de l'hélium est d'environ  $5190 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ([5], [8]). A titre de comparaison, la capacité calorifique de l'hydrogène dans les mêmes conditions est de  $14300 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , mais celle de l'oxygène est de  $920 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . La capacité calorifique représente la quantité d'énergie nécessaire pour élever d'un kelvin la température d'un kilogramme d'un composé. Elle traduit donc sa capacité à absorber et transporter la chaleur. Ceci permet dans le cas de l'hélium d'envisager de fonctionner à très haute température dans le coeur, et ainsi d'augmenter le rendement énergétique des réacteurs.

A la différence de l'hydrogène, l'hélium est chimiquement inerte, il est compatible avec tous types de matériaux sur une large gamme de température. Il est également transparent aux neutrons, et présente l'avantage d'avoir une température d'ébullition inférieure à celle des autres gaz (4,2 K, [5]), qui permet d'envisager une purification à très basse température. L'utilisation de l'hélium limite la quantité de produits d'activation en circulation dans le réacteur.

En contrepartie, la structure atomique de l'hélium, qui est une molécule de très petite taille, pose des problèmes d'étanchéité, ainsi que de détection des fuites. De plus, pour atteindre un débit massique d'hélium dans le circuit primaire permettant d'évacuer de façon satisfaisante la chaleur du coeur, il est nécessaire de travailler à des pressions importantes, c'est-à-dire de l'ordre de 50 à 70 bar. Globalement, les conditions de température et de pression d'un réacteur nucléaire de génération IV peuvent donc atteindre 1200 °C et 70 bar.

Le fonctionnement normal du réacteur induit inévitablement la présence d'impuretés radiochimiques, particulières, et chimiques. En présence de ces dernières, la température et la pression dans le circuit créent des conditions favorables au déroulement de nombreuses réactions chimiques, entre les impuretés elles-mêmes, ou entre les impuretés et les matériaux de structure (alliages métalliques, graphite...). Il convient de les maîtriser pour optimiser le fonctionnement des réacteurs. Le paragraphe suivant fait état de l'origine de ces impuretés chimiques, ainsi que des principales réactions dans lesquelles elles peuvent jouer un rôle.

## 1.3 Chimie du caloporteur hélium

### 1.3.1 Origine des impuretés circulant dans l'hélium

L'hélium utilisé dans les réacteurs nucléaires est au départ très pur, mais les sources potentielles d'impuretés chimiques sont multiples. Ces sources ont été répertoriées notamment par Collins et al. [22], Römberg et al. [58], et Gitterman et al. [30]. La présence d'impuretés chimique peut être expliquée par :

- La désorption d'espèces présentes sur les matériaux de structure à la conception du réacteur, et qui sont libérées en cours d'exploitation.
- La désorption des espèces adsorbées sur le combustible initial, ou lors du renouvellement de ce dernier.
- L'entrée d'impuretés dans le réacteur, au moment des diverses opérations de maintenance.
- Les entrées d'eau depuis les échangeurs (problème identifié sur Fort Saint Vrain).
- La diffusion d'hydrogène à travers les tubes des générateurs de vapeur.
- Les réactions chimiques entre les impuretés déjà présentes et le graphite (cas VHTR).
- Les traces d'hydrocarbures issus des lubrifiants de certains types de circulateurs d'hélium

La technologie des réacteurs à haute température impose entre autres le choix d'un calorifuge interne aux conduites de circulation de l'hélium, qui peut d'une part dégazer, introduisant des impuretés chimiques dans le circuit primaire, mais également mettre en circulation des particules solides. En ce qui concerne les impuretés radiochimiques, elles correspondent aux impuretés chimiques, mais activées par passage dans le coeur, ajoutées aux espèces radiochimiques issues du combustible, qui peuvent être par exemple libérées lors d'une rupture de gaine.

### 1.3.2 Le cycle du carbone dans les réacteurs à caloporteur hélium utilisant du graphite

Ce type de retour d'expérience est utilisé dans la conception du VHTR, dans lequel le graphite est le modérateur et un matériau de structure des éléments combustibles. Selon [22], [30] et [58], les principales réactions mettant en jeu le graphite et les espèces oxydantes sont les suivantes :

1.  $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \Leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
2.  $\text{CO}_2 + \text{C} \Leftrightarrow 2\text{CO}$
3.  $2\text{H}_2 + \text{C} \Leftrightarrow \text{CH}_4$
4.  $\text{C} + \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{CO}_2$
5.  $2\text{C} + \text{O}_2 \Leftrightarrow 2\text{CO}$
6.  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Les conditions de température régnant dans le coeur favorisent les réactions 1 à 5, alors que la diminution de la température au niveau des générateurs de vapeur (par exemple environ 315 ° C sur Peach Bottom, et 400 ° C à Fort Saint Vrain) favorise leurs réactions inverses. Ceci a pour effet de créer une alternance de réactions chimiques, qui donne naissance au cycle du carbone dans le circuit primaire. Les impuretés carbonées sont transportées depuis le coeur jusqu'aux surfaces métalliques plus froides, ou elles peuvent se redéposer, ou bien encore continuer à circuler sous forme de poussières. Au niveau de ces surfaces froides, les impuretés oxydantes sont régénérées, et permettent la poursuite du cycle. L'existence du cycle du carbone n'est pas sans conséquences sur le fonctionnement du réacteur. Certaines d'entre elles sont exposées au paragraphe suivant.

### 1.3.3 Conséquences potentielles d'une chimie du caloporteur non maîtrisée

Les principales conséquences de la présence d'espèces oxydantes dans le circuit d'hélium peuvent notamment être :

- Une modification du diamètre hydraulique des tubes des échangeurs de chaleur, et donc une modification de leur capacité d'échange.
- Un vieillissement prématuré des matériaux de structure (alliages métalliques oxydés).

Dans le cas spécifique de technologies de type VHTR, il est possible d'observer :

- Une limitation de la durée de vie du combustible, qui est entre autres contenu dans une matrice de graphite,
- La carburation qui a lieu lors de la redéposition du carbone dans les zones froides peut engendrer des problèmes de résistance mécanique des aciers,

- Les produits de fission gazeux ne sont pas a priori capables d’agir sur la corrosion du graphite, mais les produits de fission solides (aérosols, ou associés au graphite) peuvent avoir un rôle de catalyse des réactions d’oxydation [58].

A l’inverse, une trop faible concentration en espèces oxydantes peut engendrer des grippages des pièces mécaniques mobiles, à cause de l’absence d’une légère passivation sur leur surface [12].

Ce type de réacteur doit avoir une durée de vie de 60 ans, avec une nécessité de limiter autant que possible les phases de mise à l’arrêt. Il faut donc choisir des matériaux capables de conserver leur intégrité mécanique, et d’être stables chimiquement dans des conditions extrêmes de température. La définition de spécifications précises pour l’optimisation du fonctionnement du réacteur nécessite un choix avisé des alliages utilisés en tant que matériaux de structure, et une approche pointue des phénomènes de corrosion se déroulant à leur surface. Par exemple, Cabet et al. [20] proposent une étude détaillée du comportement des alliages de type Ni-Cr-Mo, dans des conditions représentatives de l’atmosphère primaire d’un réacteur à caloporteur gaz.

En résumé, les impuretés du circuit primaire des réacteurs à caloporteur gaz en fonctionnement normal sont les suivantes : hydrogène, eau, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, méthane, oxygène, azote et éventuellement oxydes d’azote. Des systèmes de purification ont donc été développés pour les réacteurs à caloporteur hélium, afin de réguler la concentration en impuretés chimiques. Ces systèmes prélèvent en continu une fraction du débit d’hélium et réinjectent dans le circuit un gaz dont la composition est contrôlée.

## 1.4 Installations de purification de l’hélium

### 1.4.1 Revue bibliographique

Le retour d’expérience dans le monde sur ces systèmes de purification est essentiellement basé sur l’exploitation de cinq réacteurs (Dragon, AVR, Peach Bottom, Fort Saint Vrain, THTR 300), dont certains ont eu une utilisation industrielle électrogène, et de deux prototypes en fonctionnement (HTTR, HTR-10).

Le tableau (1.2) permet d’identifier les auteurs ayant publié des travaux sur les systèmes de purification de l’hélium pour chaque réacteur. Les références y apparaissant plusieurs fois indiquent des études comparatives. Deux types d’informations distinctes sont disponibles. D’une part elles donnent des éléments de compréhension de la maîtrise de la qualité chimique de l’hélium dans les réacteurs nucléaires, ce qui revient à l’étude des diverses réactions entre les matériaux de structure et/ou les impuretés. D’autre part, une description fonctionnelle des procédés mis en oeuvre pour purifier le caloporteur est faite, et complétée par les spécifications (objectifs de purification théoriques ou atteints) propres à chaque cas.

Réacteur	Auteurs	Année
<b>DRAGON</b>	Grison et al. [32]	1968
	Römberg et al. [58]	1965
	Nieder et al. [50]	1980
	Collins et al. [22]	1972
<b>AVR</b>	Nieder et al. [50]	1980
	Collins et al. [22]	1972
<b>Peach-Bottom</b>	Burnette et al. [19]	1980
	Nieder et al. [50]	1980
	Gitterman et al. [30]	1970
<b>Fort Saint Vrain</b>	Burnette et al. [19]	1980
	Olson et al. [52]	1980
	Gitterman et al. [19]	1970
<b>THTR 300</b>	Manhart et al. [45]	1971
<b>HTTR</b>	Sakaba et al. [61], [60]	2004
<b>HTR-10</b>	Yao et al [79]	2002

TAB. 1.2 – Principales références bibliographiques faisant état du retour d’expérience sur les réacteurs à caloporteur gaz

Un passage en revue de ces études permet de montrer que le point commun de ces systèmes est d’être un enchaînement d’opérations unitaires comprenant dans la majorité des cas : une filtration, une pré-

oxydation des impuretés sur un lit fixe d'oxyde de cuivre, suivie du passage du gaz dans une ou plusieurs colonnes d'adsorption. Chaque système a ses propres spécificités en ce qui concerne notamment les opérations de séparation, d'échange de chaleur, de contrôle de la pression, et de régulation des paramètres opératoires associés. Sur la base des connaissances recueillies ont été développés des brevets, notamment par Hill et al. [35], qui proposent un enchaînement d'opérations unitaires destinées à purifier 50 à 300 kg.h<sup>-1</sup> d'hélium.

A titre d'exemple, pour deux réacteurs récents, c'est à dire HTTR et HTR-10, les systèmes de purification associés sont décrits. En effet, ces cas sont représentatifs de l'intégration du retour d'expérience accumulé.

### 1.4.2 Purification chimique de l'hélium sur le réacteur HTR-10

HTR-10 est un réacteur à caloporteur gaz à spectre thermique (type VHTR), de nature expérimentale, et d'une puissance thermique de 10 MW. L'installation de purification de l'hélium associée a pour but de diminuer les quantités d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone, d'eau, d'oxygène, d'azote ainsi que de méthane présentes dans le circuit primaire, au même titre que les radionucléides en phase gazeuse, et les impuretés particulaires.

Selon Yao et al. [79], concernant les impuretés gazeuses de nature chimique, l'installation est dimensionnée pour fonctionner 2000 heures avec les spécifications théoriques du tableau (1.3). Le fonctionnement du système de purification a montré que ces très faibles concentrations pouvaient être atteintes, dans la mesure où les impuretés ne sont plus détectables en sortie de procédé.

Impuretés chimiques	Concentration d'entrée ppmV	Concentration de sortie ppmV
H <sub>2</sub> O	1	≤ 0,1
CO	9	≤ 0,1
N <sub>2</sub>	2	≤ 0,1
H <sub>2</sub>	9	≤ 0,2
CH <sub>4</sub>	3	≤ 0,2
CO <sub>2</sub>	1	≤ 0,1
O <sub>2</sub>	1	≤ 0,1

TAB. 1.3 – Spécifications théoriques de fonctionnement du système de purification de HTR-10 [79]

La figure (1.5) présente l'enchaînement des opérations unitaires du système de purification du réacteur HTR-10. Par souci de lisibilité, les étapes d'échange de chaleur et de compression ne sont pas mentionnées sur ce schéma de principe.

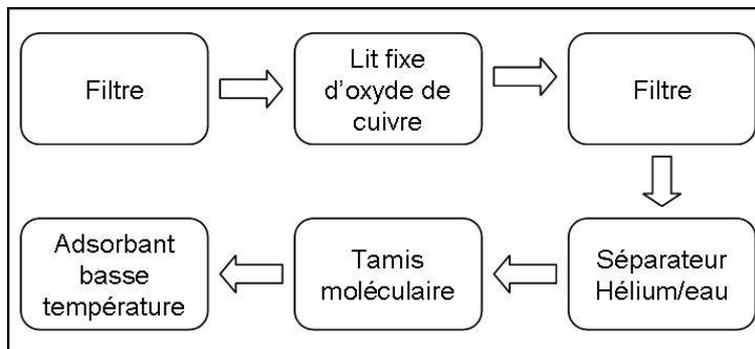


FIG. 1.5 – Schéma de principe du système de purification de HTR-10 [79]

Le circuit de purification prélève 5 % du débit primaire, ce qui correspond environ à 10,5 kg.h<sup>-1</sup> (soit 3 g.s<sup>-1</sup>). Dans des conditions de fonctionnement normales, le flux d'hélium extrait du circuit primaire entre dans le système de purification à 3 MPa et 250 °C, et est tout d'abord filtré. Cette filtration permet de retenir 99 % des poussières de dimension supérieure à 5 μm. Une pré-oxydation des espèces difficilement adsorbables est ensuite réalisée sur un lit fixe d'oxyde de cuivre à 250 °C. Les poussières solides issues de la dégradation éventuelle du lit sont retenues sur un deuxième filtre en sortie de réacteur. Enfin, deux

étapes consécutives d'adsorption, la première sur un tamis moléculaire à température ambiante, et la seconde à  $-160^{\circ}\text{C}$  sur du charbon actif permettent de purifier l'hélium de toutes ses impuretés pour atteindre les spécifications du tableau (1.3).

### 1.4.3 Purification chimique de l'hélium sur le réacteur HTTR

Le réacteur HTTR est un réacteur à vocation expérimentale, de type VHTR, avec une puissance thermique de 30 MW. Il est prévu pour être couplé à une installation de production d'hydrogène. Sa particularité est de posséder deux systèmes de purification : un pour le circuit primaire, et l'autre pour le secondaire.

Le débit de circulation de l'hélium est déterminé en fonction des trois critères suivants :

- Satisfaction des limites de concentration d'impuretés, afin de réduire l'oxydation des structures de graphite,
- Purification de 10% de l'inventaire d'hélium en 1 heure,
- Purge des circuits d'alimentation.

Le tableau (1.4) regroupe les spécifications de fonctionnement de ce système. Ce sont les données utilisées pour son dimensionnement. Les tests de purification ont montré que la purification était totale, et que ces basses teneur pouvaient être atteintes.

Impureté	Concentration Maximum (ppmV)
H <sub>2</sub>	3,0
CO	3,0
H <sub>2</sub> O	0,2
CO <sub>2</sub>	0,6
CH <sub>4</sub>	0,5
N <sub>2</sub>	0,2
O <sub>2</sub>	0,04

TAB. 1.4 – Spécifications de fonctionnement du système de purification de HTTR [61], [60]

Globalement, le débit d'hélium en circulation dans le système de purification est de  $56\text{ g.s}^{-1}$ , sauf dans l'étape d'adsorption cryogénique sur charbon actif, où le débit est de  $14\text{ g.s}^{-1}$ , grâce à un by-pass. Le schéma de principe du fonctionnement de cette installation de purification est exposé sur la figure (1.6).

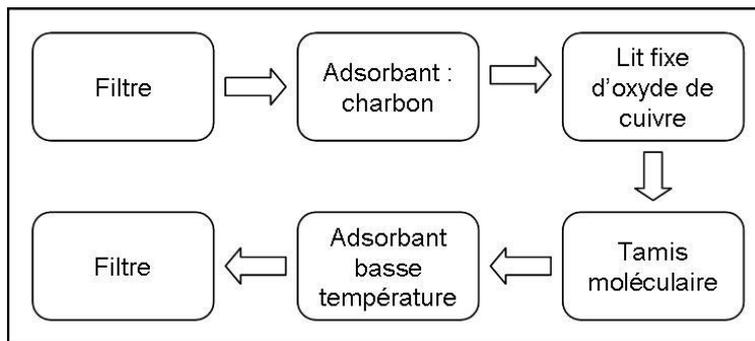


FIG. 1.6 – Schéma de principe du système de purification de HTTR

Les opérations d'oxydation (à  $280^{\circ}\text{C}$ ) et d'adsorption (à température ambiante sur les tamis, et à  $-195^{\circ}\text{C}$  sur du charbon actif) qui suivent sont toutes doublées, afin de réaliser une purification en continu de l'hélium. Chaque type de colonne réalise une alternance permanente entre purification et régénération.

## 1.5 Positionnement de l'étude : Problématique de la purification de l'hélium pour les réacteurs de génération IV

La bibliographie existante sur les procédés de purification de l'hélium des réacteurs nucléaires fournit essentiellement des données de dimensionnement d'installations, ainsi que des informations sur le fonctionnement et l'efficacité des procédés correspondants. Mais, sur l'étape de purification qui consiste à oxyder l'hydrogène et le monoxyde de carbone, il existe peu d'études paramétriques et de modélisation complètes et récentes, expressément dédiées à cette application. On peut tout de même citer les travaux de Cuiping et al. [23], qui étudient la conversion de  $H_2$  et  $CO$  sur de l'oxyde de cuivre dopé avec  $ZnO$  et  $Al_2O_3$ . De ce constat est né le besoin d'études complètes et actualisées de la purification de l'hélium, afin de concevoir des systèmes optimisés, tenant compte du retour d'expérience acquis au cours des années passées, et opérationnels sur les premiers prototypes de génération IV mettant en oeuvre de l'hélium.

Dans cette optique, afin de parvenir au degré de maturité nécessaire pour maîtriser la technologie des réacteurs de génération IV, il est notamment nécessaire aujourd'hui de compléter les connaissances théoriques dans le domaine du contrôle de la qualité de l'hélium, ainsi que du comportement des divers composants du circuit dans les conditions d'exploitation des réacteurs.

L'objectif des études menées au Commissariat à l'Energie Atomique est de permettre de valider les choix technologiques d'éléments clés du circuit (circulateurs, échangeurs, isolant thermique...), en testant leur comportement dans les conditions réacteur, et de développer un ensemble de procédés capables de garantir cette atmosphère contrôlée en hélium. Le respect des spécifications (température, pression, composition chimique) est assuré par la boucle HPC, décrite au paragraphe suivant. A ce stade d'avancement des projets, les impuretés d'origine radiochimique ne sont pas prises en compte. En outre, la définition des spécifications chimiques de la composition de l'hélium est actuellement encore à l'étude pour les réacteurs futurs.

### 1.5.0.1 Moyens expérimentaux à disposition dans le cadre des recherches

Le pilote semi-industriel HPC (Hélium-contrôle de la Pression et de la Chimie (Fig.1.8)) est destiné à être couplé à une boucle de tests de composants clés des circuits en hélium. Il a pour fonction pour garantir la composition chimique de l'hélium, sa pression, ainsi que sa température pendant les essais. Mais il fonctionne également de façon indépendante, afin de valider à grande échelle les procédés de purification choisis. La séquence de purification retenue sur ce pilote est basée sur le retour d'expérience à disposition (voir chapitres 2 et 3). C'est un enchaînement de trois opérations unitaires en série : une oxydation préliminaire de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, une adsorption sur tamis moléculaire, et enfin une étape d'adsorption cryogénique sur charbon actif. L'objectif est la purification totale de l'hélium. Ces étapes sont suivies par des ajouts contrôlés d'espèces chimiques, pour répondre aux spécifications de fonctionnement. Le principe de fonctionnement de ce pilote est décrit sur la figure (1.7), et l'installation représentée dans sa globalité sur la figure (1.8).

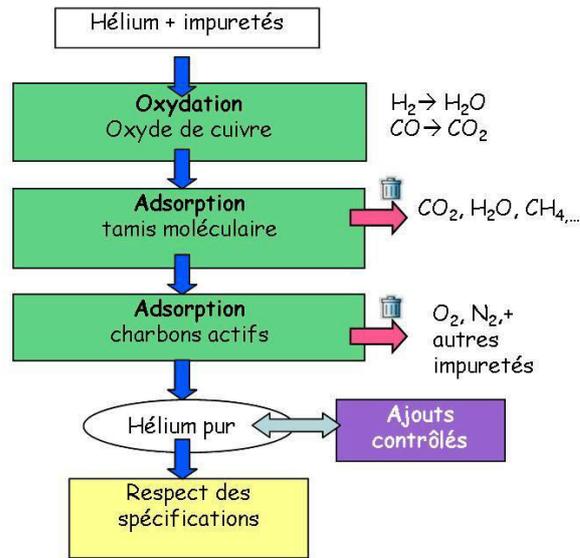


FIG. 1.7 – Schéma de principe du pilote de purification HPC

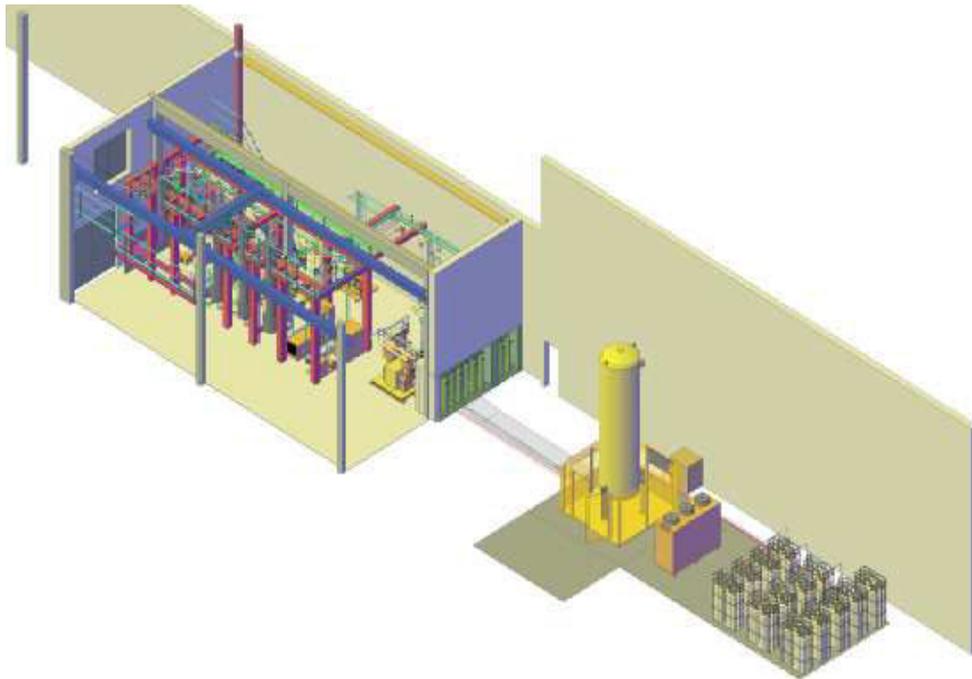


FIG. 1.8 – Vue d'artiste du pilote de purification HPC

En soutien au pilote HPC, la boucle CIGNE (Fig.1.9) permet de réaliser des tests analytiques afin de comprendre et valider les procédés mis en oeuvre sur HPC. Cette boucle permet d'effectuer des études paramétriques détaillées sur chaque opération unitaire, ce qui n'est pas le cas du pilote HPC. Une seule étape de purification est testée par essai, grâce à un réacteur à lit fixe contenant le media de purification désiré (oxydant ou adsorbant). Cette boucle est dimensionnée à l'échelle du laboratoire, et fonctionne à pression atmosphérique. Etant l'outil expérimental principal sur lequel est basée cette thèse, ce banc expérimental est présenté de façon complète dans le chapitre 4.



FIG. 1.9 – Photographie de la boucle expérimentale CIGNE

### 1.5.0.2 Positionnement du travail de thèse au sein de la problématique de la purification du caloporteur hélium

L'objet de la thèse est, pour les deux premières étapes de purification envisagées sur le pilote HPC, de déterminer et de valider des modèles de comportement, ainsi que de réaliser une étude paramétrique, afin d'en optimiser le fonctionnement. Les résultats de ces travaux s'insèrent au CEA dans la dynamique d'augmentation du retour d'expérience en purification de l'hélium pour les systèmes nucléaires de la génération IV. Ils permettront une maîtrise accrue de l'efficacité du procédé global non seulement sur le pilote HPC, mais également en conditions réelles.

## 1.6 Structure de l'étude

Dans un premier temps, concernant la phase d'oxydation du procédé, l'étude consiste à réaliser expérimentalement la réaction d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, pour former de l'eau et du dioxyde de carbone, et ainsi tracer des courbes de percée en sortie de réacteur. Puis, l'exploitation de ces données, couplées à des analyses chimiques des solides résiduels post-réaction doit permettre de calculer les bilans matières associés, et d'acquérir une meilleure connaissance phénoménologique de la réaction (Chapitre 6). Enfin, un outil de simulation numérique a été développé afin de proposer un modèle de comportement du réacteur d'oxydation, et de le confronter aux données expérimentales. Ceci permet de comprendre le régime de fonctionnement du réacteur (Chapitre 7). La problématique de la régénération de l'oxydant a été abordé dans le chapitre 8.

Dans un second temps, l'adsorption des composés chimiques formés par la réaction d'oxydation précédente ( $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) a été étudiée. Le but est d'identifier les mécanismes d'adsorption spécifiques aux couples adsorbant/impuretés gazeuses mis en jeu. Comme lors de la phase d'oxydation, des courbes de percée expérimentales à plusieurs températures ont été tracées, et les quantités de gaz adsorbées sur le tamis calculées (Chapitre 9).

A ce stade du procédé, il est primordial de piéger toute l'eau présente, car elle nuit au bon fonctionnement de l'étape suivante, qui est une adsorption cryogénique des impuretés gazeuses restantes. En effet, la présence d'eau résiduelle entraîne un risque de bouchage de cette dernière colonne d'adsorption. Tout comme dans le cas de l'oxydation, un modèle permettant de mettre en équation le comportement de l'adsorbent a donc été établi, et comparé aux résultats expérimentaux pour le valider (Chapitre 10). Ceci permet notamment de redimensionner, si nécessaire, cette étape du procédé, pour optimiser le piégeage de l'eau, et de tenir compte des autres espèces éventuellement adsorbées.





# Revue Bibliographique et théorique

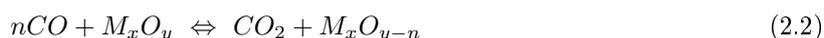
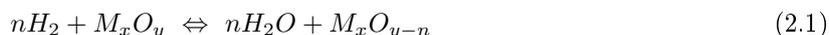


## Chapitre 2

# Etude théorique et bibliographique de l'oxydation des impuretés gazeuses en lit fixe

### 2.1 Introduction

La boucle HPC est un procédé de traitement des flux gazeux dont une des opérations unitaires est une pré-oxydation de l'espèce gazeuse  $H_2$ , difficilement adsorbable en l'état, notamment à cause de sa petite taille moléculaire. C'est pourquoi l'hydrogène est préalablement transformé en eau par passage sur un lit fixe d'oxydant. Ce traitement a également pour effet d'oxyder le monoxyde de carbone présent dans le flux gazeux. Pour ne pas polluer davantage le flux d'hélium, il n'est pas envisageable d'ajouter un réactif oxydant gazeux dans l'hélium, c'est pourquoi la solution adoptée est de faire circuler le gaz à purifier sur un lit fixe de particules solides d'oxyde métallique. Les réactions qui se déroulent dans cette configuration sont alors de type gaz-solide, non catalytiques, et se présentent dans le cas d'un oxyde métallique quelconque sous la forme des équations (2.1) et (2.2) :



Le choix d'un oxyde métallique approprié repose principalement sur les critères suivants :

- La capacité du matériau à oxyder  $H_2$ ,
- Sa régénéralité,
- La cinétique d'oxydation,
- La stabilité des matériaux avant et après réaction,
- Le coût.

Dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène, Chaudron [21], et Maruejols [46] mettent en évidence des composés adaptés à la réalisation de l'oxydation du gaz, parmi eux, l'oxyde de cuivre  $CuO$  et le dioxyde de manganèse  $MnO_2$ . Les critères de choix des oxydes métalliques, détaillés dans ces références bibliographiques, reposent sur des critères de sécurité d'utilisation. Ces deux oxydes spécifiques ont été retenus en raison d'une thermodynamique réactionnelle favorable.

Pour les applications aux systèmes de purification de l'hélium, la littérature permet de retenir l'oxyde de cuivre II, notamment sur la base des travaux de Bond et al. ([14], [15]), Yao et al. ([79], [78]), Collins et al. [22], Sakaba et al. [61] et Gitterman et al. [30]. Ce matériau présente une réactivité importante avec le monoxyde de carbone et l'hydrogène. Il est également régénéral par traitement à l'oxygène. C'est un avantage considérable pour son utilisation en réacteur nucléaire. En effet, il est impératif de limiter au maximum la manutention du lit, qui contiendra des espèces radiochimiques en fonctionnement normal, en réduisant la nécessité de renouvellement du réactif. De plus, ne faisant pas appel à un métal noble, parfois nécessaire avec d'autres composés pour en augmenter la réactivité par dopage, le coût de ce réactif est industriellement intéressant.

Dans ce chapitre, la réactivité de l'oxyde de cuivre avec les deux impuretés gazeuses concernées,  $CO$  et  $H_2$ , sera dans un premier temps quantifiée grâce à des simulations thermodynamiques. Celles-ci sont réalisées avec le logiciel HSC Chemistry 4.0 [3], grâce aux références bibliographiques utilisées

dans les bases de données du logiciel. Puis, les conclusions d'études précédentes portant sur ces réactions d'oxydation seront présentées.

Cette approche sera également faite dans le cas de la régénération de l'oxyde à partir du métal. Enfin, des modèles théoriques de comportement des réactions solides-gaz non catalytiques adaptés au cas de ces réactions seront présentés.

## 2.2 Thermodynamique de la réaction d'oxydation de H<sub>2</sub> et CO par l'oxyde de cuivre

Les calculs thermodynamiques ont été effectués grâce au logiciel HSC Chemistry 4.0 [3], pour un nombre de moles égal aux coefficients stœchiométriques. Les tableaux suivants (Tab. 2.1 et 2.2) récapitulent les enthalpies de réactions et les constantes d'équilibre pour des températures comprises entre la température ambiante et 400 ° C (soit 673 K), ce qui correspond à la limite d'utilisation du procédé HPC.

L'enthalpie de réaction est calculée par l'expression (2.3). C'est la somme des enthalpies de composés participant à la réaction chimique, affectées des coefficients stœchiométriques correspondants  $\nu$ .

$$\Delta H_R = \sum (\nu_i H_i) \quad (2.3)$$

Les enthalpies des réactifs et des produits sont calculées par le biais de la relation 2.4.

$$H(T) = H(298K) + \int_{298K}^T C_p dT + \sum H_{transf} \quad (2.4)$$

La constante d'équilibre thermodynamique  $K_E(T)$  des réactions chimiques est définie par la relation (2.5) :

$$K_E(T) = \frac{\prod a^{\nu_{produits}}}{\prod a^{\nu_{réactifs}}} = \exp \left[ -\frac{\Delta G_R^0}{RT} \right] \quad (2.5)$$

### 2.2.1 Réaction oxyde de cuivre/hydrogène

Les équations bilan (2.6) à (2.8) représentent les différentes possibilités de réaction chimique entre l'oxyde de cuivre II et l'hydrogène, en envisageant la formation de l'oxyde de cuivre I (Cu<sub>2</sub>O).



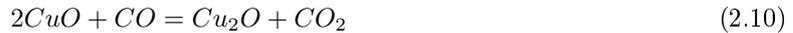
Le tableau (2.1) récapitule les données obtenues lors des simulations sur le logiciel. La constante d'équilibre de la réaction est sans dimension, l'enthalpie de réaction est donnée en kJ.mol<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>, et la température en Kelvin.

Constante Thermodynamique	Réaction 2.6	Réaction 2.7	Réaction 2.8
K(298)	3, 7.10 <sup>17</sup>	3, 7.10 <sup>21</sup>	3, 7.10 <sup>14</sup>
K(473)	8, 8.10 <sup>11</sup>	2, 6.10 <sup>14</sup>	3, 0.10 <sup>9</sup>
K(573)	1, 7.10 <sup>10</sup>	2, 4.10 <sup>12</sup>	1, 2.10 <sup>8</sup>
K(673)	9, 9.10 <sup>8</sup>	8, 7.10 <sup>10</sup>	1, 1.10 <sup>7</sup>
$\Delta H_R(298)$	-85,8	-100,4	-71,1
$\Delta H_R(473)$	-88,4	-103,8	-73,1
$\Delta H_R(573)$	-90,1	-105,9	-74,4
$\Delta H_R(673)$	-91,9	-108,1	-75,7

TAB. 2.1 – Données thermodynamiques pour les réactions d'oxydation de l'hydrogène

## 2.2.2 Réaction oxyde de cuivre/monoxyde de carbone

Les équations bilans et les résultats des simulations dans le cas du monoxyde de carbone sont présentés de façon analogue dans les équations (2.9) à (2.11), et le tableau (2.2). Comme précédemment, la constante de réaction est sans dimension, l'enthalpie de réaction est donnée en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  CO, et la température en Kelvin.



Constante Thermodynamique	Réaction 2.9	Réaction 2.10	Réaction 2.11
K(298)	$3, 7 \cdot 10^{17}$	$1, 0 \cdot 10^{26}$	$1, 4 \cdot 10^{19}$
K(473)	$2, 1 \cdot 10^{11}$	$6, 0 \cdot 10^{16}$	$7, 1 \cdot 10^{11}$
K(573)	$6, 7 \cdot 10^{11}$	$9, 8 \cdot 10^{13}$	$4, 6 \cdot 10^9$
K(673)	$1, 2 \cdot 10^{10}$	$1, 0 \cdot 10^{12}$	$1, 3 \cdot 10^8$
$\Delta H_R(298)$	-126,9	-141,5	-112,3
$\Delta H_R(473)$	-128,6	-143,9	-113,2
$\Delta H_R(573)$	-129,4	-145,2	-113,4
$\Delta H_R(673)$	-130,1	-146,3	-113,9

TAB. 2.2 – Données thermodynamiques pour les réactions d'oxydation du monoxyde de carbone

## 2.2.3 Discussion des résultats

Les réactions considérées sont toutes exothermiques et donc, la constante d'équilibre est d'autant plus favorable que la température est basse. On constate également que pour toutes les réactions supposées, la réduction des oxydes de cuivre est plus exothermique avec CO qu'avec  $\text{H}_2$ . En effet, dans la gamme de température considérée, les enthalpies de réaction sont comprises entre -70 et -110  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  d'impureté pour les réactions (2.6) à (2.8) mettant l'hydrogène en jeu, alors que les enthalpies correspondantes pour les réactions du monoxyde de carbone sont comprises entre -110 et -150  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Lorsque la température est supérieure à 298 K, les tendances suivantes peuvent être dégagées :

$$K(2.7) \gg K(2.6) \gg K(2.8)$$

$$K(2.10) \gg K(2.9) \gg K(2.11)$$

Au regard des ordres de grandeurs de ces constantes d'équilibre, et en les comparant grâce aux inégalités précédentes, le schéma réactionnel thermodynamique qui se dégage de cette simulation met en évidence la formation intermédiaire de l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ , avant que ce composé ne soit à son tour réduit en cuivre par CO et/ou  $\text{H}_2$ .

Ces simulations thermodynamiques ont eu pour but de montrer en première approche quelles étaient les réactions raisonnablement envisageables entre l'oxyde de cuivre et les impuretés gazeuses  $\text{H}_2$  et CO. Il en ressort un mécanisme d'oxydation indirecte de CuO en Cu via la formation de l'intermédiaire réactionnel  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ces considérations purement thermodynamiques, permettent de valider le choix de l'oxyde de cuivre comme réactif solide, car elles montrent que sa réduction par les impuretés gazeuses de l'hélium est réalisable dans les gammes de températures considérées.

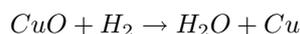
## 2.3 Etudes expérimentales antérieures de la réaction de réduction du CuO par $\text{H}_2$ et CO

En plus des études sur l'application spécifique de l'oxyde de cuivre aux systèmes de purification de l'hélium, des études plus fondamentales existent sur les réactions de réduction de l'oxyde de cuivre

par l'hydrogène et le monoxyde de carbone, grâce auxquelles la connaissance phénoménologique de la réaction a pu être améliorée. En effet, ces données issues de la littérature permettent de déterminer dans quelles conditions de température les réactions d'oxydation des impuretés sont favorisées, et quels sont les facteurs limitant éventuellement la transformation chimique.

### 2.3.1 Conditions expérimentales

Il ressort notamment des études de Bond et al. ([14], [15]), Pease et al. [53], Larson et al. [9], et Hasegawa et al. [34] que la réaction (2.6), rappelée ci-dessous :



requiert une période d'induction, dont la durée diminue avec l'augmentation de la température. Un prétraitement du lit à l'hydrogène, pour amorcer la réaction, permet de s'en affranchir [14], et il a été montré dans [34] qu'à partir de 553 K, ce temps de latence devient négligeable. L'existence de la période d'induction, associée à une augmentation de la vitesse de réaction en cours de réduction de l'oxyde de cuivre, entre autres observée par Bond et al. [15], permet de postuler l'existence d'un caractère autocatalytique par le cuivre métallique ([9], [53], [64]).

Concernant les limitations, selon [53], la présence de vapeur d'eau dans le flux d'alimentation du lit fixe inhibe considérablement la réaction aux alentours de 423 K, mais cet effet devient difficilement observable à 473 K.

Themelis et al. [70] ont réalisé des mesures thermogravimétriques sur la réaction  $\text{CuO}/\text{H}_2$ , et montré que la vitesse de réaction est faible en dessous de 503 K, rendant ainsi la chimie limitante pour le déroulement de la réaction. Cependant, pour des températures de l'ordre de 573 K, la réaction, dont le déroulement n'est plus intrinsèquement limité par la température, passe sous le contrôle de la diffusion du réactif dans la couche supérieure de cuivre des grains solides.

Scott et al. [64] ont réalisé une étude de la réaction en lit fixe pour des mélanges hélium-hydrogène, avec faibles concentrations en hydrogène. Les températures expérimentales étaient comprises entre 603 K et 873 K, et la pression entre 10 et 30 atm, afin de déterminer la provenance des phénomènes limitant la réaction chimique. Les auteurs ont observé, en cours de réaction, une interface très nette entre le Cu déjà formé et le coeur de particules, constitué d'oxyde non encore converti. Le principal frein à la réaction dans les conditions expérimentales est supposé être la diffusion de l'hydrogène à travers les pores de la couche de métal cuivre qui se forme sur les particules de CuO au fur et à mesure de la réaction. En effet, pour que la transformation de l'oxyde en métal se poursuive, il est nécessaire pour les réactifs de diffuser dans les pores du cuivre juste formé. Concernant le transfert de matière externe, les résultats expérimentaux obtenus ont permis de proposer une corrélation permettant d'avoir accès au coefficient de transfert de matière externe adimensionnel  $j_D$  :

$$j_D = 0,216 \cdot Re^{0,67}$$

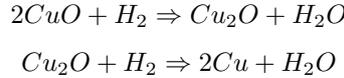
Cuiping et al [23] ont réalisé une étude paramétrique de la réaction avec l'hydrogène, mais également avec le monoxyde de carbone, en utilisant un oxyde de cuivre dopé avec  $\text{ZnO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et montré qu'en lit fixe, à des débits compris entre 20 et 50  $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , l'augmentation de la température au-delà de 523 K n'a pas d'influence sur l'efficacité de conversion de l'hydrogène, qui est voisine de 100% dès cette température. A 573 K et une pression supérieure à 10 bars, la conversion de CO augmente avec la pression, alors que ce paramètre n'a plus d'influence sur la conversion de l'hydrogène, qui atteint un pallier. En effet, selon les auteurs, l'augmentation de la pression permet une diffusion plus facile des molécules gazeuses vers les sites réactionnels. La molécule de monoxyde de carbone étant de taille plus importante que celle de l'hydrogène, la pression doit être augmentée au-delà des 10 bars suffisants pour l'hydrogène, afin de rendre le phénomène de diffusion non limitant.

### 2.3.2 Mécanismes réactionnels

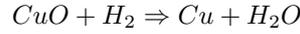
Les travaux de Kim et al., et Rodriguez et al. ([38], [59]) sur la réduction de poudres de CuO et de  $\text{Cu}_2\text{O}$  mettent en évidence, pour un flux de gaz de 5% d' $\text{H}_2$ -95% He, un mécanisme réactionnel complexe, avec une période d'induction.

La réduction de CuO est plus facile que celle de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , les énergies d'activation correspondantes étant respectivement de 14,5  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  et 27,4  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dans le cas étudié par les auteurs, en appliquant une rampe de température de 293  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ , la réduction de CuO commence aux alentours de 573 K, pour former du cuivre métallique, et aucun intermédiaire réactionnel n'est mis en évidence. En revanche,

lorsque la quantité d'hydrogène du mélange réactionnel est largement inférieure à 5%, la température de début de réduction de CuO est augmentée d'environ 373 K et l'intermédiaire Cu<sub>2</sub>O est mis en évidence par diffraction des rayons X. Finalement les auteurs proposent les schémas réactionnels suivants. Un mécanisme en deux étapes :



et une réaction directe :



La transformation directe de l'oxyde de cuivre II en cuivre métallique est présentée comme dominante entre 483 K et 543 K, tandis qu'à partir de 573 K, le mécanisme en deux étapes n'est plus négligeable.

Au travers de ces différentes études, il apparaît que la réaction d'oxydation de l'hydrogène par le CuO, à partir de températures comprises entre 523 et 573 K, est principalement limitée par des phénomènes de diffusion interne, et que la particule est consommée par progression du front réactionnel de l'extérieur vers le centre. Dans tous les cas passés en revue, la conversion de l'oxyde se fait totalement, ce qui laisse supposer que la taille des grains utilisés lors de ces études a tout de même permis aux réactifs d'atteindre le coeur des particules solides. Plusieurs mécanismes possibles de réduction de l'oxyde de cuivre II ont donc été identifiés, avec formation éventuelle de l'intermédiaire de degré d'oxydation I, en fonction de la température.

Il existe moins de données concernant la réaction CuO/CO [23], mais il en ressort malgré tout que l'oxyde peut être totalement réduit par le monoxyde de carbone, et que la réaction est également limitée par des phénomènes de diffusion interne des réactifs.

## 2.4 Mise en oeuvre de l'oxyde de cuivre dans les systèmes de purification de l'hélium des réacteurs nucléaires

Le tableau (2.3) récapitule les données disponibles sur les températures de fonctionnement des réacteurs à lit fixe dans les systèmes de purification des réacteurs nucléaires, afin de mieux comprendre les spécifications de fonctionnement, au regard des données précédentes.

REACTEUR	T (K)
DRAGON [45]	453
THTR [45]	453
FSV [30]	pas de CuO
P. BOTTOM [30]	473 < T < 523
HTR-10 [79]	523
HTTR [60]	553

TAB. 2.3 – Température de fonctionnement des lits d'oxydation de CO et H<sub>2</sub> sur un réacteur nucléaire

Les systèmes de purification de l'hélium de DRAGON et THTR fonctionnent d'un point de vue similaire en ce qui concerne l'hydrogène et le monoxyde de carbone, à une température faible comparée aux conditions expérimentales exposées précédemment.

Le système de purification du réacteur Peach Bottom met en oeuvre un lit de CuO dans lequel la réduction progressive de l'oxyde est compensée par l'ajout dans le mélange gazeux d'alimentation d'oxygène. Ceci est également un moyen de piéger l'oxygène de l'alimentation, tout en limitant la réduction du lit d'oxyde. Si une trop grande quantité d'oxygène est par contre présente dans l'alimentation, de l'hydrogène est ajouté au mélange. Le but de ces ajouts est de conserver une durée d'efficacité raisonnable du lit d'oxyde.

Sur le réacteur Fort Saint Vrain, il n'y a pas de lit d'oxyde métallique. Le monoxyde de carbone et une fraction de l'hydrogène présent sont adsorbés sur du charbon actif, et l'hydrogène résiduel est retenu par des getters<sup>1</sup>.

Le système de purification du réacteur chinois HTR-10 permet également de piéger simultanément l'oxygène par adsorption sur le Cu produit. Sur HTTR, qui a la particularité de posséder deux systèmes

<sup>1</sup>Les getters sont des pièges à gaz destinés à retenir des impuretés gazeuses présentes en faible concentration. Dans le cas de purification de l'hélium, ils sont constitués de titane

de purification (circuits primaire et secondaire) deux lits de CuO sont présents sur chaque installation, fonctionnant tous deux à la même température.

Dans tous les cas où le CuO est utilisé sur ces systèmes, les paramètres opératoires et la configuration du lit fixe permettent d'atteindre la conversion des impuretés gazeuses en leurs formes oxydées, et les ordres de grandeurs des températures de réaction, comparées aux mécanismes proposés dans la littérature (paragraphe 2.3.2), permettent de supposer que l'oxyde est réduit en métal en une seule étape.

## 2.5 Régénération de l'oxyde de cuivre

### 2.5.1 Thermodynamique de la réaction de régénération de l'oxyde CuO par l'oxygène

Toujours en utilisant les données de la base du logiciel HSC [3], la thermodynamique de la réaction de régénération a été étudiée. Les réactions envisagées sont les suivantes :



Les données issues des calculs du logiciel sont répertoriées dans le tableau (2.4). Les enthalpies sont exprimées en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  d' $O_2$ .

Constante Thermodynamique	Réaction 2.12	Réaction 2.13	Réaction 2.14
K(298)	$9, 1.10^{44}$	$6, 6.10^{51}$	$2, 2.10^{38}$
K(473)	$6, 0.10^{24}$	$5, 0.10^{29}$	$7, 1.10^{19}$
K(573)	$6, 5.10^{18}$	$1, 4.10^{23}$	$3, 1.10^{14}$
K(673)	$4, 4.10^{14}$	$3, 5.10^{18}$	$5, 6.10^{10}$
$\Delta H_R(298)$	-312,1	-341,4	-282,8
$\Delta H_R(473)$	-310,2	-341,0	-279,5
$\Delta H_R(573)$	-308,7	-340,7	-277,1
$\Delta H_R(673)$	-307,0	-339,4	-274,7

TAB. 2.4 – Données thermodynamiques pour les réactions de régénération de l'oxyde de cuivre

Aux températures simulées, qui correspondent aux capacités techniques de la boucle CIGNE, le mécanisme réactionnel favorisé thermodynamiquement est la formation de  $Cu_2O$ , qui est alors l'intermédiaire réactionnel stable pour la formation ultérieure du CuO par la réaction 2.14.

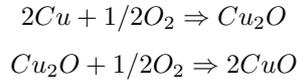
Ces données thermodynamiques demandent ensuite à être confrontées à la mise en oeuvre expérimentale des réactions considérées, afin de déterminer dans quelle mesure les effets cinétiques pourraient perturber le mécanisme proposé ici. Des études à ce sujet sont disponibles dans la littérature, et leurs principales conclusions exposées dans le paragraphe suivant.

### 2.5.2 Mécanismes d'oxydation du cuivre par l'oxygène

La régénération du réactif solide oxydant est primordiale pour un fonctionnement optimum du procédé. Comme cela est classiquement réalisé en génie des procédés, et en ce qui concerne les systèmes de purification des réacteurs nucléaires par exemple sur HTTR, deux colonnes de CuO fonctionnent en parallèle, l'une en mode oxydation des impuretés gazeuses, pendant que l'autre est régénérée par circulation d'oxygène sur les particules de cuivre.

Les études de Kim et al. [38] et Rodriguez et al. [59] abordent la réaction de réoxydation du cuivre par de l'oxygène. Les conditions expérimentales de régénération ont été les suivantes : un courant gazeux 5%  $O_2$ -95% He circule à un débit voisin de  $20 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  sur du cuivre métallique pur, à 573 K. Ces travaux mettent en évidence que la réoxydation de Cu est un processus plus complexe que l'oxydation de CuO.

Des analyses de diffraction des rayons X en continu sur un échantillon de Cu soumis au flux gazeux décrit précédemment entre 303 K et 873 K montrent que le cuivre disparaît progressivement avec l'augmentation de la température, que du  $\text{Cu}_2\text{O}$  est formé au fur et à mesure, et qu'à 873 K, seul le CuO est détectable. Le mécanisme réactionnel suivant est donc proposé, qui à la différence de la réduction du CuO, présente le  $\text{Cu}_2\text{O}$  comme un intermédiaire réactionnel stable.



Zhu et al. ([81], [82]) ont tenté d'expliquer les phénomènes en jeu lors de l'oxydation du cuivre entre 873 et 1273 K, en particulier l'influence de la morphologie des grains de métal sur la croissance des deux oxydes CuO et  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Il ressort de cette étude que si on compare les vitesses de croissance en fonction de la température de l'oxydation, les performances (épaisseur des couches d'oxydes sur un échantillon de cuivre) sont bien meilleures entre 873 K et 1073 K qu'au-dessus de 1123 K, même si la pression partielle en dioxygène atteint 30 atm. De la littérature disponible sur les réactions mises en jeu lors de la régénération de l'oxyde de cuivre, on retiendra qu'à des températures inférieures à 873 K, l'oxyde de cuivre I est un intermédiaire réactionnel stable. Les clichés présentés dans [81] et [82], qui sont des coupes d'échantillons de Cu en cours d'oxydation observés au microscope électronique, montrent une nucléation non uniforme, présentant des structures à double couche comprenant les deux oxydes, ou des couches simples, sur la matrice initiale de métal cuivre. La couche du dessus est constituée d'oxyde de cuivre I. Il y a coexistence dès le départ des deux types d'oxydes. Les auteurs en concluent l'existence des étapes suivantes :

1. Formation d'un film de CuO uniforme sur Cu sous 0,1 MPa  $\text{O}_2$



2. Diminution de la quantité d'oxygène à l'interface CuO/Cu si le film croît, jusqu'à la pression où l'oxyde I est stable.



## 2.6 Modifications de structure des particules engendrées par la réaction chimique gaz-solide

Les deux paragraphes précédents illustrent le rôle primordial de la structure solide du réactif CuO sur le déroulement de la réaction. Les caractéristiques liées à cette structure ont une influence non négligeable sur les phénomènes pouvant potentiellement être limitants. Notamment, la structure poreuse interne des grains a, par exemple, des conséquences sur les phénomènes de diffusion interne. La géométrie et la taille des particules auront une influence sur le volume accessible à l'écoulement, et donc sur l'hydrodynamique dans le réacteur. De plus, les caractéristiques des particules solides peuvent changer au cours de la transformation chimique, car la densité des produits et des réactifs n'est pas nécessairement la même. La granulométrie des particules peut également être modifiée. Enfin, la réaction étant exothermique, des modifications de la structure interne des grains, indépendantes de la composition chimique de ceux-ci, doivent être envisagées.

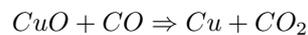
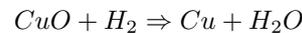
En se référant aux travaux de Szekely et al. [68], il est possible de dégager quatre familles de transformations.

- **Frittage** : c'est le résultat de l'augmentation de la densité du solide suite à son maintien à une température élevée, mais inférieure à son point de fusion. Il existe une température caractéristique, dite température de Tammann, en dessous de laquelle ce phénomène d'agglomération est négligeable, mais au-dessus de laquelle, le frittage du solide devient très vite important. Le plus souvent, la température de Tammann est égale à 0,4 à 0,5 fois la température de fusion du composé considéré. Dans le cas de l'oxyde de cuivre II, dont la température de fusion est de 1599 K [5], la température de Tammann est donc comprise entre 803 et 933 K. Dans le cas du cuivre, la température de fusion étant de 1356 K [5], la température de Tammann correspondante est comprise entre 706 et 814 K.
- **Gonflement** : Une réorganisation du réseau cristallin peut conduire à un gonflement de la particule solide, qui peut atteindre 20%.
- **Adoucissement** : C'est une des conséquences extrêmes du frittage, les pores se referment très rapidement, et limitent fortement la réaction chimique à cause de la disparition de la diffusion dans ces derniers.

- **Fissuration** : C'est une dislocation des particules solides. Cela peut perturber fortement le déroulement des réactions gaz-solide, car cela modifie les caractéristiques de l'écoulement. D'autre part, la vitesse de réaction est fortement augmentée, à la suite de la brusque étendue de l'interface gaz-solide réactive.

## 2.7 Modélisation de la cinétique réactionnelle des réactions gaz-solide non catalytiques

La réaction d'oxydation qui est étudiée ici est de type gaz-solide, c'est-à-dire que les grains d'oxyde de cuivre sont convertis au cours de la réaction, et non régénérés au cours du processus chimique, comme le ferait un catalyseur. En fonction de la structure initiale des particules solides, et de la nature des produits formés, il existe plusieurs types de réaction gaz-solide fluide/solide non catalytiques. En fonction de la nature des produits de réaction, il est possible de distinguer plusieurs cas, selon qu'ils sont solides, fluides, qu'ils restent sur la particule solide, ou qu'ils sont éliminés sous forme de poussières. Dans le cas des réactions concernées (rappelées ci-dessous), qui sont irréversibles, un des produits formés est solide, et permet à la particule de garder sa cohésion.



Le paragraphe suivant présente les approches de la littérature couramment utilisés dans le domaine des réactions gaz-solide non catalytiques. Le cas général d'une réaction notée comme suit sera pris pour simplifier les notations (Eq. 2.15).

$$aA_{fluide} + bB_{solide} = cC_{solide} + dD_{fluide} \quad (2.15)$$

### 2.7.1 Définition de la vitesse de réaction

#### 2.7.1.1 Vitesse intrinsèque

Une réaction gaz-solide du type de celle étudiée n'obéit pas à un mécanisme élémentaire, et résulte de l'enchaînement de deux étapes se déroulant à l'interface fluide-solide, qui sont la germination et la croissance. La première permet la formation des sites où la transformation chimique a lieu, et la seconde est cette transformation chimique à proprement parler, elle-même constituée de phases successives d'adsorption des réactifs, réaction, et désorption des produits. La vitesse de réaction ainsi définie est appelée vitesse intrinsèque, et s'exprime en quantité de matière par unité de temps et d'aire d'interface fluide/solide. Elle est notée  $r_I$  et est définie à l'échelle des particules de réactif solide, et non à celle du réacteur dans sa globalité.

#### 2.7.1.2 Vitesse apparente

Dans le cas d'un réacteur polyphasique, la vitesse intrinsèque n'est pas mesurable directement, car la réaction est tributaire de l'alimentation des sites réactionnels en réactif fluide. La grandeur cinétique mesurable est la vitesse apparente, qui tient donc compte à la fois de la cinétique intrinsèque de réaction, et des limitations physiques à son déroulement. Notée  $\bar{r}_p$ , elle est donnée dans le cas général par la relation (2.16), et s'exprime en  $mol.s^{-1}.m^{-3}$  de particule.

$$\bar{r}_p = -\frac{1}{\nu V_p(X_B)} \cdot \frac{dn_B}{dt} \quad (2.16)$$

$\nu$  est le coefficient stoechiométrique. Dans le cas de la réaction (2.6),  $\nu = \frac{b}{a}$ .  
 $V_p(X_B)$  est le volume de particule en  $m^3$ , et  $n_B$  est la quantité de réactif solide B en mol.

Les limitations à la réaction sont dues à la combinaison des phénomènes intrinsèques et des cinétiques chimiques et diffusionnelles. De nombreux auteurs ont étudié ces limitations. Notamment, parmi eux, Szekely [68] décrit l'enchaînement de ces étapes de la façon suivante :

- Transfert externe de matière depuis l'extérieur des particules de solides jusqu'à leur surface
- Diffusion des réactifs gazeux dans les pores du solide

- Réaction chimique à l'interface fluide/solide, qui englobe l'adsorption des réactifs et la désorption des produits (qui régissent donc la vitesse intrinsèque)
- Diffusion des produits fluides dans le solide poreux
- Transfert des produits fluides jusqu'au milieu extérieur

La détermination de l'importance relative de ces différentes étapes est cruciale pour comprendre la cinétique globale de réaction.

### 2.7.2 Eléments de caractérisation des réactions gaz-solide non catalytiques

Schweich et al. [63] ont proposé une classification des réactions de type gaz-solide, non catalytiques, pour qualifier le mode de transformation selon les critères du tableau (2.5) :

Critères	Types rencontrés
Réaction(s)	Réversible ou non
Produits	Tous fluides, au moins un solide
Densité des produits	Voisines, différentes
Limitations	Chimique, diffusion interne et/ou externe
Tranfert limitant	Matière, chaleur
Profils internes	Uniformes, raides,
Structure interne	Uniforme, sous-structure granulaire

TAB. 2.5 – Critères de classification des réactions gaz-solide non catalytiques

La qualification du régime de fonctionnement d'une réaction chimique hétérogène passe par la détermination des grandeurs suivantes :

- Le temps de consommation totale d'une particule de solide dans un environnement fluide de composition constante,  $t_0$
- La vitesse apparente de consommation du solide  $\bar{r}_p$

Le calcul de  $t_0$  apporte des informations sur la nature du régime dominant la transformation, et l'expression de  $\bar{r}_p$  qui en découle pourra être injectée dans le modèle global choisi pour représenter le réacteur.

De façon générale, le bilan matière proposé par [63] au niveau d'une particule poreuse de réactif est donné par les équations (2.17) et (2.18), qui sont respectivement un bilan matière sur la phase fluide dans une particule, et un bilan sur la phase solide de cette même particule.

$$\frac{1}{r^{\kappa-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{\kappa-1} D_{eAp} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = r_I(C_A) a'(\rho_B) + \frac{\partial \beta_p C_A}{\partial t} \quad (2.17)$$

$$\frac{1}{M_B} \frac{\partial \rho_B}{\partial t} = -\nu r_I(C_A) a'(\rho_B) \quad (2.18)$$

$r$  est la coordonnée radiale dans une particule solide, telle que  $0 \leq r \leq R_0$ .

$R_0$  est le rayon moyen initial des particules solides.

$D_{eAp}$  est la diffusivité effective du composé A dans la particule en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

$r_I$  est la vitesse intrinsèque de réaction chimique, exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  d'aire de contact fluide/solide.

$\beta_p$  est la porosité interne de la particule solide.

$a'(\rho_B)$  est l'aire spécifique de contact fluide solide, exprimée en  $\text{m}^2$  d'aire de contact  $\cdot \text{m}^{-3}$  de particule.

$\rho_B$  est la densité de particuler en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Le facteur de forme  $\kappa$  est donné tel que :

- $\kappa = 1$  pour une particule sous forme de plaque
- $\kappa = 2$  pour une particule cylindrique
- $\kappa = 3$  pour une particule sphérique

Il est possible de transposer le module de Thiele  $\varphi$  classiquement défini en catalyse hétérogène au cas des réactions non catalytiques. Il permet de comparer l'importance des phénomènes chimiques et diffusionnels, et est donné par :

$$\varphi^2 = \frac{r_I(C_{As}) a'(\rho_{B0}) L^2}{D_{eAp} C_{As}} \quad (2.19)$$

$L = R_0/\kappa$  est la dimension caractéristique de la particule considérée.  
 $C_{As}$  est la concentration en composé A à la surface de la particule.

- Selon les valeurs de  $\varphi$ , le régime de consommation des particules solides peut être qualifié.
- $\varphi \ll 1$  indique une consommation en régime chimique
  - $\varphi \gg 1$  indique une consommation en régime dit à coeur rétrécissant, qui sera décrit plus loin dans ce chapitre

A partir de ces considérations générales, deux approches globales sont possibles pour modéliser la cinétique de réaction, qui diffèrent par l'échelle des phénomènes considérés. Le schéma récapitulatif de la figure (2.1) montre les différentes possibilités de réaliser la modélisation de la cinétique de réaction pour une réaction du type de celle étudiée : produits solides adhérents, maintien de la cohésion de la particule après conversion.

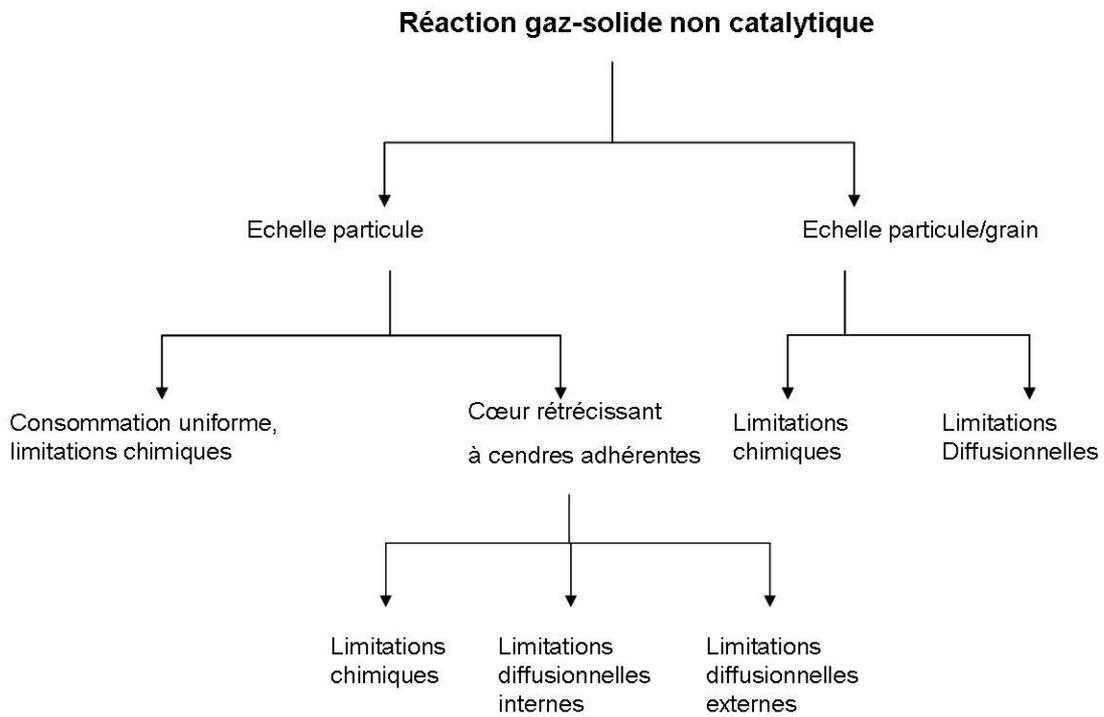


FIG. 2.1 – Synthèse des approches possibles pour modéliser une cinétique de réaction gaz-solide non catalytique

Dans le cas de la modélisation simple échelle (Echelle particule, (Fig.2.1)), c'est la particule solide d'oxyde dans son ensemble qui est considérée, alors que pour la modélisation double échelle (Echelle particule/grain, (Fig.2.1)), les particules solides sont elles-mêmes subdivisées en grains de faibles dimensions.

Pour des raisons de clarté et de concision, tous les modèles cités sur cet organigramme ne seront pas détaillés. Sur la base de l'étude bibliographique du paragraphe (2.3), qui montre que la réaction se déroule en formant progressivement une couche de cuivre sur l'oxyde initial, seul le cas du modèle à coeur rétrécissant sera détaillé dans le cas de la modélisation simple échelle.

En ce qui concerne la modélisation double échelle, plus complexe, le cas limite d'une particule uniformément consommée sera abordé, car dans ce cas le modèle à coeur rétrécissant s'applique tout de même à l'échelle des grains. Enfin les limitations diffusionnelles du cas double échelle seront abordées.

### 2.7.3 Modèles cinétiques simple échelle : coeur rétrécissant à cendres adhérentes

Les postulats de base du modèle, tel qu'il est présenté par Schweich [63] sont les suivants :

- Les particules solides réagissent en formant une couche de produit solide de masse volumique voisine de celle du réactif de départ : la forme et la taille de la particule sont donc globalement invariantes
- La formation d'une couche de produit solide sur le coeur de réactif frais implique l'existence d'un front de réaction, et de ce fait d'une forte affinité entre les réactifs fluides et solides

La figure (2.2) schématise la structure d'une particule initialement constituée d'oxyde de cuivre, en cours de conversion en cuivre métallique .

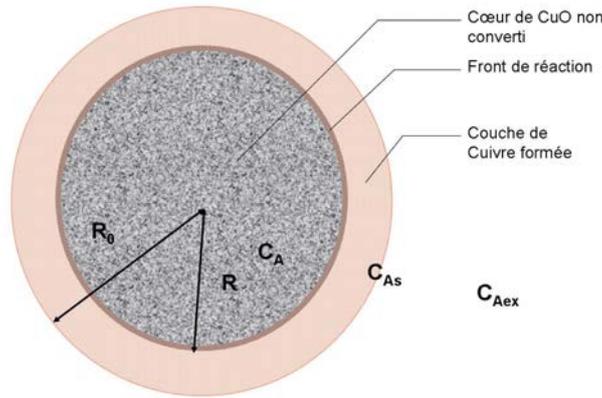


FIG. 2.2 – Schéma d'un grain d'oxyde de cuivre en cours de conversion

Les deux premières expressions ci-dessous de  $\bar{r}_p$  font intervenir le facteur de forme  $\kappa$  défini précédemment, et sont à ce titre valables pour les trois types de géométries limites suivants : plaque, cylindre, et sphère.

#### 2.7.3.1 Expression de la vitesse apparente en régime chimique

$$\bar{r}_p = \kappa \frac{r_I(C_{Aex})}{R_0} (1 - X_B)^{1-1/\kappa} \quad (2.20)$$

$r_I$  est la vitesse intrinsèque de la réaction, définie par unité d'aire de coeur de particule.  
 $X_B$  est le taux de conversion de l'oxyde de cuivre.

#### 2.7.3.2 Expression de la vitesse apparente en régime de diffusion externe

$$\bar{r}_p = \kappa \frac{k_{DA}^0 C_{Aex}}{x_{fA} R_0} \quad (2.21)$$

$k_{DA}^0$  est le coefficient de transfert de matière externe, exprimé en  $m \cdot s^{-1}$ . Ce coefficient peut être calculé grâce à la corrélation de Kunii et Levenspiel [40].

$$Sh = \frac{k_{DA}^0 d_{pa}}{D_m} = 2 + 1,8 Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

Dans cette équation,  $Sh$  est le nombre adimensionnel de Sherwood,  $D_m$  est le coefficient de diffusion moléculaire en  $m^2 \cdot s^{-1}$ .  $d_{pa}$  est le diamètre moyen de particule en m, et  $x_{fA}$  est un facteur de film, sans dimension. Dans le cas d'une réaction unique, si  $\Delta\nu = 0$ , alors  $x_{fA} = 1$ .

### 2.7.3.3 Régime diffusionnel interne

Cas d'une plaque :

$$\bar{r}_p = \frac{D_{eAp}C_{Aex}}{R_0^2 X_B} \quad (2.22)$$

Cas d'un cylindre :

$$\bar{r}_p = \frac{4D_{eAp}C_{Aex}}{R_0^2 \ln(1 - X_B)} \quad (2.23)$$

Cas d'une sphère :

$$\bar{r}_p = \frac{3D_{eAp}C_{Aex}}{R_0^2} \frac{(1 - X_B)^{1/3}}{1 - (1 - X_B)^{1/3}} \quad (2.24)$$

### 2.7.4 Modèles cinétiques double échelle : particules solides formées de grains

Ce modèle, dit "modèle de grain", est basé sur les travaux de Szekely et al. ([68], [69], [67], [66]). Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Les particules solides macroscopiques ont une géométrie donnée, dont les cas limites classiques sont la plaque, le cylindre, et la sphère, et sont elles-mêmes formées de grains, qui peuvent à leur tour avoir une de ces géométries limites. Cette géométrie est identique pour tous les grains.
- La distribution des tailles de grains est supposée uniforme.

La figure (2.3) montre une coupe de particule solide, dans le cas simple où les deux géométries, macroscopique et microscopique, sont sphériques.

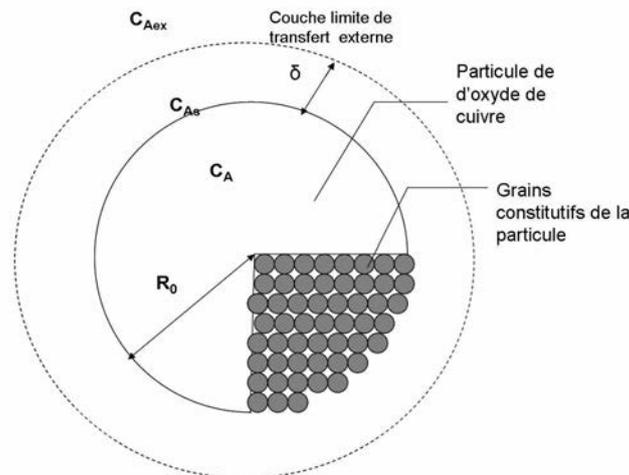


FIG. 2.3 – Schéma d'une particule d'oxyde de cuivre représentée par le modèle de grain

La modélisation proposée consiste à considérer les temps de consommation totale des particules, et à définir un temps  $t^*$ , caractéristique de la consommation en régime chimique pur, et un autre temps  $t^+$ , caractéristique de la consommation en régime diffusionnel pur. Il a été vu dans le paragraphe (2.7.2), que les approches en terme de temps de consommation et d'expression de la vitesse apparente de réaction permettent toutes deux d'accéder à la compréhension des régimes de fonctionnement de la transformation chimique de la particule.

#### 2.7.4.1 Régime chimique strict

En régime chimique, la particule est consommée de façon uniforme à son échelle, mais les grains sont soumis à un régime de consommation à coeur rétrécissant, comme le montre la figure (2.4). La figure (2.5) montre quant à elle le profil de concentration dans une particule dans le cas de ce régime chimique de consommation.

Les hypothèses pour établir les équations proposées par Szekely sont :

- Consommation de la particule en régime chimique strict.
- Réaction chimique irréversible.

- Transfert externe de matière négligé. Cela revient à écrire que  $C_{AS} = C_{Aex}$  : la concentration en surface de particule est égale à celle du milieu extérieur.
- Réaction d'ordre 1.

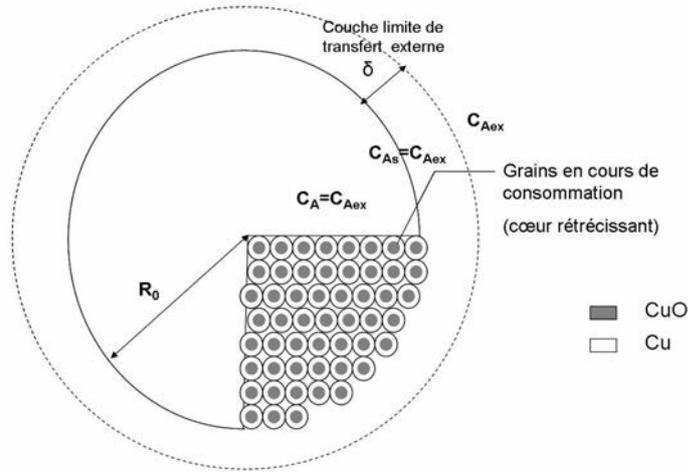


FIG. 2.4 – Schéma d'un grain d'oxyde de cuivre en cours de conversion en régime chimique

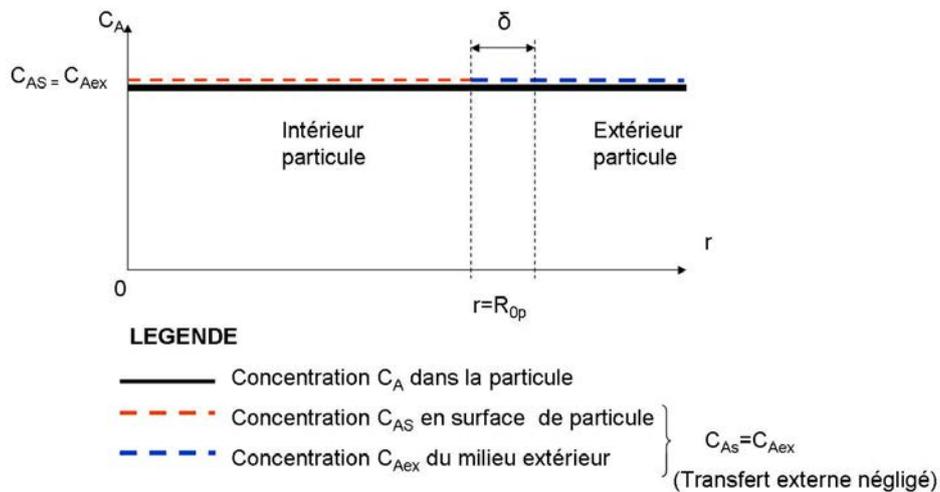


FIG. 2.5 – Profil de concentration dans une particule d'oxyde de cuivre en cours de conversion en régime chimique

Szekely a défini dans le cas général les grandeurs adimensionnelles  $t^*$  et  $\hat{\sigma}_g^2$  (apparenté à un module de Thiele) telles que :

$$t^* = \frac{bk(C_{Aex} - C_{CS}/K_E)}{\rho_s} \frac{A_g}{\kappa V_g} t \quad (2.25)$$

$$\hat{\sigma}_g^2 = \frac{k}{2D_{eAg}} \frac{V_g}{A_g} \left(1 + \frac{1}{K_E}\right) \quad (2.26)$$

b est le coefficient stoechiométrique relatif au solide réactif dans l'équation bilan 2.15.

k est la constante de vitesse intrinsèque de la réaction chimique en  $m.s^{-1}$ .

$C_{Aex}$  est la concentration en réactif A dans le milieu extérieur en  $mol.m^{-3}$ .

$C_{CS}$  est la concentration en produit C dans le milieu extérieur en  $mol.m^{-3}$ .

$K_E$  est la constante d'équilibre de la réaction.

$A_g$  est la surface externe du grain en  $m^2$ .

$V_g$  est le volume d'un grain en  $m^3$ .

$\rho_s$  est la densité molaire du solide en  $mol.m^{-3}$ .

$D_{eAg}$  est la diffusivité effective du composé A dans les grains en  $m^{-2}.s^{-1}$ .

En régime chimique,  $\hat{\sigma}_g^2 \ll 1$ , et en traduisant mathématiquement les hypothèses du modèle listées plus haut, on peut écrire :

$$C_{CS} = 0$$

$$K_E \longrightarrow +\infty$$

Les simplifications suivantes peuvent alors être apportées aux équations 2.25 et 2.26 :

$$t^* = \frac{bkC_{Aex}}{\rho_s} \frac{A_g}{\kappa V_g} t \quad (2.27)$$

$$\hat{\sigma}_g^2 = \frac{k}{2D_{eAg}} \frac{V_g}{A_g} \ll 1 \quad (2.28)$$

Ces deux équations sont liées par la relation 2.29

$$t^* = g_\kappa(X_B) + \hat{\sigma}_g^2 p_\kappa(X_B) \quad (2.29)$$

$g_\kappa(X_B)$  et  $p_\kappa(X_B)$  sont des fonctions du taux de conversion, dont les expressions diffèrent en fonction de la géométrie retenue pour la modélisation.  $\hat{\sigma}_g^2$  compare l'importance relative de la réaction chimique et des phénomènes diffusionnels à l'intérieur des grains. D'où, en utilisant la relation (2.29),

$$\frac{bkC_{Aex}}{\rho_s} \frac{A_g}{\kappa V_g} t = g_\kappa(X_B) \quad (2.30)$$

Par exemple, dans le cas d'une sphère,  $g_\kappa(X_B) = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ , d'où :

$$\frac{bkC_{AS}}{\rho_s} \frac{A_g}{\kappa V_g} t = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (2.31)$$

Dans ce modèle, le temps pour atteindre une conversion donnée est proportionnel à la taille de grain quand la particule est poreuse. Si la particule n'est pas poreuse, il est proportionnel à la taille de particule.

Dans le même cas de figure, Schweich et al. [63] expriment la vitesse de consommation apparente de la particule,  $\bar{r}_p$ , de la façon suivante :

$$\bar{r}_p = (1 - \beta_p) \bar{r}_g \quad (2.32)$$

$\bar{r}_g$  représente la vitesse de réaction apparente à l'échelle du grain en  $mol.s^{-1}.m^{-3}$ . Dans le cas d'une modélisation sphère/sphère,  $\bar{r}_g$  s'exprime :

$$\bar{r}_g = \frac{3k'C_{Aex}}{R_{0g}} \frac{(1 - X_B)^{2/3}}{1 + \varphi_g^2(1 - X_B)^{1/3} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]} \quad (2.33)$$

Avec la définition suivante de  $\varphi_g^2$  (module de Thiele) au niveau du grain :

$$\varphi_g^2 = \frac{k'R_{0g}}{D_{eAg}} \quad (2.34)$$

$k'$  la constante de vitesse en  $m.s^{-1}$  à l'échelle des grains.

$R_{0g}$  est le rayon moyen initial des grains en m.

### 2.7.4.2 Régime diffusionnel

En régime diffusionnel, les grains qui constituent la particule sont consommés uniformément et rapidement, c'est l'apport en réactif dans la particule qui est limitant. Il existe alors un front de réaction à l'échelle de la particule, illustré sur la figure (2.6). Le profil de concentration dans cette dernière est représenté par la figure 2.7.

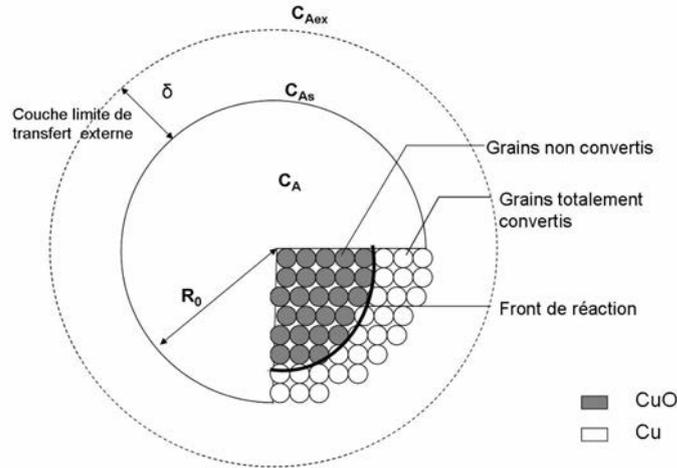


FIG. 2.6 – Schéma d'une particule d'oxyde de cuivre en cours de conversion

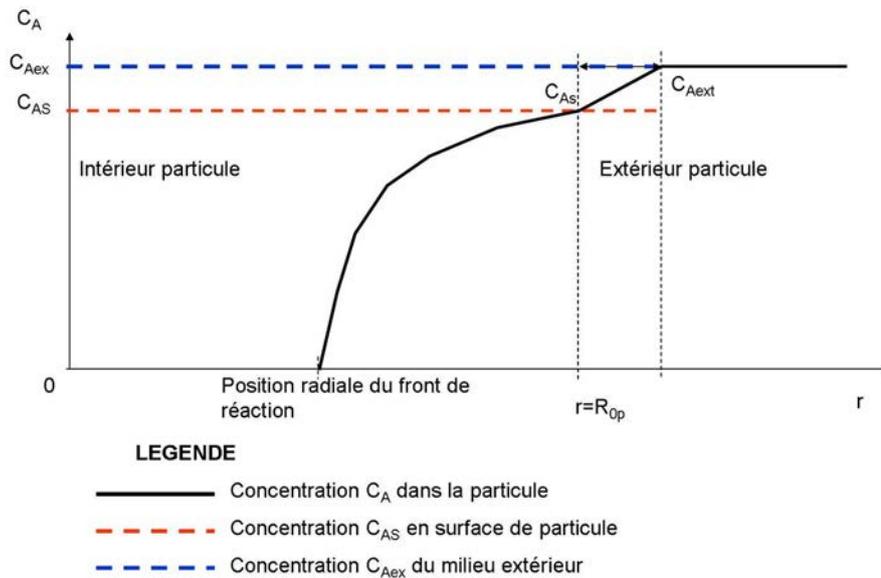


FIG. 2.7 – Profil de concentration dans une particule d'oxyde de cuivre en cours de conversion en régime diffusionnel

D'après les grandeurs adimensionnelles définies par Szekely, et dans le cas où les hypothèses suivantes sont faites :

- Consommation de la particule en régime diffusionnel pur
- Réaction chimique irréversible
- Transfert externe de matières négligé
- Réaction d'ordre 1

Il en résulte que  $\hat{\sigma}_g^2 \gg 1$ . D'autre part, le temps caractéristique de consommation en régime diffu-

sionnel  $t^+$  est défini par l'équation 2.35.

$$t^+ = \left[ \frac{2b\kappa D_{eAg}(C_{Aex} - C_{Cex}/K_E)}{(1 - \varepsilon)\rho_s} \right] \left( \frac{A_p}{\kappa V_p} \right)^2 \left[ \frac{K_E}{(1 + K_E)} \right] t \quad (2.35)$$

Et en utilisant l'expression analogue à la relation 2.29 dans le cas diffusionnel :

$$t^+ = p_\kappa(X_B) \quad (2.36)$$

$C_{Aex}$  est la concentration en réactif A dans le milieu extérieur en  $\text{mol.m}^{-3}$ .

$C_{CS}$  est la concentration en produit C dans le milieu extérieur en  $\text{mol.m}^{-3}$ .

$K_E$  est la constante d'équilibre de la réaction.

$A_p$  est la surface externe de la particule en  $\text{m}^2$ .

$V_g$  est le volume d'un grain en  $\text{m}^3$ .

$\rho_s$  est la densité molaire du solide en  $\text{mol.m}^{-3}$ .

$D_{eAp}$  est la diffusivité effective du composé A dans les grains en  $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

La réaction est supposée irréversible, donc :  $K_E \longrightarrow +\infty$ . L'équation (2.35) peut donc être simplifiée de la façon suivante :

$$t^+ = \left[ \frac{2b\kappa D_{eAg} C_{Aex}}{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_s} \right] \left( \frac{A_p}{\kappa V_p} \right)^2 \quad (2.37)$$

Pour une sphère, l'expression de  $p_\kappa(X_B)$  correspondante est

$$p_\kappa(X_B) = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

D'où la relation suivante, analogue de l'équation (2.31), en régime diffusionnel :

$$[2b\kappa D_{eAg}(C_{A0} - C_{C0}/K_E)(1 - \varepsilon)\rho_s] \left( \frac{A_p}{\kappa V_p} \right)^2 \left[ \frac{K_E}{(1 + K_E)} \right] t = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (2.38)$$

## 2.8 Conclusion

A l'issue de cette étude bibliographique des réactions d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sur l'oxyde de cuivre II, il a été montré que ces réactions étaient thermodynamiquement réalisables, et que plusieurs mécanismes de conversion du solide étaient possibles, dépendants de la température.

La phase de régénération de l'oxyde a également fait l'objet d'une étude bibliographique. Les résultats ont permis d'apporter des éléments de caractérisation des mécanismes chimiques mis en jeu dans ce cas, toujours dépendants du paramètre température.

Deux types principaux de modélisation de la consommation des particules solides ont été identifiés dans la littérature, l'une considérant les particules solides, l'autres les grains constitutifs de ces particules. Ces modèles seront appliqués aux résultats des essais menés sur la boucle CIGNE, afin d'identifier l'approche théorique rendant le mieux compte de la réalité expérimentale. Cette démarche permettra de mettre en évidence les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans le réacteur.

## Notations

Caractères latins	Signification	Unité
$a'$	Aire spécifique d'interface	$m^2.m^{-3}$ de phase considérée
$A_g$	Surface externe du grain	$m^2$
$b$	Coefficient stoechiométrique (voir équation 2.15)	-
$C_i$	Concentration en composé i	$mol.m^{-3}$
$C_{i0}$	Concentration en composé i dans le milieu extérieur	$mol.m^{-3}$
$C_{is}$	Concentration en composé i en surface de particule	$mol.m^{-3}$
$d_{pa}$	Diamètre moyen de particule	m
$D_{eig}$	Diffusivité effective du composé i dans les grains	$m^{-2}.s^{-1}$
$D_{eip}$	Diffusivité effective du composé i dans la particule	$m^{-2}.s^{-1}$
$D_m$	Coefficient de diffusion moléculaire	$m^2.s^{-1}$
$H_i$	Enthalpie du composé i	$J.mol^{-1}$
$H_{transf}$	Enthalpie de changement de phase	$J.mol^{-1}$
$k', k$	Constantes de vitesse	$m.s^{-1}$
$k_{DA}^0$	Coefficient de transfert de matière externe	$m.s^{-1}$
$L$	Dimension caractéristique d'une particule	m
$K_E(T)$	Constante d'équilibre de la réaction	-
$M_i$	Masse molaire du composé i	$kg.mol^{-1}$
$n_i$	Quantité de composé i	mol
$r$	Coordonnée radiale dans une particule	m
$R$	Constante des gaz parfaits $R=8,314$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
$R_{0g}$	Rayon moyen initial des grains	m
$R_{0p}$	Rayon moyen initial de la particule	m
$\bar{r}_g$	Vitesse de réaction apparente à l'échelle du grain	$mol.s^{-1}.m^{-3}$
$\bar{r}_p$	Vitesse de réaction apparente à l'échelle de la particule	$mol.s^{-1}.m^{-3}$
$r_I$	Vitesse intrinsèque de réaction	-
$Re$	Nombre adimensionnel de Reynolds	-
$Sc$	Nombre adimensionnel de Schmidt	-
$Sh$	Nombre adimensionnel de Sherwood	-
$T$	Température	K
$t$	Temps	s
$t_0$	Temps de consommation totale d'une particule dans un environnement de composition constante	s
$V_g$	Volume d'un grain	$m^3$
$V_p$	Volume de particule	$m^3$
$X_i$	Taux de conversion du composé i	-
$x_{fA}$	est un facteur de film	-
<b>Caractères grecs</b>	<b>Signification</b>	
$\beta$	Porosité interne	-
$\Delta H_R$	Enthalpie de réaction	$J.mol^{-1}$
$\Delta G_R^0$	Enthalpie standard de réaction	$J.mol^{-1}$
$\varphi$	Module de Thiele	-
$\kappa$	Facteur de forme	-
$\nu$	Coefficient stoechiométrique	-
$\rho$	Masse volumique du solide	$mol.m^{-3}$

TAB. 2.6 – Notations utilisées dans le chapitre 2



## Chapitre 3

# Etude théorique et bibliographique du phénomène d'adsorption

### 3.1 Introduction

La première étape du procédé de purification de la boucle HPC consiste à oxyder en priorité l'hydrogène, pour former de l'eau, plus facilement adsorbable. Le procédé d'oxydation utilisé affecte également le monoxyde de carbone présent, pour former du dioxyde de carbone. Ceci a fait l'objet d'une étude théorique et bibliographique dans le chapitre précédent. Les impuretés contenues dans l'hélium en sortie de la première étape sont donc les suivantes :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ .

La séparation hélium/impuretés est alors à ce niveau réalisée sur un lit de tamis moléculaire de type zéolithe, suivie d'un passage du flux gazeux dans un adsorbent au charbon actif lors de l'étape finale d'épuration du gaz vecteur. Le tableau (3.1) détaille la répartition des espèces à adsorber sur l'une ou l'autre de ces deux étapes.

Charbon actif	Tamis moléculaire
$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$
$\text{N}_2$	$\text{NO}_2$
Impuretés résiduelles	$\text{NO}$

TAB. 3.1 – Objectifs qualitatifs de purification des étapes d'adsorption

Le présent chapitre a pour but d'apporter des éléments de compréhension du phénomène d'adsorption à partir des données de la littérature. Dans un premier temps, les interactions physiques à l'origine du phénomène d'adsorption seront décrites, ainsi que les caractéristiques des matériaux adsorbants utilisés. Puis une étude thermodynamique de l'adsorption sera présentée. Ce sont en effet les lois de la thermodynamique qui sont à la base du développement des modèles théoriques utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption. Parmi ceux-ci, les plus couramment utilisés seront donc exposés ensuite.

### 3.2 Adsorption et matériaux adsorbants

#### 3.2.1 Origine du phénomène d'adsorption

Les molécules chimiques n'ont pas d'existence individuelle : elles interagissent en permanence avec les molécules du milieu environnant. De l'existence de ces forces d'interaction découle une distance minimale d'approche entre les molécules, qui est traduite en terme de liaisons intermoléculaires. C'est le cas de la liaison de Van der Waals, dont l'énergie est de l'ordre d'environ  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [31]. Ce type d'interaction intermoléculaire est toujours présent, mais de faible énergie, ce qui le rend parfois négligeable devant d'autres phénomènes. Ces forces de Van der Waals peuvent être de trois types :

– **Interaction dipôle permanent/dipôle permanent**

Ces interactions coulombiennes de nature attractive existent dans les corps purs composés de molécules non polaires. Ce phénomène est appelé effet Keesom.

– **Interaction dipôle permanent/dipôle induit**

Sous l'action d'un champ électrique extérieur, le nuage électronique de certaines molécules ou de certains atomes se déforme, et rend ces structures polarisables. C'est l'effet Debye, de nature attractive.

- **Interaction de dispersion, dipôle induit/dipôle induit** Même si le moment dipolaire d'une molécule donnée est nul au niveau macroscopique (et dans le temps), il n'en est pas de même à l'échelle microscopique, en raison du mouvement des électrons autour du noyau. A un instant donné, il peut apparaître un barycentre des charges négatives distinct du barycentre des charges positives, d'où la création d'un moment dipolaire instantané. Il en résulte une énergie d'interaction de nature attractive. Cette interaction de dispersion est appelée effet London.

Simultanément, il existe une énergie de nature répulsive, qui s'exerce à très courte distance. L'énergie totale  $U_{LJ}$  d'une interaction intermoléculaire, tenant compte à la fois des forces attractives et répulsives, est représentée par le potentiel de Lennard-Jones, comme une fonction de la distance intermoléculaire, selon l'équation (3.1). La courbe caractéristique de ce potentiel d'énergie (Fig. 3.1) en est un exemple dans le cas de deux molécules d'argon. Si les valeurs diffèrent en fonction des molécules concernées, l'allure de la courbe est quant à elle toujours la même.

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{d_m} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{d_m} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

$\varepsilon$  est le minimum de l'énergie potentielle,  $d_m$  (équivalent à  $r$  sur la figure (3.1)) est la distance intermoléculaire.  $\sigma$  est appelé distance de contact des molécules.  $r_0$  est la distance intermoléculaire qui correspond à  $\varepsilon$ .

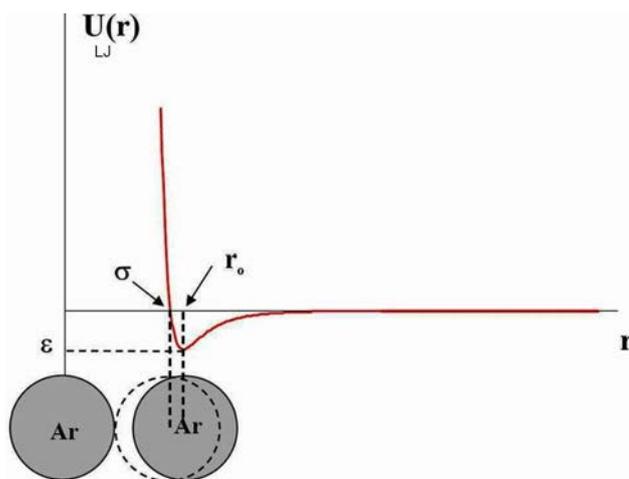


FIG. 3.1 – Courbe représentative du potentiel de Lennard-Jones dans le cas de deux molécules d'argon

Cette courbe caractéristique admet un minimum d'énergie correspondant à un état stable du système représenté par deux molécules en interaction. Celles-ci se placent spontanément à l'équilibre, à une distance intermoléculaire correspondant à la longueur d'une liaison de Van der Waals.

Dans le cas de l'interaction entre une molécule gazeuse et une surface solide, l'existence de ces forces d'interaction correspond à la physisorption, phénomène au cours duquel la molécule garde son intégrité, et qui est réversible. L'énergie mise en jeu est de l'ordre de  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

En revanche, dans le cas de la chimisorption, une liaison chimique se forme entre l'espèce adsorbée et les atomes superficiels du solide, engageant une plus forte énergie (environ  $200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), non réversible. Les matériaux engendrant ce type de liaison avec l'adsorbat sont par exemple les matériaux catalytiques.

### 3.2.2 Structure des matériaux adsorbants

Les adsorbants sont des solides ayant une structure très poreuse, c'est-à-dire une surface spécifique importante. Ces propriétés peuvent être utilisées dans les procédés de séparation d'espèces gazeuses, en raison de leur nature réversible.

La qualification de la structure poreuse d'un composé solide, s'appuie sur la classification des pores en fonction de leur diamètre, proposée initialement par Dubinin [24], et adoptée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [51], qui définit la terminologie suivante :

- Micropores :  $d_{pore} \leq 20 \text{ \AA}$
- Mésopores :  $20 \leq d_{pore} \leq 500 \text{ \AA}$
- Macropores :  $d_{pore} \geq 500 \text{ \AA}$

Les matériaux adsorbants, notamment les zéolithes et les charbons actifs, sont très utilisés industriellement pour la séparation des fluides.

### 3.2.3 Les tamis moléculaires

Appartenant à la famille des aluminosilicates cristallisés, et plus particulièrement celle des zéolithes, les tamis moléculaires sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leur sélectivité élevée.

Le terme tamis moléculaire a été introduit pour la première fois par Mc Bain [47], pour désigner un matériau très finement poreux qui démontrait la propriété de se comporter comme un tamis, à l'échelle de la molécule. La formule générale des aluminosilicates cristallisés est  $M_{x/n}[(AlO_2)(SiO_2)]_{x/y,z}(H_2O)$  (Breck, [16]), où :

- le rapport  $x/y$  dépend de la structure et est généralement compris entre 1 et 5.
- $x+y$  représente le nombre total de tétraèdres  $[(SiO_4)^{4-}]$  et  $[(AlO_4)^{5-}]$  d'un motif de la charpente zéolithique.
- $n$  est la valence du cation de compensation de charge  $M$ .

Pour un type de zéolithe donné, les pores sont tous de la même dimension. Il existe un très grand nombre de zéolithes, naturelles ou synthétiques. Dans le cas des zéolithes synthétiques, des procédés de fabrication spécifiques permettent de maîtriser les caractéristiques des composés fabriqués, notamment en adaptant la taille des pores à un objectif industriel donné (fixation d'une molécule précise). La taille des pores peut varier entre 3 et 10 Angströms, et est ajustée en choisissant un cation de compensation adapté.

Parmi les zéolithes ayant une application industrielle, on trouve fréquemment les structures suivantes : le type A (Fig.3.2), pour lesquels le rapport  $x/y$  vaut 1 ; le type X (Fig.3.3) est également souvent utilisé. Dans ce cas  $x/y$  est compris entre 1 et 1,5. Du fait de ces valeurs différentes de  $x/y$ , les rayons de pores de ces composés ne sont pas identiques. Le tableau (3.2) présente succinctement des exemples d'utilisation industrielle des tamis moléculaires de type A et X, et les rayons de pores  $r_{pore}$  requis dans ces cas.

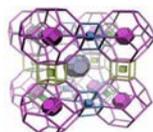


FIG. 3.2 – Charpente zéolithique de type A

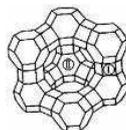


FIG. 3.3 – Charpente zéolithique de type X

Propriété	Zéolithes type A	Zéolithes type X
$r_{pore}$ (Angström)	$3 < r_{pore} < 5$	10
Ex. Applications Industrielle	Séchage d'hydrocarbures, Purification de l'hydrogène	Séparation de l'air, d'hydrocarbures liquides, purification du gaz naturel

TAB. 3.2 – Caractéristiques et exemple d'application des zéolithes A et X

### 3.2.4 Le charbon actif

Le charbon actif est un matériau d'origine végétale, qui est produit grâce à la calcination de matière organique. Sa structure interne est un assemblage aléatoire de cristallites élémentaires de graphite, ce qui confère à la distribution des tailles de pores une nature aléatoire (Fig.3.4). Il possède une surface spécifique très importante, pouvant aller jusqu'à  $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [10]. C'est un composé peu polaire, de sélectivité très faible. Il est très largement utilisé dans l'industrie, dans le traitement des effluents fluides, des liquides organiques aux gaz.



FIG. 3.4 – Un échantillon de charbon actif, et une représentation schématique de sa microstructure

### 3.2.5 Caractérisation des couples adsorbat/adsorbant

Expérimentalement, l'étude de l'équilibre thermodynamique entre la phase adsorbée et la phase fluide environnante permet d'accéder à trois types de courbes caractéristiques.

– **Isothermes d'adsorption**

Ce type de courbe rend compte de l'équilibre en représentant la quantité de composé  $i$  adsorbée  $q_i$  en fonction de la pression partielle  $P_i$  de ce composé dans le milieu extérieur à température  $T$  constante.

$$q_i = f(P_i)_T \quad (3.2)$$

– **Isobares d'adsorption**

Elles représentent la quantité adsorbée en fonction de la température, à pression partielle fixée.

$$q_i = f(T)_{P_i} \quad (3.3)$$

– **Isostère d'adsorption**

Dans ce dernier cas, l'équilibre thermodynamique se traduit par l'expression de la pression partielle comme une fonction de la température, pour une quantité adsorbée donnée.

$$P_i = f(T)_{q_i} \quad (3.4)$$

Les isothermes sont les plus utilisées dans la pratique. La forme des isothermes d'adsorption permet de qualifier partiellement la nature des phénomènes en jeu, en complément des équations des courbes proposées par des modèles issus d'études empiriques, ou de développements théoriques basés sur la thermodynamique. Ces modèles permettent d'accéder aux grandeurs caractéristiques des interactions adsorbats/adsorbants (quantité adsorbée à l'équilibre thermodynamique, à saturation, chaleur d'adsorption...). Brunauer et al. [18], [17] ont proposé pour la première fois la classification suivante (Fig.3.5), largement adoptée par la suite, pour qualifier les différents types d'isothermes.

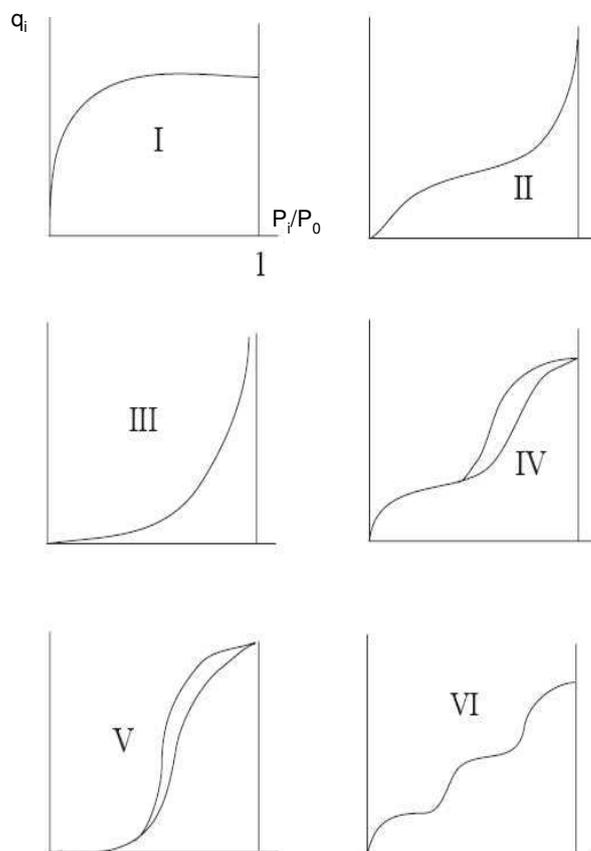


FIG. 3.5 – Les différents types d'isothermes

– **Isotherme de type I**

Ce type d'isotherme caractérise une adsorption monocouche, pour des adsorbants microporeux n'ayant pas de distribution de taille de pore, le diamètre de ces pores étant proche de celui des molécules adsorbées. La quantité adsorbée augmente tout d'abord rapidement avec la pression partielle, puis elle atteint un palier dit de saturation du volume poreux. La pression relative correspondant à l'établissement de ce palier est reliée à la taille des pores. Plus elle est faible, plus les pores saturés sont étroits.

– **Isotherme de type II**

L'adsorption se fait dans ce cas par couches successives sur des surfaces ouvertes, dans tout le domaine des pressions partielles, jusqu'à la condensation capillaire. Les adsorbants concernés sont généralement non poreux ou macroporeux, avec une distribution de tailles de pores très disparate.

– **Isotherme de type III**

Les isothermes de type III diffèrent des isothermes de type II car elles sont convexes dans le domaine des basses pressions, ce qui signifie que les interactions adsorbant/adsorbate sont faibles. Les interactions adsorbate/adsorbate peuvent en revanche être importantes. Un des exemples classiques de ce type de cas est l'adsorption d'eau sur une surface hydrophobe.

– **Isotherme de type IV**

Ceci est une variante des isothermes de type II aux pressions partielles intermédiaires. La présence d'un palier traduit un phénomène de condensation capillaire, qui est associée à la saturation des mésopores. Il existe un phénomène d'hystérèse pour la désorption à forte pression partielle.

– **Isotherme de type V**

Tout comme le type III est une extension du type II, les isothermes de type V sont une variante des

isothermes de type IV. La convexité de la courbe dans les basses pressions traduit la nature peu énergétique des interactions adsorbat/adsorbant, alors que comme précédemment les interactions adsorbat/adsorbant peuvent être fortes. Ce cas est notamment typique de l'adsorption de l'eau sur les charbons actifs.

– **Complément à la classification initiale : Isotherme de type VI**

Ce type de courbe d'équilibre, abordé par Duval et Thomy [25], est également appelé isotherme "à marches". Ce type d'adsorption, plus rare, est rencontrée sur des matériaux non poreux et homogènes, comme le graphite, avec par exemple le krypton ou le méthane. Les parties verticales des isothermes sont attribuées à des changements de phase successifs dans le film adsorbé.

Ces différents types d'isothermes sont des cas théoriques limites, qui permettent de qualifier les isothermes d'adsorption de cas expérimentaux plus complexes.

### 3.3 Thermodynamique de l'adsorption

La plupart des modèles d'isothermes proposés dans la littérature se basent sur des considérations thermodynamiques. C'est pourquoi les paragraphes suivants résument les notions fondamentales ayant permis de développer ces modèles.

Dans un premier temps, les deux premiers principes de la thermodynamique seront rappelés, puis les expressions des grandeurs extensives qui en découlent seront présentées : énergie interne  $U$ , enthalpie  $H$ , énergie libre  $G$ , et enthalpie libre de Gibbs  $A_G$ .

Dans un second temps, une formalisation de la notion d'équilibre thermodynamique entre phase gazeuse et phase adsorbée sera faite, aboutissant à la définition des grandeurs caractéristiques que sont la chaleur d'adsorption et la constante d'équilibre d'adsorption. La notion de pression d'étalement sera ensuite abordée.

Puis, à l'aide des notions théoriques exposées précédemment, il est possible d'établir l'équation de l'isotherme de Gibbs, qui présente l'avantage de relier les grandeurs suivantes : pression d'étalement  $\Pi$ , surface de l'adsorbant  $A$ , température  $T$ , pression  $P$ . C'est sur la base de ces travaux, en utilisant différentes équations d'état du type  $A = f(T, \Pi)$ , qu'ont été développés la plupart des modèles théoriques d'isothermes couramment utilisés, dont certains seront présentés dans le paragraphe (3.4).

Dans le paragraphe 3.3.1, les expressions des grandeurs extensives de la phase adsorbée seront mises en évidence, puis, dans le paragraphe 3.3.2 l'application des lois d'équilibres thermodynamique permettra de définir les grandeurs caractéristiques de l'adsorption que sont la chaleur d'adsorption  $\Delta H_{ads}$  et la constante d'équilibre  $K$ .

#### 3.3.1 Application des principes de la thermodynamique au cas de l'adsorption

Il est possible d'appliquer les lois de la thermodynamique pour décrire le phénomène d'adsorption, moyennant une définition rigoureuse du système étudié. Deux approches sont possibles : la première est de considérer la phase adsorbée et l'adsorbant comme une seule phase, ayant alors les propriétés d'une solution. La seconde approche, plus classique, et dite approche de Gibbs [29], consiste à considérer l'adsorbant comme un solide thermodynamiquement inerte, et les molécules adsorbées comme une phase spécifique, qui reste cependant soumise au champ de force créé par la surface de l'adsorbant. Seule la théorie de Gibbs, très utilisée en pratique, sera traitée ici.

L'application du premier et du second principe de la thermodynamique permet d'exprimer la variation d'énergie interne de tout système au cours d'une transformation donnée.

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \tag{3.5}$$

La phase adsorbée est constituée de  $n_{sol}$  molécules d'adsorbant, et de  $n_{ads}$  molécules d'adsorbat, on peut donc réécrire l'équation (3.5) de la façon suivante, en ne considérant que la phase adsorbée :

$$dU_{ads} = TdS_{ads} - PdV_{ads} - \Phi \cdot dn_{sol} + \mu_{ads} \cdot dn_{ads} \tag{3.6}$$

Sur le même principe, selon les lois de la thermodynamique classique, il est alors possible d'exprimer cette équation (3.6) sous trois autres formes différentielles, qui permettent d'avoir accès aux propriétés thermodynamiques suivantes : enthalpie ( $H$ ), énergie libre ( $G$ ) ou enthalpie libre de Gibbs ( $A_G$ ).

### 3.3.2 Lois d'équilibre thermodynamique

#### 3.3.2.1 Expression des potentiels chimiques

L'expression du potentiel chimique  $\mu_g$  de la phase gazeuse est donnée par la relation (3.7).

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT \ln \frac{f}{f^0} \quad (3.7)$$

$\mu_g^0$  est le potentiel chimique de la phase gazeuse dans l'état de référence.  $f$  est la fugacité de la phase gazeuse. Elle a la dimension d'une pression, et est une fonction de la température, de la pression totale, et de la fraction molaire du composé considéré dans le mélange. Dans le cas d'un gaz parfait, la fugacité est égale à la pression partielle, l'équation (3.7) est donc équivalente à la relation (3.8).

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (3.8)$$

En ce qui concerne celui de la phase adsorbée :

$$\mu_{ads} = \mu_{ads}^* + RT \ln \frac{a_{ads}}{a_{ads}^0} \quad (3.9)$$

$a_{ads}$  et  $a_{ads}^0$  désignent l'activité de la phase adsorbée, respectivement dans les conditions de calcul, et dans l'état de référence.  $\mu_{ads}^*$  désigne le potentiel chimique de la phase adsorbée dans ce même état de référence.

Que l'on se réfère à l'approche de Gibbs ou à toute autre hypothèse pour caractériser thermodynamiquement l'adsorption, l'équilibre thermodynamique entre la phase adsorbée et la phase gazeuse, s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques correspondants, soit :

$$\mu_{ads} = \mu_g = \mu_g^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (3.10)$$

#### 3.3.2.2 Chaleur isostérique d'adsorption $\Delta H_{ads}$

A partir de l'équation (3.10), et en faisant notamment appel à la relation de Gibbs-Helmholtz, on accède à la relation (3.11) :

$$\left( \frac{\partial \ln(P)}{\partial T} \right)_q = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (3.11)$$

La variation d'enthalpie  $\Delta H_{ads}$  ainsi définie est plus communément appelée chaleur isostérique d'adsorption. Elle correspond à la quantité de chaleur échangée avec le milieu environnant le système lorsqu'une mole d'adsorbat passe de la phase gazeuse vers la phase adsorbée, à  $T$  et  $P$  constantes. Cette quantité de chaleur s'exprime en  $\text{J.mol}^{-1}$ .

#### 3.3.2.3 Constante d'équilibre d'adsorption

En reprenant les relations (3.7) et (3.9) et en procédant par différence, il vient :

$$\mu_{ads}^* - \mu_g^0 = RT \ln \left( \frac{P \cdot a_{ads}^0}{P^0 \cdot a_{ads}} \right) \quad (3.12)$$

Cette écriture permet de faire apparaître l'expression de la constante d'équilibre, qui s'écrit :

$$K = \frac{P \cdot a_{ads}^0}{P^0 \cdot a_{ads}} \quad (3.13)$$

### 3.3.3 Pression d'étalement

La notion de pression d'étalement provient de la pression surfacique exercée par les molécules adsorbées à la surface d'un solide, de la même façon que la pression d'un gaz dans une enceinte est due aux chocs des molécules gazeuses sur les parois. Le travail  $W$  de ces forces surfaciques est donné par :

$$-\Pi dA = dW \quad (3.14)$$

A est l'aire interfaciale de la couche d'adsorbat.

Dans le cas de forces volumiques, cette expression se traduit par :

$$-PdV = dW \quad (3.15)$$

$\Pi$  est donc l'énergie fournie à l'extérieur lorsque la surface occupée par l'adsorbat augmente. Pour mieux cerner la notion de pression d'étalement, il est possible de rapprocher cette notion de la tension superficielle  $\sigma$ , donnée par :

$$\sigma = \frac{\partial W}{\partial S} \quad (3.16)$$

Dans le cas d'adsorption surfacique monocouche sans condensation capillaire, l'aire A occupée par l'adsorbat est proportionnelle à la quantité de phase adsorbée, d'où l'égalité qui suit :

$$\Phi \cdot dn_{sol} = \Pi \cdot dA \quad (3.17)$$

Sur la base d'une approche thermodynamique de l'adsorption, dont les grandes lignes ont été présentées dans ce paragraphe, des développements théoriques existent dans la littérature pour proposer des modèles de représentation de l'adsorption, via des équations d'isothermes. En particulier le modèle d'isotherme de Gibbs propose une relation entre  $\Pi$ , A, T,  $P_i$ , et la quantité de matières adsorbée  $n_{ads}$ . La démonstration mathématique aboutissant à l'expression de cette relation est exposée dans le paragraphe suivant.

### 3.3.4 Isotherme de Gibbs [29]

En associant l'expression de l'énergie interne de la phase adsorbée (Eq.3.6), la définition de la pression d'étalement, ainsi que les lois d'égalités des potentiels chimiques à l'équilibre, on aboutit à l'expression de l'isotherme de Gibbs :

$$A \left( \frac{\partial \Pi}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} n_{ads} \quad (3.18)$$

L'équation de l'isotherme de Gibbs fournit une relation entre les grandeurs caractéristiques de l'adsorption, dont la pression d'étalement  $\Pi$ . Cependant cette grandeur est difficilement accessible en pratique. Il existe donc dans la littérature des expressions dérivées de cette relation, qui utilisent des équations d'état de la forme  $A = f(\Pi, T)$ , pour en simplifier l'utilisation. C'est notamment le cas des isothermes de Henry, Volmer, Langmuir, Van der Waals, ou encore Viriel [42].

## 3.4 Modèles de représentation d'isothermes d'adsorption mono-constituant

Les approches classiques de la littérature permettant de modéliser le phénomène d'adsorption d'un constituant gazeux sur une surface adsorbante sont présentées dans ce paragraphe. La figure (3.6), non exhaustive, présente de façon structurée différents modèles couramment utilisés en pratique. Tous ne seront pas exposés de façon détaillée dans cette étude, mais leur niveau de complexité par rapport aux hypothèses les plus restrictives proposées par Langmuir [41] pour établir l'équation des isothermes du même nom, y est explicité. Seules les isothermes soulignées sur la figure (3.6) sont traitées dans ce paragraphe.

Hormis dans le cas de la théorie du potentiel de Polanyi [55], les modèles proposés permettent de rendre compte des interactions en jeu via les équations d'isothermes spécifiques d'un couple donné adsorbat/adsorbant et d'une température.

Les travaux de Polanyi ne seront pas exposés en détail dans ce chapitre car moins couramment utilisés en pratique. Ils présentent néanmoins l'avantage d'introduire la notion d'isotherme généralisée, qui pour un couple adsorbat/adsorbant, permet d'avoir accès à toutes les isothermes associées.

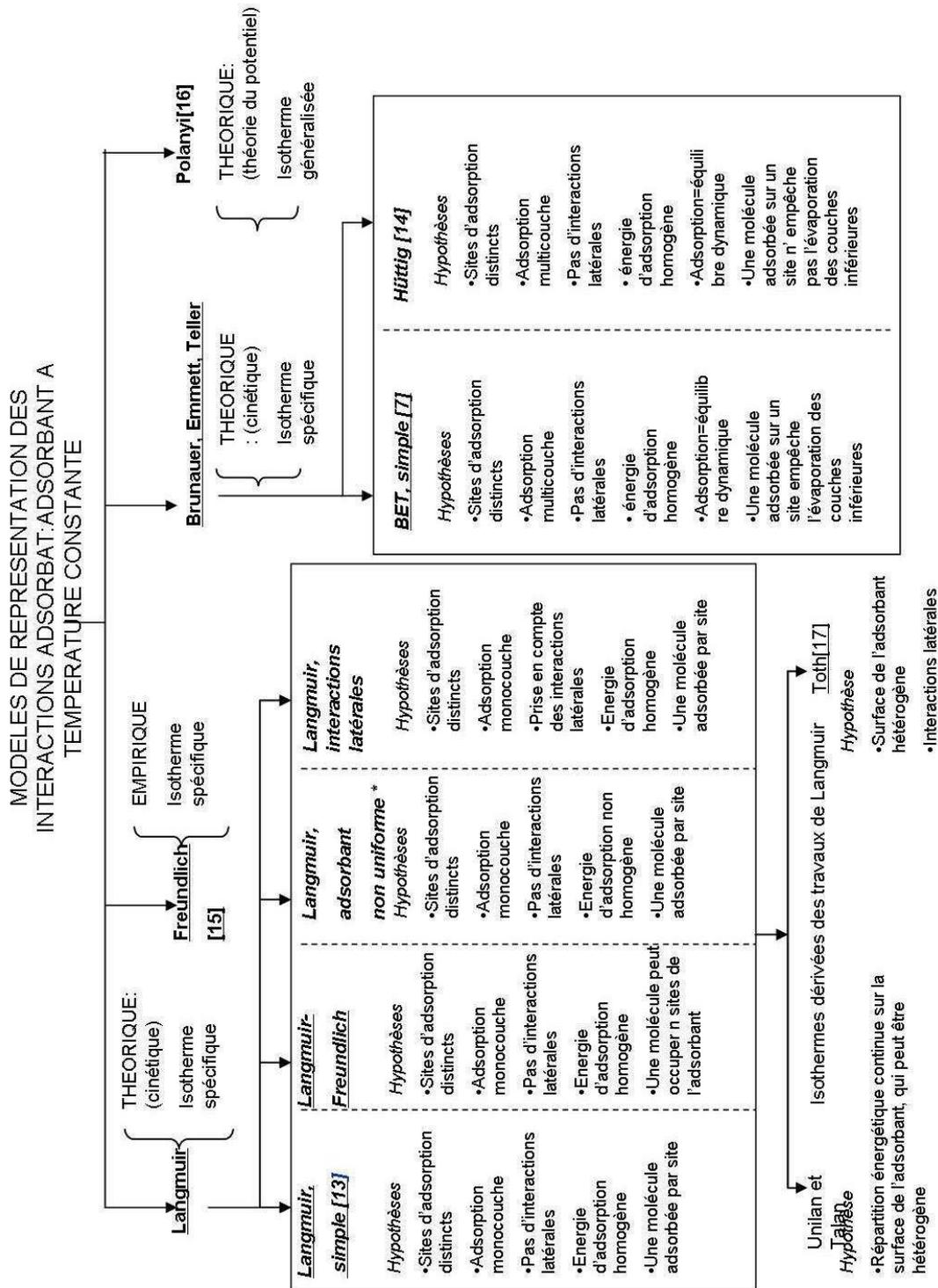


FIG. 3.6 – Représentation synthétique de modèles d'adsorption

### 3.4.1 Isothermes de Langmuir et dérivées

#### 3.4.1.1 Isotherme de Langmuir simplifiée

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [41] :

- L'adsorption est monocouche.
- Chaque atome ou molécule adsorbé est fixé sur un seul site actif bien localisé.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule adsorbable.
- L'énergie d'adsorption est homogène et reste identique sur chaque site. Il n'y a aucune interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle d'isotherme repose sur une approche théorique de la vitesse d'adsorption, qui, à l'équilibre, est égale à la vitesse de désorption. L'équation de l'isotherme de Langmuir donne le taux de recouvrement en fonction de la pression partielle en composé adsorbable.

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (3.19)$$

Avec

$$b = \frac{\alpha}{\beta\sqrt{2\pi M k_B T}} \exp\left[-\frac{\Delta H_s}{RT}\right]$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres du modèle,  $k_B$  est la constante de Boltzman,  $\Delta H_s$  est la chaleur d'adsorption, et  $M$  est la masse molaire de l'adsorbat. Lorsque le taux de recouvrement est faible, ce qui se traduit mathématiquement par  $\theta = bP$ , on retrouve la loi de Henry. Cette équation a initialement été développée pour l'étude de la chimisorption, mais elle est également utilisée en pratique pour la caractérisation de la physisorption (isothermes de type I).

#### 3.4.1.2 Isotherme de Langmuir-Freundlich

Il s'agit d'une généralisation du cas précédent, dans le cas où une molécule d'adsorbat peut occuper  $n$  sites de l'adsorbant.

$$\theta = \frac{(B_{LFR}P)^{1/n}}{1 + (B_{LFR}P)^{1/n}} \quad (3.20)$$

$B_{LFR}$  est un paramètre du modèle.

#### 3.4.1.3 Isotherme de Freundlich [27]

Ce modèle d'isotherme est basé sur des considérations purement empiriques. Il possède l'avantage de ne dépendre que de 2 paramètres.

$$q = A_{FR} \cdot P^{B_{FR}}$$

$A_{FR}$  et  $B_{FR}$  sont des paramètres du modèle qui doivent être déterminés expérimentalement

Une expression analogue à l'équation de cette isotherme est obtenue dans le cas de la théorie de Langmuir étendue à un adsorbant de surface non uniforme. (Voir \* sur la figure 3.6)

#### 3.4.1.4 Isotherme de Toth [71]

Ce modèle est basé sur une approche à la fois théorique et empirique, et permet de tenir compte à la fois des hétérogénéités de surface de l'adsorbant et des interactions latérales adsorbat/adsorbat.

$$\theta = \left[ \frac{(P)^N}{(B_t + P^t)^{N/t}} \right] \quad (3.21)$$

Le paramètre  $t$  caractérise l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, tandis que le paramètre  $N$  apporte des informations sur les interactions latérales adsorbat/adsorbat.

### 3.4.2 Isothermes de Brunauer, Emmett, et Teller : théorie BET [18]

$$q = \frac{q_m b b_s \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(1 + \frac{P}{P_s} \cdot (b_b - 1)\right)} \quad (3.22)$$

$P_s$  est la pression de saturation du composé adsorbé en Pa.

$q_m$  est la quantité maximum adsorbable en mol.kg<sup>-1</sup> d'adsorbant.

$b_b$  est un paramètre du modèle.

Ce modèle a été développé pour l'étude de la physisorption multicouche, et permet de représenter des isothermes de type II et III. Cette théorie est encore largement appliquée à la détermination des surfaces spécifiques des matériaux. L'approche théorique à la base de ce modèle, est, tout comme dans le cas du modèle de Langmuir, un traitement cinétique de l'adsorption<sup>1</sup>. Les fondements de ce modèle reposent également sur les hypothèses suivantes :

- Adsorption monocouche, l'existence de couches supplémentaires est attribuée à un phénomène de condensation.
- Adsorption idéale.

### 3.5 Modèles de représentation d'isothermes d'adsorption multi-constituant

En pratique, le cas le plus souvent rencontré en adsorption gazeuse est celui d'un mélange d'une phase gazeuse contenant plusieurs espèces susceptibles d'être adsorbées. C'est le phénomène de co-adsorption, qui est plus complexe que l'adsorption des corps purs. En effet, son déroulement dépend de plus de paramètres, notamment la pression d'équilibre, la température, les interactions spécifiques entre les composés adsorbés et les sites de l'adsorbant, ainsi que l'hétérogénéité des sites de ce dernier. Deux types d'approches sont possibles pour traiter la co-adsorption, qui sont la thermodynamique phénoménologique, plus couramment utilisée, et la thermodynamique statistique [48]. Seul le premier cas sera traité dans ce paragraphe.

L'approche en thermodynamique phénoménologique de la co-adsorption fait l'objet de plusieurs développements théoriques, qui considèrent dans un cas la phase adsorbée comme une solution idéale, alors que cette même phase est non idéale dans le second cas de figure. La figure (3.7), non exhaustive, récapitule quelques unes des possibilités de modélisation de la co-adsorption en thermodynamique phénoménologique. Seuls les modèles idéaux, plus souvent utilisés, sont détaillés dans la suite.

<sup>1</sup>A l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales

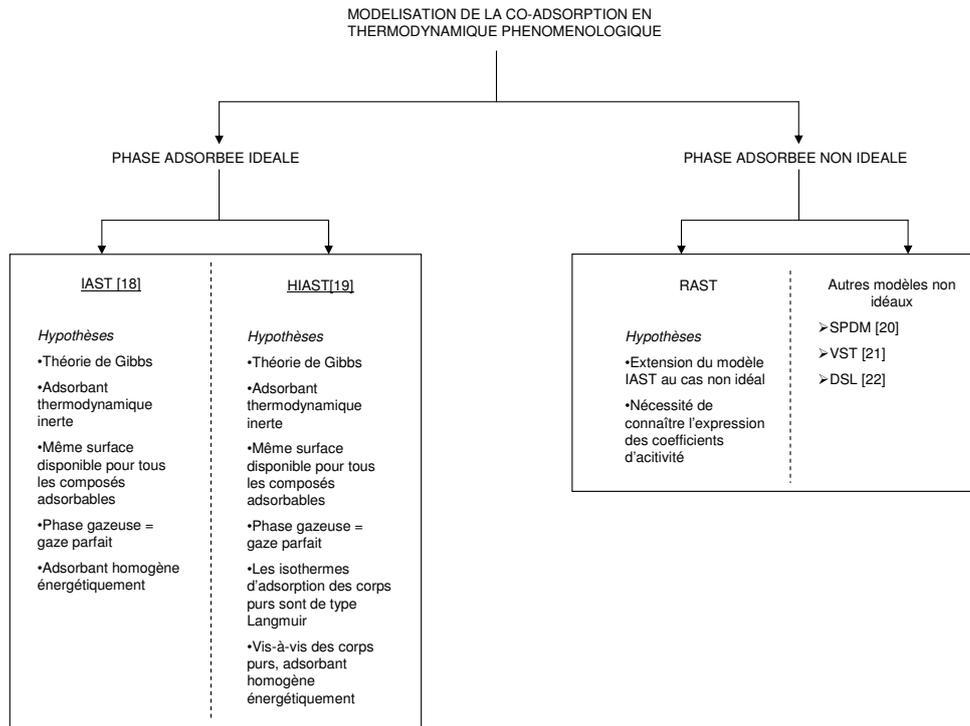


FIG. 3.7 – Exemples de modèles de représentation d'isothermes en co-adsorption

### 3.5.1 Expressions des potentiels chimiques en co-adsorption

L'expression du potentiel chimique d'un composé  $i$  en phase gazeuse s'écrit :

$$\mu_{g,i}(T, P) = \mu_g^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (3.23)$$

Par analogie à un mélange liquide, le potentiel chimique d'un composé adsorbé est donné par l'équation (3.24) :

$$\mu_{ads,i}(T, \Pi) = \mu_{ads}^*(T, \Pi) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (3.24)$$

$\gamma_i$  est le coefficient d'activité du composé  $i$ . Dans le cas d'une phase gazeuse idéale, alors  $\gamma_i = 1$ .  $x_i$  est la fraction molaire du composé  $i$  dans le mélange. Dans le cas général,

$$\gamma_i = \gamma_i(T, \Pi, x_i) \quad (3.25)$$

Le potentiel chimique  $\mu_{ads}^*(T, \Pi)$  peut être déterminé en considérant l'adsorption du composé  $i$  pur par le même adsorbant, à une pression correspondant à la pression d'étalement  $\Pi$ .

### 3.5.2 Théorie IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory)

Développée par Myers et Prausnitz [49], la théorie IAST est valable pour de faibles taux de recouvrement, et peut être utilisée pour des mélanges de composés possédant des propriétés voisines, pour que l'hypothèse de la solution adsorbée idéale reste valide. Le cas échéant, il est alors utile d'utiliser un modèle prenant en compte la non-idéalité, avec l'introduction de coefficients d'activité. L'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre thermodynamique dans le cas d'une solution adsorbée idéale entraîne la relation suivante :

$$P \cdot y_i = P_i^0(\Pi) \cdot x_i \quad (3.26)$$

$P_i^0(\Pi)$  est appelée pression fictive d'équilibre : il s'agit de la pression d'équilibre du composé gazeux  $i$  considéré isolément, telle que la pression d'étalement  $\Pi$  de la phase adsorbée soit égale à celle du mélange.

### 3.5.3 Mise en oeuvre de la théorie IAST

#### 3.5.3.1 Méthode analytique

Moyennant la connaissance de l'expression analytique des isothermes d'adsorption des composés purs, il est possible de calculer la pression d'étalement  $\Pi$ , grâce à la relation de Gibbs (Eq.3.18), qui peut être réécrite pour la co-adsorption sous la forme de l'équation (3.27) :

$$\Pi_i(P_i^0) = \frac{RT}{A} \int_{P_i=0}^{P_i=P_i^0} \frac{q_i^0(P_i)}{P_i} dP \quad (3.27)$$

$q_i^0(P)$  est la quantité de composé  $i$  adsorbée à l'équilibre thermodynamique à  $P$ . L'expression  $q_i^0(P)$  correspond à une isotherme d'adsorption.

La valeur de l'intégrale peut être estimée graphiquement : connaissant l'expression de l'isotherme correspondant du corps pur  $i$ , il suffit de déterminer l'aire sous la courbe représentative de la fonction  $q_i(P_i^0)/P_i^0$ . De cette façon, il est possible d'obtenir une valeur de  $\Pi(P_i^0)$  pour chaque valeur de  $P_i^0$ . Finalement, pour une température donnée, dans le cas d'un mélange binaire de gaz (1 et 2), les grandeurs exposées précédemment sont liées par un système d'équations. Un développement complet de cette méthode est disponible dans [48]

#### 3.5.3.2 Méthode graphique

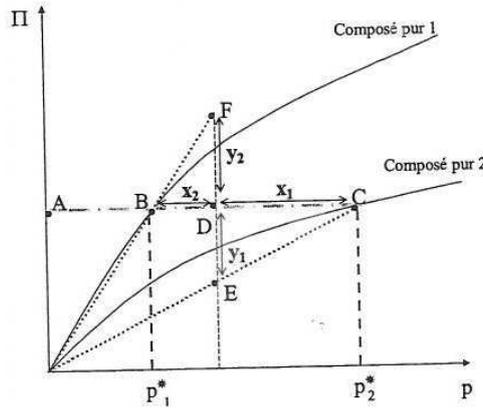


FIG. 3.8 – Méthode graphique de détermination des compositions des différentes phases en co-adsorption

Dans la pratique, cette méthode de résolution graphique est couramment employée. Elle consiste à tracer une droite horizontale à  $\Pi$  donné. Les points B et C représentent respectivement les pressions  $P_1^0$  et  $P_2^0$  des composés 1 et 2. Le point D, mobile sur cette droite, a pour abscisse la fraction molaire de la phase adsorbée. La méthode des leviers permet ensuite d'écrire les rapports suivants :

$$y_1 = \frac{ED}{EF} x_1 = \frac{DC}{BC} \quad (3.28)$$

### 3.5.4 Théorie HIAST (Heterogeneous Ideal Adsorbed Solution Theory)

Dans ce cas de figure, les isothermes d'adsorption des corps purs sont représentées par des modèles de type Langmuir [73]. Chaque site d'adsorption est supposé avoir la même capacité limite d'adsorption pour tous les constituants du mélange idéal, et chaque isotherme correspond à un ensemble de sites d'adsorption homogènes vis-à-vis de tous les composés potentiellement adsorbables. Cette méthode ne sera pas développée ici.

### 3.6 Conclusion

L'étude bibliographique et théorique de cette phase d'adsorption sur tamis moléculaire a permis de mettre en évidence les phénomènes physico-chimiques à l'origine de ce phénomène, ainsi que les lois de la thermodynamique qui régissent les équilibres entre phase adsorbée et phase gazeuse.

Pour appliquer ces notions à l'étude expérimentale de l'adsorption gazeuse, il existe des modèles théoriques de représentation des isothermes ( $q_i = f(P_i)_T$ ) dans le cas de l'adsorption de composés purs. Les approches permettant de généraliser le cas de l'adsorption monoconstituant à l'adsorption de plusieurs composés (moyennant des hypothèses d'idéalité ou de non idéalité de la phase adsorbée) ont également été exposées.

Dans la suite de cette étude, on cherchera à représenter par un modèle simple l'adsorption des impuretés gazeuses, en particulier le modèle de Langmuir. Les mesures de surface spécifique réalisées sont basées sur le modèle de BET monocouche.

## Notations

Caractères latins	Signification	Unité
$A_G$	Enthalpie libre de Gibbs	$J.mol^{-1}$
$A$	Aire d'un adsorbant donné	$m^2$
$a_i$	Activité du composé i	
$b$	Paramètre du modèle d'isotherme de Langmuir	$Pa^{-1}$
$B_LFR$	Paramètre du modèle d'isotherme de Langmuir Freundlich	
$B_LFR$	Paramètre du modèle d'isotherme de Freundlich	
$d_m$	Distance intermoléculaire	$m$
$G$	Energie libre de Gibbs	$J.mol^{-1}$
$H$	Enthalpie	$J.mol^{-1}$
$k_B$	Constante de Boltzmann $k_B=1,38.10^{-23}$	$m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$
$m_i$	masse de composé i	$kg$
$n_i$	Quantité de matière du composé i	$mol$
$n$	Paramètre du modèle d'isotherme de Langmuir Freundlich	
$N$	Paramètre du modèle d'isotherme de Toth	
$U_{LJ}$	Energie potentielle de Lennard Jones	$J$
$q_i$	Quantité de composé i adsorbé	$mol$
$P_i$	Pression partielle en composé i	$Pa$
$P_0$	Pression de saturation pour un composé donné	$Pa$
$P$	Pression	$Pa$
$Q$	Chaleur fourni ou reçu par un système thermodynamique	$J$
$r_0$	Distance intermoléculaire qui correspond à $\varepsilon$	$m$
$R$	Constante des gaz parfaits $R=8,314$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
$S$	Entropie	$J.K^{-1}$
$T$	Température	$K$
$U$	Energie interne	$J.mol^{-1}$
$W$	Travail fourni ou reçu par un système thermodynamique	$J$
Caractères grecs	Signification	
$\theta$	Taux de recouvrement de la surface d'un adsorbant	-
$\alpha$	Paramètre du modèle d'isotherme de Langmuir	
$\beta$	Paramètre du modèle d'isotherme de Langmuir	
$\Delta H_{ads}$	Chaleur d'adsorption du composé i	$J.mol^{-1}$
$\varepsilon$	Minimum de l'énergie potentielle de Lennard-Jones	$J$
$\sigma$	Distance de contact des molécules	$m$
$\mu_i$	Potentiel chimique du composé i	-
$\Pi$	Pression d'étalement	$N.m$

TAB. 3.3 – Notations utilisées dans le chapitre 3



# Matériel et méthodes expérimentales



# Introduction

Dans cette partie, les outils expérimentaux utilisés pour réaliser les études de l'oxydation et de l'adsorption des impuretés gazeuses sont présentés.

Dans un premier temps, le banc expérimental CIGNE, qui est l'outil principal de cette étude, sera présenté (Chapitre 4). Cette installation expérimentale, à l'échelle du laboratoire, est utilisée pour réaliser des essais de purification de l'hélium. Elle permet de tester individuellement chacune des étapes du procédé retenu sur le pilote HPC<sup>2</sup>.

Puis, en soutien aux campagnes d'essais menées sur CIGNE, les techniques d'analyse et de caractérisation des medias de purification utilisés, et tout particulièrement l'oxyde de cuivre, sont décrites (Chapitre 5).

---

<sup>2</sup>Description disponible dans le chapitre 1



## Chapitre 4

# Présentation du banc expérimental CIGNE

En soutien au pilote HPC, présenté dans le chapitre 1, les campagnes d'essais expérimentaux sur la purification de l'hélium ont été réalisées sur le banc d'essai CIGNE. Cette boucle permet de tester de façon individuelle, et à l'échelle du laboratoire, chacune des opérations unitaires qui constituent le procédé global : oxydation, et adsorption sur tamis moléculaires et sur charbon actif, le tout en lit fixe. Ces conditions d'essai facilitent les études paramétriques nécessaires à une connaissance approfondie du procédé. La chaîne de mesure permettant de recueillir les résultats des essais (température, débits de circulation, concentrations en impuretés) a fait l'objet d'une étude métrologique (Annexe B).

### 4.1 Description globale du montage expérimental

La boucle CIGNE est construite autour d'un réacteur à lit fixe, qui peut contenir l'oxyde métallique, ou les adsorbants requis lors des essais. Elle comporte quatre blocs fonctionnels, schématisés sur la figure (4.1) :

- Une partie dédiée à la réalisation du mélange gazeux.
- Une partie réactionnelle.
- Une partie analyse de la composition du gaz.
- Une partie contrôle-commande, qui permet de réguler les conditions de température et de pression.

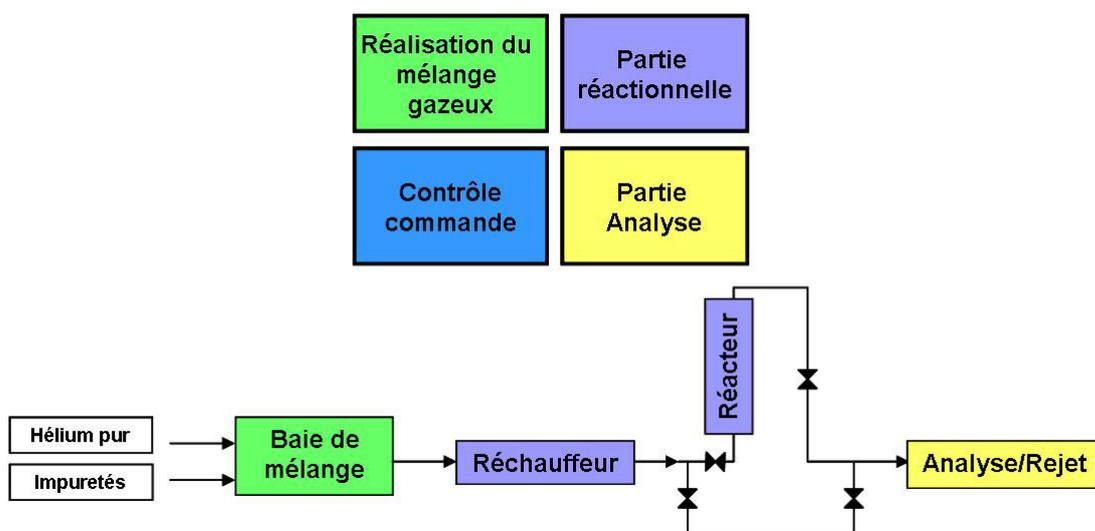


FIG. 4.1 – Schéma fonctionnel du banc d'essai CIGNE

Le principe des essais est le suivant : un mélange gazeux, contenant le gaz vecteur (l'hélium) et des impuretés, est préparé à partir de gaz purs. Celui-ci est ensuite injecté dans un réchauffeur, pouvant

le porter jusqu'à une température de 400 ° C. Le mélange est ensuite transporté via des lignes de circulation chauffées et calorifugées, vers le réacteur, où il traverse un lit fixe de particules solides, dont le contenu est fonction de chaque essai. En sortie de réacteur, le flux gazeux peut être analysé soit par micro-chromatographie en phase gazeuse, soit par une sonde hygrométrique.

Les incertitudes associées aux mesures effectuées sur la boucle CIGNE ont été déterminées. La méthodologie utilisée est détaillée en annexe B, ainsi que les résultats des calculs correspondants. Les principaux résultats seront rappelés dans ce chapitre.

## 4.1.1 Partie réactionnelle

### 4.1.1.1 Description du réacteur à lit fixe

Le réacteur est en acier inoxydable. C'est un tube vertical instrumenté par un thermocouple. Le gaz entre par le bas, avant de traverser le lit. La hauteur de ce dernier est réglable grâce au maintien du réactif ou des adsorbants entre deux frittés. La température dans ce lit est maintenue constante, de façon à le placer en fonctionnement isotherme. Dans ce but, le réacteur est donc également calorifugé. Sa hauteur maximale est de 240 mm, et son diamètre interne est de 21 mm.

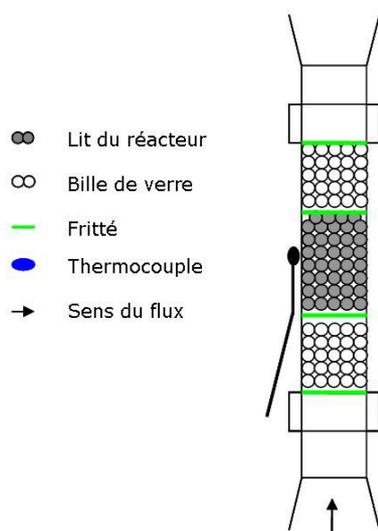


FIG. 4.2 – Schéma du réacteur à lit fixe de la boucle CIGNE

### 4.1.1.2 Instrumentation de la partie réactionnelle

La régulation de la température du réacteur se fait grâce à un thermocouple placé à la surface de celui-ci, à mi-hauteur. Des tests de qualification ont permis de montrer que sur toute la gamme de température utilisée (ambiante-400 ° C), l'écart maximal de température entre le coeur et la paroi, est de 3 ° C au maximum. L'incertitude élargie sur la mesure de température est également de 3 ° C. La différence de température coeur/paroi étant du même ordre de grandeur que l'incertitude (de l'ordre de 1 % des valeurs mesurées), les températures en coeur et en paroi seront donc confondues<sup>1</sup>.

En sortie de réacteur, un point de piquage sur le circuit est destiné à prélever une fraction du flux gazeux pour en analyser sa composition chimique.

### 4.1.1.3 Caractéristiques des médias de purification utilisés

Plusieurs types d'oxydant à base de cuivre ont été testés afin d'étudier leur comportement sous flux gazeux réactif :

- Oxyde de cuivre II, fourni par Merck, d'une pureté de 99%. Le diamètre équivalent moyen des particules est compris entre 0,8 et 2 mm d'après le fournisseur.

<sup>1</sup>Ce point est traité en détail dans l'annexe B

- Oxyde de cuivre II, ne différant du précédent que par la granulométrie. Le diamètre équivalent moyen de ces particules est alors compris entre 2 et 5 mm.
- Mélange d'oxydes de cuivre I et II, sous forme de fils de 0,65x6 mm, fourni par Merck.
- Cuivre pur (utilisé pour étudier la régénération de l'oxyde), d'une pureté de 99% , fourni par Alfa Aesar. Le diamètre équivalent moyen de ces particules est également compris entre 0,8 et 2 mm.
- Oxyde de manganèse IV sur support de silice, fourni par Merck.

Remarque : Le matériau retenu a priori pour fonctionner sur le pilote HPC est le premier de la liste précédente, car il s'agit de la seule référence commerciale disponible pour ce type de matériau, à la pureté voulue. La granulométrie la plus fine a été choisie, car elle limite les problèmes potentiels d'accès des réactifs gazeux dans le coeur des grains solides. L'intérêt de l'utilisation du mélange d'oxydes de cuivre, au lieu d'utiliser le résultat d'un essai pour être dans des conditions plus proches de la réalité, est de disposer d'un réactif dans le même état initial à chaque test (proportion CuO/Cu<sub>2</sub>O, granulométrie, structure...).

Les tamis moléculaires mis en oeuvre dans l'étape suivante du procédé, ont pour but d'adsorber les impuretés contenues dans l'hélium. Les espèces concernées sont en particulier l'eau et du dioxyde de carbone formés par l'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sur l'oxyde de cuivre. Plusieurs types de tamis moléculaires ont été utilisés au cours des essais d'adsorption, afin de comparer leur performances. Ils appartiennent à la catégorie chimique des alumino-silicates. Leurs caractéristiques sont récapitulées dans le tableau (4.1).

Référence	Type	Cation	Pore
G5CO2M	Zéolithe X	Na	10 Å
NK20	Zéolithe A	Ca	5 Å
G5CO2MLZ	Zéolithe X	Na	10 Å

TAB. 4.1 – Caractéristiques des tamis moléculaires utilisés

#### 4.1.2 Réalisation et mise en température du mélange gazeux

Le mélange gazeux est réalisé au niveau d'une baie de contrôle-commande, équipée de débitmètres massiques, et qui permet de mélanger des gaz purs. Pour des raisons de sécurité, afin d'éviter un éventuel mélange direct hydrogène/oxygène, deux étapes de mélanges ont été mises en place, comme le montre la figure (4.3). Les impuretés H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> sont tout d'abord ajoutées à un faible débit d'hélium. Une fois ce mélange gazeux formé, il est alors possible d'y ajouter le débit d'hélium nécessaire pour atteindre le débit nominal d'essai, et éventuellement l'oxygène si besoin.

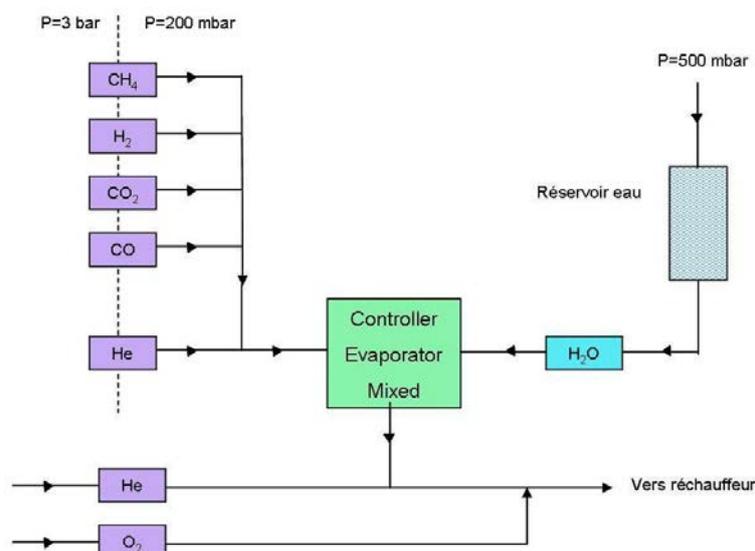


FIG. 4.3 – Schéma de principe de la partie *réalisation du mélange gazeux* dans la boucle CIGNE

Avant d'entrer dans le réacteur, dont la température est maintenue constante, et régulée de façon

indépendante, le mélange gazeux est au préalable chauffé à la température de l'essai : Les lignes de circulation qui mènent au réacteur sont calorifugées et équipées d'un système de chauffage. En entrant dans le réacteur, le mélange gazeux est donc à la même température que le solide présent dans le lit fixe. Suite aux diverses étapes de mélange, le débit de gaz global circulant dans la boucle est connu avec une incertitude de  $1,6 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$  (voir annexe B). Le schéma global de la boucle est présenté sur la figure (4.4), sous la forme d'un flowsheet.

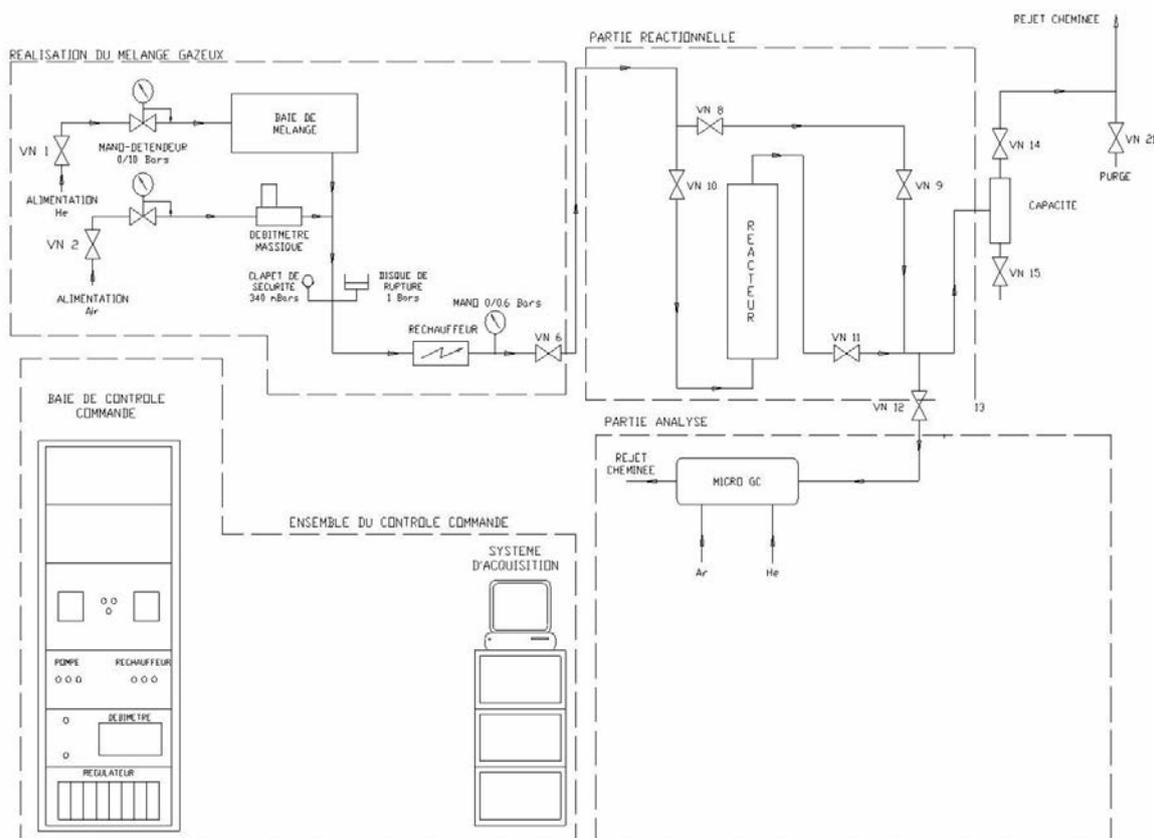


FIG. 4.4 – Flowsheet synthétique du banc d'essai CIGNE

### 4.1.3 Analyse de la composition du mélange gazeux

En sortie de réacteur, un piquage sur le circuit permet de prélever une partie du flux gazeux pour analyser sa composition. Pour les impuretés  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2$  et  $\text{O}_2$  un micro-chromatographe détermine les concentrations correspondantes. Dans le cas de l'eau, il s'agit d'une sonde hygrométrique.

#### 4.1.3.1 Chromatographie en phase gazeuse

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse est faite sur un micro-chromatographe VARIAN CP 2002. Le détecteur est de type catharomètre. L'intérêt de l'utilisation d'un appareil de micro-chromatographie réside dans la rapidité d'analyse par rapport à un appareillage chromatographique classique.

Deux colonnes capillaires distinctes sont utilisées. La première colonne de 20 m de tamis moléculaire  $5 \text{ \AA}$ , fonctionnant avec l'argon comme gaz vecteur à  $110^\circ \text{ C}$ , permet d'analyser l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le méthane, l'oxygène et l'azote. La seconde, de type pora-PLOT, a pour phase stationnaire un mélange polymère de polystyrène et de divinylbenzène, avec l'hélium comme gaz vecteur à  $150^\circ \text{ C}$ , qui permet de détecter le dioxyde de carbone. Les incertitudes sur les mesures de concentration sont récapitulées dans le tableau (4.2).

Impureté	Incertitude élargie
H <sub>2</sub>	1,7 ppmV
CO	63,3 ppmV
CO <sub>2</sub>	66,1 ppmV
CH <sub>4</sub>	1,7 ppmV

TAB. 4.2 – Incertitudes types sur les impuretés analysées par micro-chromatographie

Les données du tableau (4.2) correspondent aux incertitudes uniquement dues à la mesure par chromatographie. Pour connaître l’incertitude globale sur les concentrations mesurées dans la boucle CIGNE, il faut notamment tenir compte des incertitudes sur les débits d’impuretés injectés dans le circuit. Cette méthode est explicitée dans l’annexe B. Lors des tests de régénération de l’oxyde de cuivre, réalisés sous oxygène pur, la concentration d’oxygène en sortie de réacteur n’a pas pu être mesurée. En effet, la présence de ce gaz sous forme pure provoque une saturation du signal recueilli par le chromatographe. Le pic de l’oxygène est écrété sur le chromatogramme. Il n’est pas possible d’intégrer précisément la surface correspondante.

#### 4.1.3.2 Hygrométrie

L’eau présente dans l’hélium en sortie de réacteur est difficilement quantifiable par une technique chromatographique. Afin de s’affranchir de ce problème, l’eau est détectée par un hygromètre à variation d’impédance, fourni par Michell Instruments. Le principe de la mesure est le suivant : une couche poreuse d’épaisseur inférieure à 1  $\mu\text{m}$  est insérée entre deux couches conductrices (électrodes), le tout sur un support en céramique. Ce corps conducteur absorbe la vapeur d’eau présente dans le flux gazeux à analyse, et mesure son point de rosée. L’incertitude de mesure élargie sur ces résultats est de 30 ppmV au maximum. Cependant, tout comme cela est présenté dans le paragraphe précédent la précision sur ce résultat est également tributaire de la précision de l’injection d’eau dans le circuit en entrée de réacteur, qui est délicate à maîtriser. Ceci est réalisé par le système d’évaporation présenté sur la figure(4.3). Se reporter à l’annexe B pour les résultats des calculs d’incertitude globaux.

## 4.2 Conditions expérimentales sur le banc d’essai CIGNE

### 4.2.1 Conditions de température

La conception et la sécurité de fonctionnement du banc d’essai CIGNE sont dictées d’une part par les conditions de sécurité définies lors de sa conception, mais également par les connaissances sur les procédés de purification de l’hélium, via la littérature et le retour d’expérience (voir chapitres 1 à 3). Ainsi, l’oxydation de l’hydrogène et du monoxyde de carbone nécessite des températures de l’ordre de 200 à 300 ° C environ. L’adsorption sur tamis moléculaire est quant à elle réalisée dans des conditions proches de la température ambiante. La conception de ce dispositif expérimental prévoit également la possibilité d’adapter un système de refroidissement à l’azote liquide pour réaliser ultérieurement des essais d’adsorption sur charbon actif, à température cryogénique.

### 4.2.2 Conditions de concentration et de pression

Un des principaux intérêts de la boucle CIGNE est sa souplesse d’utilisation par rapport au pilote de purification HPC. En effet, les essais de purification sont ici réalisés à une pression proche de la pression atmosphérique. La pression de travail est fixée à 200 mbar relatifs afin de garantir de bonnes conditions de reproductibilité des mesures chromatographiques. Les concentrations en impuretés utilisées sont limitées par la conception de la boucle à la gamme 0-1000 ppmV. Dans ces conditions, les pressions partielles sont de l’ordre de 0 à 150 Pa. Dans le cas du pilote HPC, la pression de travail peut atteindre 80 bar, et la concentration des impuretés est de l’ordre de 40 à 50 ppmV environ. La pression partielle correspondante est de l’ordre de 40 Pa. La gamme des pressions partielles utilisées sur CIGNE est donc globalement centrée sur cette valeur, et garantit une bonne représentativité des conditions expérimentales du pilote de ce point de vue.

### 4.2.3 Hydrodynamique de l'écoulement

Les débits d'hélium utilisés sur la boucle HPC sont de l'ordre de  $400 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , et les temps de séjour correspondant de l'ordre de la seconde. Etant donné la géométrie du réacteur de la boucle CIGNE, le débit de travail est de  $60 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Dans ces conditions, le temps de séjour moyen dans le lit fixe est voisin de 0,1 s. Lors de tests de qualification de la boucle, cette durée s'est avérée satisfaisante pour réaliser la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Ces conditions d'écoulement ont été conservées lors de l'étude de l'adsorption des impuretés gazeuses sur tamis moléculaire.

### 4.2.4 Particularité du montage

Les concentrations expérimentales sont mesurées en sortie de réacteur, en un point qui permet également de mesurer la concentration dans le by-pass. Ce dernier sert à stabiliser la concentration en impureté avant le début de chaque essai. Une chute de la valeur de la concentration depuis la valeur dans le by-pass jusqu'à celle en sortie de réacteur a donc lieu. Ce phénomène est observable sur les courbes de percée expérimentales.

## Chapitre 5

# Analyses réalisées en soutien aux essais CIGNE

Les essais réalisés sur le banc CIGNE ont pour but de réaliser des courbes de percée expérimentales afin d'étudier l'efficacité des opérations unitaires de purification de l'hélium. En particulier, dans le cas de l'étape d'oxydation, il est important de connaître les modifications de structure engendrées par les réactions chimiques, qui apportent des informations sur son déroulement.

Dans ce but, des échantillons issus des essais sur CIGNE ont été soumis aux techniques d'analyse du solide suivantes : mesure d'aire spécifique par la méthode BET, granulométrie, pycnométrie, microscopie optique et électronique à balayage. De plus, la nature des échantillons solides avant et après transformation chimique a été étudiée grâce à la diffraction des rayons X. Enfin, pour mettre en évidence l'existence éventuelle de plusieurs étapes réactionnelles, des mesures thermogravimétriques ont été réalisées.

### 5.1 Techniques de caractérisation de la structure des phases solides

#### 5.1.1 Mesure de surface spécifique par la méthode BET [18]

La mesure de surface spécifique par la méthode BET repose sur un traitement cinétique du phénomène d'adsorption. On considère qu'en présence d'une espèce adsorbable, la surface d'un adsorbant peut être représentée par un ensemble de surfaces sur lesquelles sont adsorbées des couches de molécules. On suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées, et qu'à partir de la seconde couche l'énergie d'adsorption est constante et égale à l'énergie de liquéfaction. Un état d'équilibre thermodynamique est postulé, dans lequel la vitesse des molécules se condensant sur les sites d'adsorption est égale à celle des molécules s'évaporant des sites occupés. L'équation caractéristique qui découle de ces hypothèses est appelée droite BET (Eq. 5.1) :

$$\frac{1}{W \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \left( \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \right) \frac{P}{P_0} \quad (5.1)$$

$W$  est la masse de gaz adsorbée par kg d'adsorbant ( $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).  $W_m$  est la masse de gaz adsorbée constituant une monocouche couvrant la surface (kg).  $C$  est appelée constante BET. Elle est reliée à l'énergie d'adsorption dans la première couche adsorbée. Sa valeur est une indication de la force des interactions adsorbant/gaz adsorbé. Pour une utilisation satisfaisante de la méthode BET, on retient généralement des valeurs de  $C$  comprises entre 50 et 200.  $P$  est la pression de travail (Pa).  $P_0$  est la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé (Pa).

Il est possible d'accéder expérimentalement à l'équation de la droite BET. L'appareil utilisé pour ces mesures est un Autosorb fourni par Quantachrome. Grâce à la pente et à l'ordonnée à l'origine de la droite BET,  $W_m$  peut être calculé. Ceci permet d'en déduire la surface spécifique de l'échantillon étudié, à partir de la masse moléculaire du gaz d'adsorption, et de la surface de la molécule adsorbée. La précision des résultats obtenus par cette technique repose non seulement sur des mesures de la masse de l'échantillon, mais est également tributaire des hypothèses faites dans la modélisation BET des isothermes d'adsorption (voir Chapitre 3). La précision de ces mesures est couramment estimée entre 10 et 20 % (voir Annexe B).

### 5.1.2 Mesure de la variation de la taille des particules solides par granulométrie

La granulométrie est l'étude de la répartition des éléments d'un solide fractionné en fonction de leur taille. Plusieurs méthodes de détermination existent pour cela :

- Passage de l'échantillon à travers une série de tamis de mailles décroissantes
- Analyse laser des échantillons sous forme de poudre diluées dans de l'eau. Les particules provoquent une extinction et une rétrodiffusion caractéristiques de la taille et du nombre de particules de l'échantillon.
- Analyse d'image par un logiciel de traitement statistique

C'est cette dernière solution qui est utilisée sur les échantillons issus des essais CIGNE, à l'aide du logiciel AnalySIS. Le protocole opératoire consiste à réaliser une macrographie d'un échantillon comportant environ une centaine de grains. Un traitement de l'image permet ensuite de déterminer le diamètre du cercle équivalent (DCE), l'aire et le périmètre de chacun des grains. Une analyse statistique sur l'ensemble des mesures peut ensuite être effectuée. L'incertitude sur l'évaluation des DCE est estimée à 10% (voir Annexe B).

### 5.1.3 Mesure de la densité des particules solides par pycnométrie

Le pycnomètre permet, par l'intrusion de gaz dans la porosité ouverte d'un échantillon, de mesurer le volume du squelette solide (matière et porosité fermée). L'appareillage utilisé est un pycnomètre à déplacement de fluide, de type AccuPyc 1330, de marque Micromeritics.

Le fluide utilisé est l'hélium, en raison de sa capacité à pénétrer dans les pores les plus petits, de l'ordre de l'Ångström. En tant que gaz inerte, il n'interagit pas avec les échantillons.

Le principe de fonctionnement de l'appareillage est décrit sur la figure (5.1), qui utilise les notations suivantes :  $V_m$  est le volume de la cellule contenant l'échantillon, de volume  $V$ .  $V_{add}$  est le volume additionnel. La pression atmosphérique est notée  $P_{atm}$ .

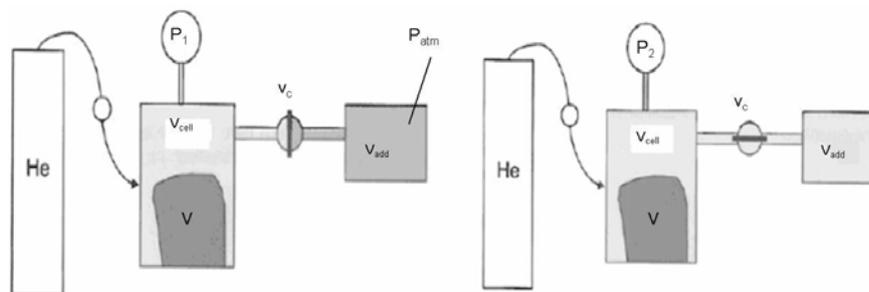


FIG. 5.1 – Schéma de principe du pycnomètre hélium

La masse de l'échantillon est déterminée par une pesée préliminaire, et le résultat de cette pesée rentré dans le logiciel du pycnomètre. Dans un premier temps, la vanne de communication  $v_c$  est fermée, et la pression est augmentée dans la cellule par injection d'hélium jusqu'à la valeur  $P_1$ , préprogrammée à 0,15 MPa relatifs sur cet appareil. La loi des gaz parfaits est applicable dans la cellule, et le gaz dans celle-ci dans un état d'équilibre. Puis, dans un second temps, la vanne de communication  $v_c$  est ouverte, et l'hélium initialement contenu dans la première cellule se répartit entre celle-ci et le volume additionnel  $V_{add}$ . La pression se stabilise dans ce nouveau volume à une valeur  $P_2$ . A partir des équations d'équilibre, il est possible d'accéder au volume  $V$  de l'échantillon. Les volumes de la cellule  $V_{cell}$  et  $V_{add}$  sont prédéterminés lors de l'étalonnage de l'appareil. Le volume  $V$  est donné par la relation (5.2).

$$V - V_{cell} = \frac{V_{add}}{\frac{P_1 - P_{atm}}{P_2 - P_{atm}} - 1} \quad (5.2)$$

Chaque valeur de la densité de l'échantillon est le fruit d'une série de 15 mesures successives jusqu'à obtenir un résultat stable. L'incertitude élargie sur les résultats est de  $3.10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$  (voir Annexe B).

## 5.1.4 Observations de la structure interne des grains solides par des techniques microscopiques

### 5.1.4.1 Microscopie optique

Cette technique a été utilisée pour observer en coupe les grains d'oxyde de cuivre utilisés sur CIGNE avant ou après les essais d'oxydation des impuretés gazeuses. Les grains sont tout d'abord coulés dans une résine époxy transparente, qui est ensuite polie doucement jusqu'à ce que l'intérieur des grains soit visible. La figure (5.2) montre le schéma simplifié d'un microscope optique.

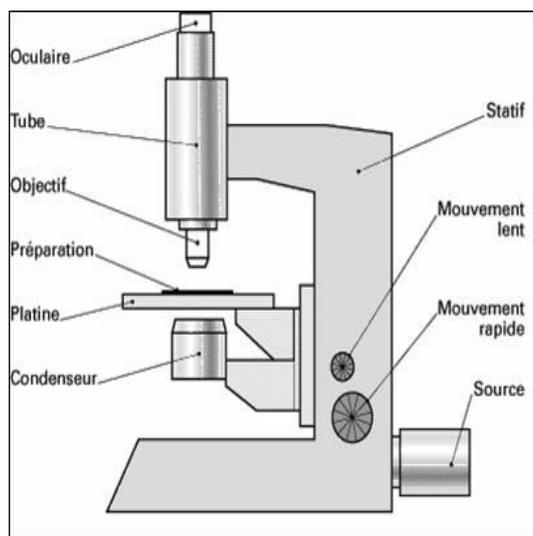


FIG. 5.2 – Schéma simplifié d'un microscope optique

Ces mesures ont pour but :

- D'observer qualitativement la porosité de l'échantillon.
- De constater les éventuelles modifications de structure des échantillons.
- D'identifier qualitativement les composés chimiques en présence (par différence de couleur).

### 5.1.4.2 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilise les électrons à la place de la lumière pour former des images. Un faisceau très fin d'électrons balaie point par point la surface de l'échantillon. La figure (5.3) montre le principe du fonctionnement de l'appareillage utilisé. Il s'agit d'un modèle CAMBRIDGE S360 équipé d'un détecteur d'électrons secondaires, ainsi que d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés couplé à un analyseur EDS OXFORD.

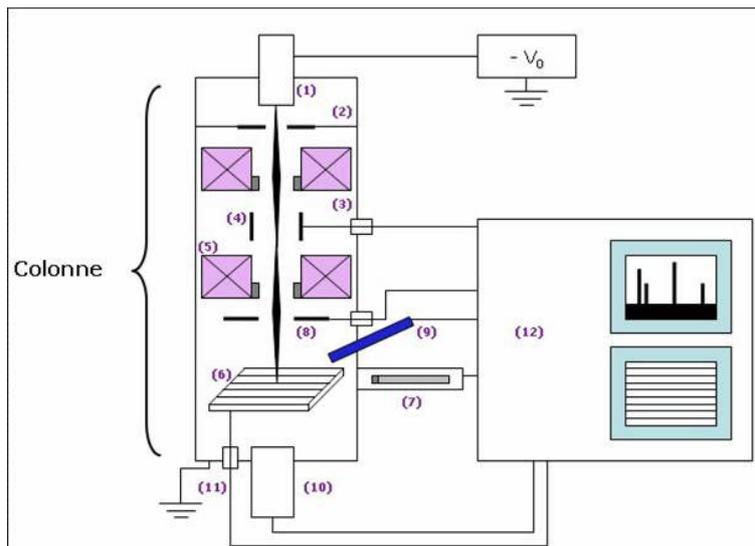


FIG. 5.3 – Schéma simplifié d'un microscope électronique à balayage

## LEGENDE

- (1) Canon à électrons à la tension  $(-V_0)$
- (2) Anode à la masse
- (3) Condenseur
- (4) Système de déflection-balayage
- (5) Objectif
- (6) Préparation sur porte-objet goniométrique
- (7) Détecteur d'électrons à scintillateur
- (8) Détecteur d'électrons rétrodiffusés à semi-conducteur
- (9) Spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie Si(Li)
- (10) Détecteur d'électrons transmis
- (11) Mesure du courant absorbé
- (12) Electronique de commande, d'exploitation et de visualisation des images et des spectres

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs. Ceux-ci transmettent un signal à l'écran cathodique, dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. Le faisceau d'électrons diffuse dans la matière, dans un volume appelé poire de diffusion (Fig.5.4). Ce sont uniquement les électrons et les rayonnements électromagnétiques issus de ce volume, qui sont utilisés pour former les images ou effectuer des analyses de la composition de l'échantillon.

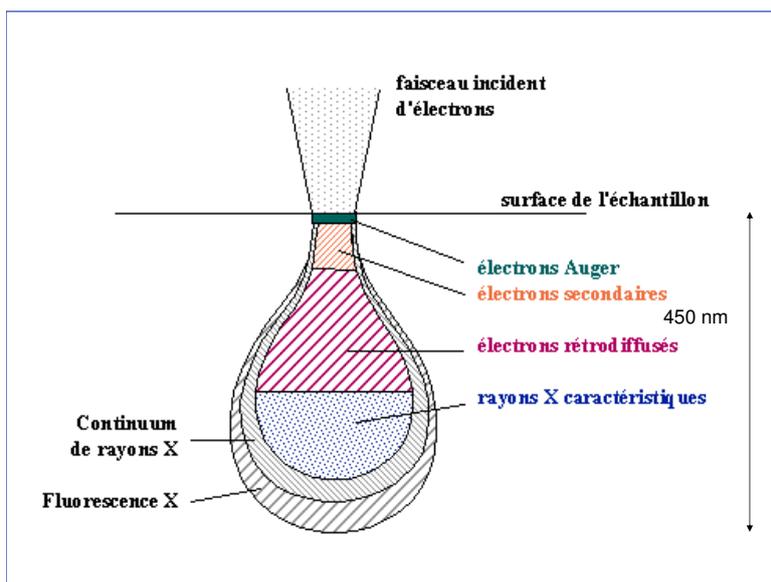


FIG. 5.4 – Poire de diffusion des électrons dans les matériaux observés au MEB

Pour pouvoir faire ces observations, les échantillons doivent au préalable être préparés. La première phase de cette préparation est identique en microscopie optique. Les échantillons sont coulés dans de la résine époxy transparente et polis. Cependant pour travailler avec le MEB, il est en plus nécessaire de métalliser les échantillons à l'aide d'une fine couche d'or, pour les rendre conducteurs. Faute de quoi, des charges électriques peuvent s'accumuler sur l'échantillon sous l'effet du faisceau d'électrons incidents. Ces charges perturbent l'émission des électrons par l'échantillon, et déforment les images obtenues.

## 5.2 Etude des mécanismes d'oxydation : thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) a pour objectif la caractérisation des matériaux par suivi de l'évolution de leur masse en fonction de la température et du temps. L'appareillage utilisé est un module de mesure TGA/STDA851 de Mettler Toledo, équipé d'un mécanisme à fléau pour la détection de la perte de masse.

Dans le cas de cette étude, cette technique a été employée pour visualiser la perte de masse d'un échantillon d'oxyde de cuivre au cours de la réaction avec des impuretés gazeuses (hydrogène ou monoxyde de carbone). Les produits de réactions gazeux peuvent être analysés par micro-chromatographie en phase gazeuse. Ces essais en thermogravimétrie ont été réalisés pour compléter les connaissances sur la réaction d'oxydation des impuretés  $H_2$  et  $CO$  par l'oxyde de cuivre  $CuO$ . Le protocole opératoire consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon d'oxyde soumis à un flux gazeux réactif. Les informations disponibles en fin de mesure sont :

- Le pourcentage de perte de masse.
- La variation de cette perte de masse en fonction du temps.
- La concentration des produits de réaction gazeux.

L'incertitude élargie sur les mesures de masse est de  $1 \mu g$  (voir Annexe B).

## 5.3 Caractérisation de la composition chimique des solides : diffraction des rayons X

Le principe de la mesure consiste à envoyer sur un échantillon de produit solide des rayons X, et à mesurer l'onde diffractée, c'est-à-dire renvoyée par la matière. En effet, l'interaction du faisceau de rayons X avec la matière provoque l'émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Cette onde diffractée dépend notamment de la structure cristalline de la matière. Les directions dans lesquelles les ondes en phase sont émises, sont régies par les conditions de Laue. L'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation du faisceau ( $2\theta$ ) est enregistrée.

La source de rayons X est un tube sous vide, appelé "tube de Coolidge", muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde. Il existe plusieurs montages pour réaliser ce type de mesure.

Le diffractomètre utilisé au laboratoire est de type Bragg-Bentano. C'est un appareil de type D5000 de BRUKER AXS. L'échantillon est présenté dans une coupelle remplie de solide, dont le niveau est rendu plan. Dans la configuration dite " $\theta - \theta$ ", l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons bougent symétriquement. L'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$ , de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom de cette configuration, comme le montre la figure (5.5)

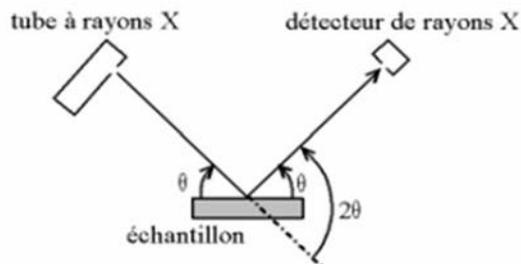


FIG. 5.5 – Principe de l'analyse par diffraction des rayons X

La réalisation d'analyses quantitatives est possible en diffraction des rayons X, moyennant un échantillon sous forme d'une poudre parfaitement homogène. Or, ce n'est pas le cas pour les échantillons de CIGNE. Il ne sera donc procédé qu'à une identification qualitative des phases en présence dans les solides analysés.

# Conclusion

La boucle CIGNE permet de réaliser des essais expérimentaux de façon individuelle sur les étapes de purification du procédé retenu sur HPC. Les résultats obtenus grâce à ces essais sont des courbes de percée des différents types de lits fixes étudiés. Les impuretés sont analysées grâce à un microchromatographe en phase gazeuse, hormis dans le cas de l'eau, dont la concentration est mesurée par une sonde hygrométrique.

En soutien aux campagnes d'essais réalisées sur la boucle CIGNE, des analyses complémentaires sont faites sur les solides. Ainsi, la mesure des surfaces spécifiques, la granulométrie, la pycnométrie hélium, et des observations en microscopie optique ou électronique à balayage permettent d'approfondir les connaissances sur les processus de réaction et d'adsorption mis en jeu.

Les outils expérimentaux utilisés, ainsi que les types de résultats attendus ont été présentés. Les parties suivantes de l'étude se concentrent maintenant sur l'exploitation de ces résultats. Une étude théorique des phénomènes physico-chimiques mis en jeu est réalisée, afin de déterminer les modèles de comportement qui permettent de rendre compte au mieux des résultats des campagnes expérimentales.

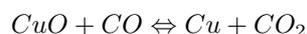


# Etude expérimentale et modélisation de l'étape d'oxydation



# Introduction

Dans le cadre de l'étude des étapes de purification de l'hélium retenues sur la boucle HPC, la première d'entre elles est une oxydation préliminaire de l'hydrogène. Ce traitement oxyde également le monoxyde de carbone présent. Ces espèces sont respectivement converties en eau et en dioxyde de carbone. Les réactions d'oxydation étudiées sont données par les équations bilans suivantes.



Les procédés de purification de l'hélium étant in fine voués à fonctionner avec des flux d'hélium contenant plusieurs impuretés simultanément, trois cas seront étudiés :

- Réaction de CO avec CuO
- Réaction de H<sub>2</sub> avec CuO
- Réaction simultanée de CO et H<sub>2</sub> avec CuO

Les deux premiers cas ont pour but de caractériser les réactions chimiques entre l'oxyde de cuivre II et les impuretés gazeuses considérées isolément, afin de déterminer les conditions de réactions optimales, et la réactivité des composés dans ces conditions. Puis, le cas des deux réactions simultanées sera étudié, afin de mettre en évidence la compétition entre elles.

A partir de ces trois cas, la démarche scientifique est construite autour de deux axes de travail : tout d'abord une étude expérimentale de la réaction, puis la proposition d'un modèle de comportement du réacteur d'oxydation.

Dans le chapitre 6, la méthode de mise en oeuvre pratique de ces réactions sera tout d'abord présentée, notamment en termes de conditions expérimentales, et de caractérisation de solides issus de la réaction. Des bilans matière seront également réalisés à partir des courbes de percée du réacteur, afin d'étudier la stoechiométrie des réactions chimiques. Ce chapitre fournit donc une caractérisation du solide et des réactions mises en jeu pendant la phase d'oxydation. Les données qui en sont issues peuvent alors être utilisées pour simuler le comportement du réacteur.

Dans le chapitre 7, la modélisation de cette étape d'oxydation est réalisée, en mettant tout d'abord l'écoulement en équation, puis en simulant le comportement du réacteur pour différentes expressions de la vitesse apparente de réaction. Cela permet de déterminer quelles sont les limitations au déroulement du processus réactionnel, et de prévoir le comportement du réacteur, en particulier le temps de percée. Cette donnée permet d'optimiser la gestion du procédé de purification.

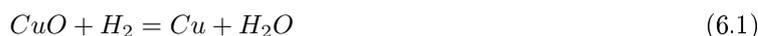
Enfin, le réacteur devant fonctionner en continu, la régénération du réactif CuO par de l'oxygène est étudiée dans le chapitre 8, selon la même méthodologie que dans le chapitre 6. La connaissance des performances de régénération du lit fixe de CuO permet de prévoir le comportement de cette première étape du procédé au fil des cycles successifs d'oxydation et de régénération.



## Chapitre 6

# Etude expérimentale de l'oxydation du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sur un lit d'oxyde de cuivre

Ce chapitre a pour but de fournir une étude détaillée des réactions d'oxydation des impuretés gazeuses CO et H<sub>2</sub>, présentes dans l'hélium. Ces réactions chimiques, qui aboutissent à la réduction de l'oxyde de cuivre II, sont rappelées ci-dessous :



Dans une première partie, la démarche d'étude expérimentale adoptée sera décrite. Puis, l'exploitation des informations fournies par ces essais sera présentée. Les conclusions de l'analyse chimique des réactifs et des produits solides de réaction seront exposées, afin de valider les réactions postulées ci-dessus. Puis, après avoir réalisé des bilans matière expérimentaux sur ces réactions dans les différentes conditions d'essai, afin de déterminer leur aspect quantitatif ou non, une étude thermogravimétrique des mécanismes réactionnels mis en jeu sera détaillée.

Enfin, étant donné que la surface de contact gaz-solide joue un rôle important dans ce type de réaction hétérogène, les résultats d'une étude expérimentale effectuée via des mesures de surface spécifique et de porosité seront explicités, afin de caractériser la structure des solides mis en jeu.

## 6.1 Réalisation expérimentale des réactions d'oxydation des impuretés gazeuses H<sub>2</sub> et CO sur l'oxyde de cuivre II

### 6.1.1 Obtention de courbes de percée expérimentales

L'étude des réactions mentionnées en introduction de ce chapitre a été menée en les réalisant tout d'abord expérimentalement sur le banc d'essais CIGNE, décrit dans la partie "Matériel et Méthodes expérimentales" (Chapitre 4).

Cette configuration est dans son principe identique à la mise en oeuvre des réactions étudiées sur les procédés de purification de l'hélium. Les essais ont consisté à faire circuler un flux d'hélium contenant une quantité connue en impureté (CO et/ou H<sub>2</sub>) sur un lit fixe, maintenu à température constante, contenant de l'oxyde de cuivre.

Tout au long des essais, la composition chimique du flux gazeux sortant est analysée, et permet de construire une courbe de percée par impureté étudiée et par essai. Cette courbe correspond à la représentation graphique de la concentration en impureté en sortie de réacteur en fonction du temps.

Ces courbes, qui traduisent l'existence de fronts de concentration dans le réacteur permettent notamment d'avoir accès aux informations suivantes, qui seront développées en détail dans la suite de ce chapitre :

- Hydrodynamique de l'écoulement,
- Cinétique de réaction,
- Taux de conversion des impuretés gazeuses et du solide en fonction du temps,

- Quantité totale d'impureté gazeuse ayant réagi au cours d'un essai.

## 6.1.2 Conditions expérimentales

### 6.1.2.1 Hydrodynamique

Conformément aux conditions expérimentales et à la description du banc d'essai présentées dans le chapitre 4, les essais sont réalisés à débit constant ( $60 \text{ NL.h}^{-1}$ ). L'écoulement résultant est caractérisé par un nombre de Reynolds de particule de l'ordre de 0,5. Seule la température a une influence sur la valeur du débit volumique effectif.

### 6.1.2.2 Température

D'après les données bibliographiques recueillies dans le chapitre 2, les réactions de réduction de l'oxyde de cuivre II par l'hydrogène et le monoxyde de carbone peuvent être réalisées quantitativement à des températures comprises entre  $250$  et  $300$  °C. La gamme de travail expérimentale retenue sera donc centrée sur ces valeurs, et adaptée aux capacités techniques du banc expérimental utilisé, soit de l'ordre de  $150$  °C à  $400$  °C, comme cela a été défini dans le chapitre 4. Les températures testées seront incrémentées de  $50$  °C en  $50$  °C, afin de déterminer des domaines cinétiques de fonctionnement.

### 6.1.2.3 Pression et concentration

Sur les procédés de purification de l'hélium dans les réacteurs nucléaires, la pression de travail est celle du circuit primaire du réacteur. Il en est de même sur le pilote HPC, qui reproduit les conditions réelles. Les essais d'oxydation des impuretés sont réalisés à  $200$  mbar relatifs sur CIGNE, à des pressions partielles en impuretés équivalentes à celles utilisées sur HPC. (voir chapitre 4).

## 6.1.3 Essais d'oxydation des impuretés gazeuses

Le tableau (6.1) présente les essais d'oxydation des impuretés gazeuses effectués sur le banc d'essai CIGNE. La démarche expérimentale a consisté à étudier séparément chacune des deux réactions chimiques (6.1) et (6.2), afin d'en comprendre les mécanismes réactionnels (existence éventuelle d'étapes et de produits intermédiaires), et la nature (réversibilité ou non). Dans un second temps, les essais d'oxydation multiconstituants ont eu pour but de mettre en évidence la compétition entre les deux réactions.

L'étude expérimentale de la réaction  $\text{CuO}/\text{H}_2$  a été réalisée sur plusieurs types de réactifs solides :

- Sur le réactif destiné à être utilisé sur la boucle HPC, afin de caractériser la réaction dans les conditions réelles de fonctionnement du procédé. Ce réactif est du  $\text{CuO}$  pur, sous forme de grains de forme quelconque, de diamètre compris entre  $0,8$  et  $2$  mm. Il est noté "type 1" dans le tableau (6.1). Ces essais (EXP1 à EXP5) ont pour but de déterminer une température optimale de réaction, afin d'allier une conversion satisfaisante des réactifs gazeux et un coût énergétique minimal.
- Sur un réactif de structure identique, mais avec un diamètre de grains  $2,5$  fois supérieur (grain type 2), afin d'observer si la taille de particule n'est pas un frein à la réaction. Il s'agit de l'essai EXP6.
- Sur un réactif constitué d'un mélange  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ . En effet, la régénération de l'oxyde de cuivre donne lieu à la formation de sous-oxydes (voir le chapitre 8). Il est alors nécessaire de vérifier si après un cycle de régénération, la réaction d'oxydation des impuretés gazeuses sur un mélange d'oxyde garantit toujours une conversion optimale des impuretés gazeuses  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ . Dans ce cas, le réactif utilisé est sous forme de cylindres d'environ  $5$  mm de long et  $1$  mm de diamètre.

La réaction  $\text{CuO}/\text{CO}$  a, quant à elle, directement été réalisée sur le réactif destiné à être utilisé sur la boucle HPC, tout comme les essais d'oxydation simultanés des deux impuretés.

Référence essai	Température d'oxydation	Réactif(s) solide	Géométrie de l'oxyde	Réactif(s) gazeux	Concentration (ppmV)
EXP1	150 ° C	CuO	grains type 1	H <sub>2</sub>	1000
EXP2	200 ° C	CuO	grains type 1	H <sub>2</sub>	1000
EXP3	250 ° C	CuO	grains type 1	H <sub>2</sub>	1000
EXP4	250 à 280 ° C	CuO	grains type 1	H <sub>2</sub>	1000
EXP5	350 ° C	CuO	grains type 1	H <sub>2</sub>	1000
EXP6	250 ° C	CuO	grains type 2	H <sub>2</sub>	1000
EXP7	250 ° C	CuO/Cu <sub>2</sub> O	cylindres	H <sub>2</sub>	1000
EXP8	350 ° C	CuO/Cu <sub>2</sub> O	cylindres	H <sub>2</sub>	1000
EXP9	150 ° C	CuO	grains type 1	CO	400
EXP10	200 ° C	CuO	grains type 1	CO	1000
EXP11	250 ° C	CuO	grains type 1	CO	1000
EXP12	150 ° C	CuO	grains type 1	CO/H <sub>2</sub>	1000/1000
EXP13	250 ° C	CuO	grains type 1	CO/H <sub>2</sub>	1000/1000
EXP14	300 ° C	CuO	grains type 1	CO/H <sub>2</sub>	1000/1000
EXP15	350 ° C	CuO	grains type 1	CO/H <sub>2</sub>	1000/1000

TAB. 6.1 – Tableau récapitulatif des essais d'oxydation réalisés sur la boucle CIGNE

A l'issue de ces essais, les données suivantes sont donc à disposition, et traitées dans les paragraphes suivants :

- Les courbes de percée, qui permettent de calculer les quantités de réactifs consommées au cours de la réaction. (paragraphe 6.3.2)
- La composition chimique, la masse et la structure des produits de réaction solides. (paragraphes 6.2 et 6.5)

Concernant les analyses de la structure du solide, dans un souci d'efficacité et de gain de temps, seuls les échantillons issus du composé retenu pour être utilisé sur le pilote HPC ont été étudiés. Pour le composé CuO/Cu<sub>2</sub>O, la composition chimique du produit de réduction de l'oxyde est déduite des résultats des bilans matière, couplés à des observations de coupes des produits de réaction. Ces derniers montrent que ces solides ont les caractéristiques du cuivre dans l'intégralité de leur volume.

## 6.2 Analyse qualitative par diffraction des rayons X des produits solides réduits

La technique expérimentale de diffraction des rayons X permet de mettre en évidence les composés chimiques en présence, via l'identification des phases solides détectées.

Des échantillons de produits solides de réaction ont été soumis à ce type d'analyse, afin de valider les schémas réactionnels globaux proposés en introduction de ce chapitre. Il est en effet nécessaire de vérifier que CuO est bien totalement réduit en Cu. Ce dernier point garantit une conversion optimale des impuretés gazeuses, et conditionne l'efficacité du procédé.

Avant d'être soumis aux rayons X, les échantillons sont préalablement broyés dans un mortier lorsque cela est possible. Cette préparation permet d'identifier clairement les phases en présence, en éliminant les risques d'orientation préférentielle de la structure cristalline.

### 6.2.1 Caractérisation préliminaire de la composition chimique du réactif solide

L'analyse de l'oxyde de cuivre II sous sa forme commerciale permet de s'assurer de la nature exacte des espèces chimiques qui sont introduites dans le lit fixe. Il a été montré par ce biais que le solide contient exclusivement du CuO. En effet, le spectre de la figure (6.1), et les raies théoriques correspondant à la phase CuO ténorite coïncident parfaitement, et le spectre de l'échantillon ne présente pas d'autres signaux significatifs.

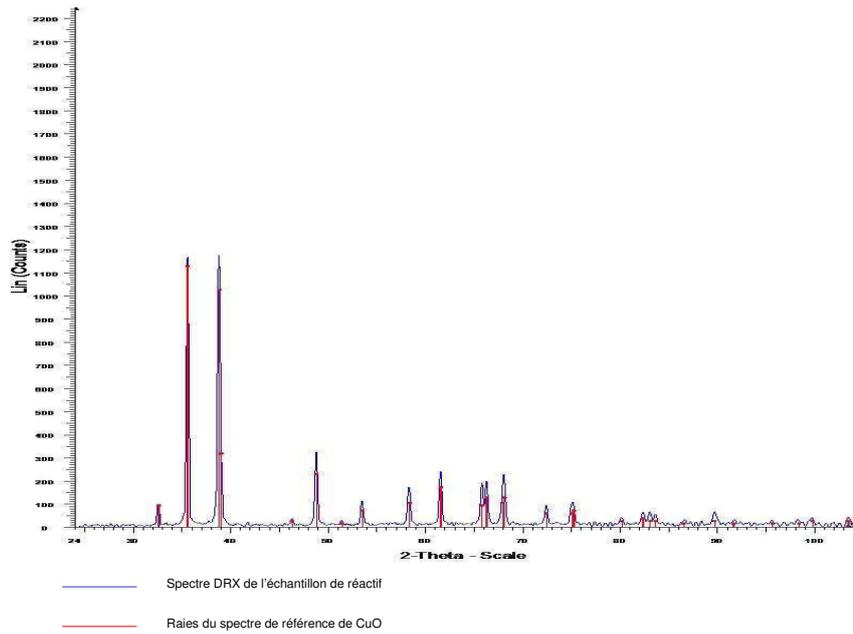


FIG. 6.1 – Spectre DRX du réactif utilisé, comparé aux raies du spectre de référence du composé CuO

### 6.2.2 Caractérisation de la composition chimique des produits solides

Trois types d'échantillons soumis à un flux gazeux réactif ont été analysés après la réaction chimique. Ils sont présentés dans le tableau (6.2).

N° Echantillon	Température d'oxydation	Réactif(s) gazeux
DRX-EXP1	150 ° C	H <sub>2</sub>
DRX-EXP6	250 ° C	H <sub>2</sub>
DRX-EXP14	350 ° C	H <sub>2</sub> /CO

TAB. 6.2 – Echantillons de produits de réaction analysés par DRX

Les résultats obtenus ont montré que, pour les trois échantillons, c'est à dire dès 150 ° C, l'unique composé identifiable est le cuivre métallique. La figure (6.2) représente le spectre DRX de l'échantillon DRX-EXP1. On peut observer que les pics obtenus correspondent parfaitement aux raies théoriques du cuivre. Les raies de la phase initiale de CuO figurent également sur le spectre, et montrent qu'il n'y a plus de trace de ce composé dans le produit de réaction. Les spectres des deux autres échantillons analysés sont identiques et disponibles dans l'annexe C. L'échantillon DRX-EXP6 met en évidence le fait que la conversion en métal cuivre est totale même en coeur de particule pour les deux types de granulométries testées (types 1 et 2).

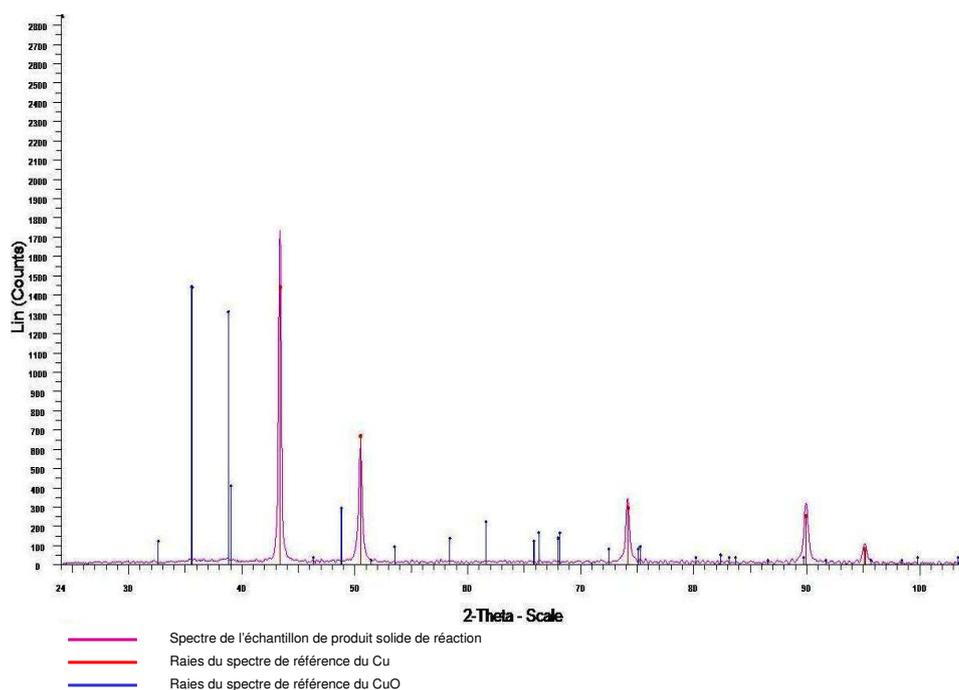


FIG. 6.2 – Spectre DRX du produit solide de la réduction du CuO par l'hydrogène (essai EXP1)

### 6.2.3 Evolution de la composition chimique des particules solides du lit fixe

La nature des échantillons analysés permet de conclure que la réduction du CuO pur est totale pour les deux schémas réactionnels envisagés. Ces analyses en diffraction des rayons X permettent de valider les schémas réactionnels macroscopiques que sont les réactions (6.1) et (6.2). A partir d'oxyde de cuivre II, dans les conditions expérimentales testées, la réduction du solide en cuivre métallique est totale.

Concernant le produit de réaction du mélange d'oxydes, à la lumière de cette conclusion, et de l'observation des particules cylindriques issues des essais EXP7 et EXP8, il est raisonnable de supposer que la conversion en cuivre est également totale. Ces particules possèdent en effet les caractéristiques visuelles du cuivre, à savoir un éclat métallique rouge, à la fois en surface et en coeur.

Ces résultats permettront d'utiliser les différences de masse de solide avant/après essai du paragraphe suivant. En effet, connaissant la nature des composés avant/après réaction, la masse molaire de ces produits purs est connue, et permet de calculer le nombre de moles consommées et/ou produites lors des calculs de bilans matière réalisés dans le paragraphe suivant.

## 6.3 Calcul des bilans matière sur les réactifs

Dans le cas des réactions du CuO pur avec les impuretés gazeuses, la quantité de réactif solide introduite dans le réacteur en début de réaction est connue. Pour confirmer la nature quantitative de la réaction, il est nécessaire de déterminer la quantité de réactif fluide ayant été consommée au cours de cette même réaction. Ceci peut être fait en exploitant les courbes de percées expérimentales obtenues. De plus, une pesée du contenu du lit fixe en fin de réaction permettra de vérifier par différence de masse la quantité de cuivre formée. Ces résultats, associés à ceux du paragraphe précédent, permettent d'aboutir à des résultats quantitatifs fiables.

### 6.3.1 Calcul des quantités d'impureté ayant réagi au cours des essais

#### 6.3.1.1 Méthode d'exploitation des courbes de percée

Le nombre de moles ayant été consommées au cours d'un essai est proportionnel à l'aire  $A$  située entre la courbe de percée et la consigne de concentration d'entrée du gaz, comme représenté sur la figure (6.3). Le calcul de cette quantité  $n_{gaz}$  est donné par l'équation suivante :

$$n_g = Q_v \int_0^{t_f} (C_0 - C_g) dt = Q_v \cdot A \quad (6.3)$$

$Q_v$  est le débit volumique total entrant dans le réacteur en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$C_0$  est la concentration d'impureté en entrée de réacteur en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$C_g$  est la concentration d'impureté en sortie de réacteur en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$t_f$  est le temps de fin d'expérience en s

Numériquement, la valeur de cette intégrale est calculée en utilisant la méthode des trapèzes. D'après les estimations des incertitudes de mesures réalisées sur les grandeurs expérimentales (voir Annexe B), la précision sur le calcul final est donnée à  $\pm 1.10^{-3}$  mol dans le cas de l'hydrogène, et  $\pm 1.10^{-1}$  mol pour le CO. Cette différence importante est due à la valeur de l'incertitude sur la mesure de la concentration en monoxyde de carbone par le micro-chromatographe, qui est environ 60 fois plus élevée que pour l'hydrogène (voir Annexe B). Ce résultat ne prend cependant pas en compte l'erreur due à la méthode d'intégration numérique.

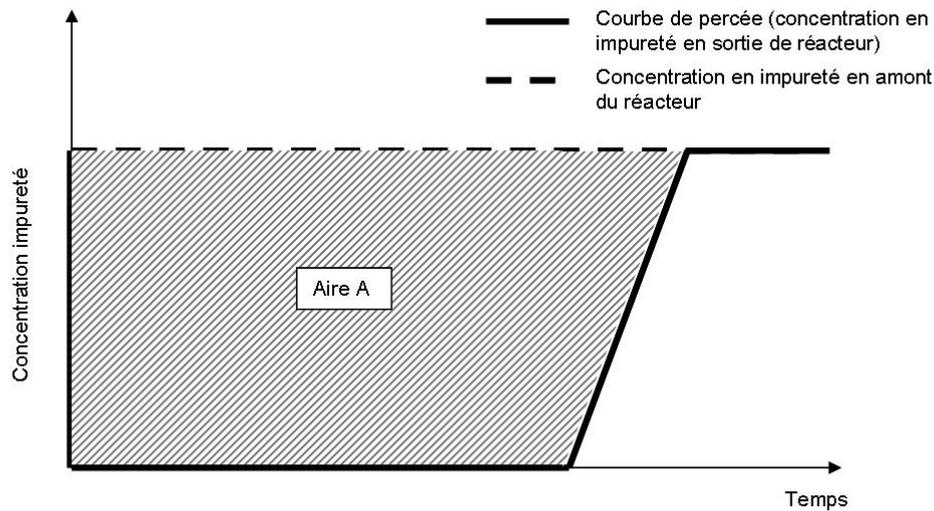


FIG. 6.3 – Représentation simplifiée de l'aire permettant de déterminer la quantité d'impureté ayant été oxydée

### 6.3.2 Calcul des quantités de solide ayant réagi au cours des essais

La quantité d'oxyde de cuivre ayant réagi, notée  $n_{CuO,c}$  est calculée par différence de masse entre le début (indice  $i$ ) et la fin de réaction (indice  $f$ ), en utilisant l'équation (6.4). En effet, la perte de masse observée correspond à la consommation de l'oxygène initialement présent sur le solide, qui le quitte sous forme d'eau et/ou de dioxyde de carbone.

$$n_{CuO,c} = \frac{m_{solide,i} - m_{solide,f}}{M_O} \quad (6.4)$$

$M_O$  est la masse molaire de l'oxygène.

D'après les analyses de la composition chimique du produit de réaction en diffraction des rayons X, on sait que le produit d'oxydation du CuO est du cuivre. Ceci se traduit par l'égalité suivante, qui doit être confirmée par les résultats du bilan matière :

$$n_{CuO,i} = n_{Cu,f} \quad (6.5)$$

Dans le cas des mélanges de CuO/Cu<sub>2</sub>O, cette égalité n'est pas vérifiée, car le produit initial n'est pas de l'oxyde de cuivre II pur. En revanche, le produit solide étant formé de cuivre uniquement, il est possible de déterminer la quantité  $n_{Cu,f}$ . Elle peut alors être comparée à la quantité d'impureté consommée, afin de voir si la stoechiométrie de la réaction d'oxydation postulée est respectée.

### 6.3.3 Résultats des bilans matières sur la réaction d'oxydation

Les quantités d'hydrogène ayant réagi avec le dioxyde de cuivre présent, listées dans le tableau (6.3), montrent que cette réaction permet de consommer tout le solide présent.

Référence essai	Température d'oxydation	Quantité initiale de CuO (mol)	Cu formé (mol)	H <sub>2</sub> consommé (mol)
EXP1	150 ° C	0,50	0,50	0,50 ± 0,03
EXP2	200 ° C	0,50	0,49	0,50 ± 0,03
EXP3	250 ° C	0,50	0,50	0,48 ± 0,03
EXP5	250 ° C	0,43	0,45	0,44 ± 0,02
EXP6	350 ° C	0,50	0,50	0,48 ± 0,03

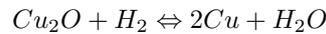
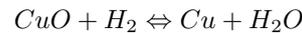
TAB. 6.3 – Résultats des bilans matières sur la réaction CuO/H<sub>2</sub>

Dans le tableau (6.4) se trouvent les résultats des bilans matières effectués sur la réaction entre l'hydrogène et le mélange d'oxyde CuO/Cu<sub>2</sub>O.

Référence essai	Température d'oxydation	Quantité initiale de mélange d'oxyde (g)	Cu formé (mol)	H <sub>2</sub> consommé (mol)
EXP7	250 ° C	22,8	0,31	0,17 ± 0,01
EXP8	350 ° C	22,8	0,31	0,18 ± 0,01

TAB. 6.4 – Résultats des bilans matières sur la réaction CuO/Cu<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>

On sait que le produit solide de cette réaction est formé exclusivement de cuivre (voir paragraphe 6.3.2). On peut alors déduire de ces résultats que la quantité d'H<sub>2</sub> consommée correspond à la quantité d'oxygène ayant quitté le réactif solide CuO/Cu<sub>2</sub>O. Ceci permet d'affirmer que les deux réactions suivantes ont lieu sans difficulté dans le réacteur dans les conditions d'essai.



Concernant la réaction chimique entre l'oxyde de cuivre CuO et le monoxyde de carbone CO, les résultats du tableau (6.5) montrent que la conversion est totale, et dans les proportions stoechiométriques de la réaction (6.2).

Référence essai	Température d'oxydation	Quantité initiale de CuO (mol)	Cu formé (mol)	CO consommé (mol)
EXP9	150 ° C	0,50	0,47	0,49 ± 0,1
EXP10	200 ° C	0,13	0,13	0,11 ± 0,03
EXP11	250 ° C	0,50	0,50	0,55 ± 0,1

TAB. 6.5 – Résultats des bilans matières sur la réaction CuO/CO

Dans le cas de l'oxydation simultanée des deux impuretés gazeuses, comme le montre le tableau (6.6), la quantité totale de gaz consommée correspond à la quantité d'oxyde réduit.

Référence essai	Température d'oxydation	Quantité initiale de CuO (mol)	Cu formé (mol)	H <sub>2</sub> (mol)	CO (mol)	H <sub>2</sub> +CO (mol)
EXP12	150 ° C	0,20	0,13	0,012 ± 0,001	0,17 ± 0,04	0,18
EXP13	250 ° C	0,50	0,51	0,26 ± 0,01	0,21 ± 0,06	0,47
EXP14	300 ° C	0,50	0,51	0,25 ± 0,01	0,20 ± 0,05	0,46
EXP15	350 ° C	0,50	0,51	0,27 ± 0,02	0,20 ± 0,05	0,47

TAB. 6.6 – Résultats des bilans matières sur les réactions simultanées CuO/CO et CuO/H<sub>2</sub>

### 6.3.4 Discussion des résultats des bilans matières et analyse des courbes de percée

En cours d'essai, on définit la fraction résiduelle  $f_{R,i}$  d'une impureté gazeuse  $i$  en sortie de réacteur, grâce à l'expression (6.6) :

$$f_{R,i} = \frac{C_i}{C_0} \quad (6.6)$$

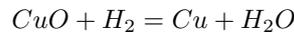
$C_0$  est la concentration de l'impureté  $i$  en entrée de réacteur, en mol.m<sup>-3</sup>

$C_i$  est la concentration de l'impureté  $i$  en sortie de réacteur, en mol.m<sup>-3</sup>

Lorsque cette fraction résiduelle est égale à 0, alors la concentration en impureté gazeuse est nulle en sortie de réacteur, tant que le réactif solide n'est pas en défaut. C'est le but recherché dans ce procédé.

#### 6.3.4.1 Réaction entre l'oxyde de cuivre et l'hydrogène

Les essais EXP1 à EXP6 d'oxydation de l'hydrogène par le CuO ont permis de montrer, grâce aux calculs des bilans matière, que la réaction chimique (2.6) est totale et irréversible. En effet, dès 150 ° C, la totalité du CuO est consommée, et ce dans les proportions stoechiométriques de la réaction (2.6), rappelée ci-dessous.



Cependant, les courbes de percée ont des allures qui diffèrent en fonction de la température de réaction, comme le montre la figure (6.4).

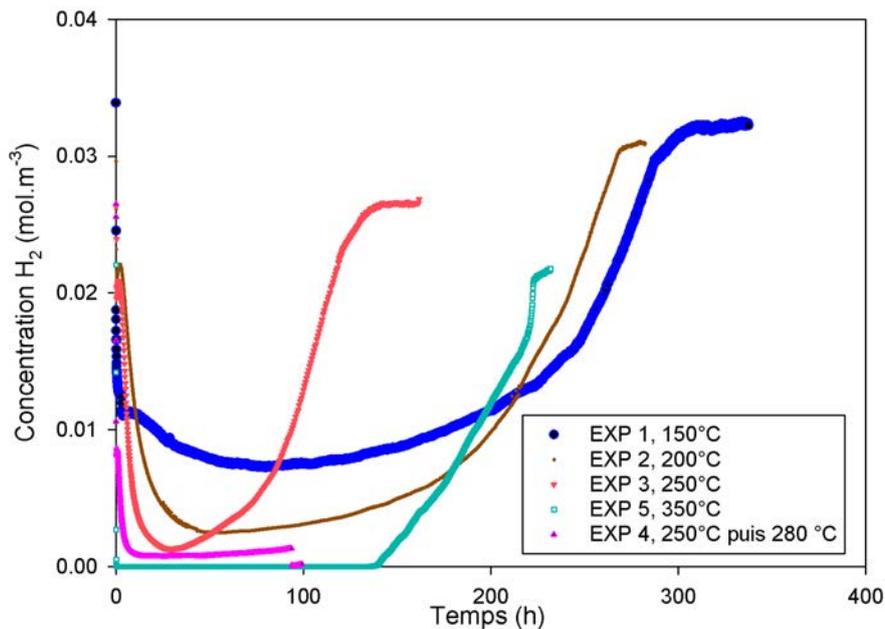


FIG. 6.4 – Courbes de percée obtenues lors des essais d'oxydation de l'hydrogène par le CuO

Les courbes EXP3 et EXP5 montrent que c'est entre 250 ° C et 350 ° C que la fraction résiduelle d'hydrogène en sortie de réacteur devient nulle dans les conditions d'essai. Afin de déterminer la température minimale pour laquelle cet objectif est atteint, il a été procédé à l'essai EXP 4, commencé à 250 ° C,

en augmentant progressivement la température de réaction. On met ainsi en évidence qu'à partir de 280 °C, la fraction résiduelle d'hydrogène est nulle.

La nécessité de devoir augmenter la température de réaction pour ne pas observer de percée prématurée du lit de réactif s'explique par le couplage de la cinétique réactionnelle et de l'hydrodynamique dans le lit fixe. Si la réaction chimique est limitée par la température, alors elle ne se fera pas complètement avant que le réactif gazeux n'atteigne la sortie du lit fixe, et une conversion partielle du réactif sera observée.

On observe que la figure (6.4) qu'un temps d'induction existe pour la réaction, qui disparaît avec l'augmentation de la température. La chute de concentration plus lente observée au début des courbes de percée à basse température est en effet attribuée au temps nécessaire à la réaction pour s'amorcer, et élever la température des particules grâce à son exothermicité. Lorsque la température du lit est trop basse, la réaction n'est donc pas immédiate, mais si le lit fixe est maintenu à une température suffisamment importante (à partir de 250 °C environ) alors les particules peuvent réagir instantanément.

Un essai identique à celui à 200 °C mentionné dans le tableau (6.3) a été réalisé. La figure (6.5) montre que les courbes de percée obtenues sont superposables, et que le comportement du lit fixe de réactif est reproductible.

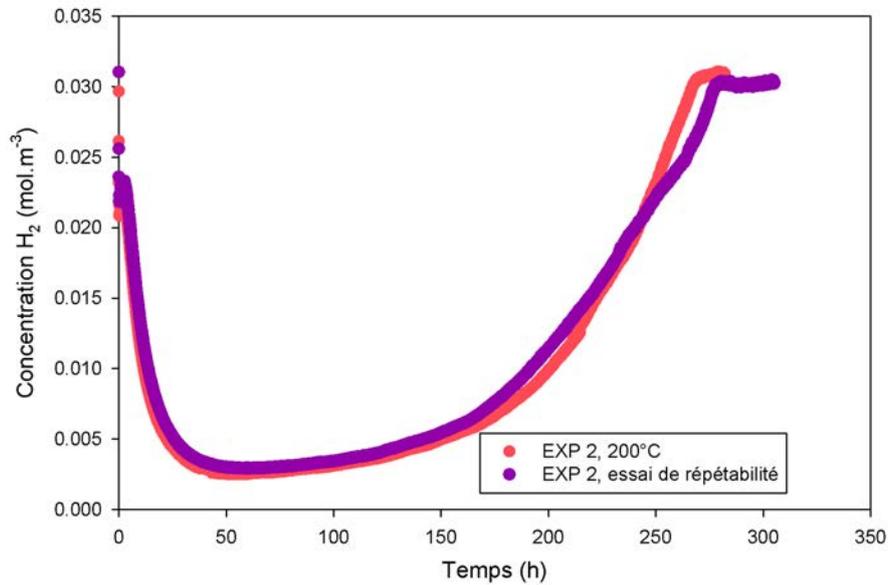


FIG. 6.5 – Courbes de percée obtenues lors des essais d'oxydation de l'hydrogène par le CuO

#### 6.3.4.2 Réaction entre l'oxyde de cuivre et le monoxyde de carbone

En observant la figure (6.6), il apparaît que dès 150 °C, la réaction d'oxydation du CuO par le monoxyde de carbone est totale (voir Tableau (6.5)) Cette température suffit également à obtenir une fraction résiduelle en CO de 0. Il apparaît donc qu'il n'y a pas autant de limitations cinétiques que dans le cas de l'hydrogène.

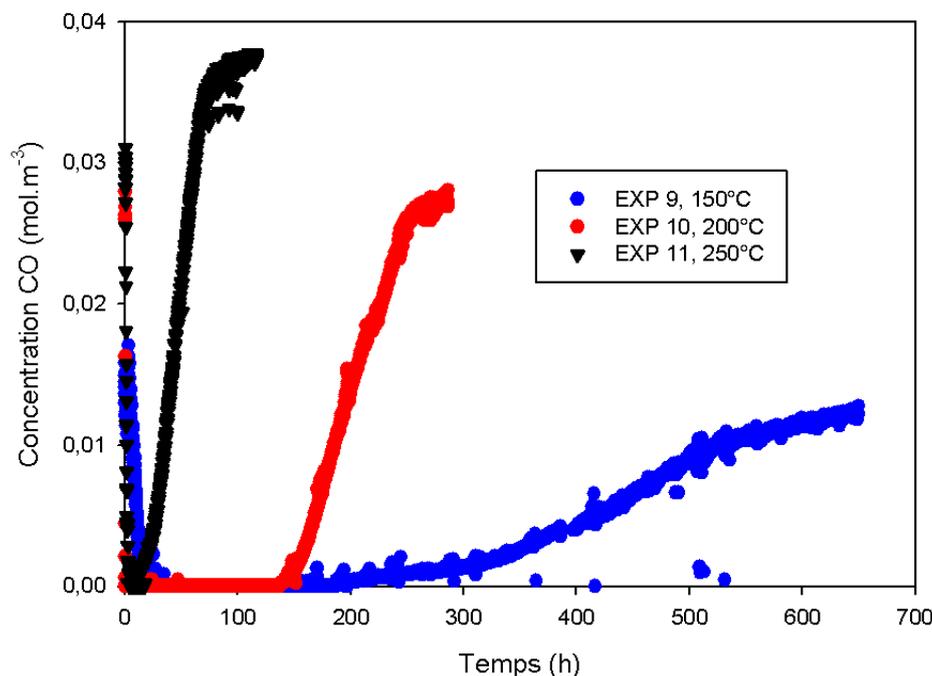


FIG. 6.6 – Courbes de percée obtenues lors des essais d'oxydation du monoxyde de carbone par le CuO, à différentes concentrations d'injection

A toutes les températures, comme cela a été observé dans le cas de l'hydrogène, on constate que le solide CuO initial est toujours converti en cuivre, qui est stable, et ce dans les proportions stoechiométriques. La réaction CuO/CO est donc également quantitative et irréversible dans les conditions d'essai.

Cependant, dans les conditions réelles du procédé de purification de l'hélium, il est nécessaire de travailler avec l'hydrogène et le monoxyde de carbone simultanément. C'est pourquoi des essais expérimentaux dans des conditions opératoires identiques à celles de l'étude de l'hydrogène ont été réalisés. Ils permettent de pouvoir comparer les comportements de ces deux espèces vis-à-vis de la réduction de CuO en Cu.

Une fois les réactions de réduction du CuO en Cu par l'hydrogène et le monoxyde de carbone réalisées expérimentalement et exploitées, il en ressort que la température minimale pour atteindre un taux de conversion des impuretés gazeuses de 1 dès le début d'essai est de 150 ° C dans le cas du CO, et de 280 ° C pour l'hydrogène. Il est alors nécessaire de déterminer, en réalisant des essais de réduction de CuO par les deux espèces simultanément, de déterminer quelle est la température minimale de réaction permettant l'oxydation simultanée des deux impuretés gazeuses.

#### 6.3.4.3 Réactions simultanées

Quatre essais d'oxydation simultanée ont été réalisés (essais EXP12 à EXP15 dans le tableau 6.1) , à des températures comprises entre 150 et 350 ° C. Ils ont permis de confirmer l'existence de la compétition entre CO et H<sub>2</sub> pour réduire CuO en Cu. Le monoxyde de carbone réagit en effet de façon préférentielle avec le CuO. Cette compétition disparaît à 300 ° C, température à laquelle les limitations cinétiques de la réaction H<sub>2</sub>/CuO deviennent moins importantes. Les courbes correspondantes sont disponibles en annexe D.

#### 6.3.4.4 Résultat complémentaire : essai d'oxydation du méthane

D'après l'étude bibliographique réalisée dans le chapitre 1, le méthane est identifié comme un des composés chimiques mis en jeu dans le cycle du carbone. Les trois opérations unitaires du procédé (oxydation, adsorption sur tamis moléculaire, et adsorption sur charbon actif) fonctionnant en série, cela signifie que la totalité des impuretés circulent sur le lit fixe de CuO avant d'être adsorbées dans la suite

du procédé. C'est en particulier le cas du méthane, qui pourrait potentiellement réagir selon l'équation bilan (6.7) :



Des essais expérimentaux mettant en jeu une potentielle réaction entre le  $CH_4$  et le  $CuO$  ont donc été réalisés sur toute la gamme de température réalisable sur le banc CIGNE, soit de l'ambiante à  $400^\circ C$ . Aucune réactivité n'a été mise en évidence. Des études thermodynamiques ont été réalisées en parallèle d'après la base de données du logiciel HSC [3], pour appuyer ce résultat. Les résultats obtenus figurent dans le tableau (6.7). L'enthalpie de réaction  $\Delta H_R$  est donnée en  $kJ.mol^{-1} CH_4$ .

Données thermodynamiques	Réaction 6.7
K(298 K)	$1, 2.10^{-3}$
K(473 K)	$9, 4.10^{-2}$
K(573 K)	$3, 2.10^{-1}$
K(673 K)	$7, 3.10^{-1}$
$\Delta H_R$ (298 K)	29,8
$\Delta H_R$ (473 K)	28,0
$\Delta H_R$ (573 K)	27,0
$\Delta H_R$ (673 K)	26,0

TAB. 6.7 – Données thermodynamiques d'oxydation du méthane

Les valeurs de la constante d'équilibre K montrent que cette réaction n'est pas favorisée thermodynamiquement. Cependant elle n'est pas très éloignée de l'unité. L'absence de réactivité du méthane sur le  $CuO$  dans les conditions expérimentales de CIGNE peut donc également s'expliquer par des limitations cinétiques.

## 6.4 Etude thermogravimétrique des mécanismes réactionnels

Au cours des étapes précédentes du raisonnement, la démarche a consisté à réaliser expérimentalement une ou des réactions chimiques dont l'équation bilan globale était connue. Le calcul des bilans matières globaux permettait de voir si la conversion du solide était totale, et si la quantité d'impureté ayant réagi était cohérente avec ce résultat. Dans ce paragraphe, pour chacune des deux réactions  $CO/CuO$  et  $H_2/CuO$  prises isolément, une caractérisation thermogravimétrique de la réaction a été réalisée, afin de détecter l'éventuelle formation de sous-produits de réaction en fonction de la température de réaction. L'objectif est d'identifier la perte de masse à température constante  $T_{ATG}$  ( $250^\circ C$  pour l'hydrogène, et  $160^\circ C$  pour le monoxyde de carbone) d'un échantillon de  $CuO$  soumis à un flux d'hélium contenant soit de l'hydrogène, soit du monoxyde de carbone.

Le protocole d'essai suivant a été utilisé sur des échantillons de  $CuO$  :

- Dépôt d'une couche de grains de  $CuO$  (environ 0,1 g) au fond d'un creuset.
- 60 minutes à  $25^\circ C$  sous argon.
- Rampe de température jusqu'à  $T_{ATG}$ ,  $20^\circ C.min^{-1}$ , sous argon.
- Maintien de l'échantillon pendant 4h00 à  $T_{ATG}$ , sous argon.
- Maintien de l'échantillon pendant 28h00 à  $T_{ATG}$ , sous mélange réactionnel.
- Refroidissement sous argon.

Les mélanges réactionnels mentionnés dans le protocole d'essai correspondent à des mélanges d'hydrogène ou de monoxyde de carbone (1000 ppmv dans les deux cas) dans de l'hélium pur.

Les courbes de perte de masse obtenues sont disponibles en annexe E.

### 6.4.1 Détermination du mécanisme de la réaction $H_2/CuO$

En début d'expérience, le palier de température de dégazage de 4h00 à  $250^\circ C$ , ne met pas en évidence de perte de masse notable. En revanche, dès l'introduction du gaz réactif, on constate une diminution régulière de la masse de l'échantillon, jusqu'à un palier, à partir duquel plus aucune perte de masse notable n'est constatée. La perte de masse de l'échantillon est de 21%. Elle correspond au pourcentage massique

d'oxygène initialement dans l'échantillon, ce qui suggère une conversion complète des grains d'oxyde. De plus, l'observation de ces grains montre une structure homogène, et la couleur caractéristique rouge du cuivre, et ce jusqu'en coeur.

La nature linéaire de la courbe de perte de masse suggère un mécanisme en une seule étape, sans formation de produit intermédiaire stable à 250 ° C. Cette technique ne permet toutefois pas de mettre en évidence la formation d'intermédiaires réactionnels qui seraient consommés instantanément en régime permanent. Ces résultats rejoignent cependant ceux des travaux de Kim et Rodriguez ([38], [59]), exposés dans le chapitre 2. Ces auteurs proposent une transformation directe de l'oxyde de cuivre en cuivre entre 210 et 270 ° C.

### 6.4.2 Détermination du mécanisme de la réaction CO/CuO

Tout comme dans le cas de la réaction hydrogène, la courbe de perte de masse en fonction du temps à température constante (160 ° C) présente un caractère linéaire. Le pourcentage de perte de masse est identique à celui de la réaction H<sub>2</sub>/CuO, et les grains d'oxyde entièrement réduits en cuivre. On peut donc tirer de ces observations la même conclusion que dans le cas de l'hydrogène.

### 6.4.3 Analyse des résultats des essais thermogravimétriques

Les pertes de masse linéaires observées mettent en évidence dans les deux cas étudiés des mécanismes réactionnels sans formation d'intermédiaire réactionnel stable. Le cuivre formé par la réaction et mis en évidence grâce aux analyses DRX du paragraphe précédent est donc formé directement et en continu dès la mise en contact des réactifs. Dans cette étude du mécanisme réactionnel, les deux essais ont été réalisés aux températures les plus basses testées sur la boucle CIGNE, pour lesquelles la conversion du cuivre est complète, dans le but d'identifier plus facilement des irrégularités sur la courbe de perte de masse.

Une perspective possible dans la suite de ces études thermogravimétriques, serait de comparer les courbes de perte de masse des deux réactions, réalisées à la même température. Ainsi, le temps mis pour atteindre le palier final permettrait d'apporter des éléments de comparaison des deux cinétiques réactionnelles mises en jeu.

A ce stade de l'étude, les réactions chimiques et les mécanismes réactionnels ont été caractérisés. Il reste alors à évaluer la réactivité du matériau en fonction de sa structure, notamment par exemple en termes de surface réactionnelle accessible aux réactifs fluides. En effet, la réactivité gaz/solide dans ce type de réaction hétérogène est grandement influencée par cette dernière. Il est donc primordial de connaître son évolution au cours de la transformation chimique.

## 6.5 Caractérisation de l'évolution de la structure solide au cours de la réaction

L'ordre de grandeur de la surface du réactif solide accessible conditionne la réactivité de ce dernier. Il est donc important, pour caractériser complètement le mode de consommation des particules de solide, de déterminer l'évolution de la structure du solide, notamment en termes de surface spécifique et de porosité. Les techniques expérimentales utilisées pour caractériser la structure des grains solides sont les suivantes : mesure de surface spécifique, microscopie électronique à balayage, microscopie optique, granulométrie, pycnométrie hélium. Le principe de fonctionnement de ces méthodes est rappelé dans le chapitre 5. Dans un premier temps, le CuO initial sera caractérisé à l'aide de ces techniques, pour ensuite pouvoir être comparé aux échantillons solides résultant de la réaction avec les impuretés gazeuses de l'hélium.

### 6.5.1 Etude de la structure de l'oxyde de cuivre brut

#### 6.5.1.1 Surface spécifique

L'analyse par adsorption d'azote sur un échantillon de CuO a permis de déterminer la surface spécifique du solide, notée  $a_s$ . Elle est estimée à 5,0 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A l'aide de cette valeur, il est possible grâce à l'équation (6.8) de déterminer le diamètre équivalent moyen  $d_{eq}$  de sphères d'oxyde non poreuses dans un échantillon possédant la même valeur de  $a_s$ .

$$d_{eq} = \frac{6}{\rho_s \cdot a_s} \quad (6.8)$$

Avec les données du tableau 6.8, il vient :  $d_{eq} \approx 1,9 \cdot 10^{-7}$  m. Cette valeur, d'environ 200 nm revient à considérer un lit de grains approximativement  $10^4$  fois plus petits que les particules macroscopiques initiales (de diamètre environ 2 mm). Cette information permet de fournir des pistes de réflexion pour la modélisation du lit fixe de réactif, qui seront explorées dans le chapitre 7.

### 6.5.1.2 Porosité

La notion de porosité d'un lit de particules solides est subdivisée en plusieurs catégories :

- **La porosité externe du lit**, également appelée taux de vide, et notée  $\varepsilon$ . Elle est définie par la relation (6.9).

$$\varepsilon = \frac{V_{vide,lit}}{V_{app,lit}} \quad (6.9)$$

$V_{vide,lit}$  est le volume interparticulaire accessible à l'écoulement, en  $m^3$ .

$V_{app,lit}$  est le volume apparent des grains dans le lit, en  $m^3$ .

- **La porosité interne de la particule solide**, notée  $\beta_P$ , et définie comme suit :

$$\beta_P = \frac{V_{vide,part}}{V_{app,part}} \quad (6.10)$$

$V_{vide,part}$  est le volume de vide intraparticulaire, en  $m^3$ .

$V_{app,part}$  est le volume apparent de particule, en  $m^3$ .

$\beta_P$  est en fait la somme de la porosité ouverte  $\beta_{P,O}$  et de la porosité fermée  $\beta_{P,F}$ . Cette dernière peut être déterminée expérimentalement par pycnométrie hélium.

La porosité interne totale  $\beta_P$  est liée à la masse volumique apparente des particules,  $\rho_P$ , et à la masse volumique vraie du solide non poreux,  $\rho_S$ , par la relation (6.11).

$$\frac{\rho_P}{\rho_S} = 1 - \beta_P \quad (6.11)$$

- **La porosité totale du lit**  $\varepsilon_T$  est accessible grâce à une mesure de la masse volumique apparente du lit de particules  $\rho_A$ .

$$\frac{\rho_A}{\rho_S} = 1 - \varepsilon_T \quad (6.12)$$

$\varepsilon_T$ ,  $\varepsilon$ , et  $\beta_P$ , sont liées par la relation suivante :

$$\varepsilon_T = \varepsilon + (1 - \varepsilon)\beta_P \quad (6.13)$$

La figure (6.7) reprend de façon synthétique les définitions précédentes.

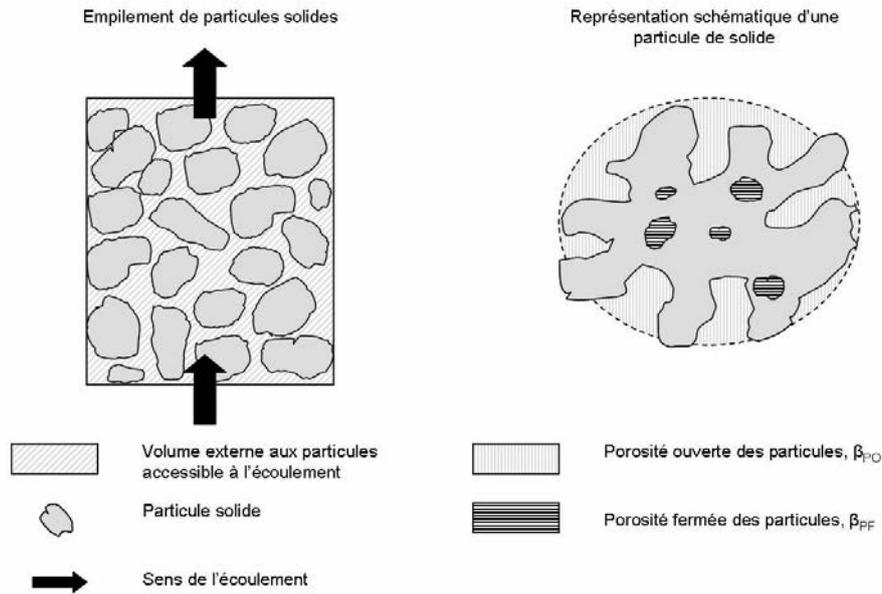


FIG. 6.7 – Schéma synthétique des définitions de la porosité d'un lit de particules solides

Dans le cas du réactif CuO, les grandeurs récapitulées dans le tableau (6.8) ont été déterminées expérimentalement. Les techniques expérimentales correspondantes sont décrites dans le chapitre 5.

Propriété	Valeur
$\rho_S$	6300 kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_A$	1810 kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_P$	3150 kg.m <sup>-3</sup>
$\varepsilon_T$	0,7
$\beta_P$	≈ 0,5

TAB. 6.8 – Principales grandeurs caractérisant la structure poreuse du réactif CuO

### 6.5.1.3 Caractérisation de la structure solide par observation microscopique interne et externe

Afin de réaliser des observations en coupe au microscope optique, des grains d'oxyde sont enrobés dans une résine transparente dont la surface est ensuite polie jusqu'à ce que l'intérieur du solide soit observable. La photo de la figure (6.8) représente deux grains d'oxyde brut grossis 20 fois. Sur la partie droite est observable un grain pour lequel le polissage a permis de faire apparaître le coeur de particule, et sur la partie gauche la surface externe d'un grain encore situé sous une fine couche de résine. La figure (6.9) montre quant à elle l'intérieur d'un grain de CuO, grossi 100 fois.

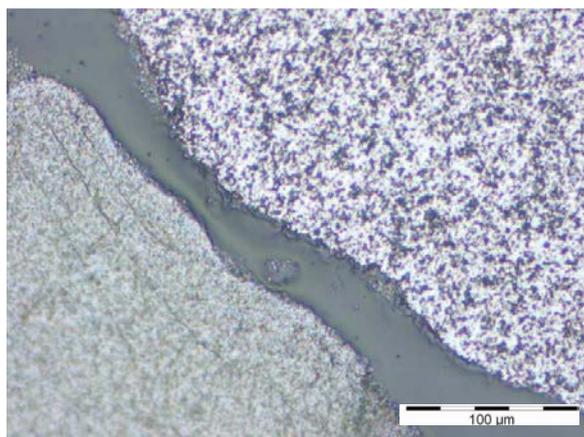


FIG. 6.8 – Observation microscopique de grains de CuO, grossissement x20

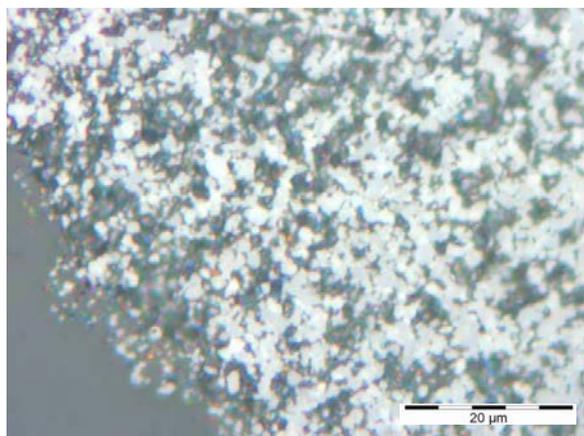


FIG. 6.9 – Coupe d'un grain d'oxyde CuO brut, grossissement x100

On met ici en évidence le fait que la particule possède une importante porosité. A la lumière des autres résultats de cette étude de structure, il est possible de conclure que la porosité observée est essentiellement ouverte : les pores sont interconnectés. Ce résultat est confirmé par une mesure en pycnométrie hélium, qui montre une porosité fermée négligeable. La structure des particules d'oxyde est assimilable à un agrégat de grains fins. D'après la figure (6.9), on peut estimer la taille moyenne de ces grains à environ 400 nm, ce qui est voisin de la valeur déterminée par calcul dans le paragraphe (6.5.1.1).

#### 6.5.1.4 Granulométrie

La distribution des tailles de particules est étalée, comme le montre les figures de l'annexe F. Le diamètre moyen des sphères équivalentes aux grains issus des mesures granulométriques est de 1,72 µm.

A l'aide des mesures réalisées sur la structure de l'oxyde de cuivre initial, un état de référence du réactif a été défini, pour déceler par comparaison d'éventuelles modifications de structure dues aux transformations chimiques mises en oeuvre. Les mêmes techniques de caractérisation de la structure solide ont donc été utilisées sur les produits de réaction, afin de mettre en évidence ces modifications de structure.

## 6.5.2 Etude de la structure du produit solide après réaction

### 6.5.2.1 Détermination de la surface spécifique du produit solide de réaction

Des échantillons de cuivre résultant des essais d'oxydations des impuretés gazeuses ont été sélectionnés pour l'évaluation de leur surface spécifique en exploitant la théorie BET monocouche. Les essais auxquels ont été soumis ces échantillons ont une durée moyenne d'environ 5 jours. Le tableau (6.9) présente les analyses réalisées, ainsi que les résultats obtenus. L'échantillon référencé BET0 correspond à l'oxyde de cuivre non encore soumis au flux réactif, qui sert de référence. Celui référencé BET5 correspond à un échantillon soumis à une rampe de température, sans réaction chimique.

N ° Echantillon	Température de réaction	Réactif(s) gazeux	Surface spécifique $a_s$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
BET0 (référence)	brut	-	4,96
BET1	200 ° C	H <sub>2</sub>	1,57
BET2	250 ° C	CO/H <sub>2</sub>	1,55
BET3	300 ° C	CO/H <sub>2</sub>	1,21
BET4	350 ° C	CO/H <sub>2</sub>	0,78
BET5	150 à 400 ° C	-	0,82

TAB. 6.9 – Résultats des mesures de surface spécifique par la méthode BET

Dans tous les cas recensés dans le tableau (6.9), la surface spécifique des échantillons diminue au moins d'un facteur 3 entre son état initial et son état post-réactionnel. En constatant l'évolution de  $a_s$  dans le cas des échantillons BET2 à BET4, l'influence de la température de réaction sur la diminution de la surface spécifique apparaît. L'échantillon BET5, sur lequel aucune réaction chimique n'a eu lieu, a été soumis à une rampe de température allant de 150 ° C à 400 ° C.  $a_s$  passe dans ce cas d'environ 5  $m^2 \cdot g^{-1}$  initialement à 0,82  $m^2 \cdot g^{-1}$ , ce qui permet de supposer que la température en elle-même a un effet sur l'évolution de la structure des particules, indépendamment de la réaction. On peut supposer l'existence d'un phénomène de frittage partiel au sein des grains. Ce point fait l'objet d'une discussion détaillée dans le paragraphe 6.5.3.

### 6.5.2.2 Evaluation de la porosité interne des particules de cuivre

La technique de la pycnométrie à l'hélium permet de mesurer la densité des échantillons analysés, en utilisant la capacité de l'hélium à pénétrer dans l'intégralité de la porosité ouverte en raison de sa petite taille moléculaire. Par comparaison avec la densité du même composé chimique pur non poreux, il est ainsi possible de calculer la porosité fermée des particules. Dans le cas de la réaction de l'hydrogène et du CuO, avec une température de réacteur de 150 ° C, la valeur de la porosité interne fermée est de 7,3%, alors que l'oxyde de cuivre initial présente une porosité interne fermée négligeable. Il y a donc une fermeture de la porosité ouverte.

D'autre part, pour les deux impuretés à oxyder, la réaction chimique résulte du point de vue de la phase solide en la transformation de CuO en Cu, l'oxygène initialement présent quittant le solide en formant une molécule d'eau ou de dioxyde de carbone. Le départ des atomes d'oxygène de la structure solide crée dans cette dernière des lacunes jusqu'au coeur des grains. Il en résulte un réarrangement de la structure solide. Il aurait été intéressant de disposer de la valeur de la porosité ouverte pour qualifier plus précisément ce réarrangement.

### 6.5.2.3 Observations microscopiques des particules de cuivre issues de la réduction du CuO

En procédant par comparaison entre les figures (6.9) et (6.10), il est possible de constater l'existence de davantage de zones sombres, qui mettent en évidence les parties poreuses du solide observé, ce qui confirme les conclusions du paragraphe précédent. Il n'est cependant pas possible, avec ces seules images, de conclure sur la nature ouverte ou fermée de la porosité engendrée par la réaction chimique. D'après la figure (6.10), le diamètre moyen des grains de la sous-structure des grains de cuivre est de l'ordre de 1  $\mu m$ . En appliquant la relation (6.8) à la valeur de la surface spécifique des échantillons BET 1 à BET 3, qui est d'environ 1,3  $m^2 \cdot g^{-1}$ , on trouve un diamètre équivalent de particule d'environ 700 nm.

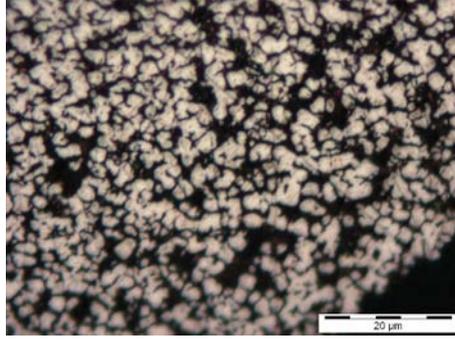


FIG. 6.10 – Coupe d'un grain de cuivre, grossissement x100

#### 6.5.2.4 Granulométrie des particules de cuivre issues de la réduction du CuO

La macrographie d'un échantillon composé d'une centaine de grains de cuivre résultant de l'oxydation de CuO par H<sub>2</sub> à 150 ° C a été soumise à une analyse statistique d'image pour déterminer le diamètre du cercle équivalent (DCE) aux grains, et ainsi le comparer au DCE du réactif brut (voir Annexe F). La mesure fournit le résultat suivant : DCE(Cu)=1,4.10<sup>-3</sup> m, qui correspond à une diminution de 20%. La particule s'affaisse donc légèrement sur elle-même sous l'effet de la température, et la distribution est moins étalée que pour le réactif brut.

### 6.5.3 Discussions des résultats : évolution de la structure du produit de réaction

Il a été mis en évidence grâce à des analyses structurales du réactif et du produit solide de réaction que le solide, ne présentant initialement pas de porosité fermée, possède à l'issue de sa réduction par les impuretés gazeuses de l'hélium une porosité fermée accrue, une surface spécifique amoindrie d'un facteur 3 environ, ainsi qu'une diminution du rayon moyen de grain.

L'auto-diffusion du cuivre dans le cuivre est quantifiable par le calcul du coefficient correspondant, par la relation (6.14) :

$$D = D_0 \exp \left[ -\frac{Q}{RT} \right] \quad (6.14)$$

$D_{Cu}$  est le coefficient d'autodiffusion du cuivre, en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

$D_0$  est appelé facteur de fréquence, et exprimé en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

$Q$  est l'énergie d'activation de l'autodiffusion en kJ.mol<sup>-1</sup>.

Dans la littérature [7], on trouve :

$$D_0(Cu) = 207, 2kJ.mol^{-1}$$

$$Q(Cu) = 6, 2.10^{-5}m^2.s^{-1}$$

Sur la gamme de température 0-400 ° C, ce coefficient d'auto-diffusion est de l'ordre de 10<sup>-21</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-2</sup>. Cet ordre de grandeur montre que l'auto-diffusion à l'intérieur des petits grains de CuO est peu importante. Cependant, étant donnée la structure divisée du matériau étudié, l'autodiffusion n'est pas le seul phénomène de diffusion mis en cause. Au niveau cristallographique, la multiplicité des grains de la sous-structure entraîne la présence de nombreux joints de grains. A leur niveau, la diffusion est facilitée, mais difficilement quantifiable. Ceci est également vrai en surface. Le coefficient de diffusion effectif du cuivre dans le solide étudié est donc probablement beaucoup plus important que la simple auto-diffusion.

Les mécanismes qui viennent d'être décrits entrent notamment en jeu lors du frittage des solides. Il est usuel d'utiliser la notion de température de Tammann, pour évaluer si le frittage est une hypothèse plausible. Elle est notée T<sub>m</sub>, définie par rapport aux températures de fusion des matériaux, et présentée dans le chapitre 2. En général T<sub>m</sub> est comprise entre 0,4 et 0,5 fois la température de fusion. Le tableau (6.10) liste les températures de fusion et de Tamman du cuivre et de l'oxyde de cuivre, issus de la littérature [5].

Nature du Solide	Température de fusion	Température de Tamman
CuO	1326 ° C	530 - 660 ° C
Cu	1083 ° C	433 - 541 ° C

TAB. 6.10 – Tableau récapitulatif des températures de fusion et des températures de Tamman pour le CuO et le Cu

Les températures mises en jeu sur CIGNE sont inférieures aux températures de Tamman. Cependant, la durée d'exposition des échantillons à ces températures est plus importante que lors de procédés habituels de frittage. Ces derniers consistent le plus souvent à traiter l'échantillon pendant quelques heures à une température au minimum égale à 0,7 fois la température de fusion du composé. Dans le cas de cette étude, les températures sont plus basses, mais la durée d'exposition des solides est beaucoup plus importante, de l'ordre de plusieurs jours. On peut donc supposer que cette durée compense la température, et qu'un frittage partiel a bien lieu. Ceci est appuyé par la mesure de la surface spécifique de l'échantillon BET5, dont les modifications de structure ne sont dues qu'à la température.

La réaction de réduction du solide donne également lieu à un réarrangement de la structure. Le départ de l'oxygène crée des lacunes, qui migrent, notamment sous l'effet des mécanismes de diffusion décrits précédemment. De plus, les réactions étudiées sont exothermiques, et les températures en coeur de lit en cours du processus réactionnel peuvent être sensiblement plus élevées que les températures imposées en paroi de réacteur et dans le flux gazeux entrant. La diffusion étant un processus thermiquement activé, la réaction chimique est donc également un vecteur indirect du frittage.

En plus de la densification des particules observées en les étudiant isolément après les essais d'oxydation des impuretés, un phénomène de légère agglomération à l'échelle du lit fixe a été mis en évidence dans le cas des réactions du CO. Ceci n'a pas été observé dans le cas de l'hydrogène, qui génère une réaction avec le CuO moins exothermique que le CO.

## 6.6 Conclusion

Ce chapitre a montré que la réaction d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone est totale pour chaque impureté prise séparément, respectivement à partir de 280 ° C et 150 ° C. Une compétition a été mise en évidence par des essais mettant en oeuvre ces deux réactions. Il a ainsi été démontré qu'il est nécessaire d'augmenter la température jusqu'à 300 ° pour s'en affranchir. A cette température, la concentration des deux impuretés est nulle en sortie de réacteur tant que le réactif solide n'est pas en défaut.

Les températures relativement élevées lors des essais, en plus des transformations chimiques, ont pour effet de modifier la structure du réactif, qui subit un frittage partiel, et donc une baisse significative de sa surface réactionnelle (voir paragraphe 6.5.2.1). Ceci peut être problématique au fil des cycles d'oxydation/régénération du lit fixe et nécessite d'être approfondi.

Les performances satisfaisantes de ce procédé d'oxydation ayant été mises en évidence dans ce chapitre, il est maintenant nécessaire de disposer d'indicateurs pour gérer ces performances en continu lors des essais sur le pilote HPC, et à plus grande échelle dans les systèmes de purification des réacteurs à caloporteur gaz. Parmi ces indicateurs, le temps de percée, ainsi que la forme des courbes correspondantes doivent pouvoir être déterminés afin d'optimiser les phases de basculement du réacteur en mode oxydation ou régénération. Ceci est faisable en déterminant un modèle de comportement du réacteur, qui permettra de tracer des courbes de percée théoriques. Ce point sera traité dans le chapitre 7. Les caractéristiques du lit fixe utiles à la qualification de l'écoulement du gaz dans le réacteur ont été déterminées ou rappelées ici : porosité interne, granulométrie, géométrie. Elles serviront d'une part de base pour étayer les hypothèses simplificatrices de représentation du solide lors de la détermination d'un modèle de comportement du réacteur. De plus, pour s'assurer de la reproductibilité des performances du procédé, il est nécessaire de pouvoir régénérer le CuO. Ceci fait l'objet du chapitre 8.

## Chapitre 7

# Modélisation de l'oxydation du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sur un lit d'oxyde de cuivre

Dans le chapitre précédent, nous avons obtenu un jeu de courbes de percée dont l'analyse quantitative et qualitative a permis de conclure à l'efficacité du procédé d'oxydation et à définir un domaine de conditions opératoires.

Pour un fonctionnement optimal du procédé d'oxydation, il est nécessaire non seulement de dimensionner les colonnes de réactif en fonction des objectifs de purification, mais également d'être capable de prévoir les phases de régénération, nécessaires pour assurer la continuité de la purification. Pour déterminer l'échelonnement dans le temps de ces phases, la connaissance de la quantité de réactif présent n'est pas suffisante, le phénomène de percée intervenant avant son épuisement complet par les réactions d'oxydation.

Le but de ce chapitre est donc de déterminer théoriquement les fronts de percée du réacteur, à partir de la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui influent sur leur forme, et de l'hydrodynamique du réacteur. Moyennant l'identification de modèles d'écoulement et de réaction adéquats, implémentés dans un programme de résolution numérique d'équations différentielles, des courbes de percée théoriques ont été obtenues et comparées aux résultats expérimentaux, afin de déterminer le modèle de comportement le plus adapté. Pour ce faire, après une description des caractéristiques hydrodynamiques du réacteur, une mise en équation du problème est proposée, dans un premier temps pour une cinétique de réaction quelconque. Cette résolution a été réalisée à l'aide des méthodes de résolution d'équations différentielles aux dérivées partielles du logiciel Matlab. La structure de la simulation numérique étant construite, il sera alors possible de tester différents modèles de cinétique réactionnelle, afin d'identifier les plus adaptés au réacteur de la boucle CIGNE.

### 7.1 Modélisation de l'écoulement dans le réacteur à lit fixe de la boucle CIGNE

Le réacteur expérimental utilisé pour réaliser les réactions d'oxydation des impuretés gazeuses CO et H<sub>2</sub> est un réacteur tubulaire à lit fixe, dont le principe de fonctionnement est schématisé sur la figure (7.1). Une présentation détaillée de son fonctionnement est faite dans le chapitre 4.

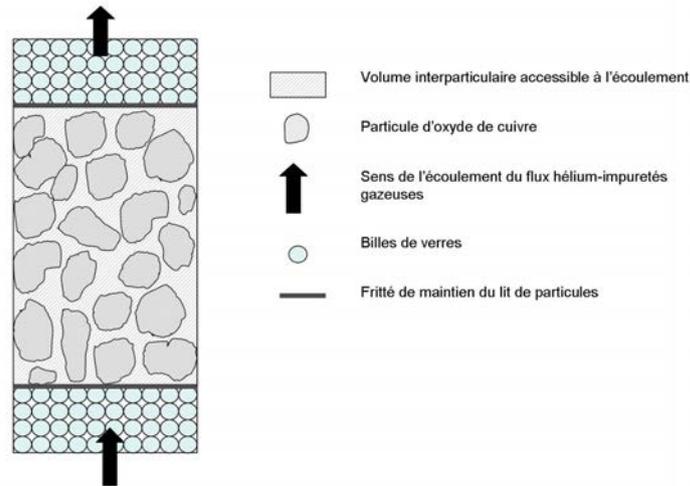


FIG. 7.1 – Représentation schématique du réacteur à lit fixe de la boucle CIGNE

Le fluide, composé d'hélium et d'impuretés gazeuses, circule dans le milieu poreux que forment les particules d'oxyde de cuivre, sur la surface desquelles se déroule la réaction d'oxydation.

Cet écoulement réactif en milieu poreux possède nécessairement un écart à l'idéalité, qui correspondrait à un écoulement de type piston pur. Deux approches sont classiquement retenues pour la modélisation de ce cas non idéal. Il s'agit du modèle piston-dispersion, ainsi que du modèle des mélangeurs en cascade, qui sont exposés dans le paragraphe suivant. Afin de valider a priori cette hypothèse, il aurait été intéressant de réaliser des expériences de traçage dans le réacteur pour déterminer la distribution des temps de séjour. Cependant, en pratique, compte tenu du temps de séjour moyen dans le lit fixe de réactif, le microchromatographe ne possède pas une réactivité suffisante. La durée d'une analyse est en effet au minimum de 2 minutes.

La mise en équation de ces modèles étant destinée à être appliquée aux réactions d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sur l'oxyde de cuivre, les notations prises à cette étape du raisonnement sont celle d'une réaction type notée :

$$aA_{fluide} + bB_{solide} = cC_{solide} + dD_{fluide} \quad (7.1)$$

### 7.1.1 Modèle piston-dispersion

Dans un réacteur à lit fixe non idéal, l'écart à l'écoulement piston parfait est dû à des effets hydrodynamiques dispersifs, qui suivent la loi de Fick. Le modèle le plus général prenant en compte ces effets est le modèle piston à dispersion axiale et radiale : une partie des phénomènes dispersifs est due à la dispersion suivant l'axe d'écoulement  $z$ , et l'autre selon le rayon du réacteur cylindrique  $r$ , avec les notations définies sur la figure (7.2). Il est supposé que les coefficients de dispersion sont constants dans tout le réacteur.

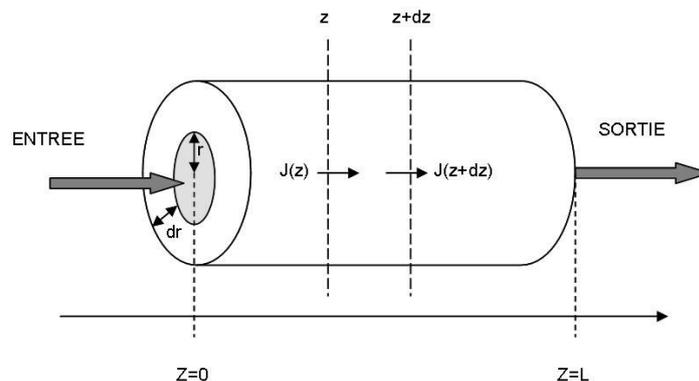


FIG. 7.2 – Représentation schématique du modèle piston à dispersion axiale et radiale

En tenant compte de ces effets dispersifs, ainsi que de la convection, le flux de matière  $J_i$  d'une impureté gazeuse  $i$  dans un écoulement non réactif est donné par :

$$J_i = uC_i - D_{ax} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} - D_{rad} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (7.2)$$

$D_{ax}$  est le coefficient de dispersion axiale en  $m^2.s^{-1}$ .

$D_{rad}$  est le coefficient de dispersion radiale en  $m^2.s^{-1}$ .

Cependant, lorsque pour le réacteur considéré, le rapport  $D/d_p$  est important ( $D$  étant le diamètre du réacteur, et  $d_p$  le diamètre des particules de  $CuO$ ), il est usuel de négliger la dispersion radiale devant la dispersion axiale. C'est le cas pour le réacteur de CIGNE, qui présente un rapport  $D/d_p$  supérieur à 10. Le modèle retenu pour la représentation théorique de l'écoulement fluide sera donc le piston à dispersion axiale. Dans ce modèle d'écoulement, le flux de matière de l'équation (7.2) est alors simplifié de la façon suivante (Eq. 7.3) :

$$J_i = uC_i - D_{ax} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (7.3)$$

### 7.1.1.1 Mise en équation du comportement du réacteur d'oxydation

#### Bilan matière en phase fluide

Le bilan matière sur chaque espèce chimique en phase fluide est établi selon la méthode explicitée par la figure (7.3), qui traduit les lois de conservation de la matière dans le cas d'un flux réactif. Les notations définies sur la figure (7.4) seront utilisées pour ces bilans.

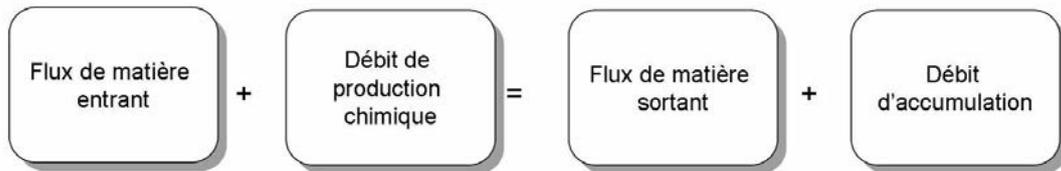


FIG. 7.3 – Principe du bilan matière sur la phase réactive fluide

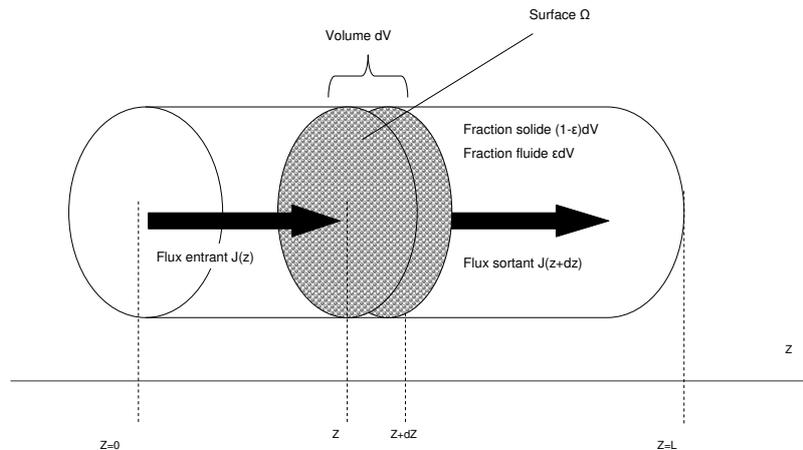


FIG. 7.4 – Représentation schématique du modèle piston à dispersion axiale

En raisonnant sur une impureté gazeuse donnée dont la concentration est notée  $C$ , et sur une tranche de réacteur de volume  $dV$ , il vient :

Expression du flux convectif entrant :

$$\varepsilon \Omega u C(z)$$

Expression du flux dispersif entrant :

$$-D_{ax} \Omega \varepsilon \frac{\partial C(z)}{\partial z}$$

Expression du terme de production chimique, rapporté à la phase solide :

$$\nu \Omega (1 - \varepsilon) dz \cdot \bar{r}_p(z)$$

Expression du flux convectif sortant :

$$\varepsilon \Omega u C(z + dz)$$

Expression du flux dispersif sortant :

$$-D_{ax} \Omega \varepsilon \frac{\partial C(z + dz)}{\partial z}$$

Expression du terme d'accumulation :

$$\varepsilon \Omega \frac{\partial C(z)}{\partial t}$$

$\varepsilon$  est la porosité externe du lit fixe.

$\Omega$  est la section du réacteur, qui est constante, et exprimée en  $m^2$ .

$u$  est la vitesse interstitielle dans le lit en  $m \cdot s^{-1}$ .

$\nu$  est le coefficient stoechiométrique du réactif fluide dans l'équation bilan considérée. Dans l'équation de référence (Eq.7.1),  $\nu = \frac{b}{a}$ .

$C(z)$  est la concentration de l'espèce considérée dans le fluide en  $mol \cdot m^{-3}$ .

$\bar{r}_p(z)$  est la vitesse apparente de réaction, en  $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$  de particule.

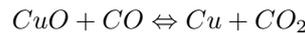
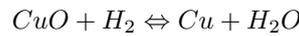
Le principe de conservation de la matière permet alors d'écrire :

$$\varepsilon \Omega u C(z) - D_{ax} \Omega \varepsilon \frac{\partial C(z)}{\partial z} + \nu \Omega (1 - \varepsilon) dz \cdot \bar{r}_p(z) = \varepsilon \Omega u C(z + dz) - D_{ax} \Omega \varepsilon \frac{\partial C(z + dz)}{\partial z} + \varepsilon \Omega \frac{\partial C(z)}{\partial t} \quad (7.4)$$

La concentration en impureté étant une fonction continue et dérivable, il est possible mathématiquement, d'écrire :

$$C(z + dz) - C(z) = \frac{\partial C(z)}{\partial z} dz \quad (7.5)$$

Dans le cas des réactions d'oxydation étudiées, qui sont rappelées ci-dessous, le coefficient stoechiométrique des réactifs gazeux est toujours égal à -1.



Après simplification, le bilan matière peut donc s'écrire de la façon suivante

$$\frac{\partial C(z)}{\partial t} = -u \frac{\partial C(z)}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \bar{r}_p(z) \quad (7.6)$$

### Bilan matière en phase solide

La réaction entre le gaz contenant l'impureté et l'oxyde de cuivre entraîne la consommation de ce solide. La vitesse de disparition de  $CuO$  en fonction du temps dans ce réacteur s'écrit :

$$\frac{\partial n_{CuO}}{\partial t} = \nu \Omega dz (1 - \varepsilon) \bar{r}_p(z) \quad (7.7)$$

$n_{CuO}$  est la quantité de CuO présente dans la tranche de réacteur de volume  $dV$  à un instant donné, en mol.

En introduisant la définition du taux de conversion de l'oxyde de cuivre  $X_{CuO}$ , la quantité restant dans le volume  $dV$  à un instant donné est :

$$n_{CuO} = n_{CuO,0}(1 - X_{CuO}) \quad (7.8)$$

$n_{CuO,0}$  est la quantité initiale de CuO dans le volume  $dV$ , en mol.

En traduisant la quantité de matière  $n_{CuO,0}$  en unité de masse, il vient :

$$n_{CuO,0} = \frac{m_{CuO,0}}{M_{CuO}} \quad (7.9)$$

$M_{CuO}$  est la masse molaire de l'oxyde de cuivre en  $kg \cdot mol^{-1}$ .

$m_{CuO,0}$  est la masse initiale d'oxyde de cuivre dans le volume élémentaire  $dV$  en kg.

Puis, en dérivant cette expression par rapport au temps :

$$\frac{\partial n_{CuO}}{\partial t} = -\frac{dm_{CuO,0}}{M_{CuO}} \cdot \frac{\partial X_{CuO}}{\partial t} \quad (7.10)$$

$dm_{CuO,0}$  est la masse de CuO initialement présente dans le volume  $dV$ .

En égalant les équations (7.10) et (7.7), et en remarquant que

$$\frac{dm_{CuO,0}}{\Omega dz(1 - \varepsilon)} = \frac{dm_{CuO,0}}{dV_{solide}} = \rho_{CuO,app} \quad (7.11)$$

$\rho_{CuO,app}$  est la masse volumique apparente des particules d'oxyde de cuivre en  $kg \cdot m^{-3}$ .

Le bilan matière sur la phase solide s'écrit finalement :

$$\frac{\partial X_{CuO}(z)}{\partial t} = \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO,app}} \bar{r}_p(z) \quad (7.12)$$

### Système global, pour une impureté gazeuse unique dans l'hélium

En regroupant les bilans en phase fluide et en phase solide, il vient finalement le système suivant, qui régit le comportement du réacteur selon le modèles piston à dispersion axiale :

$$\frac{\partial C(z)}{\partial t} = -u \frac{\partial C(z)}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \bar{r}_p(z)$$

$$\frac{\partial X_{CuO}(z)}{\partial t} = \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO,app}} \bar{r}_p(z)$$

Le coefficient de dispersion axiale est supposé identique pour les deux impuretés gazeuses en raison de la forte dilution de celles-ci dans l'hélium.

### Système global, pour deux impuretés gazeuses dans l'hélium

Dans le cas de l'oxydation simultanée de deux espèces, indicées 1 et 2, dans le réacteur, comme cela est prévu dans les conditions des procédés de purification de l'hélium, le système d'équations qui régit le comportement du réacteur d'oxydation est constitué des 3 équations suivantes :

$$\frac{\partial C_1(z)}{\partial t} = -u \frac{\partial C_1(z)}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_1(z)}{\partial z^2} - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} r_{p1}(z) \quad (7.13)$$

$$\frac{\partial C_2(z)}{\partial t} = -u \frac{\partial C_2(z)}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_2(z)}{\partial z^2} - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} r_{p2}(z) \quad (7.14)$$

$$\frac{\partial X_{CuO}(z)}{\partial t} = \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO,app}} (r_{p1}(z) + r_{p2}(z)) \quad (7.15)$$

### 7.1.1.2 Conditions initiales et aux limites du domaine géométrique de résolution

Le cas modélisé est celui d'un réacteur dit 'fermé-fermé', pour un écoulement piston à dispersion axiale. Dans ce cas, les conditions de continuité du flux en entrée sur la variable concentration, de type Neumann, sont données dans [54] :

$$uC_0 = \left( uC(z) - D_{ax} \frac{\partial C(z)}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (7.16)$$

Ceci revient à écrire, lorsque  $z=0$  à tout instant,

$$uC_0 = uC - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z}$$

et lorsque  $z=L$ ,

$$-D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

$C_0$  est la consigne de concentration en entrée de réacteur en  $\text{mol.m}^{-3}$ , à tout instant.  
 $L$  est la longueur du réacteur en m.

L'initialisation du système est la suivante :

Pour  $t=0, z=0$ ,

$$uC_0 = uC - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z}$$

Pour  $t=0, z>0$ ,

$$C = 0$$

Pour  $t=0, z=L$ ,

$$X_{CuO} = 0$$

Le système d'équation à résoudre est donc à cette étape complètement défini, et une méthode de résolution numérique peut être élaborée pour le résoudre. Auparavant, il est cependant nécessaire de connaître la valeur des paramètres qui interviennent dans les équations. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

### 7.1.1.3 Etude paramétrique

Les coefficients de dispersion peuvent être estimés grâce au nombre de Peclet axial, à l'échelle de la particule, qui permet de comparer l'importance relative des effets convectifs et dispersifs dans un écoulement en lit fixe de particules. Ce nombre est donné par la relation (7.17).

$$Pe_{ax} = \frac{ud_p}{D_{ax}} \quad (7.17)$$

Des corrélations de la littérature permettent d'avoir accès à cette grandeur, en tant que fonction du nombre de Reynolds (Eq.7.18), et du nombre de Schmidt (Eq.7.19). Le couplage de l'équation (7.17) avec ces corrélations, dont les plus courantes sont présentées dans le tableau (7.1) permet d'avoir accès au coefficient  $D_{ax}$ .

Auteurs	Corrélations
Edwards et Richardson [26]	$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,73\varepsilon}{Re \cdot Sc} + 0,5 \left( 1 + \frac{9,49\varepsilon}{Re \cdot Sc} \right)^{-1}$
Wakao et Funazkri [75]	$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{\alpha\varepsilon}{Re \cdot Sc} + 0,5$ pour des particules non poreuses $\alpha = 0,7$ pour des particules non poreuses $\alpha \leq 20/\varepsilon$ pour des particules poreuses
Koch et Brady [39]	$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{\varepsilon}{Re \cdot Sc} + \frac{3}{4}\varepsilon + \frac{\Pi^2\varepsilon(1-\varepsilon)}{6} \ln(Re \cdot Sc)$
Gunn [33]	$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,714\varepsilon}{Re \cdot Sc} + \frac{\sigma_v^2}{2} + (1 - \sigma_v^2) \left\{ \gamma(1-p)^2 + \gamma^2 p(1-p)^3 \left[ \exp\left(-\frac{1}{\gamma p(1-p)}\right) - 1 \right] \right\}$ $\gamma = \frac{0,043 Re Sc}{(1-\varepsilon)}$ $p = 0,33 \exp(-24/Re) + 0,17$ valable dans le cas d'une sphère

TAB. 7.1 – Corrélations de calcul du nombre de Peclet de grain axial

Le nombre de Reynolds de particule, noté  $Re$ , compare les effets inertiels et visqueux. Il apporte des informations sur le régime d'écoulement autour des grains du lit considéré, et est donné par la relation (7.18).

$$Re = \frac{u_v d_p \rho}{\mu} \quad (7.18)$$

$u_v$  est la vitesse en fût vide en  $\text{m.s}^{-1}$ .

$d_p$  est le diamètre moyen de particule en m.

$\rho$  est la masse volumique en  $\text{kg.m}^{-3}$ .

$\mu$  est la viscosité dynamique en Pa.s.

Le nombre de Schmidt permet quant à lui d'estimer l'importance relative de la viscosité cinématique et de la diffusion (Eq. 7.19). Il permet de caractériser les écoulements fluides dans lesquels interviennent simultanément des effets visqueux et du transfert de matière par diffusion.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (7.19)$$

Ces deux nombres adimensionnels sont calculés en annexe A sur la gamme de température 0-400 ° C. Dans cette annexe figure également la méthode de calcul utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion moléculaire  $D_m$ . On montre ainsi que globalement, sur cette gamme de température :

$$0,4 \leq Re \leq 0,7$$

$$1 \leq Sc \leq 2$$

Il ressort, en utilisant la corrélation d'Edwards et Richardson [26], du tableau (7.1), que le nombre de Peclet axial compris entre 1 et 3 sur la plage de température étudiée. Cela revient à considérer un écoulement dans lequel que le coefficient  $D_{ax}$  est globalement de l'ordre de  $5.10^{-5}$  à  $1.10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

Plus globalement, il est possible de définir un nombre de Peclet global au niveau des particules, défini par rapport à la diffusivité moléculaire,  $D_m$ . Il est alors donné par la relation 7.20 :

$$Pe_g = \frac{Re \cdot Sc}{\varepsilon} = \frac{u \cdot d_p}{D_m} \quad (7.20)$$

$u$  est la vitesse interstitielle dans le réacteur en  $\text{m.s}^{-1}$  :  $u = u_v/\varepsilon$ .

La diffusivité moléculaire  $D_m$  étant du même ordre de grandeur que la dispersion axiale, on montre que  $Pe_g$  est également proche de l'unité. En travaillant cette expression du nombre de Peclet, il est possible de mettre en évidence que :

$$Pe_g = \frac{t_D}{t_C} \quad (7.21)$$

$t_D$  est le temps caractéristique de diffusion à travers une particule, en s.

$t_C$  est le temps caractéristique de circulation du gaz sur une distance équivalente à la taille d'une particule, en s.

On peut donc en déduire que le transfert de matière par diffusion et le transfert de matière via l'écoulement se font à des vitesses comparables.

Les paramètres du modèle piston à dispersion axiale ont donc été présentés ici. Le programme de simulation du comportement du réacteur repose sur la résolution des systèmes d'équations présentés dans le paragraphe précédent. La méthodologie adoptée pour leur résolution est présentée dans ce qui suit.

#### 7.1.1.4 Méthode de résolution numérique

Le système d'équations différentielles établi dans le paragraphe précédent est de type PDE (Partial Differential Equation) et n'admet pas de solution analytique. La première étape de la méthode de résolution de ce système consiste donc à élaborer une discrétisation spatiale du réacteur, afin de transformer le système existant en système de type ODE (Ordinary Differential Equation). Ensuite, une méthode de

type Gear [28] est utilisée pour résoudre le système ainsi réécrit, à l'aide du logiciel Matlab. Ce solveur permet donc d'obtenir in fine la concentration en impureté gazeuse à chaque noeud du maillage spatial, ainsi que le taux de conversion de l'oxyde, en fonction du temps. L'annexe H explicite cette méthode de résolution dans le détail. Cependant, il existe une autre possibilité de modéliser l'écoulement dans le réacteur, en les représentant par un enchaînement de mélangeurs parfaitement agités. Elle est présentée dans le paragraphe suivant. Ces approches font l'objet d'une comparaison dans l'annexe H.

### 7.1.2 Modèle des mélangeurs en cascade [74]

Le modèle des mélangeurs parfaitement agités en cascade consiste à modéliser un réacteur tubulaire en écoulement piston par un enchaînement de  $J$  réacteurs idéaux agités continus, comme le montre la figure (7.5).

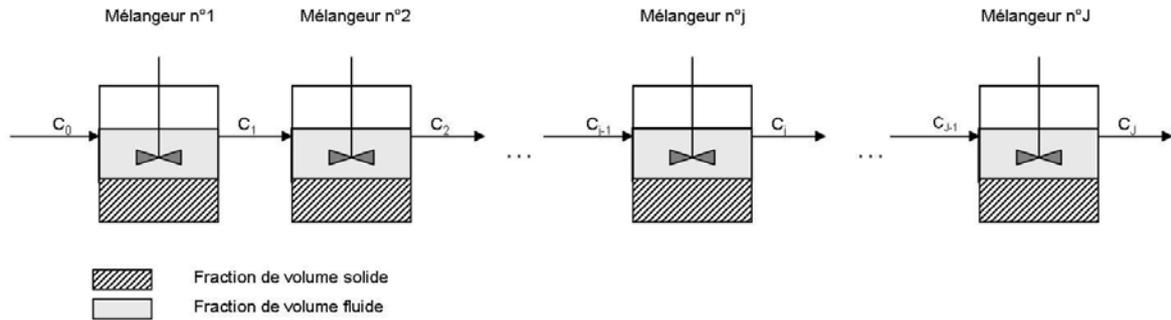


FIG. 7.5 – Représentation schématique du modèle des mélangeurs en cascade

Cette approche est équivalente au modèle piston-dispersion axiale lorsque le nombre de Peclet du réacteur, noté  $Pe_R$ , est suffisamment important. La base physique de ce domaine revient à considérer les espaces vides entre les grains du lit fixe comme une série de petites réacteurs successifs, où la turbulence réalise un mélange uniforme. L'intérêt de ce modèle, qui est du point de vue théorique, équivalent au modèle piston-dispersion axiale, est que la résolution numérique des équations de ce modèle est plus simple. En effet, les algorithmes de résolution des systèmes d'équation ainsi définis sont plus stables, et plus économes en temps de calcul.

#### 7.1.2.1 Mise en équation du comportement du réacteur d'oxydation

En reprenant le principe de réalisation des bilans matières de la figure (7.3), et en l'appliquant au  $j^{me}$  mélangeur parfaitement agité, il vient :

Expression du flux de matière entrant :

$$Q_v \cdot C_{j-1}$$

Expression du terme de débit de production chimique :

$$\nu r_{pj}^- \frac{m_{CuO}}{J \cdot \rho_{CuO,app}} = \nu r_{pj}^- (1 - \varepsilon) \frac{V_R}{J}$$

Expression du flux de matière sortant :

$$Q_v \cdot C_j$$

Expression du terme de débit d'accumulation en phase fluide :

$$\frac{\varepsilon V_R}{J} \frac{dC_j}{dt}$$

$Q_v$  est le débit molaire total dans le mélangeur en  $m^3 \cdot s^{-1}$

$C_j$  est la concentration de l'espèce considérée dans le mélangeur  $j$  en  $mol \cdot m^{-3}$

$\varepsilon$  est le taux de vide de l'empilement des particules de CuO (i.e. porosité externe du lit fixe)

$r_{pj}^-$  est la vitesse apparente de réaction dans le mélangeur  $j$  en  $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$  de particule

$m_{CuO}$  est la masse initiale de CuO dans le réacteur expérimental en kg

$V_R$  est le volume du réacteur expérimental en  $m^3$

$\rho_{CuO,app}$  est la masse volumique apparente des particules d'oxyde de cuivre en  $kg.m^{-3}$

Finalement, il vient, pour la phase fluide :

$$\frac{dC_j}{dt} = Q_v C_{j-1} \frac{J}{\varepsilon V_R} - Q_v C_j \frac{J}{\varepsilon V_R} - r_{pj}^- \frac{m_{CuO}}{\rho_{CuO,app} \varepsilon V_R} \quad (7.22)$$

Le bilan sur la phase solide dans le mélangeur parfaitement agité n'j s'écrit de la même façon que dans l'équation (7.12), car la phase solide est stationnaire. Elle est rappelée ci-dessous :

$$\frac{\partial X_{CuO,j}}{\partial t} = \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO,app}} r_{pj}^-$$

#### Système global, pour une impureté gazeuse unique dans l'hélium

Finalement, le système global régissant le comportement du réacteur dans le cas du modèle des mélangeurs en cascade s'écrit sous la formes des équations (7.22) et (7.12) :

$$\begin{aligned} \frac{dC_j}{dt} &= Q_v C_{j-1} \frac{J}{\varepsilon V_R} - Q_v C_j \frac{J}{\varepsilon V_R} - r_{pj}^- \frac{m_{CuO}}{\rho_{CuO,app} \varepsilon V_R} \\ \frac{\partial X_j}{\partial t} &= \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO,app}} r_{pj}^- \end{aligned}$$

#### Système global, pour deux impuretés gazeuses dans l'hélium

Les deux impuretés sur lesquelles portent les deux équations suivantes, sont indicées 1 et 2.

$$\frac{dC_{1,j}}{dt} = Q_v C_{1,j-1} \frac{J}{\varepsilon V_R} - Q_v C_{1,j} \frac{J}{\varepsilon V_R} - r_{p1,j}^- \frac{m_{CuO}}{\rho_{CuO,app} \varepsilon V_R} \quad (7.23)$$

$$\frac{dC_{2,j}}{dt} = Q_v C_{2,j-1} \frac{J}{\varepsilon V_R} - Q_v C_{2,j} \frac{J}{\varepsilon V_R} - r_{p2,j}^- \frac{m_{CuO}}{\rho_{CuO,app} \varepsilon V_R} \quad (7.24)$$

$$\frac{\partial X_{CuO,j}}{\partial t} = \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO,app}} (r_{p1,j}^- + r_{p2,j}^-) \quad (7.25)$$

#### 7.1.2.2 Conditions initiales et aux limites du domaine géométrique de résolution

Dans le premier mélangeur,

$$\left( \frac{dC_1}{dt} \right) = Q_v C_0 \frac{J}{\varepsilon V_R} - Q_v C_1 \frac{J}{\varepsilon V_R} - r_{p1}^- \frac{m_{CuO}}{\rho_{CuO,app} \varepsilon V_R} \quad (7.26)$$

$C_0$  est la consigne de concentration en entrée de réacteur en  $mol.m^{-3}$ .

L'initialisation du système est la suivante :

à  $t=0$ , dans tous les mélangeurs  $j$ ,  $C = 0$  et  $X_{CuO} = 0$

#### 7.1.2.3 Etude paramétrique

Le nombre  $J$  de mélangeurs représentant correctement l'écoulement est défini par :

$$Pe_R = 2 \cdot J = \frac{uL}{D_{ax}} \quad (7.27)$$

Dans le cas où seule la dispersion axiale est considérée, cette définition du nombre de Peclet est reliée au Peclet de grain axial (estimé grâce aux corrélations du tableau (7.1) par la relation (7.28).

$$Pe_R = Pe_{ax} \cdot \frac{L}{d_p} \quad (7.28)$$

Le calcul du nombre de mélangeurs parfaitement agités dans les conditions de la boucle CIGNE est détaillé en annexe A. Il est de l'ordre de 20 à 30 en général.

#### 7.1.2.4 Méthode de résolution numérique

A la différence des équations de type PDE définies par le modèle piston à dispersion axiale, il n'est pas nécessaire de construire un maillage spatial à proprement parler, car la représentation du réacteur par un nombre fini de mélangeurs est équivalente à une discrétisation spatiale. Les méthodes de résolution utilisées sont ensuite tout à fait similaires à celles utilisées pour le modèle piston-dispersion (voir Annexe H).

Dans le cas de deux modèles d'écoulement, et pour une expression quelconque de la vitesse apparente de réaction  $\bar{r}_p$ , la mise en équation de l'écoulement réactif dans le réacteur de la boucle CIGNE a été réalisée, et les outils nécessaires à la résolution numérique du système résultant présentés dans le cas général. Il est maintenant nécessaire d'explicitier l'expression de  $\bar{r}_p$  dans ces équations, moyennant le choix d'un modèle cinétique adapté.

## 7.2 Modélisation de la cinétique réactionnelle d'oxydation

Dans un réacteur hétérogène, il est délicat d'accéder directement à la constante de réaction intrinsèque par des mesures expérimentales. La vitesse apparente dans ce type de réacteur est en effet tributaire de nombreux phénomènes. Elle englobe non seulement la cinétique intrinsèque de réaction, mais aussi les cinétiques de transfert de matière, interne ou externe. Afin de déterminer le mode de consommation des particules d'oxyde de cuivre, il est donc nécessaire d'identifier quels sont les phénomènes qui influent de façon prépondérante sur la vitesse apparente de réaction. Ceci permettra de déterminer, à partir des données de la littérature, une expression adaptée de  $\bar{r}_p$ .

Pour cela, les grandeurs caractéristiques des phénomènes de transfert interne et externe seront dans un premier temps évaluées, pour déterminer si leur ordre de grandeur constitue une limitation à l'oxydation dans le réacteur de la boucle CIGNE, et présélectionner des modèles de représentation de la cinétique, qui seront ensuite utilisés dans les modèles d'écoulement des mélangeurs en cascade. La résolution des systèmes d'équations ainsi définis fournit la concentration en impureté gazeuse ainsi que le taux de conversion de l'oxyde de cuivre en tout point du maillage et à chaque instant. La concentration théorique en sortie de réacteur en fonction du temps peut donc ensuite être comparée à son équivalent expérimental pour valider les modèles de comportement testés.

### 7.2.1 Origines des limitations du processus réactionnel

#### 7.2.1.1 Limitations diffusionnelles externes

Afin d'évaluer si, dans le cas particulier du réacteur de la boucle CIGNE, le transfert de matière entre le milieu externe et les particules est limitant, il est nécessaire de déterminer le coefficient de transfert externe  $k_e$ , qui est défini selon une théorie du type LDF (Linear Driving Force). Cette formalisation est issue d'une linéarisation de la loi de Fick, comme le montre l'équation (7.29).

$$J = -D_m \frac{dC}{dz} \quad (7.29)$$

Par intégration il vient :

$$J = -D_m \frac{\Delta C}{\Delta z} \quad (7.30)$$

$k_e$  est alors défini par l'équation (7.31), selon les notations explicitées sur la figure (7.6), tel que :

$$J = k_e (C_e - C_s) \quad (7.31)$$

Et alors, cela revient à considérer que

$$k_e = \frac{D_m}{\delta} \quad (7.32)$$

$J$  est le flux de matière entre le milieu externe et la surface de particule en  $\text{mol.s}^{-1}$ .

$C_e$  est la concentration dans le milieu extérieur en  $\text{mol.m}^{-3}$ .

$C_s$  est la concentration en surface de la particule d'oxyde en  $\text{mol.m}^{-3}$ .

$k_e$  est le coefficient de transfert externe de matière en  $\text{m.s}^{-1}$ .

$\delta$  est l'épaisseur de la couche limite de transfert externe en m.

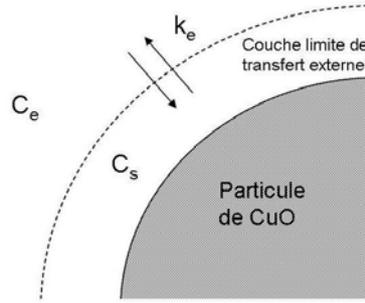


FIG. 7.6 – Principe du transfert de matière externe aux particules

De nombreuses corrélations existent dans la littérature pour calculer le coefficient de transfert externe. Elle reposent sur la prédétermination du nombre adimensionnel de Sherwood, en fonction des nombres de Schmidt et de Reynolds. Il est défini par la relation (7.33) :

$$Sh = \frac{k_e \cdot d_p}{D_m} \quad (7.33)$$

$d_p$  est le diamètre moyen des particules d'oxyde de cuivre en m.

$D_m$  est le coefficient de diffusion moléculaire en  $m^2 \cdot s^{-1}$ .

Ce nombre adimensionnel permet d'évaluer l'importance relative du transfert de matière externe et des phénomènes diffusifs. Parmi les corrélations de la littérature permettant de le calculer, celles récapitulées dans le tableau (7.2) sont adaptées au cas d'un écoulement gazeux.

Auteurs	Corrélations
Kunii et Levenspiel [40]	$Sh = 2 + 1,8 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{1/3}$
Yoshida et al. [80]	$Sh = 1,66 \cdot Re^{0,49} \cdot Sc^{1/3}$

TAB. 7.2 – Corrélations de calcul du nombre de Sherwood, issues de la littérature

Le nombre de Sherwood est calculé grâce à la corrélation de Kunii et Levenspiel [40]. Les valeurs prises par ce nombre adimensionnel sont calculées dans l'annexe A sur la gamme de température 0-400 ° C pour les deux couples hélium/hydrogène et hélium/monoxyde de carbone. Globalement, il vient :

$$4 \leq Sh(He/CO) \leq 5$$

$$3 \leq Sh(He/H_2) \leq 4$$

D'après la définition de ce nombre adimensionnel, il est alors possible de déduire la valeur du coefficient standard de transfert externe, tel que :

$$k_e = \frac{Sh \cdot D_m}{d_p} \quad (7.34)$$

Les calculs détaillés sont également récapitulés dans l'annexe A. Dans le cas des deux gaz considérés ( $H_2$  et  $CO$ ), et sur la gamme de température 150-400 ° C,  $k_e$  est globalement compris entre  $1.10^{-1}$  et  $7.10^{-1} m \cdot s^{-1}$ .

Cette valeur laisse supposer que la résistance au transfert externe est négligeable. Il sera cependant nécessaire de valider cette hypothèse a posteriori, lorsque la vitesse de réaction sera connue. Pour cela, on peut utiliser la notion de fraction de transfert externe  $f_e$ , définie par la relation 7.35, définie par Schweich [63].

$$f_e = \frac{\bar{r}_p \cdot d_p}{6 \cdot k_e \cdot C_e} \quad (7.35)$$

On remarque que dans ses travaux, cet auteur établit une distinction entre le coefficient de transfert standard,  $k_e^0$ , utilisé dans la définition du nombre de Sherwood, et le coefficient de transfert effectif  $k_e$ . Ce dernier est dépendant de l'hydrodynamique, en particulier des phénomènes de convection. Il n'existe cependant pas de relation simple entre  $k_e^0$  et  $k_e$ , c'est pourquoi dans cette étude, ces deux grandeurs seront confondues.

Le cas de la résistance externe au transfert de matière ayant été abordé, il convient maintenant de traiter celui du transfert interne dans les particules de solide.

### 7.2.1.2 Limitations diffusionnelles internes

Le transfert interne de matière est caractérisé par la valeur de la diffusivité effective interne dans les particules d'oxyde,  $D_{ep}$ , qui est différente du coefficient de diffusion moléculaire en milieu libre,  $D_m$ , en raison de la structure poreuse du matériau utilisé. Afin de déterminer ce coefficient, il est nécessaire de qualifier au préalable la structure poreuse, en particulier de déterminer le rayon moyen de pore. En effet, en fonction de la taille des pores, le type de diffusion mis en jeu varie.

Dans le cas de pores larges, la diffusivité interne est proche de la diffusion moléculaire en milieu libre. En revanche, dans le cas de petits pores, c'est la diffusivité de Knudsen qui prévaut.

Le diamètre de pore, noté  $d_{pore}$  peut être évalué, grâce à la relation (7.36), proposée par Satterfield [62]. Cette évaluation repose sur l'évaluation du volume poreux dans un pore cylindrique de section constante, et donne  $d_{pore}$  en m.

$$d_{pore} = \frac{4\beta_p}{a_s \cdot \rho_p} \quad (7.36)$$

$\beta_p$  est la porosité interne des particules d'oxyde

$a_s$  est la surface spécifique par unité de masse en  $m^2 \cdot kg^{-1}$

$\rho_p$  est la densité des particules d'oxyde en  $kg \cdot m^{-3}$

D'après les données collectées sur l'oxyde de cuivre dans le chapitre 4, il est possible de déterminer que  $d_{pore}$  est voisin 60 nm, ce qui correspond à de la mésoporosité selon la classification IUPAC [51]. En comparant cette valeur à celle du libre parcours moyen  $\ell$  des molécules dans la structure poreuse, il est possible de déterminer le type de diffusion mis en jeu. Le libre parcours moyen d'une molécule donnée peut être estimé grâce à la relation (7.37), issue de [74].

$$\ell = \frac{RT}{\pi \cdot \sqrt{2} \cdot P \cdot N_a \cdot \sigma^2} \quad (7.37)$$

$N_a$  est le nombre d'Avogadro.

$R$  est la constante des gaz parfaits en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ .

$P$  est la pression opératoire en Pa.

$T$  est la température en K.

$\sigma$  est le diamètre moyen des molécules en m, voir annexe A, tableau A.3

Sur la gamme de température 150-400 ° C, et à la pression de 121325 Pa, le libre parcours moyen des molécules est de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-8}$  m. En comparant cette donnée au diamètre moyen de pore  $d_{pore}$ , on voit que ces valeurs sont comparables. Dans ce cas, la diffusivité globale  $D$  fait intervenir à la fois la diffusivité de Knudsen  $D_k$  et la diffusivité moléculaire  $D_m$ . L'expression qui permet d'accéder à  $D$  est la relation de Bosanquet :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \quad (7.38)$$

La diffusivité moléculaire a été déterminée précédemment, et est disponible en annexe A. La diffusivité de Knudsen est donnée par la relation (7.39) [74].

$$D_k = 1,534 \cdot d_{pore} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (7.39)$$

$D_k$  est le coefficient de diffusivité de Knudsen en  $m^2 \cdot s^{-1}$

$M$  est la masse molaire du composé gazeux considéré en  $kg \cdot mol^{-1}$

Il est alors nécessaire de tenir compte de la nature de la structure poreuse du solide considéré, afin d'accéder à la diffusivité effective, donnée par :

$$D_e = \frac{\beta_p \cdot D}{\tau_p} \quad (7.40)$$

$\tau_p$  est la tortuosité de la structure poreuse, qui doit être estimée au préalable. Cela peut être fait à partir de plusieurs corrélations de la littérature, dont trois exemples sont mentionnés dans le tableau (7.3).

Auteurs	Corrélations
Suzuki et Smith [65]	$\tau_P = \beta_P + 1,5(1 - \beta_P)$
Wakao et Smith [76]	$\tau_P = 1/\beta_P$
Mackie et Mears [43]	$\tau_P = (2 - \beta_P)^2/\beta_P$

TAB. 7.3 – Corrélations empiriques d'estimation de la tortuosité d'un solide poreux

La valeur de la porosité interne  $\beta_p$  déterminée dans le chapitre 7, est de 0,5. On trouve en utilisant la relation de Suzuki et Smith une tortuosité de 1,25.

Les valeurs de la diffusivité effective, de l'ordre de  $5.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  (voir annexe A). Elles nécessitent qu'une expression de la vitesse apparente  $\bar{r}_p$  rendant compte de limitations diffusionnelles internes soit testée dans le programme de simulation du comportement du réacteur. Cela permettra de comparer la forme de la courbe de percée théorique obtenue avec son équivalent expérimental, afin de pouvoir conclure sur l'influence de ces limitations.

### 7.2.1.3 Limitations chimiques

Comme mentionné en début de ce chapitre, il n'est pas possible de mesurer expérimentalement la vitesse intrinsèque de réaction  $r_I$ . Il en est de même pour la constante intrinsèque de réaction des particules  $k_p$ . Cette constante étant propre à chaque réaction, il n'est pas possible de l'estimer a priori. C'est pourquoi la démarche de détermination de cette grandeur consiste dans ce cas directement à implémenter une expression de  $\bar{r}_p$  traduisant des limitations chimiques dans le programme de simulation. La valeur de la constante de réaction sera donc déterminée numériquement. En supposant des réactions d'oxydation de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  d'ordre 1, la vitesse intrinsèque s'écrit dans les deux cas :

$$r_I = k_p \cdot C_e \quad (7.41)$$

$C_e$  est la concentration en impureté dans le milieu extérieur en  $\text{mol.m}^{-3}$ . Il a en effet été supposé au paragraphe (7.2.1.1) que les limitations au transfert externe pouvaient être négligées.

## 7.2.2 Choix des modèles de cinétique réactionnelle

Dans les chapitres précédents, la réaction de réduction de  $\text{CuO}$  en  $\text{Cu}$  par les impuretés gazeuses  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ , ainsi que de la structure des réactifs et des produits solides de réaction ont été étudiés. Ceci permet d'orienter le choix des modèles cinétiques décrivant au mieux le comportement du réacteur. La transformation chimique mise en jeu est une réaction fluide-solide non catalytique. Il a été mis en évidence dans le chapitre 6 que l'oxyde de cuivre utilisé peut être considéré comme un agrégat de grains fins non poreux, d'environ 200 nm de diamètre. Il y a donc existence dans ces grains d'un front de réaction, qui justifie une approche théorique via un modèle de coeur rétrécissant à cendres adhérentes. Le produit solide permet en effet à la particule de garder sa cohésion. Ceci est observable sur des coupes de particules en cours de conversion, comme le montre la figure (7.7). Les parties a/ à c/ correspondent à des grossissements successifs du front de réaction. On peut voir sur cette figure que ce dernier est étalé, ce qui indique que les limitations à la réaction ne sont pas purement diffusionnelles. Le modèle à coeur rétrécissant, issu de la littérature [63], fait l'objet d'une description détaillée dans le chapitre 2, paragraphe (2.7.3).

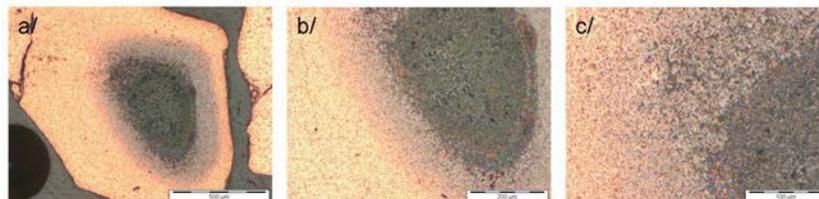


FIG. 7.7 – Coupe de particule en cours de conversion : front réactionnel, a/ grossissement x5 , b/ x10, c/ x20

On dispose maintenant, après une étude paramétrique préliminaire des facteurs potentiels de limitation de la réaction chimique, ainsi que le choix d'un modèle global de comportement du réacteur, des outils

nécessaires à la réalisation de simulations numériques du comportement du réacteur. Le modèle de coeur rétrécissant à cendres adhérentes peut prendre plusieurs formes, en fonction des limitations à la réaction prises en compte. Les simulations numériques du paragraphe suivant vont permettre de déterminer la plus appropriée.

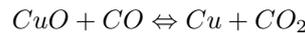
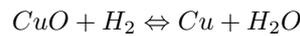
### 7.3 Simulation du comportement du réacteur

Dans le paragraphe précédent, grâce à l'estimation des paramètres caractéristiques des phénomènes pouvant potentiellement limiter la réaction, il a été montré que les limitations au transfert de matière externe pouvaient être négligées. En revanche le cas des limitations chimiques doit être exploré numériquement, afin de comparer les courbes de percée résultantes au cas expérimental. Les expressions de la vitesse apparente  $\bar{r}_p$  correspondantes sont issues des travaux de Schweich et al. [63].

Le choix du modèle des mélangeurs en cascade plutôt que du modèle piston à dispersion axiale pour modéliser l'écoulement dans le réacteur est basé sur les deux critères suivants :

- Les deux approches sont équivalentes du point de vue théorique (voir paragraphe (7.1.2))
- La résolution numérique du système utilisant le modèle des mélangeurs en cascade est plus rapide et plus stable

Ce choix fait l'objet d'une justification plus détaillée en annexe H. On rappelle ici les deux équations bilans intervenant dans le réacteur :



Les essais expérimentaux ayant fait l'objet de simulations numériques sont listés dans le tableau (7.4), qui regroupe les données d'entrées communes à l'ensemble de ces essais.

Essai	Réactif	T (° C)	Q (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	m <sub>CuO</sub> (g)	C <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )
EXP1	H <sub>2</sub>	150	2,2.10 <sup>-5</sup>	40,0	3,4.10 <sup>-2</sup>
EXP2	H <sub>2</sub>	200	2,4.10 <sup>-5</sup>	40,0	2,9.10 <sup>-2</sup>
EXP3	H <sub>2</sub>	250	2,7.10 <sup>-5</sup>	19,0	2,6.10 <sup>-2</sup>
EXP5	H <sub>2</sub>	350	3,2.10 <sup>-5</sup>	40,0	2,3.10 <sup>-2</sup>
EXP9	CO	150	2,2.10 <sup>-5</sup>	40,0	1,5.10 <sup>-2</sup>
EXP10	CO	200	2,4.10 <sup>-5</sup>	10,0	3,5.10 <sup>-2</sup>
EXP11	CO	250	2,7.10 <sup>-5</sup>	40,0	2,7.10 <sup>-2</sup>
EXP12	H <sub>2</sub> /CO	150	2,2.10 <sup>-5</sup>	10,0	3,4.10 <sup>-2</sup>
EXP13	H <sub>2</sub> /CO	250	2,7.10 <sup>-5</sup>	40,0	2,2.10 <sup>-2</sup>
EXP14	H <sub>2</sub> /CO	300	2,9.10 <sup>-5</sup>	40,0	1,8.10 <sup>-2</sup>
EXP15	H <sub>2</sub> /CO	350	3,2.10 <sup>-5</sup>	40,0	1,7.10 <sup>-2</sup>

TAB. 7.4 – Données d'entrée dans le programme de simulation du comportement du réacteur

#### 7.3.1 Cas d'une oxydation régie par des limitations chimiques pures

La vitesse en régime chimique est notée  $r_{p,c}^-$ . Dans ce cas, où l'apport du réactif fluide jusqu'aux sites réactionnels du solide est optimal, c'est la réaction chimique qui impose sa vitesse au processus global. La vitesse apparente  $\bar{r}_p$  s'écrit alors :

$$\bar{r}_p = \frac{1}{\nu V_{P0}} \frac{dn_{CuO}}{dt} = r_{p,c}^- = \kappa \frac{k_p \cdot C_i}{R_0} (1 - X_{CuO})^{1-1/\kappa} \quad (7.42)$$

$\kappa$  est le facteur de forme des particules d'oxyde, qui est supposé égal à 3, en assimilant les grains de réactif à des particules sphériques.

$k_p$  est la constante intrinsèque de réaction en m.s<sup>-1</sup>.

En utilisant le modèle d'écoulement des mélangeurs en cascade, le système d'équation régissant le comportement global du réacteur d'oxydation est alors de la forme suivante :

$$\frac{dC_j}{dt} = Q_v C_{j-1} \frac{J}{\varepsilon V_R} - Q_v C_j \frac{J}{\varepsilon V_R} - \kappa \frac{k_p \cdot C_j}{R_0} (1 - X_{CuO})^{1-1/\kappa} \frac{m_{CuO}}{\rho_{CuO,app} \varepsilon V_R} \quad (7.43)$$

$$\frac{\partial X_j}{\partial t} = \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO,app}} \kappa \frac{k_p \cdot C_j}{R_0} (1 - X_{CuO})^{1-1/\kappa} \quad (7.44)$$

### 7.3.1.1 Simulation de l'oxydation de l'hydrogène en régime chimique

Avec les données d'entrée du tableau (7.4), la résolution du système d'équations constitué des équations (7.43) et (7.44) permet de tracer la concentration en sortie de réacteur en fonction du temps.

Toutes choses étant égales par ailleurs, une étude paramétrique sur la constante cinétique intrinsèque  $k_p$  a été réalisée, afin d'optimiser la correspondance entre les courbes théoriques et expérimentales, permettant ainsi d'avoir accès à cette grandeur. Les figures (7.8) et (7.9) présentent les résultats obtenus pour les essais EXP3 et EXP5 .

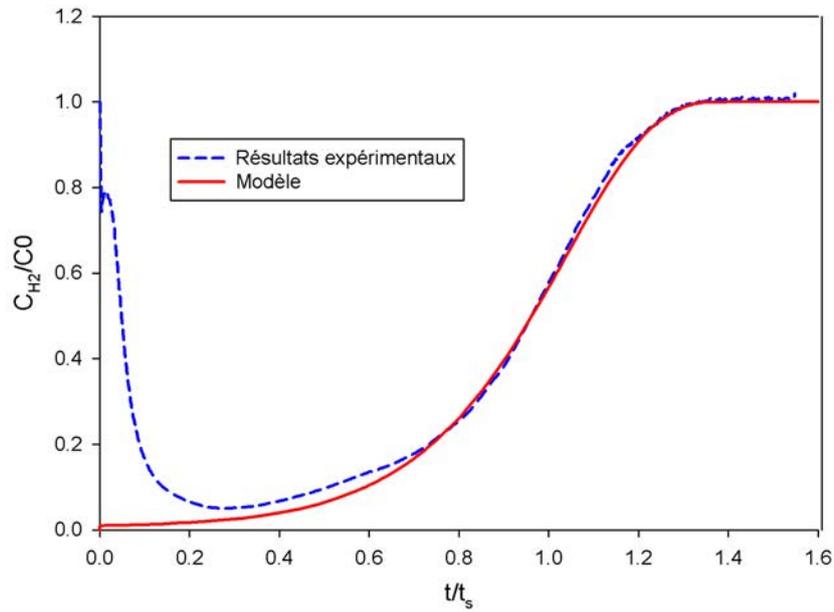


FIG. 7.8 – Comparaison des courbes de percées théoriques et expérimentales pour l'essai EXP3, modèle de consommation des particules en régime chimique,  $T=250^\circ\text{C}$ ,  $J=18$ ,  $k_p=8.10^{-3}\text{ m.s}^{-1}$

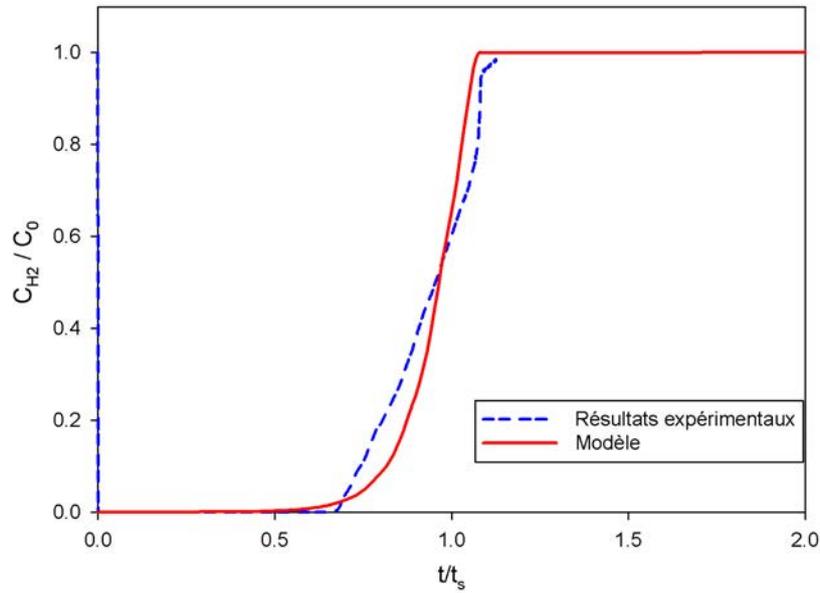


FIG. 7.9 – Comparaison des courbes de percées théoriques et expérimentales pour l'essai EXP5, modèle de consommation des particules en régime chimique,  $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $J=17$ ,  $k_p=1,5 \cdot 10^{-2}\text{ m.s}^{-1}$

Les résultats obtenus avec ce modèle montrent que la consommation des particules d'oxyde est réalisée sous contrôle chimique au moins jusqu'à la température de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  (EXP3), mais qu'à  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , les courbes expérimentales et théoriques ne présentent plus la même cohérence, sans pour autant rendre ce modèle caduque. Un changement de régime de consommation a donc probablement lieu entre ces deux températures. L'implémentation dans le programme de simulation d'expression de la vitesse suivant un régime prenant en compte des limitations diffusionnelles apportera des informations supplémentaires sur ce point (voir paragraphe (7.3.2)). Les valeurs de la constante cinétique intrinsèque déterminées grâce à ces simulations numériques figurent dans le tableau (7.5).

Essai	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$k_p$ ( $\text{m.s}^{-1}$ )
EXP1	150	$9 \cdot 10^{-4}$
EXP2	200	$2 \cdot 10^{-3}$
EXP3	250	$8 \cdot 10^{-3}$
EXP5	350	$1,5 \cdot 10^{-2}$

TAB. 7.5 – Résultats des simulations du comportement du réacteur en limitation chimique, cas  $\text{H}_2$

Les valeurs de  $k_p$  présentent une augmentation avec la température, ce qui est cohérent cinétiquement. Pour valider ces données, il est alors nécessaire de regarder si la loi d'Arrhénius est vérifiée. Si c'est le cas, la valeur de l'énergie d'activation de la réaction entre l'oxyde de cuivre et l'hydrogène pourra en être déduite. La loi d'Arrhénius est rappelée dans la relation (7.45).

$$k_p = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7.45)$$

A est le facteur préexponentiel de la loi, en  $\text{m.s}^{-1}$ .

$E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction chimique en  $\text{J.mol}^{-1}$ .

Cette loi peut encore s'écrire :

$$\ln(k_p) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7.46)$$

La figure (7.10) présente le résultat de la régression linéaire du logarithme népérien de la constante de vitesse par rapport à l'inverse de la température. La valeur du coefficient de régression  $R^2$  montre que les données cinétiques obtenues grâce à ce modèle sont cohérentes, et vérifient la loi d'Arrhénius. Il est

donc légitime de les exploiter pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

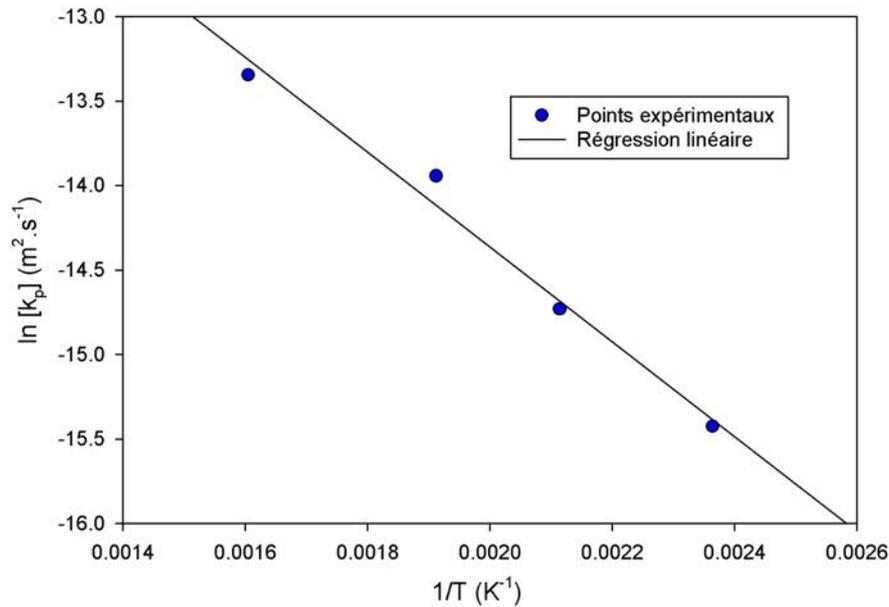


FIG. 7.10 – Régression linéaire de  $\ln(k_p)$  sur  $1/T$ , modèle de consommation des particules de CuO en régime chimique,  $R^2=0,9830$

A partir de la pente de la droite de régression obtenue, et en utilisant la relation (7.46), on en déduit que selon ce modèle, l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de l'hydrogène par le CuO est de  $32 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A titre de comparaison, Kim et Rodriguez [38] ont obtenu dans leurs travaux une valeur de  $60,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . On constate un facteur voisin de 2 entre ces valeurs, qui ont cependant un ordre de grandeur voisin. Cette différence peut être causée par la présence de limitations diffusionnelles. C'est pourquoi une expression de la vitesse apparente de réaction permettant de les prendre en compte sera testée numériquement dans le paragraphe (7.3.2).

Il est important de souligner que les températures retenues pour les calculs sont celles du lit fixe, et non celles du coeur des particules. Elles peuvent en effet légèrement différer, en raison de l'exothermicité de la réaction. C'est pourquoi le changement de pente de la droite d'Arrhénius observé sur la figure (7.10) doit être interprété avec précaution.

### 7.3.1.2 Simulation de l'oxydation du monoxyde de carbone en régime chimique

La méthode d'exploitation des résultats de simulation est la même que dans le paragraphe précédent, et les données d'entrée dans le programme de simulation sont récapitulées dans le tableau (7.4).

Les figures (7.11) et (7.12) montrent les résultats obtenus dans le cas des essais EXP10 et EXP11.

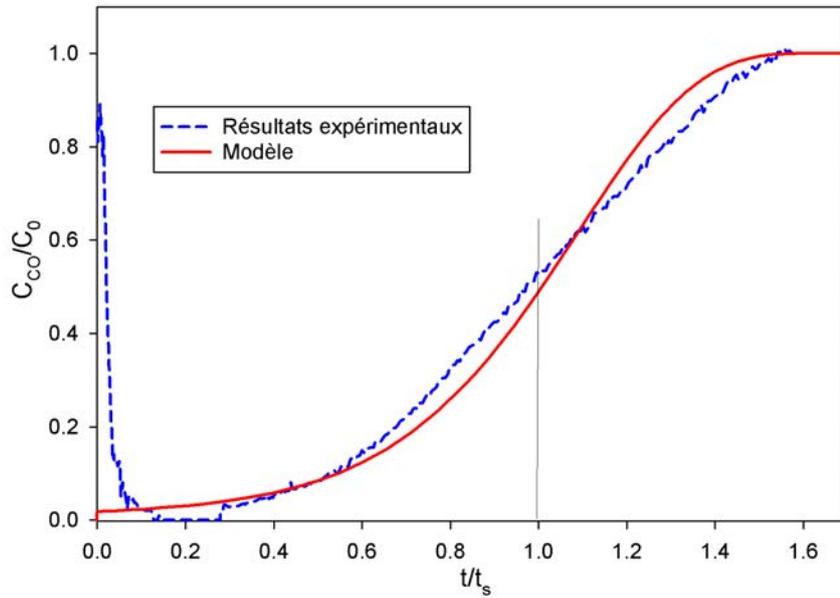


FIG. 7.11 – Comparaison des courbes de percées théoriques et expérimentales pour l'essai EXP10, modèle de consommation des particules de CuO en régime chimique,  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $J=27$ ,  $k_p=8.10^{-3}\text{ m.s}^{-1}$

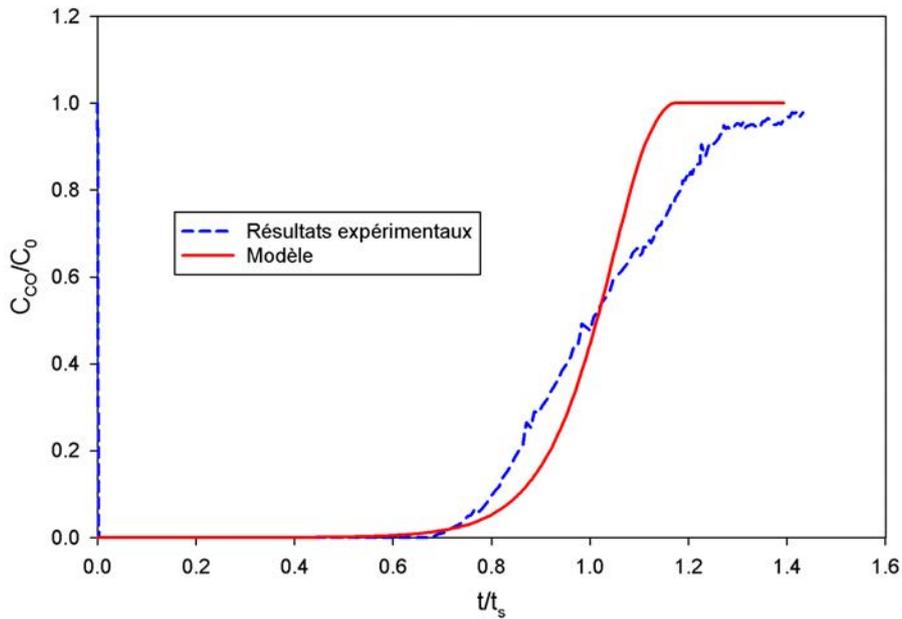


FIG. 7.12 – Comparaison des courbes de percées théoriques et expérimentales pour l'essai EXP11, modèle de consommation des particules de CuO en régime chimique,  $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $J=26$ ,  $k_p=1.10^{-2}\text{ m.s}^{-1}$

,  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $J=27$ ,  $k_p=8.10^{-3}\text{ m.s}^{-1}$  Le tableau (7.6) présente les valeurs des constantes cinétiques déterminées grâce à ce modèle.

Essai	$T\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$k_p\text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
EXP9	150	$2.10^{-3}$
EXP10	200	$8.10^{-3}$
EXP11	250	$1.10^{-2}$

TAB. 7.6 – Résultats des simulations du comportement du réacteur en limitation chimique, cas CO

En utilisant les données cinétiques du tableau (7.6), le graphe de la figure (7.13) est obtenu.

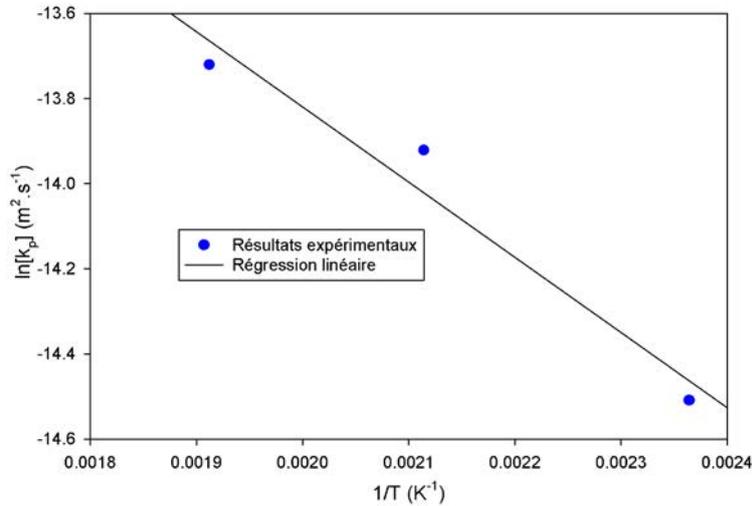


FIG. 7.13 – Régression linéaire de  $\ln(k)$  sur  $1/T$ , modèle de consommation des particules de CuO en régime chimique,  $R^2=0.9544$

Le coefficient de régression est inférieur à celui de l'hydrogène. Il est cependant important de noter que cette droite de régression ne fait appel qu'à peu d'essais, et qu'il conviendrait de réaliser d'autres essais expérimentaux pour appuyer les conclusions qui suivent. La loi d'Arrhénius donne dans ces conditions une énergie d'activation de  $30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , qui est légèrement inférieure à celle de la réaction  $\text{H}_2/\text{CuO}$ . La réaction  $\text{CO}/\text{CuO}$  étant moins étudiée dans la littérature que la réaction  $\text{H}_2/\text{CuO}$ , aucune donnée comparative n'a été trouvée.

### 7.3.1.3 Résultats de l'étude de la consommation des particules en régime chimique

Il apparaît grâce à ces premières simulations que les limitations chimiques influent clairement sur la consommation des particules d'oxyde. Ce modèle apporte cependant une meilleure cohérence avec l'expérience aux températures les plus basses testées pour chaque impureté. Dans le cas de l'hydrogène, cette différence de comportement est visible entre  $250$  et  $350^\circ \text{C}$ . Pour le monoxyde de carbone, c'est entre  $200$  et  $250^\circ \text{C}$ . Ce modèle faisant état de limitations chimiques, il est logique de retrouver une meilleure adéquation expérience/théorie aux températures inférieures, la cinétique étant sensible à ce paramètre.

On met grâce à ce modèle un changement de comportement des particules d'oxydes avec la température. Il a été vu dans le chapitre précédent que la réaction chimique  $\text{CuO}/\text{CO}$  était favorisée cinétiquement. Ceci est en accord avec les résultats obtenus ici, qui montrent que la légère variation du mode de consommation des particules a lieu à une température inférieure dans le cas du monoxyde de carbone.

Il est alors nécessaire de voir si un modèle prenant en compte des limitations diffusionnelles en plus des limitations chimiques permet de mieux simuler le comportement du réacteur, en particulier aux températures les plus hautes. Ceci permettrait d'expliquer la différence entre l'énergie d'activation déterminée et les données de la littérature. La constante cinétique expérimentale peut en effet ne pas refléter exactement la cinétique intrinsèque, en étant modifiée par des phénomènes de transfert de matière interne.

## 7.3.2 Cas d'une réaction contrôlée à la fois par la chimie et la diffusion interne

### 7.3.2.1 Détermination d'une expression de $\bar{r}_P$

Les résultats en limitation chimique ou diffusionnelle pure ont montré qu'on peut supposer une légère influence de la diffusion à haute température. La démarche de modélisation adaptée à ce stade de l'étude est donc de proposer une expression de  $\bar{r}_P$  qui rende compte de ces deux phénomènes simultanément.

Selon Schweich et al. [63], lorsque la cinétique intrinsèque est d'ordre 1 par rapport au réactif gazeux, la vitesse apparente  $\bar{r}_P$  peut être décrite comme le résultat de la somme des résistances au processus réactionnel, comme le montre la relation (7.47).

$$\frac{1}{\bar{r}_p} = \frac{1}{r_{p,c}^-} + \frac{1}{r_{p,int}^-} \quad (7.47)$$

On rappelle que la vitesse apparente en régime chimique pur,  $r_{p,c}^-$ , s'écrit :

$$r_{p,c}^- = \kappa \frac{k_p \cdot C_i}{R_0} (1 - X_{CuO})^{1-1/\kappa} \quad (7.48)$$

Dans le cas de limitations diffusionnelles internes prépondérantes, cette vitesse est notée  $r_{p,int}^-$  et donnée par l'équation (7.49).

$$r_{p,int}^- = \frac{3De_p C}{R_0^2} \frac{(1 - X_{CuO})^{1/3}}{1 - (1 - X_{CuO})^{1/3}} \quad (7.49)$$

En reportant ces expressions dans la relation 7.47, il vient :

$$\bar{r}_p = \frac{3k_p C}{R_{0P}} \frac{(1 - X_{CuO})^{2/3}}{1 + \varphi_p^2 (1 - X_{CuO})^{1/3} \left[ 1 - (1 - X_{CuO})^{1/3} \right]} \quad (7.50)$$

En reportant cette expression dans le modèle d'écoulement retenu, il vient le système d'équations suivant :

$$\frac{dC_j}{dt} = QC_{j-1} \frac{J}{\varepsilon V_R} - QC_j \frac{J}{\varepsilon V_R} - \frac{3k_p C_j}{R_{0P}} \frac{(1 - X_{CuO})^{2/3}}{1 + \varphi_p^2 (1 - X_{CuO})^{1/3} \left[ 1 - (1 - X_{CuO})^{1/3} \right]} \frac{m_{CuO}}{\rho_{CuO,app} \varepsilon V_R} \quad (7.51)$$

$$\frac{\partial X_j}{\partial t} = \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO,app}} \frac{3k_p C_j}{R_{0P}} \frac{(1 - X_{CuO})^{2/3}}{1 + \varphi_p^2 (1 - X_{CuO})^{1/3} \left[ 1 - (1 - X_{CuO})^{1/3} \right]} \quad (7.52)$$

L'expression de  $\bar{r}_p$ , dans la relation (7.50) fait apparaître  $\varphi_p^2$ , le module de Thiele des particules d'oxyde de cuivre. Il se présente ici sous la forme d'un rapport entre les grandeurs caractéristiques des limitations chimiques et diffusionnelles (Eq. 7.53).

$$\varphi_p^2 = \frac{k_p R_{0p}}{D_{ep}} \quad (7.53)$$

$D_{ep}$  est la diffusivité effective dans les particules d'oxyde en  $m^2 \cdot s^{-1}$ .

$R_{0p}$  est le rayon moyen des particules de CuO, en m.

En fonction des valeurs prises par  $\varphi_p^2$ , et donc de l'importance relative de la réaction et de la diffusion, le modèle a le comportement suivant :

$\varphi_p^2 \gg 1$  équivaut à une consommation des particules en régime diffusionnel.

$\varphi_p^2 \ll 1$  équivaut à une consommation des particules en régime chimique.

Dans le cas limite d'un régime chimique pur, qui est équivalent à prendre  $\varphi_p^2 = 0$  dans l'équation (7.50), on retrouve de façon logique l'expression de  $r_{p,c}^-$  (Eq.7.42).

Les estimations de la diffusivité effective  $D_{ep}$  calculées dans le paragraphe (7.2.1.2) ont été utilisées comme données d'entrée, tout comme les valeurs de la constante de réaction déterminées dans le paragraphe (7.3.1). Le tableau (7.7) récapitule les données collectées pour les différents essais expérimentaux.

Essai	Réactif	T ( ° C )	$D_{ep}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$k_p$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$\varphi_p^2$
EXP1	H <sub>2</sub>	150	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$
EXP2	H <sub>2</sub>	200	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
EXP3	H <sub>2</sub>	250	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$
EXP5	H <sub>2</sub>	350	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$
EXP9	CO	150	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$
EXP10	CO	200	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
EXP11	CO	250	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$

TAB. 7.7 – Données d'entrée dans le programme de simulation du comportement du réacteur de la boucle CIGNE, test du modèle de consommation des particules en régime mixte chimie/diffusion

Les valeurs de  $\varphi_P^2$  du tableau (7.7) montrent que de façon générale, cette grandeur est inférieure à 1. Le régime de consommation de la particule est donc voisin du régime chimique pur, qui rapproche à ce titre cette modélisation de celle du paragraphe (7.3.1).

Les résultats des simulations effectuées montrent que ce modèle a un comportement équivalent au modèle en limitation chimique pure, même pour les valeurs les plus élevées du module de Thiele dans le tableau (7.7). Les courbes de percée modélisées sont tout à fait comparables à celles des figures (7.11) et (7.12). Le faible ordre de grandeur du module de Thiele calculé à partir des résultats expérimentaux explique ces similitudes. Les limitations diffusionnelles à l'échelle des particules de CuO sont donc négligeables.

### 7.3.3 Cas d'une réaction contrôlée par la chimie à l'échelle de la sous-structure granulaire

Grâce aux observations faites en microscopie, il a été montré que les particules de CuO pouvaient être considérées comme des agrégats de grains de faibles dimensions. La mesure de la surface spécifique d'échantillons de CuO brut permet de calculer le diamètre équivalent des sphères non poreuses possédant la même surface spécifique par unité de masse. Sur la base de ce calcul, le rayon moyen de ces grains, noté  $R_{0g}$  est estimé à  $1.10^{-7}$  m. Les premiers résultats des simulations numériques du comportement du réacteur ont montré que la consommation des particules en régime chimique fournit des résultats en bon accord avec l'expérience. On se propose alors de mettre expérimentalement en évidence qu'il existe un effet d'échelle entre la consommation en régime chimique des particules de CuO, et celle des grains de leur sous-structure. Dans le cas de structures particulières et granulaires toutes deux sphériques, Schweich et al. [63] proposent l'expression suivante de la vitesse apparente de réaction.

$$\bar{r}_p = (1 - \beta_p) \bar{r}_g \quad (7.54)$$

$\bar{r}_g$  est la vitesse apparente de réaction en  $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ , définie au niveau des grains de la sous-structure granulaire, grâce à la relation (7.50).

$$\bar{r}_g = \frac{3k_g C}{R_{0g}} \frac{(1 - X_{CuO})^{2/3}}{1 + \varphi_g^2 (1 - X_{CuO})^{1/3} \left[ 1 - (1 - X_{CuO})^{1/3} \right]} \quad (7.55)$$

$k_g$  est la constante cinétique intrinsèque à l'échelle des grains en  $\text{m.s}^{-1}$ .

Le système d'équation à résoudre est de la forme :

$$\frac{dC_j}{dt} = QC_{j-1} \frac{J}{\varepsilon V_R} - QC_j \frac{J}{\varepsilon V_R} - (1 - \beta_P) \frac{3k_g C_j}{R_{0g}} \frac{(1 - X_{CuO})^{2/3}}{1 + \varphi_g^2 (1 - X_{CuO})^{1/3} \left[ 1 - (1 - X_{CuO})^{1/3} \right]} \frac{m_{CuO}}{\rho_{CuO,app} \varepsilon V_R} \quad (7.56)$$

$$\frac{\partial X_j}{\partial t} = \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO,app}} (1 - \beta_P) \frac{3k_g C_j}{R_{0g}} \frac{(1 - X_{CuO})^{2/3}}{1 + \varphi_g^2 (1 - X_{CuO})^{1/3} \left[ 1 - (1 - X_{CuO})^{1/3} \right]} \quad (7.57)$$

L'existence des limitations diffusionnelles, qui a été supposée dans le paragraphe (7.3.2) dans le cas des hautes températures, est prise ici en compte au niveau des grains de la sous-structure, en toute rigueur non poreux. L'expression (7.55) fait, de façon analogue à la relation (7.50), intervenir une définition du module de Thiele à l'échelle des grains (Eq. 7.58)

$$\varphi_g^2 = \frac{k_g R_{0g}}{D_{eg}} \quad (7.58)$$

Pour évaluer ce rapport caractéristique, il est alors nécessaire d'estimer la valeur du coefficient de diffusivité effective dans les grains de CuO. Selon les hypothèses de cette modélisation, ces grains sont supposés non poreux. Pour pouvoir réaliser concrètement les calculs de diffusivité effective, une hypothèse approuvée est prise, à savoir :

$$\beta_{pg} = 1.10^{-3}$$

$\beta_{pg}$  est la porosité interne des grains, supposée de valeur très faible, afin de rendre compte numériquement de la quasi-absence de porosité interne dans ceux-ci.

Les calculs et les résultats détaillés figurent dans l'annexe A. Il en ressort que la diffusivité effective dans les grains est de l'ordre de  $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

La vitesse apparente de réaction à l'échelle des grains fait également intervenir la constante cinétique intrinsèque  $k_g$ , qu'il est possible d'estimer a priori en utilisant la méthode décrite ci-dessous.

En régime chimique, d'après la définition du module de Thiele, quelle que soit son échelle de définition, il vient :

$$\varphi_p^2 \approx 0$$

$$\varphi_g^2 \approx 0$$

Alors, les expressions (7.50) et (7.55) peuvent être réécrites sous la forme :

$$\bar{r}_g \approx \frac{3k_g}{R_{0g}} (1 - X_{CuO})^{2/3} \quad (7.59)$$

$$\bar{r}_p \approx \frac{3k_p}{R_{0p}} (1 - X_{CuO})^{2/3} \quad (7.60)$$

En reportant ces expressions dans la relation (7.54), et après simplification, on a :

$$\frac{k_p}{k_g} = \frac{R_{0p}}{R_{0g}} (1 - \beta_p) \quad (7.61)$$

Formellement, il existe donc bien un facteur d'échelle entre les deux constantes cinétiques. On va alors réaliser des simulations du comportement du réacteur en utilisant une constante cinétique de grain,  $k_g$ , qui sera estimée grâce à la relation (7.62).

$$k_g = k_p \frac{R_{0g}}{R_{0p}} \frac{1}{(1 - \beta_p)} \quad (7.62)$$

La valeur du facteur d'échelle est estimée à :

$$\frac{R_{0g}}{R_{0p}} \frac{1}{(1 - \beta_p)} = 0,5 \cdot \frac{8,6 \cdot 10^{-4}}{9,5 \cdot 10^{-8}} \approx 4600$$

Le tableau (7.8) donne les résultats de ces estimations, pour chacun des essais expérimentaux simulés, ainsi que la valeur du module de Thiele défini au niveau des grains de la sous-structure.

Essai	Réactif	T ( ° C )	$D_{eg}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$k_g$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$R_{0g}$ (m)	$\varphi_g^2$
EXP1	H <sub>2</sub>	150	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$
EXP2	H <sub>2</sub>	200	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
EXP3	H <sub>2</sub>	250	$6,3 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
EXP5	H <sub>2</sub>	350	$6,9 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
EXP9	CO	150	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$
EXP10	CO	200	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
EXP11	CO	250	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$

TAB. 7.8 – Données d'entrée dans le programme de simulation du comportement du réacteur de la boucle CIGNE, modèle de consommation de la sous-structure en régime chimique

Les valeurs de  $\varphi_g^2$  figurant dans le tableau (7.8) sont très faibles, ce qui est caractéristique de la consommation des grains de CuO en régime chimique. La relation (7.59) s'applique donc bien ici. Les figures (7.14) et (7.15) montrent les résultats obtenus en utilisant ce modèle sur les essais EXP2 et EXP5. Dans le cas de la réaction CO/CuO, la figure (7.16) présente les résultats pour l'essai EXP11.

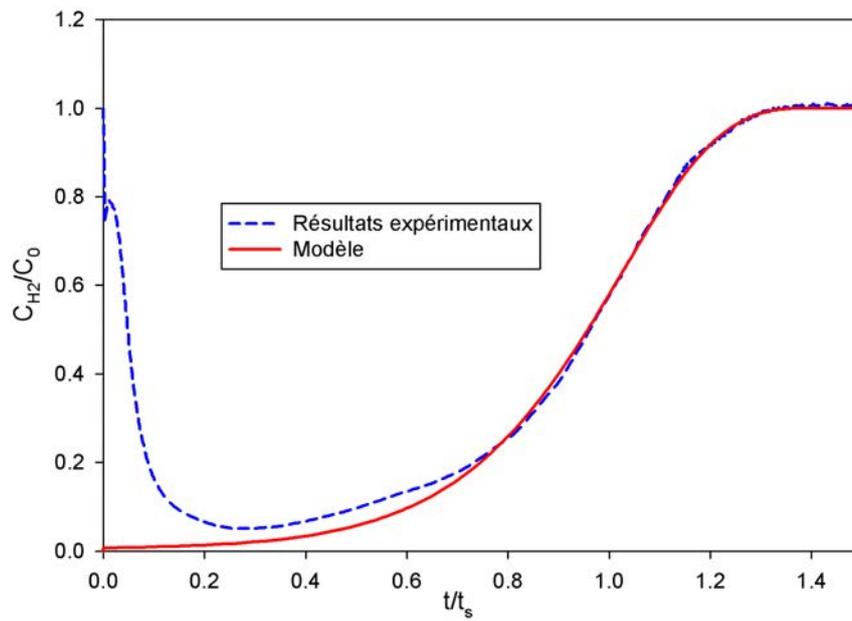


FIG. 7.14 – ,  
Courbe de percée théorique obtenue avec un modèle de limitations chimiques à deux échelles pour  
l'essai d'oxydation de  $H_2$  EXP3,  $T=250^\circ C$ ,  $J=18$ ,  $k_g=1,8 \cdot 10^{-6} m.s^{-1}$

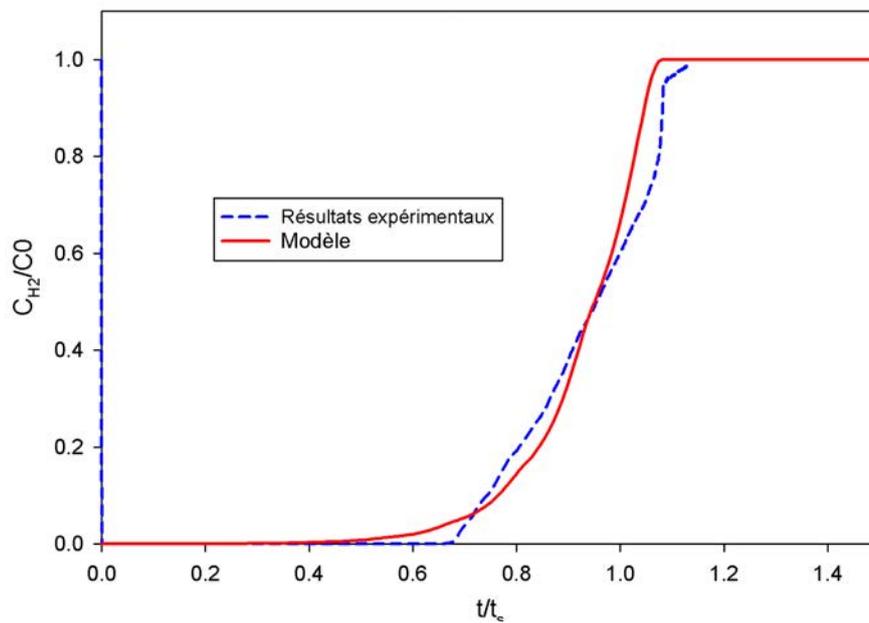


FIG. 7.15 – Courbe de percée théorique obtenue avec un modèle de limitations chimiques à deux échelles  
pour l'essai d'oxydation de  $H_2$  EXP5,  $T=350^\circ C$ ,  $J=17$ ,  $k_g=3,2 \cdot 10^{-6} m.s^{-1}$

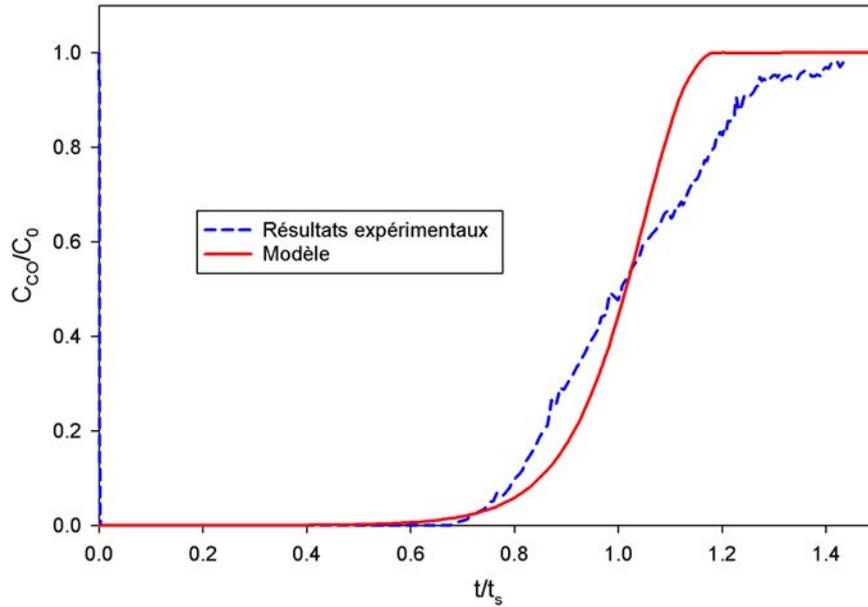


FIG. 7.16 – Courbe de percée théorique obtenue avec un modèle de limitations chimiques à deux échelles pour l'essai d'oxydation de CO EXP11,  $T=250^{\circ}\text{C}$ ,  $J=26$ ,  $k_g=2,2\cdot 10^{-6}\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Les résultats des simulations réalisées, répertoriées dans le tableau 7.9, montrent que les valeurs de  $k_g$  permettant un bon accord entre théorie et expérience diffèrent légèrement des données postulées, mais sont globalement du même ordre de grandeur.

Essai	Réactif	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$k_g$ ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$k_p/k_g$
EXP1	H <sub>2</sub>	150	$2,0\cdot 10^{-7}$	$4,5\cdot 10^3$
EXP2	H <sub>2</sub>	200	$1,1\cdot 10^{-6}$	$2,0\cdot 10^3$
EXP3	H <sub>2</sub>	250	$1,8\cdot 10^{-6}$	$4,4\cdot 10^3$
EXP5	H <sub>2</sub>	350	$3,2\cdot 10^{-6}$	$4,7\cdot 10^3$
EXP9	CO	150	$5\cdot 10^{-7}$	$4,0\cdot 10^3$
EXP10	CO	200	$1,8\cdot 10^{-6}$	$4,4\cdot 10^3$
EXP11	CO	250	$2,2\cdot 10^{-6}$	$4,6\cdot 10^3$

TAB. 7.9 – Résultats des simulations du comportement du réacteur, modèle de consommation des grains de la sous-structure en régime chimique

Le rapport des constante cinétique  $k_p$  et  $k_g$  est selon la théorie une constante déterminée par la structure de la particule. L'expérience montre que, si ce rapport garde un ordre de grandeur constant, sa valeur est sujette à des variations. Ceci est attribué à l'hétérogénéité de distribution des tailles de grain et de particule. En effet, les mesures granulométriques du chapitre 6 ont montré que la distribution de la taille des particules était étalée. De plus, la valeur de  $R_{0g}$  utilisée pour calculer le rapport théorique entre  $k_p$  et  $k_g$  est une estimation. Il est délicat d'accéder expérimentalement à une valeur précise de cette grandeur. Malgré la diminution du rayon de particule, et l'augmentation de celui des grains en cours d'essai, leurs valeurs initiales moyennes permettent à ce modèle de prédire efficacement le comportement du lit fixe. Les figures (7.17) et (7.18) font état de la cohérence des valeurs des constantes cinétiques intrinsèques pour chaque impureté avec la loi d'Arrhénius.

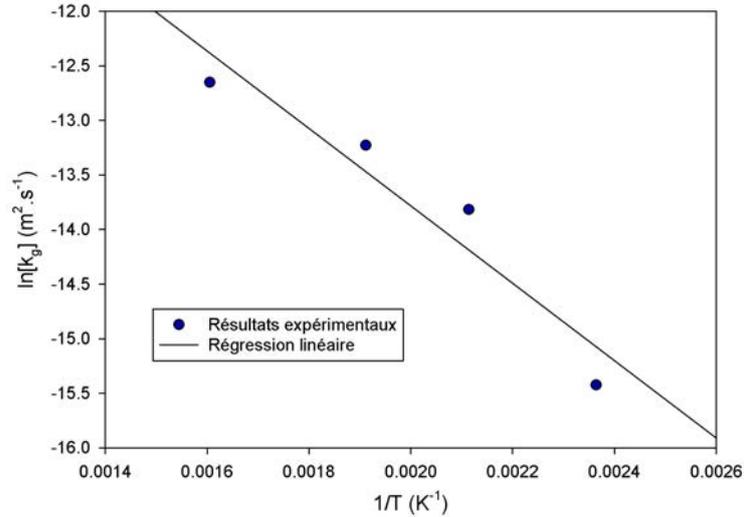


FIG. 7.17 – Régression linéaire de  $\ln(k_g)$  sur  $1/T$  pour le modèle à deux échelles de taille, cas de l'hydrogène

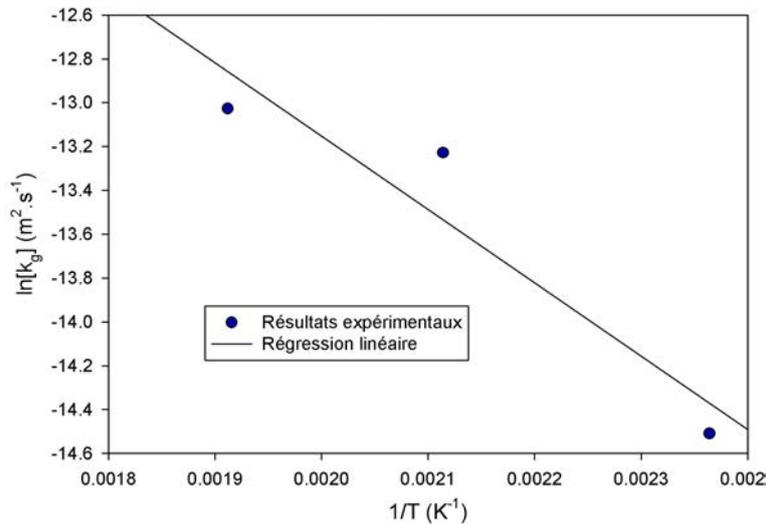


FIG. 7.18 – Régression linéaire de  $\ln(k_g)$  sur  $1/T$  pour le modèle à deux échelles de taille, cas du monoxyde de carbone

Dans les deux cas, la valeur des coefficients de régression montrent une bonne adéquation des constantes cinétiques avec la loi d'Arrhénius. La corrélation est meilleure avec ce dernier modèle dans le cas du CO. En couplant ce résultat à l'observation des courbes expérimentales et théoriques, on peut conclure que ce modèle décrit correctement les phénomènes se déroulant dans le réacteur. Tout comme dans le paragraphe (7.3.1.1), ces simulations montrent que la réaction chimique est prépondérante dans la consommation des particules d'oxyde.

Le calcul des énergies d'activation relatives à chacune des réactions donne les résultats suivants :

- Energie d'activation de la réaction hydrogène/oxyde de cuivre :  $E_{a,H_2} = 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Energie d'activation de la réaction monoxyde de carbone/oxyde de cuivre :  $E_{a,CO} = 28 \text{ kJ.mol}^{-1}$

On retrouve grâce à ce modèle des énergies d'activation avec des ordres de grandeurs comparables à ceux obtenus en utilisant le modèle de consommation des particules en régime chimique. L'écart entre ces énergies d'activations des deux réactions mis en évidence dans ce cas va dans le sens d'une réaction CuO/CO favorisée par rapport à la réaction CuO/H<sub>2</sub>, ce qui a été vérifié expérimentalement, et thermodynamiquement.

Cette dernière modélisation permet de représenter les résultats expérimentaux avec une adéquation acceptable, sur la totalité de la durée d'essai. Les valeurs prises par le module de Thiele au niveau de la particule  $\varphi_g^2$  sont très faibles, et montrent que le réacteur fonctionne globalement en régime chimique.

Un modèle convenable a donc été identifié pour rendre compte du comportement du réacteur. Le procédé global faisant intervenir  $H_2$  et  $CO$ , il est alors nécessaire de vérifier si cette modélisation s'applique également dans le cas de deux réactions chimiques simultanées.

### 7.3.4 Simulation de l'oxydation simultanée de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sur $CuO$

Le paragraphe précédent a permis d'identifier un modèle de comportement du réacteur de la boucle CIGNE dans le cas où une seule réaction chimique se déroule. Le fonctionnement du procédé dans lequel s'insère cette étape d'oxydation nécessitant de faire réagir l'hydrogène et le monoxyde de carbone simultanément, il est nécessaire de vérifier si le modèle retenu est valable dans le cas de deux impuretés gazeuses à oxyder sur  $CuO$ .

Pour réaliser les simulations, les données issues du paragraphe précédent ont été utilisées. Elles sont récapitulées dans le tableau (7.10).

Les essais théoriques et expérimentaux réalisés précédemment ne permettent pas de disposer des constantes intrinsèques à toutes les températures du tableau (7.10). C'est pourquoi, dans ces cas, elles ont été calculées à partir de l'équation des droites de régression de la loi d'Arrhénius.

Essai	T ( ° C )	$k_{gH_2}$ m.s <sup>-1</sup>	$k_{gCO}$ m.s <sup>-1</sup>
EXP12	150	$2.10^{-7}$	$5.10^{-7}$
EXP13	250	$1.10^{-6}$	$1,8.10^{-6}$
EXP14	300	$2,5.10^{-6}$	$4,6.10^{-6}$
EXP15	350	$3,2.10^{-6}$	$7,3.10^{-6}$

TAB. 7.10 – Données d'entrée dans le programme de simulation du comportement du réacteur de la boucle CIGNE, réactions simultanées  $H_2/CO$  sur  $CuO$

En remplaçant  $\bar{r}_p$  par son expression en régime chimique à l'échelle du grain dans les relations (7.23), (7.24) et (7.25), le système d'équation à résoudre est alors :

$$\frac{dC_{H_2,j}}{dt} = Q_v C_{H_2,j-1} \frac{J}{\varepsilon V_R} - Q_v C_{H_2,j} \frac{J}{\varepsilon V_R} - (1 - \beta_P) \frac{3k_{gH_2} C_{H_2}}{R_{0g}} \frac{(1 - X_{CuO})^{2/3}}{1 + \varphi_{g1}^2 (1 - X_{CuO})^{1/3} \left[ 1 - (1 - X_{CuO})^{1/3} \right]} \frac{m_{CuO}}{\rho_{CuO,app} \varepsilon V_R} \quad (7.63)$$

$$\frac{dC_{CO,j}}{dt} = Q_v C_{CO,j-1} \frac{J}{\varepsilon V_R} - Q_v C_{CO,j} \frac{J}{\varepsilon V_R} - (1 - \beta_P) \frac{3k_{gCO} C_{CO}}{R_{0g}} \frac{(1 - X_{CuO})^{2/3}}{1 + \varphi_{g2}^2 (1 - X_{CuO})^{1/3} \left[ 1 - (1 - X_{CuO})^{1/3} \right]} \frac{m_{CuO}}{\rho_{CuO,app} \varepsilon V_R} \quad (7.64)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_{CuO,j}}{\partial t} = & \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO,app}} \left[ \frac{3k_{gH_2} C_1 (1 - \beta_P)}{R_{0g}} \frac{(1 - X_{CuO})^{2/3}}{1 + \varphi_{gH_2}^2 (1 - X_{CuO})^{1/3} \left[ 1 - (1 - X_{CuO})^{1/3} \right]} \right] \\ & + \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO,app}} \left[ \frac{3k_{gCO} C_{CO} (1 - \beta_P)}{R_{0g}} \frac{(1 - X_{CuO})^{2/3}}{1 + \varphi_{gCO}^2 (1 - X_{CuO})^{1/3} \left[ 1 - (1 - X_{CuO})^{1/3} \right]} \right] \end{aligned} \quad (7.65)$$

Les figures (7.19) et (7.20) montrent, respectivement pour les essais EXP13 et EXP14, les résultats des simulations numériques.

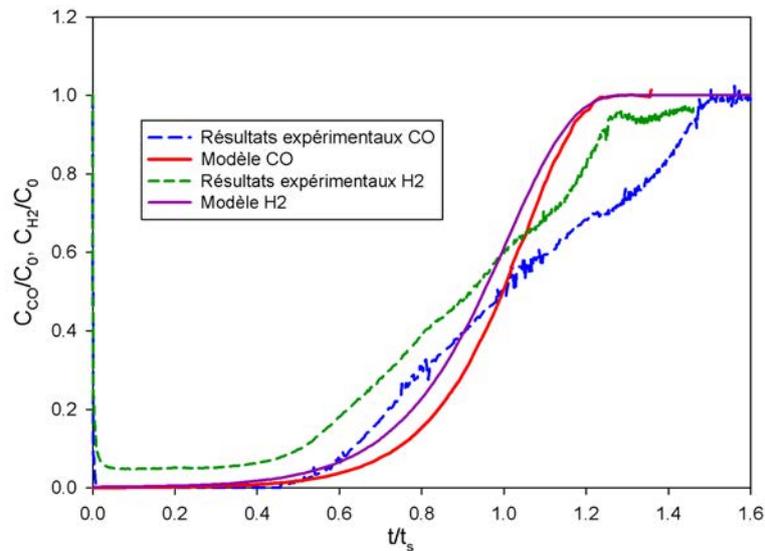


FIG. 7.19 – Courbes de percées théoriques obtenues avec le modèle en limitations chimiques à deux échelles, pour l'essai d'oxydation simultanée EXP13,  $T=250^{\circ}\text{C}$ ,  $J=26$ ,  $k_{gH_2}=1.10^{-6}\text{ m.s}^{-1}$ ,  $k_{gCO}=1,8.10^{-6}\text{ m.s}^{-1}$

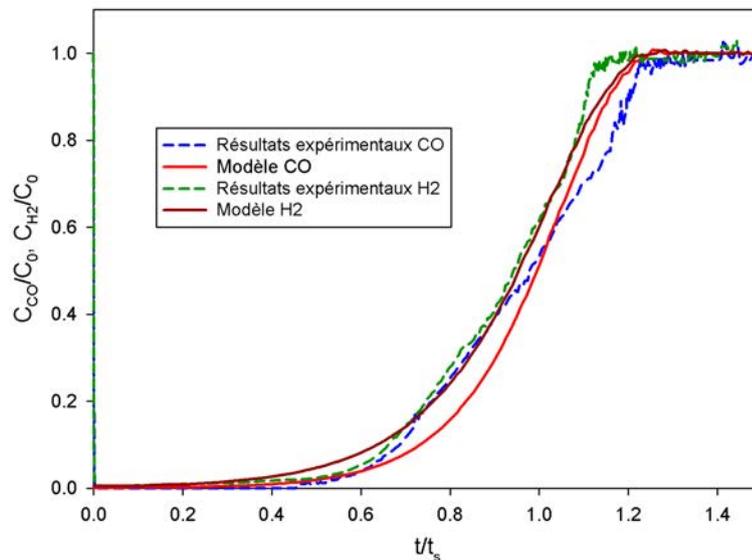


FIG. 7.20 – Courbes de percées théoriques obtenues avec le modèle en limitations chimiques à deux échelles, pour l'essai d'oxydation simultanée EXP14,  $T=300^{\circ}\text{C}$ ,  $J=25$ ,  $k_{gH_2}=2,5.10^{-6}\text{ m.s}^{-1}$ ,  $k_{gCO}=4,6.10^{-6}\text{ m.s}^{-1}$

Les figures (7.19) et (7.20) mettent en évidence que ce modèle permet de décrire de façon acceptable le comportement du réacteur à  $300^{\circ}\text{C}$ , mais que la cohérence théorie/expérience est moins concluante à  $250^{\circ}\text{C}$ . Un changement de comportement a donc lieu entre ces deux températures. À  $300^{\circ}\text{C}$ , il est possible de convertir complètement les impuretés gazeuses, ce qui est l'objectif du procédé. Dans ces conditions ce modèle permet d'estimer le temps de percée. La durée de la phase ascendante de la courbe de percée est également correctement représentée, en particulier dans le cas de l'hydrogène. En revanche, la figure (7.19), et les résultats de la simulation de l'essai EXP12 qui sont respectivement faits à  $250$  et  $150^{\circ}\text{C}$ , sont plus problématiques. Dans ces conditions, l'expérience montre que la fraction résiduelle d'hydrogène en sortie de réacteur n'est pas nulle.

Il existe une compétition entre les deux réactions. Le modèle implémenté permet de tenir compte de

l'aspect purement cinétique de cette compétition, dans la mesure où, à une température donnée :

$$k_{gCO} \geq k_{gH2}$$

Cependant, les résultats des simulations à basse température montrent que cette différence de constante de réaction ne parvient pas à expliquer complètement le comportement du lit fixe. Il est donc vraisemblable que l'étape d'adsorption en surface de l'oxyde, qui précède la réaction, devient non négligeable aux températures les plus faibles. Elle n'est pas prise en compte dans le présent modèle. Les résultats obtenus ici montrent qu'il existe manifestement une adsorption préférentielle du monoxyde de carbone sur les sites réactionnels.

## 7.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la modélisation de l'écoulement réactif a été réalisée, à l'aide du modèle des mélangeurs parfaitement agités en cascade. Une méthode de résolution numérique a ensuite été développée à l'aide du logiciel Matlab. Cette résolution permet d'accéder à la concentration en impureté et au taux de conversion de l'oxyde de cuivre en tout point du réacteur et à tout instant. En particulier, la comparaison, pour chacune des deux réactions CO/CuO et H<sub>2</sub>/CuO, des concentrations en sortie de réacteur expérimentale et théorique, a montré que les particules de CuO peuvent être vues comme des agrégats de grains de faible dimension (2.10<sup>-7</sup> m de diamètre), non poreux, consommés selon un régime proche des limitations chimiques pures.

En revanche, dans le cas où les deux réactions d'oxydation ont lieu simultanément, un écart à ce modèle a été observé, en particulier aux basses température (150 ° C et 250 ° C). Ceci est attribué à l'adsorption préférentielle du monoxyde de carbone sur les sites réactionnels au cours la réaction hétérogène, ainsi qu'à une compétition du point de vue de la cinétique pure.

Il est possible de valider a posteriori l'hypothèse de départ du raisonnement, qui consistait à négliger les limitations dues au transfert externe de matière autour des grains macroscopiques. La fraction de transfert externe  $f_e$  telle qu'elle a été présentée dans le paragraphe (7.2.1.1), peut en effet être maintenant calculée avec les caractéristiques des particules de cuivre et l'expression de la vitesse identifiées grâce à cette modélisation (Eq.7.50). Ceci a été fait dans le cas d'un taux de conversion  $X_{CuO}$  faible (0,1), et un taux de conversion élevé de 0,9. Dans ces deux cas, on montre que  $f_e$  est de l'ordre de 2.10<sup>-3</sup>, ce qui est caractéristique d'une faible résistance au transfert externe.

## Chapitre 8

# Problématique de la régénération du lit d'oxyde de cuivre

Dans le cadre de l'étude globale du procédé de purification de l'hélium, un des objectifs principaux est de permettre un fonctionnement en continu. C'est dans ce but que le dimensionnement de la phase d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sur le pilote HPC prévoit de faire fonctionner en parallèle deux colonnes contenant de l'oxyde de cuivre. Pendant que la première assure la conversion chimique des impuretés, l'autre est régénérée, et inversement. Afin de permettre à cette alternance de se dérouler de façon optimale, il est donc nécessaire de déterminer les conditions expérimentales de régénération de l'oxyde de cuivre (température, nature et quantité de gaz oxydant), maximisant l'efficacité du procédé, tout en limitant le coût énergétique.

Idéalement, la réaction qui conduit à la régénération de l'oxyde de cuivre II initial est la suivante :



Pour ce faire, des essais de régénération d'oxydes à partir de cuivre pur ont été réalisés. Leurs performances ont été évaluées sur les critères suivants :

- Nature des composés chimiques formés.
- Gain de masse entre le début et la fin de l'essai, qui permet de calculer un rendement de régénération (paragraphe 8.3).
- Quantité d'oxygène consommée (paragraphe 8.3). Dans le cas de l'utilisation du flux d'oxygène pur, il n'a toutefois pas été possible de déterminer cette grandeur. La technique d'analyse de la composition du flux gazeux en sortie de réacteur est en effet la chromatographie, et la concentration importante d'oxygène présente provoque un phénomène de saturation qui rend l'intégration précise des pics obtenus sur le chromatogramme impossible. Dans ce cas, seuls les deux précédents critères sont donc utilisés pour qualifier l'efficacité des régénérations réalisées.

Cette étude sera structurée sur la base du raisonnement présenté dans le chapitre 6. Dans un premier temps, la démarche expérimentale de régénération sera présentée, avec les conditions expérimentales retenues, ainsi que les tests réalisés sur la boucle CIGNE. Puis les résultats de l'analyse de la composition chimique des produits solides de réaction seront exposés, afin de les comparer au produit de la réaction (8.1). Le rendement de la régénération sera ensuite calculé, pour comparer les performances réalisées dans les différentes conditions expérimentales. Enfin, une étude de la structure des particules solides issues des essais de régénération sera présentée, afin de les comparer aux produits des essais, et au réactif CuO initial. Il sera alors possible d'évaluer si la régénération permet effectivement de revenir à l'état initial du CuO.

## 8.1 Réalisation de courbes de percée expérimentales

### 8.1.1 Conditions expérimentales retenues

Sur la base des données issues des études bibliographiques du chapitre 2, l'oxydation de cuivre issu des essais du chapitre 6 a tout d'abord été soumis à un flux d'air synthétique (azoxy) dilué dans de l'hélium, à une température de 200 ° C. Ceci a pour but de réaliser une première évaluation des performances de l'installation CIGNE dans ces conditions expérimentales, en terme de nature des composés formés. Puis,

de nouvelles conditions expérimentales ont été proposées, afin de tenter d'augmenter la quantité de CuO formée. Notamment, l'influence d'un flux d'oxygène pur sur le cuivre a été étudiée.

Afin de voir l'influence de la structure du produit destiné à l'utilisation sur le procédé HPC sur le gain de masse au cours des régénérations, un autre type de cuivre a également été utilisé, à titre de comparaison. Il s'agit de cuivre métallique pur, non poreux.

### 8.1.2 Essais réalisés sur la boucle CIGNE

Le tableau (8.1) récapitule les essais d'oxydation du cuivre réalisés sur la boucle CIGNE. Le réactif solide noté 'type 1' correspond au matériau issu des essais de réduction du CuO réalisés lors de l'étude expérimentale traitée dans le chapitre 6. D'après les conclusions de ce chapitre, il s'agit donc de cuivre pur, sous la forme d'un solide poreux. Le cuivre noté 'type 2' est quant à lui constitué de petites sphères métalliques non poreuses de métal pur, de diamètre voisin de 1 mm.

Référence Essai	Température d'oxydation	Réactif solide	Gaz oxydant	Concentration (ppmV)
REG1	200 ° C	Cu type 1	Azoxy	19000
REG2 (exploratoire)	350 ° C	Cu type 1	Azoxy	20000 puis 30000
REG3	200 ° C	Cu type 1	Azoxy	12000
REG4	200 ° C	Cu type 1	Azoxy	12000
REG5	250 ° C	Cu type 1	O <sub>2</sub>	pur 1 mL/min
REG6	250 ° C	Cu type 1	O <sub>2</sub>	pur 1 mL/min
REG7	200 ° C	Cu type 1	O <sub>2</sub>	pur 1 mL/min
REG8	250 ° C	Cu type 2	O <sub>2</sub>	pur 1 mL/min
REG9	300 ° C	Cu type 2	O <sub>2</sub>	pur 67 mL/min

TAB. 8.1 – Essais de régénération de l'oxyde de cuivre réalisés sur la boucle CIGNE

Remarque : L'essai de régénération noté REG2 était initialement de nature exploratoire, afin de permettre l'amélioration du protocole expérimental. Le flux d'O<sub>2</sub> utilisé était variable, et la courbe de percée correspondante n'est pas disponible. Cependant, lors de l'analyse par diffraction des rayons X du solide issu de cet essai, un composé inattendu a été détecté (voir paragraphe suivant). C'est pourquoi le tableau récapitulatif des essais retenus pour les interprétations en fait malgré tout état.

## 8.2 Analyse qualitative des produits solides de réaction par diffraction des rayons X

Le réactif initial utilisé pour les régénérations est issu des étapes d'oxydation décrites dans le chapitre 6. Ses caractéristiques en termes de composition chimique y sont exposées. Seule la composition chimique du produit de régénération sera donc traitée ici.

### 8.2.1 Composition chimique du produit de régénération

Une sélection d'échantillons de produits solides de régénération a été soumise à une analyse de composition chimique par diffraction des rayons X, afin d'identifier les composés formés. Seuls des échantillons de produit poreux, c'est-à-dire de type 1, ont été analysés. Ce sont ceux qui correspondent aux matériaux qui sont utilisés sur le pilote HPC.

N ° Echantillon	Température de régénération	Réactif gazeux
DRX-REG2	350 ° C	Azoxy
DRX-REG3	250 ° C	Azoxy
DRX-REG5	250 ° C	O <sub>2</sub> pur
DRX-REG6	250 ° C	O <sub>2</sub> pur

TAB. 8.2 – Liste des échantillons de produits de régénération analysés par DRX

### 8.2.1.1 Régénérations sous dioxygène dilué dans l'hélium

Les spectres DRX des échantillons DRX-REG2 (figure 8.1) et DRX-REG6 (Annexe C, Fig. C.4) montrent que les produits solides de régénération sont multiples. On remarque la présence de CuO, ainsi que de Cu<sub>2</sub>O, en plus du cuivre résiduel, non converti. Ceci confirme les résultats de la littérature mentionnés en introduction de ce chapitre, qui prévoyaient la formation préférentielle de l'oxyde de cuivre I en dessous de 600 ° C (voir chapitre 2).

Comme cela a déjà été mentionné dans le paragraphe (8.1.2), l'essai REG2 était initialement destiné à être un simple essai exploratoire, lors de la mise au point du protocole de régénération. Cet essai a été réalisé sous flux variable d'oxygène, à des teneurs comprises entre 2 et 3 % volumique, à 350 ° C. Cependant, l'analyse par DRX des composés chimiques formés fournit des résultats méritant d'être exposés. En effet, dans ces conditions expérimentales, la formation d'une faible quantité de Cu<sub>2</sub>O a été mise en évidence par le spectre de l'échantillon DRX-REG2 (Annexe C, Fig. C.5). Ceci montre que les conditions expérimentales ont des conséquences importantes sur les performances des régénérations. En effet, la stoechiométrie de Cu<sub>2</sub>O est extrêmement pénalisante dans un processus réactionnel dont le but in fine est de former le composé CuO.

### 8.2.1.2 Régénérations sous dioxygène pur

La figure (8.1) compare les spectres des échantillons DRX-REG2 et DRX-REG5, et met en évidence que l'utilisation de l'oxygène pur pour effectuer les régénérations a des effets bénéfiques sur leurs performances. L'intensité des pics correspondant au CuO est plus importante sur le spectre du composé traité sous oxygène pur, et inversement pour les pics correspondants au Cu<sub>2</sub>O, qui ont une intensité moindre.

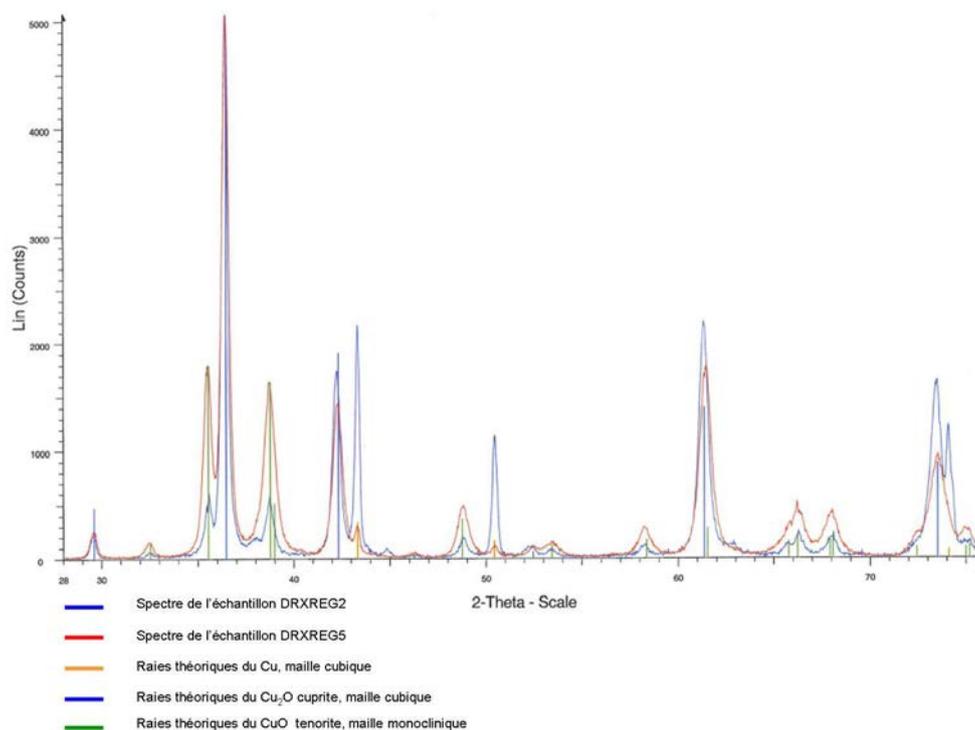


FIG. 8.1 – Comparaison des spectres des échantillons DRX5 et DRX7, avec intensités normalisées

## 8.2.2 Discussion : Evolution de la composition chimique au cours de la régénération

Il ressort de cette étude qu'avec le réactif destiné à être utilisé sur le pilote HPC, les conditions de régénération testées sur le banc CIGNE ne permettent pas d'obtenir une régénération totale de l'oxyde de cuivre II initial.

Les meilleures performances ont été obtenues pour la température la plus haute testée sur ce matériau, qui est de 250 ° C, sous flux d'oxygène pur. Dans la littérature (voir chapitre 2), les travaux de Kim et Rodriguez ([38], [59]) ont montré que dans le cas d'un mélange 5 % O<sub>2</sub>-95% He, l'oxydation du cuivre pur n'obéissait pas à un mécanisme simple. Pour des températures inférieures à 600 ° C, ces auteurs ont mis en évidence la formation préférentielle de l'oxyde de cuivre I, alors qu'au-delà de cette température, c'est l'oxyde de cuivre II qui est majoritairement formé. En rapprochant les résultats expérimentaux de la présente étude à ceux obtenus par Kim et Rodriguez ([38], [59]), ainsi que par Zhu et al. ([81], [82]), réalisés quant à eux sous oxygène pur, il apparaît qu'il serait nécessaire de réaliser la régénération sur le banc CIGNE, à des températures avoisinant les 600 ° C pour optimiser la formation de CuO.

## 8.3 Calcul des bilans matières, rendement massique de la régénération

### 8.3.1 Méthodologie

#### 8.3.1.1 Exploitation des courbes de percée

Dans le cas de l'utilisation d'oxygène dilué, il a été possible d'en déterminer la quantité consommée par l'oxydation du cuivre en exploitant les courbes de percées obtenues par chromatographie. La méthode d'exploitation est la même que celle définie dans le chapitre 6.

#### 8.3.1.2 Définition du rendement de régénération

Ce rendement massique est défini par la relation (8.2) :

$$\eta = \frac{m_{solide,f} - m_{solide,i}}{n_{Cu,max} \cdot M_O} \quad (8.2)$$

$m_{solide,f}$  est la masse de solide pesée en fin de régénération en kg.

$m_{solide,i}$  est la masse de solide pesée en début de régénération en kg.

$n_{Cu,max}$  est la quantité de cuivre initiale, en mol.

$M_O$  est la masse molaire de l'oxygène en kg.mol<sup>-1</sup>.

$\eta$  représente le rapport du nombre de moles d'oxygène consommées et la quantité d'oxygène théoriquement consommée si tout le cuivre initialement présent est converti en oxyde de cuivre II.

### 8.3.2 Résultats des bilans matières

Les résultats de ces bilans matière sont consignés dans le tableau (8.3).

Référence Essai	Température d'oxydation	Cu initial (g)	Solide final (g)	Moles d'O consommées	Rendement (%)	moles d'O <sub>2</sub> consommées
REG1	200 ° C	32,0	33,2	0,08	15	0,02
REG3	200 ° C	32,0	34,7	0,17	34	0,06
REG4	200 ° C	32,0	35,3	0,21	41	0,10
REG5	250 ° C	32,5	37,0	0,28	55	-
REG6	250 ° C	26,1	29,2	0,19	47,2	-
REG7	200 ° C	23,8	24,9	0,06	16,7	-
REG8	250 ° C	75,0	75,1	0,006	0,5	-
REG9	300 ° C	12,5	12,5	0	0	-

TAB. 8.3 – Essais de régénération de l'oxyde de cuivre réalisés sur la boucle CIGNE

Pour les essais sous dioxygène dilué, le meilleur rendement est de 41%. Il est obtenu avec la concentration d'oxygène la plus basse, à la température de 200 ° C. Dans le cas des essais sous dioxygène pur, le meilleur résultat est obtenu dans le cas de la régénération REG 5, avec 55% de rendement à 250 ° C. Un résultat du même ordre de grandeur a été obtenu lors de l'essai REG 6, effectué dans les mêmes conditions de température. Le rendement médiocre de REG7, qui a été réalisé à 200 ° C, met en évidence

l'influence de la température, ce qui rejoint les conclusions du paragraphe (8.2.2).

Les essais réalisés sur du cuivre métallique non poreux (essais REG8 et REG9 dans le tableau 8.1) mettent en évidence le fait que les limitations diffusionnelles très importantes dans les métaux bloquent totalement le processus réactionnel. Lors du déchargement du réacteur à la fin des essais correspondants, les grains solides ne présentaient qu'une couche très superficielle d'oxyde de cuivre.

## 8.4 Caractérisation de l'évolution de la structure solide après une régénération

### 8.4.1 Etude de la structure du produit de régénération

#### 8.4.1.1 Surface spécifique

Le tableau (8.4) récapitule les mesures effectuées par adsorption d'azote sur les composés et exploitées à l'aide de la méthode BET. La colonne intitulée " $a_s$  oxydation" rappelle la valeur de la surface spécifique du solide correspondant, avant la régénération, c'est-à-dire à l'état Cu. La colonne intitulée " $\Delta a_s$  brut/régénéré" présente quant à elle le pourcentage de perte de surface spécifique des échantillons d'oxyde régénérés par rapport au CuO brut initial.

N° Echantillon	Température de réaction	Surface spécifique $a_s$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$a_s$ oxydation	$\Delta a_s$ brut/régénéré
BET-REG3	200 ° C	1,66	-	67%
BET-REG5	250 ° C	1,46	-	71%
BET-REG6	250 ° C	1,07	1,21	78%
BET-REG7	200 ° C	1,34	1,55	73%

TAB. 8.4 – Résultats des mesures de surface spécifiques par la méthode BET

On constate dans le cas des mesures BET-REG6 et BET-REG7, une diminution de la surface spécifique avant/après régénération comprise entre 12 et 13%. Ces résultats montrent que, même si le composé recherché n'est pas formé dans les proportions voulues, des modifications de structure ont lieu durant la régénération. Il est difficile en l'état de déterminer si cette diminution de la surface spécifique est due à la réaction chimique ou bien à la température (frittage), comme cela avait été mis en évidence dans le chapitre 6, paragraphe (6.5.2.1). Dans les deux cas de figure, cette diminution de la surface spécifique indique que la surface réactionnelle disponible à l'issue d'une phase de régénération est différente de celle du réactif initial, et que le dimensionnement du réacteur devra tenir compte de cette donnée pour gérer les performances de cette phase d'oxydation.

#### 8.4.1.2 Porosité

La densité des particules d'oxyde régénérées a été mesurée par pycnométrie hélium dans le cas des régénérations REG2 et REG5. Le tableau (8.5) fait état des résultats en fournissant la densité des composés Cu, CuO, et Cu<sub>2</sub>O purs non poreux, disponibles dans la littérature [5].

N° Echantillon	Densité $g \cdot cm^{-3}$
PYCNO-REG2	7,2
PYCNO-REG5	5,6
Cu	8,9
CuO	6,3
Cu <sub>2</sub> O	6,0

TAB. 8.5 – Résultats des mesures de densité de particule par pycnométrie hélium

Les résultats de ces mesures ne permettent pas, comme dans le chapitre 6, de déduire la valeur de la porosité fermée, car la composition exacte de ces mélanges solides n'est pas connue, et donc leur densité

théorique ne peut pas être déterminée. Les conclusions suivantes peuvent malgré tout en être tirées, en comparant la densité des produits de réaction à celles des produits purs. En effet, puisque les températures de régénération sont du même ordre de grandeur, il est possible de supposer que les modifications de structure par frittage ont été semblables pour ces deux types d'échantillons. Les différences de densité du produit d'oxydation peuvent être notamment attribuées à la stoechiométrie des produits formés.

- La densité de l'échantillon PYCNO-REG2 montre que dans le cas d'un traitement sous oxygène dilué, à haute température, le produit formé a une densité éloignée de celle du produit voulu, et proche de celle du Cu. La régénération est peu efficace.
- La valeur de la densité de l'échantillon PYCNO-REG5 appuie une nouvelle fois le choix du fonctionnement sous oxygène pur, car dans ce cas, elle est proche de celle du CuO, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus en DRX (paragraphe 8.2).

#### 8.4.1.3 Granulométrie

Les résultats des mesures granulométriques appliquées aux échantillons régénérés montrent que la diminution du DCE (Diamètre du Cercle Equivalent) est de 18% maximum entre l'état cuivre et l'état régénéré. Au total, en fin de cycle, l'oxyde prêt à resubir un cycle d'oxydation de CO et H<sub>2</sub> a perdu 30% de sa taille initiale par rapport au réactif CuO brut. Le détail des mesures effectuées est disponible en annexe F.

#### 8.4.1.4 Observation de la structure au microscope optique

La figure (8.2) représente une coupe de grains régénérés à 200 ° C sous oxygène dilué (essai REG3), et montre que la conversion n'est pas uniforme dans le lit fixe du réacteur. Avec l'appareillage et le logiciel de capture d'image utilisés pour les observations, les formes oxydées du cuivre, qui sont naturellement de couleur sombre, apparaissent en bleu, et le cuivre est représenté par du rose. Une réoxydation partielle peut donc être observée, mais elle n'est pas identique sur tous les grains.

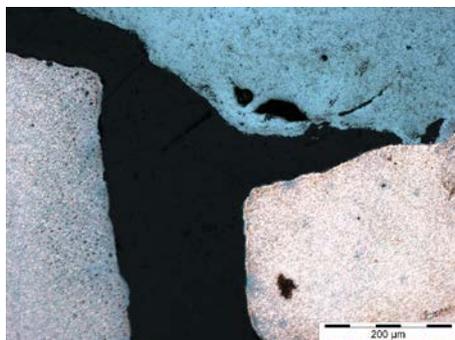


FIG. 8.2 – Observation au microscope optique d'un d'un échantillon de l'essai REG3, grossissement x10

Les figures (8.3) et (8.4) représentent quant à elles des échantillons issus des régénérations référencées respectivement REG6 et REG7 dans le tableau (8.1), toutes deux réalisées sous flux d'oxygène pur. Il est possible d'y constater que plusieurs types de grains coexistent dans ce cas, y compris du cuivre pur. On voit sur la figure (8.3) que le bord de grain est complètement converti, mais que le coeur présente une composition hétérogène. L'identification d'un mécanisme simple de régénération est de ce fait délicate.

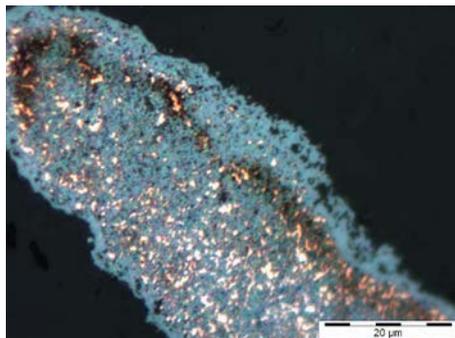


FIG. 8.3 – Observation au microscope optique d'un d'un échantillon de l'essai REG6, grossissement x100

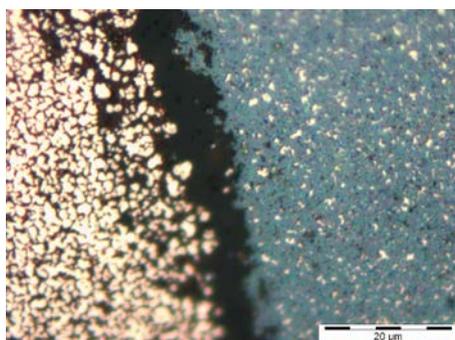


FIG. 8.4 – Observation au microscope optique d'un d'un échantillon de l'essai REG3, grossissement x100

Il faut retenir de ces observations des grains de cuivre régénérés qu'il existe une disparité importante dans la composition et la structure des produits formés, quelles que soient les conditions expérimentales utilisées. Ceci rend ardue une éventuelle démarche de modélisation de la phase de régénération, puisque le régime de consommation des particules est difficilement identifiable expérimentalement.

## 8.5 Bilans des performances du procédé de régénération de l'oxyde de cuivre

Les essais de régénération sur le composé poreux n'ont pas excédé  $250^{\circ}\text{C}$ , et ont donné lieu, dans ces conditions, à la formation d'oxyde de cuivre I, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature (voir paragraphe 8.2.2). Cette formation de sous-produits d'oxydation a une influence sur les performances de la régénération. En particulier, cela impose des contraintes sur l'enchaînement des cycles d'oxydation et de régénération dans le réacteur. En effet, la stoechiométrie de ce composé et celle de la réaction chimique de réduction de cet oxyde par les impuretés gazeuses  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  montrent qu'une quantité moindre d'impureté gazeuse est oxydée par le  $\text{Cu}_2\text{O}$  à quantité égale de cuivre présente par rapport au  $\text{CuO}$ . Dans cette optique, il serait intéressant d'effectuer des tests des températures plus importantes sur le pilote HPC, afin d'augmenter la conversion de  $\text{Cu}$  en  $\text{CuO}$ .

Les changements de structure mis en évidence par les analyses des composés cuivrés avant et après régénération montrent l'existence d'un phénomène qui s'apparente à du frittage. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans le chapitre 6, et il apparaît que la régénération aboutit également à la densification des particules. En effet la température de régénération généralement utilisée pendant les tests expérimentaux, qui est de l'ordre de  $200$  à  $300^{\circ}\text{C}$ , couplée à l'exothermicité de la réaction d'oxydation du métal créent des conditions propices à cette modification de structure. Ces dernières rendent difficiles non seulement la modélisation de cette étape réactionnelle, d'autant plus qu'il a été montré via les observations au microscope que le mode de consommation des grains de  $\text{Cu}$  n'était pas uniforme dans le lit.

A titre de perspective, il serait intéressant de réaliser des tests de cycles répétés oxydation/régénération, afin de voir, si, au fil de ces alternances de traitement à haute température, la structure des particules

n'acquiert pas une certaine stabilité, qui garantirait également le maintien de la surface réactionnelle accessible. En combinant ceci à des conditions expérimentales à haute température, les performances du procédé d'oxydation pourraient être mieux maîtrisées. Cependant, en l'état, les performances du procédé pour régénérer l'oxyde de cuivre à partir du Cu sont médiocres. C'est pour cette raison qu'un autre matériau a été testé. Il s'agit du dioxyde de manganèse, qui avait déjà fait l'objet d'études sur sa réactivité avec l'hydrogène dans les travaux de Chaudron [21] et Maruejols [46].

## 8.6 Evaluation du matériau $MnO_2$ en tant qu'oxydant des impuretés gazeuses CO et $H_2$

L'oxyde de cuivre II est le composé ayant été étudié en priorité. En effet, ses caractéristiques en termes de réactivité, de coût, et le retour d'expérience important sur son utilisation dans le domaine de la purification de l'hélium (voir chapitres 1 et 2) en font un candidat idéal pour ce type d'application. Cependant, pour appuyer les choix techniques faits pour le pilote HPC, il a été envisagé de tester le comportement du dioxyde de manganèse  $MnO_2$ , dans des conditions opératoire similaires.

Dans le contexte des procédés de purification de l'hélium, les critères fondamentaux de sélection d'un oxydant sont :

- Sa réactivité pendant l'oxydation des impuretés gazeuses.
- Sa capacité à être régénéré.

Les réactions envisageables entre le dioxyde de manganèse et l'hydrogène sont les suivantes :



Thermodynamiquement, le logiciel HSC [3] permet de déterminer que c'est la réaction (8.4) qui est favorisée.

Deux essais ont été réalisés sur la boucle CIGNE afin d'étudier le comportement de ce réactif sous un flux hélium/hydrogène à  $60 \text{ NL.h}^{-1}$  (voir le tableau 8.6). Le réactif utilisé est sous forme d'un dépôt de  $MnO_2$  pur sur support de silice. Une analyse de la composition chimique du produit a permis de déterminer la proportion massique de dioxyde de manganèse par gramme d'échantillon, qui est de  $0,46 \text{ g MnO}_2.\text{g}^{-1}$  de solide.

Référence essai	Température d'oxydation	Réactif(s) solide	Réactif(s) de l'oxyde	Concentration (ppmV)
EXP16	Ambiante à $300^\circ \text{ C}$	$MnO_2$	$H_2$	1000
EXP17	$200$ à $300^\circ \text{ C}$	$MnO_2$	$H_2$	1000

TAB. 8.6 – Essais de régénération de l'oxyde de cuivre réalisés sur la boucle CIGNE

Les courbes de percée correspondant à ces essais sont disponibles dans l'annexe G. Au cours de ceux-ci, la température a été modifiée, afin d'observer son influence sur la courbe de percée. Un effet évident de la cinétique a été mis en évidence, car chaque augmentation de la température a permis de diminuer la fraction résiduelle d'impureté en sortie de réacteur. A partir de  $300^\circ \text{ C}$  dans les conditions expérimentales testées, il est possible de convertir complètement l'hydrogène entrant dans le réacteur. Pour obtenir un résultat similaire dans ces conditions, il suffit de se placer à  $280^\circ \text{ C}$  avec du  $CuO$ . Le coût énergétique de l'utilisation de  $MnO_2$  est donc plus important.

De plus, comme le montre le tableau (8.7), la ou les réactions d'oxydation du gaz ayant lieu ne permet pas de réagir mole à mole, comme avec avec le cuivre. Cela est donc moins avantageux du point de vue de la quantité de réactif à introduire dans le lit fixe pour fonctionner durant un laps de temps donné.

Référence essai	Température d'oxydation	Moles d'H <sub>2</sub> consommées	MnO <sub>2</sub> initial (mol)
EXP16	Ambiante à 300 ° C	0,06	0,11
EXP17	200 à 300 ° C	0,07	0,11

TAB. 8.7 – Bilans matières réalisées sur les essais EXP16 et EXP17

Cependant, cette température plus élevée ne serait malgré tout pas prohibitive, si ce nouveau composé montrait des capacités de régénération sous oxygène plus intéressantes que le cuivre. Cependant, en testant la régénération à 250 ° C sous oxygène pur d'un échantillon issu de l'essai EXP16, et en exploitant les résultats à l'aide de la méthode utilisée pour le cuivre (voir paragraphe 8.3.1.1), un rendement de 10% seulement est obtenu. Ce rendement est inférieur aux performances de l'oxyde de cuivre dans des conditions expérimentales équivalentes.

En résumé, le dioxyde de manganèse permet de convertir complètement l'hydrogène à partir de 300 ° C. Mais il est plus difficilement régénérable que le CuO dans les conditions d'essai de la boucle CIGNE. Ce candidat n'est donc pas retenu pour remplacer le CuO dans le réacteur d'oxydation.

## 8.7 Conclusion

Alors que la réduction de l'oxyde de cuivre II par le monoxyde de carbone et l'hydrogène et le monoxyde de carbone se déroule de façon satisfaisante dans les conditions étudiées sur la boucle CIGNE, il n'en va pas de même pour sa régénération sous oxygène. Par rapport aux premiers tests effectués sous un flux d'oxygène dilué dans l'hélium, une augmentation significative du rendement massique a cependant été obtenue, en passant de 41% à 55% , en utilisant un flux d'oxygène pur. Ces résultats restent malgré tout perfectibles. En effet, en se basant sur les données de la littérature, il apparaît qu'il serait intéressant de réaliser ces réactions sur le pilote HPC à des températures supérieures à celles testées jusqu'alors (i.e  $\geq 250$  ° C). Cependant, il n'est pas possible d'envisager des régénérations au-dessus de 400 ° C, pour des raisons de tenue mécanique des aciers utilisés sur ce pilote.

Dans l'optique de trouver un matériau qui permettrait une oxydation efficace des impuretés, mais qui serait également aisément régénérable, des essais sur le dioxyde de manganèse ont été menés. Ils ont permis de mettre en évidence une oxydation efficace à partir de 300 ° C, mais les performances en régénération sont médiocres à conditions expérimentales équivalentes. Ceci justifie de ne pas retenir ce matériau dans le cadre de ce procédé de purification de l'hélium.

Afin d'améliorer la maîtrise du procédé d'oxydation dans sa globalité, l'étape suivante de ce travail serait de réaliser des cycles d'oxydation et de régénération successifs afin d'observer le comportement du réactif dans la durée.



# Conclusion de l'étude de l'oxydation sur CuO

L'oxydation du monoxyde de carbone et de l'hydrogène est la première étape du procédé global de purification de l'hélium retenu sur le pilote HPC. Une étude expérimentale de ces deux réactions a permis de montrer, que dans les conditions hydrodynamiques de la boucle CIGNE, il est nécessaire de réaliser les deux réactions d'oxydation à 300 ° C. Cet ordre de grandeur de température n'est pas sans conséquences sur la structure du réactif solide, qui subit un frittage partiel. Ceci conduit à une baisse significative de la surface réactionnelle disponible lors de la régénération du lit fixe, et a fortiori lors des essais d'oxydation suivants. La forte surface spécifique du réactif utilisé permet de le considérer comme un agglomérat de grains non poreux de petite dimension. L'existence de cette sous-structure granulaire a été utilisée pour modéliser le comportement du réacteur, et montrer que le régime de consommation des particules de CuO est proche d'un régime chimique pur.

Dans le cas du déroulement simultané des deux réactions, il serait intéressant de réaliser une modélisation complémentaire, qui tienne compte des affinités des deux réactifs avec la surface du réactif solide durant la phase d'adsorption qui précède la réaction chimique à proprement parler.

Les performances de régénération du CuO ne sont pas optimales, même si une amélioration notable du rendement a été réalisée en parvenant à un rendement massique de 55%. Le produit solide ainsi formé se présente sous la forme d'un mélange d'oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ , dont les proportions sont fortement dépendantes des conditions expérimentales. Les meilleures performances ont été obtenues sous un flux d'oxygène pur, à 250 ° C. La littérature indique que des tests à plus haute température (250 à 400 ° C) permettraient d'améliorer le rendement et la sélectivité du processus réactionnel, en formant majoritairement du  $\text{CuO}$ . Pour poursuivre cette étude, il serait intéressant de modéliser la régénération de l'oxyde de cuivre, qui est un processus complexe. En effet, le schéma réactionnel est dépendant de la température, et l'observation d'échantillons solides a montré que la conversion du cuivre ne se faisait pas en coeur de grain dans les conditions expérimentales testées.

## Notations

Caractères latins	Signification	Unité
$a_s$	Aire spécifique d'interface	$m^2.m^{-3}$
$b$	Coefficient stoechiométrique	-
$C_i$	Concentration en composé i	$mol.m^{-3}$
$C_{i0}$	Concentration en composé i dans le milieu extérieur	$mol.m^{-3}$
$d_p$	Diamètre moyen de particule	m
$d_{pore}$	Diamètre moyen de pore	m
$D_{ax}$	Coefficient de dispersion axiale	$m^2.s^{-1}$
$D_{rad}$	Coefficient de dispersion radiale	$m^2.s^{-1}$
$D_k$	Diffusivité de Knudsen	$m^{-2}.s^{-1}$
$D_{eig}$	Diffusivité effective du composé i dans les grains	$m^2.s^{-1}$
$D_{eig}$	Diffusivité effective du composé i dans la particule	$m^2.s^{-1}$
$D_m$	Coefficient de diffusion moléculaire	$m^2.s^{-1}$
$E_a$	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
$f_R$	Fraction résiduelle d'impureté gazeuse	-
$f_e$	Fraction de transfert externe	-
$J$	Nombre de mélangeurs parfaitement agités	-
$J_i$	Débit molaire de composé i	$mol.s^{-1}$
$K$	Constant d'équilibre thermodynamique	-
$k_p, k_p, k_I$	Constantes de vitesse	Unités précisées au cas par cas
$k_e$	Coefficient de transfert de matière externe	$m.s^{-1}$
$L$	Longueur du réacteur	m
$l$	Libre parcours moyen des molécules	m
$M_i$	Masse molaire du composé i	$kg.mol^{-1}$
$m_i$	Masse du composé i	kg
$n_i$	Quantité de composé i	mol
$N_a$	Nombre d'Avogadro $N_a=6,022.10^{23}$	$mol^{-1}$
$P$	Pression	Pa
$Pe_{ax}$	Nombre de Peclet axial	-
$Pe_R$	Nombre de Peclet de colonne	-
$Q_v$	Débit volumique total entrant dans le réacteur	$m^3.s^{-1}$
$R$	Constante des gaz parfaits $R=8,314$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
$R_{0g}$	Rayon moyen initial des grains	m
$R_{0p}$	Rayon moyen initial de la particule	m
$r$	Coordonnée radiale dans une particule	m
$\bar{r}_g$	Vitesse de réaction apparente à l'échelle du grain	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
$\bar{r}_p$	Vitesse de réaction apparente à l'échelle de la particule	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
$r_I$	Vitesse intrinsèque de réaction	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
$Re$	Nombre adimensionnel de Reynolds	-
$Sc$	Nombre adimensionnel de Schmidt	-
$Sh$	Nombre adimensionnel de Sherwood	-
$T$	Température	K ou ° C (précisé)
$t$	Temps	s
$t_0, t_c, t_D$	Temps caractéristiques de consommation totale d'une particule	s
$t_f$	Temps de fin d'expérience	s
$u$	Vitesse interstitielle du fluide dans le lit	$m.s^{-1}$
$u_v$	Vitesse en fût vide	$m.s^{-1}$
$V$	Volume	$m^3$
$V_g$	Volume d'un grain en	$m^3$
$V_p$	Volume de particule	$m^3$
$X_i$	Taux de conversion du composé i	-
$x_{fA}$	Facteur de film	-
$z$	Coordonnée axiale	m

TAB. 8.8 – Notations utilisées dans la partie "Etude expérimentale et modélisation de l'étape d'oxydation du procédé de purification"

<b>Caractères grecs</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
$\beta_p$	Porosité interne	-
$\beta_{p,F}$	Porosité interne fermée	-
$\eta$	Rendement massique de régénération	-
$\varepsilon$	Porosité externe du lit de particules	-
$\varepsilon_T$	Porosité totale du lit de particules	-
$\Delta H_R$	Enthalpie de réaction	J.mol <sup>-1</sup>
$\varphi_g$	Module de Thiele au niveau des grains	-
$\varphi_p$	Module de Thiele au niveau des particules	-
$\kappa$	Facteur de forme	-
$\nu$	Coefficient stoechiométrique	-
$\rho$	Masse volumique	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_S$	Masse volumique de solide pur	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_{app}, \rho_p$	Masse volumique apparente du solide	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_A$	Masse volumique du lit fixe	kg.m <sup>-3</sup>
$\tau_p$	Tortuosité du solide	-
$\Omega$	Section du lit fixe	m <sup>2</sup>
$\mu$	Viscosité	Pa.s
<b>Indices</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
$0$	se rapporte à un état initial, ou à une grandeur en entrée de réacteur	
$ext$	se rapporte à une propriété du milieu extérieur aux particules solides	
$j$	se rapporte à une propriété du j <sup>ème</sup> mélangeur parfaitement agité dans le modèle des mélangeurs en cascade	
$p$	se rapporte à une propriété à l'échelle des particules solides	
$g$	se rapporte à une propriété à l'échelle des grains de la sous-structure solide	

TAB. 8.9 – Notations utilisées dans la partie "Etude expérimentale et modélisation de l'étape d'oxydation du procédé de purification"



# Etude expérimentale et modélisation de l'étape d'adsorption



# Introduction

Suite à l'étape d'oxydation de CO et H<sub>2</sub>, étudiée dans la partie précédente, le flux d'hélium sortant est dépourvu de ces deux espèces, mais contient encore les impuretés suivantes :

- CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, qui sont les produits d'oxydation,
- CH<sub>4</sub>,
- O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,
- Des composés de type NO<sub>x</sub>.

Selon le procédé de purification retenu sur la boucle HPC, deux étapes d'adsorption en série sont ensuite destinées à purifier l'hélium de ces impuretés : la première sur du tamis moléculaire, et la seconde sur du charbon actif. L'intérêt de l'utilisation du charbon est sa faible sélectivité, qui permet de piéger tous les types d'impuretés gazeuse cités précédemment. Ce composé possède également une surface spécifique importante. Afin de favoriser le déroulement de la purification sur ce charbon actif, cette adsorption doit être réalisée à des températures de l'ordre de 70 K. Ceci pose en particulier un problème en raison de la présence d'eau, qui passe nécessairement sous forme solide à des températures aussi basses, et est susceptible de provoquer des bouchages dans le circuit. Une étape préliminaire d'adsorption de l'eau sur un lit fixe de tamis moléculaire a donc été prévue. Ce point est crucial pour garantir un bon fonctionnement du procédé, dans la mesure où il est impératif que toutes les molécules d'eau soit retenues sur cet adsorbant. En outre, il permet d'adsorber d'autres composés en plus de l'eau. Ainsi, dans le flux gazeux sortant du lit fixe de tamis, la concentration en impuretés aura été abaissée, augmentant la durée de fonctionnement du lit de charbon actifs avant sa saturation.

Dans cette partie, l'adsorption sur tamis moléculaire sera traitée, afin de déterminer les capacités d'adsorption du lit pour les impuretés CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Etant donné les propriétés des tamis moléculaires utilisés, il est attendu que l'oxygène et l'azote traversent l'adsorbent, et soient ensuite fixés par les charbons actifs. En ce qui concerne les composés gazeux de type NO<sub>x</sub>, les spécifications de fonctionnement des réacteurs étant encore à l'étude, ils ne seront pas abordés dans cette partie. A la différence de l'eau, ils ne sont pas problématiques pour le fonctionnement du procédé, et étant donné la faible sélectivité du charbon actif, ils sont susceptibles d'être adsorbés au cours de l'étape suivante.

L'objectif de cette partie est d'identifier le type d'adsorption mis en jeu, pour pouvoir ensuite simuler le comportement de l'adsorbent dans le cas d'un flux comportant une impureté unique, dans un premier temps, puis dans le cas d'un flux bi-constituant. Cette démarche permet de déterminer les capacités théoriques d'adsorption des tamis moléculaires dans ces conditions expérimentales, pour pouvoir prévoir la composition du flux gazeux en sortie du lit.

Pour cela, des essais expérimentaux ont été réalisés avec les impuretés H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. A l'aide des données recueillies, des isothermes d'adsorption ont été tracées, puis comparées à des modèles d'isothermes théoriques issues de la littérature (Chapitre 9). Puis, ces modèles ont été injectés dans un programme de simulation numérique du fonctionnement de l'adsorbent, afin d'obtenir des courbes de percées théoriques qui puissent être comparées aux courbes expérimentales correspondantes (Chapitre 10).

A la différence de la régénération du réactif CuO, qui a fait l'objet du chapitre 8, la désorption des espèces fixées lors des étapes de d'adsorption n'est pas problématique. Ce type d'adsorbant est couramment utilisé industriellement dans les procédés de purification des gaz, et les techniques de régénération associées sont bien connues et efficaces. Ce point ne sera donc pas traité dans cette étude.



## Chapitre 9

# Etude expérimentale de l'adsorption des impuretés gazeuses sur un lit de tamis moléculaire

### 9.1 Introduction

Cette étape d'adsorption a pour but de débarrasser le flux d'hélium qui traverse le réacteur en lit fixe des impuretés suivantes :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ . L'eau doit être impérativement éliminée, car cette étape d'adsorption à température ambiante est suivie d'une étape à température cryogénique, et toute trace d'eau pourrait provoquer des bouchages du réacteur à des températures aussi basses. Le procédé fonctionne à température ambiante, pour favoriser thermodynamiquement le phénomène d'adsorption. Les impuretés sont adsorbées sur la surface du tamis, et le flux gazeux sortant du réacteur est analysé en continu par chromatographie en phase gazeuse. L'objectif de ces essais est :

- De sélectionner un tamis moléculaire qui permette de répondre aux spécifications.
- De déterminer le mécanisme d'adsorption mis en jeu, via une modélisation appropriée, que le tracé des d'isothermes d'adsorption permettra d'identifier.

### 9.2 Choix d'un tamis moléculaire adapté aux objectifs de purification

Avant de procéder à la réalisation expérimentale d'isothermes d'adsorption, il est nécessaire d'identifier l'adsorbant qui sera le plus adapté pour atteindre les objectifs cités en introduction. Sur la base de trois références commerciales de tamis moléculaires de type zéolithe, un test comparatif de leurs capacités d'adsorption a été réalisé dans les conditions expérimentales suivantes :

- 60 NL.h<sup>-1</sup> d'hélium.
- 1000 ppmV de  $\text{CO}_2$ .
- 30 ° C.
- 10 g d'adsorbant.

Il serait logique de discriminer les différents types de tamis testés sur la base de leur capacité à adsorber l'eau. Cependant, pour des raisons techniques au moment du choix des tamis, seules les capacités d'adsorption du dioxyde de carbone des différents adsorbants ont pu être évaluées. C'est donc la quantité de  $\text{CO}_2$  adsorbée qui a été calculée grâce à la méthode explicitée dans le paragraphe (9.3.4.1). Les résultats obtenus figurent dans le tableau (9.1).

Référence Tamis	Masse $\text{CO}_2$ adsorbée en g.100 g <sup>-1</sup> tamis
1	1,5
2	1,9
3	2,2

TAB. 9.1 – Résultats de l'essai comparatif des performances d'adsorption des tamis moléculaires

Il apparaît dans ce tableau que la référence n° 3 a les meilleures capacités d'adsorption du CO<sub>2</sub>. Cet adsorbant est donc retenu pour la suite des essais expérimentaux sur la boucle CIGNE. Il s'agit une zéolithe de type 10X, qui se présente sous forme de sphères dont le diamètre varie entre 1,6 et 2,5 mm. Le tableau (9.2) permet d'en récapituler les propriétés :

Propriétés	Tamis G5CO2MLZ
Classe chimique	Zéolithe -Aluminosilicate
Type	10X
rayon de pore moyen	10 Å
Granulométrie	1,6-2,5 mm
Géométrie des particules	sphérique
Surface spécifique	754 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Porosité externe en lit fixe	0,4
Porosité interne [54]	0,38
Masse volumique apparente en lit	0,65

TAB. 9.2 – Propriétés du tamis moléculaire G5CO2MLZ retenu pour les essais expérimentaux

Il est alors nécessaire de mettre en place un protocole d'essai. Celui-ci vise à permettre l'obtention expérimentale des isothermes d'adsorption de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

## 9.3 Obtention de courbes de percée et d'isothermes d'adsorption expérimentales

Les isothermes sont caractéristiques des interactions adsorbat/adsorbant. En fonction du type d'interactions entre ces composés, il existe plusieurs sortes de modèles d'isothermes (voir Chapitre 3). Ils seront utiles dans le chapitre suivant, afin de simuler numériquement le comportement de l'adsorbant. Ce paragraphe a pour but de présenter le protocole et le résultat du tracé de ces isothermes.

### 9.3.1 Méthodologie de tracé de courbes de percée expérimentales et des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent la quantité adsorbée à l'équilibre adsorbat/adsorbant, à une température donnée maintenue constante, en fonction de la pression partielle en adsorbat dans le milieu extérieur. Pour tracer ce type de courbe, il faut donc faire des essais d'adsorption à plusieurs concentrations, dans des conditions de température identiques.

La réalisation pratique de ces essais est cependant coûteuse en temps, car il est nécessaire de faire de nombreux tests d'adsorption pour obtenir une seule isotherme. Ceci est d'autant plus vrai si le phénomène de désorption doit également être étudié pour mettre en évidence une éventuelle hystérèse. Deux solutions peuvent alors être envisagées pour réaliser des essais de faible durée : réduire la quantité d'adsorbant et/ou procéder par incréments de concentration. Cette dernière solution consiste à imposer en entrée de l'adsorbant des échelons de concentration croissants. Ainsi, à chaque incrément, à partir de l'état d'équilibre précédent, seule la quantité d'adsorbat nécessaire à l'établissement de l'équilibre avec la concentration supérieure est adsorbée. Pour observer le comportement du couple adsorbat/adsorbant en désorption, la même méthode est utilisée, en opérant par décréments de concentration. La figure (9.1) expose graphiquement le principe de cette méthode.

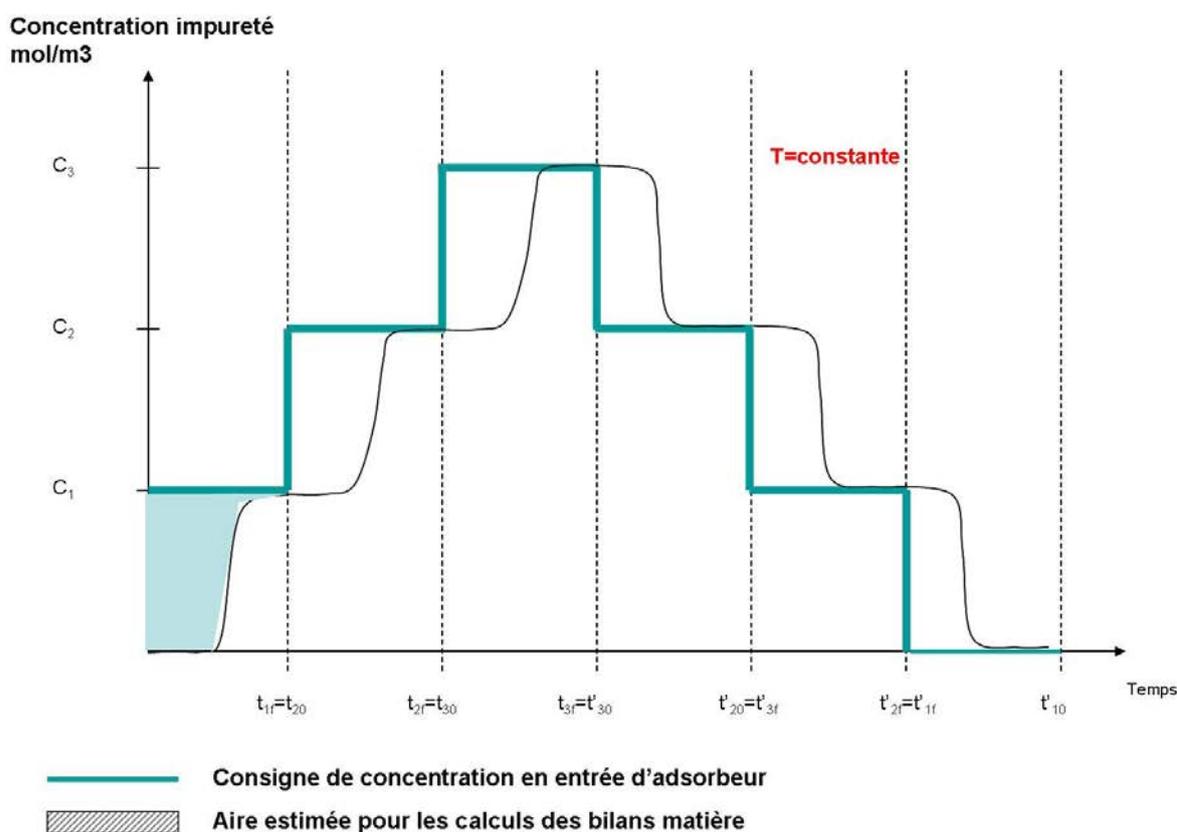


FIG. 9.1 – Illustration du principe des essais d'adsorption par incrément et décrément de concentration en impuretés gazeuse

## 9.3.2 Conditions expérimentales

### 9.3.2.1 Hydrodynamique

Les conditions d'écoulement dans l'adsorbent sont similaires à celles dans le réacteur d'oxydation. Le débit d'hélium est de  $60 \text{ NL.h}^{-1}$ . Les nombres adimensionnels caractéristiques de l'hydrodynamique ( $Re$ ,  $Pe$ ) sont calculés en Annexe A. Ils sont compris dans les gammes suivantes :

$$0,5 \leq Re \leq 0,9$$

$$2 \leq Pe_{ax} \leq 3$$

### 9.3.2.2 Température

L'adsorption est thermodynamiquement favorisée par les basses températures. Cependant, le flux gazeux contenant encore de l'eau à ce stage du procédé, les températures utilisées ne doivent pas être trop basses. Pour des raisons d'optimisation du coût énergétique du procédé, les essais sur tamis moléculaire sont donc réalisés à température ambiante. Pour une étude détaillée du comportement de l'adsorbant vis-à-vis de des impuretés, il est nécessaire de travailler successivement à plusieurs températures. Les équilibres d'adsorption sont réalisés à 30, 50 et 70 ° C.

### 9.3.2.3 Pression et concentration

La pression dans le circuit en cours d'essai est identique à celle en oxydation, à savoir 200 mbar relatifs. C'est la pression qui permet de garantir la reproductibilité des conditions d'analyse par microchromatographie en phase gazeuse (voir Chapitre 4). La gamme de concentration utilisée couvre les capacités du banc CIGNE, à savoir 0-1000 ppmV.

### 9.3.3 Essais réalisés sur le banc d'essai CIGNE

Le tableau (9.3) liste les essais réalisés sur CIGNE pour tracer les isothermes expérimentales. Malgré le gain de temps considérable apporté par le protocole d'essai par incréments de concentration, la durée des essais reste importante. C'est pourquoi seuls les essais ISO2 à ISO5 correspondent en fait à des mesures complètes d'isothermes. Dans le cas des essais ISO1 et ISO6, seul un point correspondant à l'équilibre impureté/adsorbant à 1000 ppmV a été mesuré. Le calcul des quantités adsorbées est réalisé selon la méthode décrite dans le paragraphe suivant. La méthode d'exploitation des données ainsi recueillies est exposée dans le paragraphe (9.4.2).

Référence Essai	Température ° C	Impureté(s) gazeuse	Concentration ppmV	Débit He NL.h <sup>-1</sup>
ISO1, point	30 ° C	CO <sub>2</sub>	1000	60
ISO2	50 ° C	CO <sub>2</sub>	0-1000	60
ISO3	70 ° C	CO <sub>2</sub>	0-1000	60
ISO4	30 ° C	H <sub>2</sub> O	0-1000	60
ISO5	50 ° C	H <sub>2</sub> O	0-1000	60
ISO6, point	70 ° C	H <sub>2</sub> O	1000	60
ISO7	30 ° C	H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>	1000/1000	60

TAB. 9.3 – Tableau récapitulatif des essais d'adsorption réalisés sur la boucle CIGNE

### 9.3.4 Calcul des quantités adsorbées

#### 9.3.4.1 Méthodologie d'exploitation

De façon générale, la quantité adsorbée au cours d'un essai, notée  $n_{ads}$  et exprimée en moles, se détermine grâce à l'équation (9.1).

$$n_{ads} = Q_v \int_0^{t_f} (C_0 - C_{gaz}) dt \quad (9.1)$$

$Q_v$  est le débit volumique en m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

$t_f$  est la durée de l'essai considéré en s.

$C_0$  est la concentration en impureté gazeuse en entrée de l'adsorbant, en mol.m<sup>-3</sup>.

$C_{gaz}$  est la concentration en impureté gazeuse en sortie de l'adsorbant, en mol.m<sup>-3</sup>.

La figure (9.1) illustre la méthode utilisée pour calculer les concentrations adsorbées aux états d'équilibre successifs. Les notations utilisées dans les équations (9.2) et (9.3) sont définies sur cette figure. Dans la phase de l'essai où la concentration en impureté gazeuse est croissante, la quantité adsorbée à l'équilibre est notée  $q_{i,M}$ , et donnée par l'équation (9.2)

$$q_{i,M} = q_{i-1,M} + Q_v \int_{t_{i,0}}^{t_{i,f}} (C_i - C_{gaz}) dt \quad (9.2)$$

Dans la phase de l'essai où la concentration en entrée d'adsorbant est décrétementée, la quantité adsorbée à l'équilibre est cette fois donnée par l'équation (9.3).

$$q_{i,D} = q_{i-1,D} - Q_v \int_{t'_{i,0}}^{t'_{i,f}} (C_{gaz} - C_i) dt \quad (9.3)$$

### 9.3.5 Tracé des isothermes expérimentales

#### 9.3.5.1 Campagne d'essais d'adsorption de CO<sub>2</sub> sur le tamis moléculaire G5CO2MLZ

Les essais ISO2 et ISO3 ont permis de construire les isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone sur l'adsorbant retenu, à 50 et 70 ° C. Comme cela est exposé dans le paragraphe (9.3.3), à 30 ° C, seul un point d'équilibre a été mesuré expérimentalement. La figure (9.8) montre ces deux isothermes, ainsi que le point complémentaire à 30 ° C. Il apparaît que ces isothermes sont de type I a priori. Ce point fait l'objet d'une étude dans le paragraphe (9.4). La figure (9.2) met en évidence, dans le cas d'une adsorption à 70 ° C, qu'il n'y a pas de phénomène d'hystérèse.

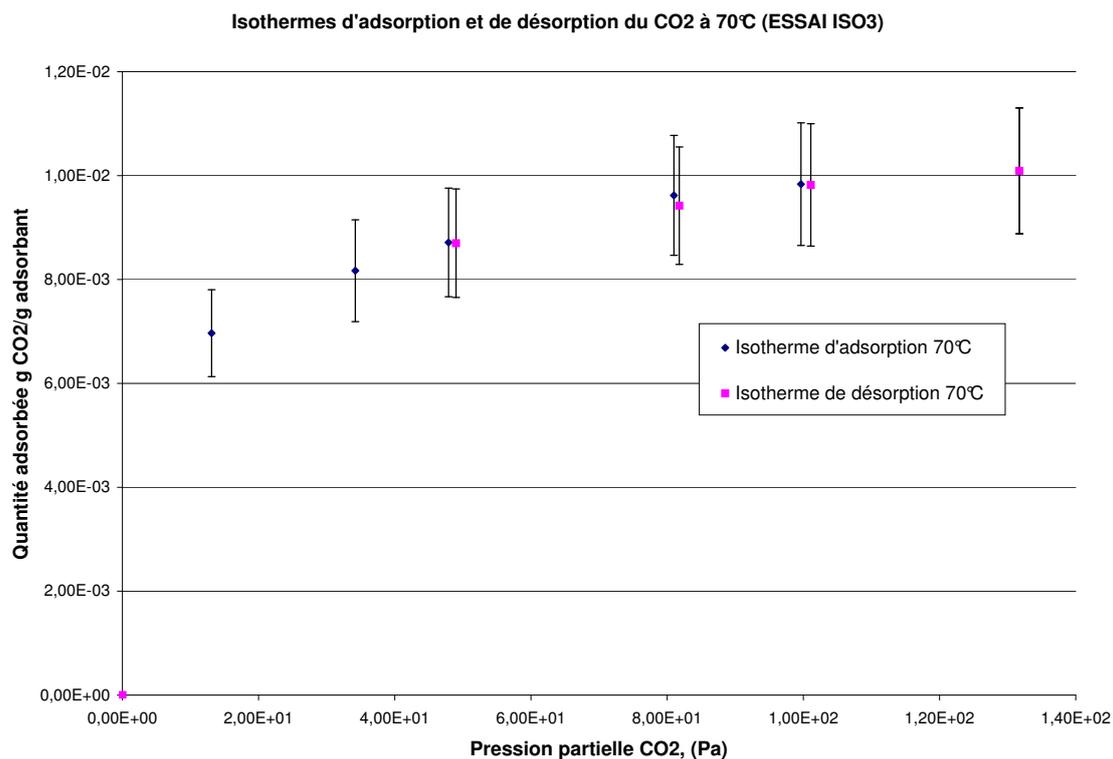


FIG. 9.2 – Isothermes d'adsorption et de désorption du dioxyde de carbone sur le tamis moléculaire G5CO2MLZ à 70 ° C

### 9.3.5.2 Campagne d'essais d'adsorption de H<sub>2</sub>O sur le tamis moléculaire G5CO2MLZ

Tout comme dans le cas de l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur le tamis moléculaire étudié, deux isothermes expérimentales ont été construites, à 30 et 50 ° C (voir figure 9.9). Elles sont de type I. La figure (9.3) montre que dans le cas de l'eau, en tenant compte des incertitudes de mesure déterminées dans l'annexe B, aucune hystérèse n'est clairement mise en évidence.

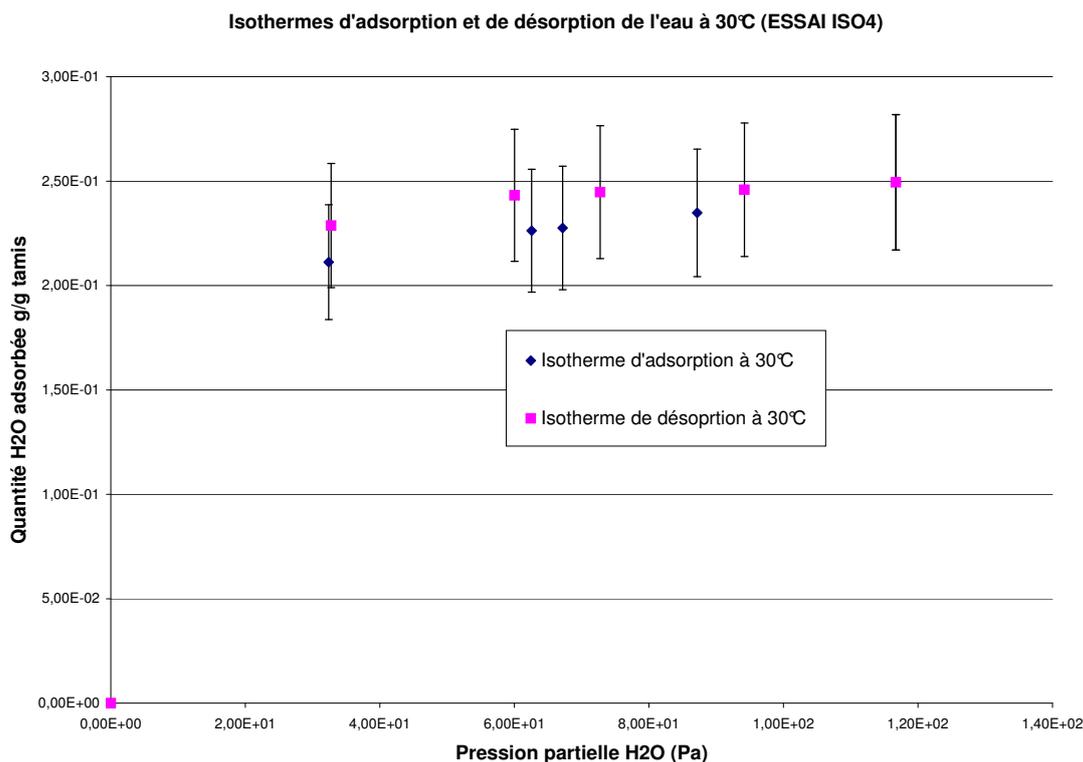


FIG. 9.3 – Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau sur le tamis moléculaire G5CO2MLZ à 70 ° C

### 9.3.5.3 Campagne d'essais d'adsorption de CH<sub>4</sub> sur le tamis moléculaire G5CO2MLZ

Les essais d'adsorption réalisés sur la boucle CIGNE ont montré que dans des conditions expérimentales identiques aux autres impuretés gazeuses, c'est à dire :

- 60 NL.h<sup>-1</sup>.
- 30 ° C.
- 1000 ppmV CH<sub>4</sub>.

aucune adsorption du méthane n'était mise en évidence.

L'observation qualitative des isothermes expérimentales réalisées met en évidence une adsorption de type I pour le dioxyde de carbone et l'eau. Aucune irréversibilité n'est clairement mise en évidence. Il convient alors de compléter ces observations en les comparant à un modèle adapté. C'est l'objet du paragraphe suivant (9.4).

## 9.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

### 9.4.1 Identification d'un modèle adapté

Parmi les modèles théoriques d'isothermes présentées dans le chapitre 3, le modèle de Langmuir est particulièrement adapté au cas de l'adsorption sur les zéolithes [16]. Comme le montrent les figures (9.2) et (9.3), les isothermes tracées expérimentalement sont de type 1.

#### 9.4.1.1 Equation de l'isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose l'homogénéité du point de vue énergétique des sites d'adsorption, et l'adsorption d'une seule molécule par site (monocouche). Les interactions latérales entre les molécules adsorbées sont négligées.

Dans le cadre de ces hypothèses, la vitesse de sorption, qui correspond à la variation temporelle du taux de recouvrement, est donnée par l'équation (9.4). Cela revient à considérer l'adsorption et la désorption comme des processus élémentaires du point de vue cinétique.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads}(1 - \theta)P - k_{des}\theta \quad (9.4)$$

$\theta$  est le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant par les molécules de l'adsorbat.

$P$  la pression partielle en adsorbat en Pa.

$k_{ads}$  est la constante cinétique d'adsorption en Pa.s<sup>-1</sup>.

$k_{des}$  est la constante cinétique de désorption en s<sup>-1</sup>.

A l'équilibre, la vitesse de sorption est nulle, adsorption et désorption se compensent à la surface de l'adsorbant. La solution analytique de l'équation (9.4), qui est une équation différentielle du premier ordre, est donnée par la relation (9.5) [44] :

$$\theta = \frac{k_{ads} \cdot P}{k_{ads} \cdot P + k_{des}} \{1 - \exp [k_{des} - k_{ads} \cdot P] \cdot t\} \quad (9.5)$$

L'équilibre est atteint pour des temps  $t$  suffisamment grands, et dans ce cas :

$$\theta = \frac{q^*}{q_{max}} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (9.6)$$

$$b = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (9.7)$$

$q_{max}$  est la quantité maximale adsorbable à saturation de l'adsorbant, exprimée en mol d'impureté gazeuse/kg d'adsorbant.

$q^*$  est la quantité adsorbée à l'équilibre thermodynamique, dans la même unité.

La théorie cinétique des gaz permet d'accéder à l'expression des coefficients  $k_{ads}$  (Eq.9.8) et  $k_{des}$  (Eq.9.9).

$$k_{ads} = \frac{1}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (9.8)$$

$$k_{des} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9.9)$$

La désorption nécessite une énergie d'activation  $E_a$  pour avoir lieu. Cette énergie est assimilable à la chaleur d'adsorption  $\Delta H_s$ .  $A$  représente un facteur préexponentiel à déterminer expérimentalement. D'après la définition de  $b$  (Eq. 9.7), et en utilisant les équations (9.8) et (9.9), il vient :

$$b = \frac{\alpha}{\beta\sqrt{2\pi mk_B T}} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (9.10)$$

D'après la littérature, il est possible d'utiliser une relation simplifiée pour exprimer la dépendance du paramètre  $b$  à la température. Notamment, Ritter et Yang [57], proposent ainsi :

$$b = k_1 \exp\left[\frac{k_2}{T}\right] \quad (9.11)$$

et de plus,

$$q_{max} = k_3 + k_4 \cdot T \quad (9.12)$$

Dans le cas où  $k_4$  est nul, c'est-à-dire si la capacité d'adsorption à saturation,  $q_{max}$ , est totalement indépendante de  $T$ , alors  $k_2$  est égal à la chaleur d'adsorption. Il existe dans la littérature d'autres relations liant  $b$  et  $q_{max}$  à la température. Cependant, celle de Ritter et Yang est la plus couramment utilisée.

### 9.4.2 Identification des paramètres des isothermes

A partir de la forme des isothermes expérimentales obtenues, il est supposé que la nature des interactions adsorbat/adsorbant permet d'obtenir des isothermes de type Langmuir. Afin de vérifier cette hypothèse, les données expérimentales ont fait l'objet d'une régression suivant ce modèle. Les résultats sont sur les figures (9.4) à (9.7). Le tableau (9.4) récapitule les paramètres de Langmuir correspondants pour chacun des essais réalisés sur CIGNE.

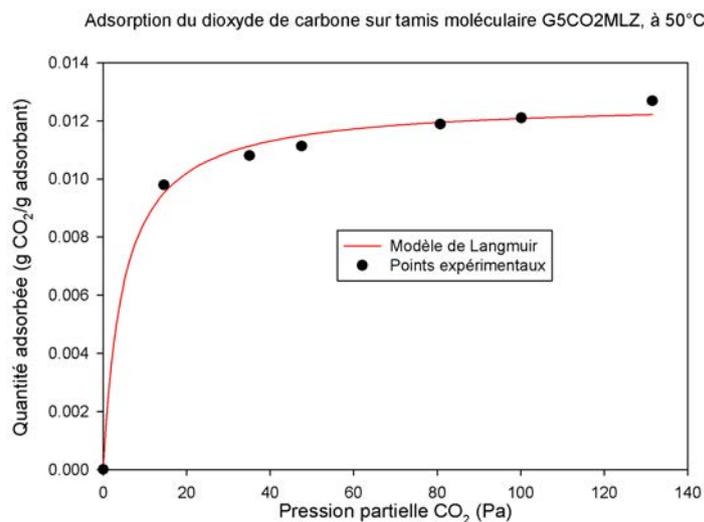


FIG. 9.4 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle de Langmuir en adsorption du dioxyde de carbone à 50 ° C sur tamis G5CO2MLZ

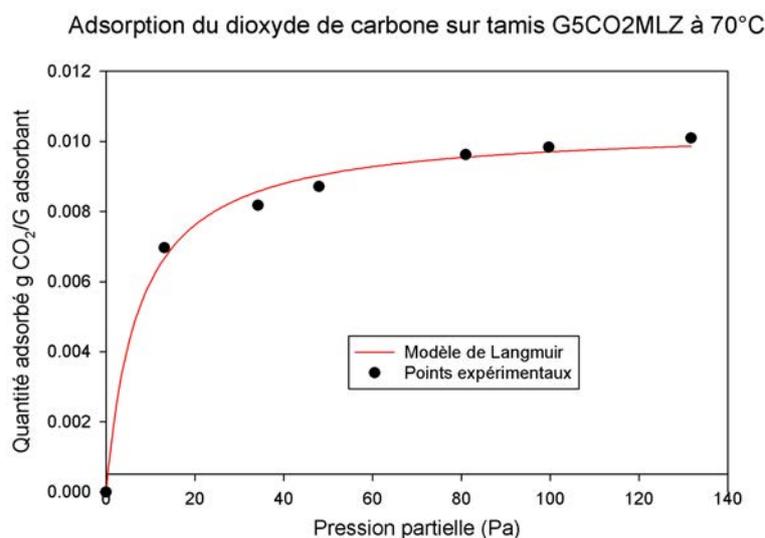


FIG. 9.5 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle de Langmuir en adsorption du dioxyde de carbone à 70 ° C sur tamis G5CO2MLZ

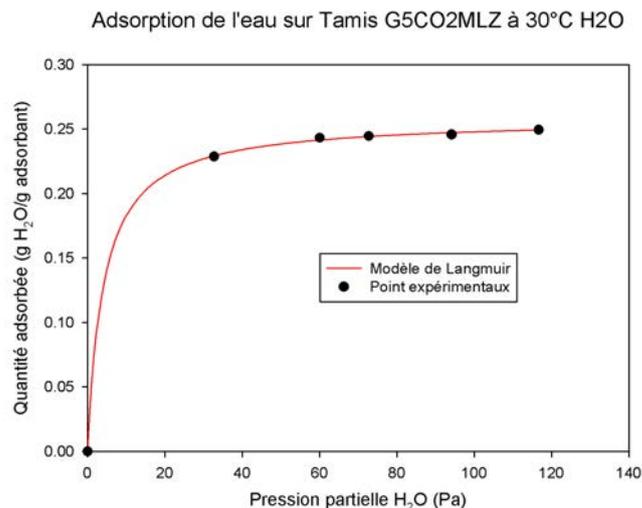


FIG. 9.6 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle de Langmuir en adsorption de l'eau à 30 ° C sur tamis G5CO2MLZ

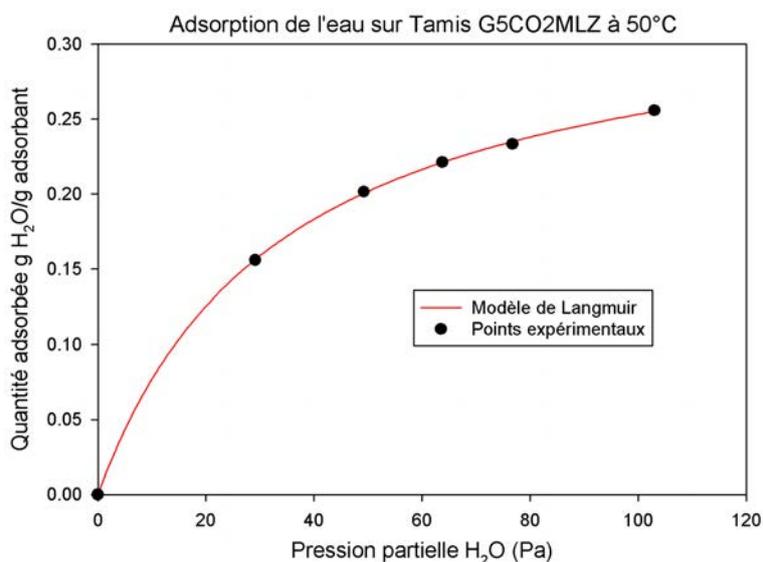


FIG. 9.7 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle de Langmuir en adsorption de l'eau à 50 ° C sur tamis G5CO2MLZ

Référence Essai	Adsorbat ° C	Température	$q_{max}$ g.g <sup>-1</sup> tamis	<b>b</b>
ISO2	CO <sub>2</sub>	50 ° C	1,25.10 <sup>-2</sup>	2,08.10 <sup>-1</sup>
ISO3	CO <sub>2</sub>	70 ° C	1,03.10 <sup>-2</sup>	1,36.10 <sup>-1</sup>
ISO4	H <sub>2</sub> O	30 ° C	2,58.10 <sup>-1</sup>	2,43.10 <sup>-1</sup>
ISO5	H <sub>2</sub> O	50 ° C	3,41.10 <sup>-1</sup>	2,93.10 <sup>-2</sup>

TAB. 9.4 – Identification des paramètres des isothermes expérimentales selon le modèle de Langmuir

On remarque sur la figure (9.7) que la forme de l'isotherme d'adsorption de l'eau à 50 ° C est différente de celle des autres. Ceci peut être attribué aux incertitudes importantes sur la mesure de la concentration en eau, qui affecte le calcul des quantités de matières adsorbées. Ces incertitudes sont respectivement de l'ordre de 26% pour le CO<sub>2</sub> et de 30% pour H<sub>2</sub>O. Dans ces conditions, il est vraisemblable que le couple de paramètres (b,  $q_{max}$ ) déterminé par la régression de ces données expérimentales puisse être remis

en cause. Cela permet notamment d'expliquer l'évolution de  $q_{max}$  avec la température pour le couple G5CO2MLZ/H<sub>2</sub>O dans le tableau (9.4).

Il est également important de rappeler que les essais réalisés appartiennent au domaine des basses teneurs. Ce choix a été fait afin de travailler dans des conditions représentatives des applications futures du procédé, ainsi que dans le respect des conditions de sécurité de la boucle CIGNE. Le modèle de Langmuir retenu ici n'est donc vérifié expérimentalement que dans ce domaine particulier. Notamment, les valeurs des capacités maximales d'adsorption sont à considérer avec précaution.

L'approximation suivante est alors faite : pour représenter les variations des paramètres du modèle de Langmuir, c'est-à-dire  $q_{max}$  et  $b$ , l'approche de Ritter et Yang [57] sera appliquée dans le domaine des basses concentrations. Les isothermes obtenues expérimentalement (ISO2 à ISO5) vont alors permettre de calculer les paramètres  $k_1$  à  $k_4$ . Ces coefficients vont permettre d'extrapoler les valeurs de  $q_{max}$  et  $b$  à des températures différentes de celles testées expérimentalement. En particulier, ceci va permettre de tracer les isothermes d'adsorption de l'eau à 70 ° C, et du dioxyde de carbone à 30 ° C. On rappelle qu'à ces deux températures, seul un point d'équilibre a été mesuré expérimentalement (essais ISO1 et ISO6). La position de ces points par rapport aux isothermes extrapolées va alors pouvoir être observée.

Le tableau (9.5) répertorie les couples paramètres ( $q_{max}$ ,  $b$ ) calculés grâce au modèle de Ritter et Yang. Les isothermes correspondantes sont représentées sur les figures (9.8) et (9.9), avec la légende "modèle de Langmuir/Ritter". Sur ces figures sont également représentées les isothermes mesurées expérimentalement (ISO2 à ISO5), ainsi que les points d'équilibre mesurés isolément (ISO1 et ISO6).

Référence Essai	Adsorbat	Température ° C	$q_{max}$ g.g <sup>-1</sup> tamis	$b$
ISO1	CO <sub>2</sub>	30 ° C	$1,48.10^{-2} \pm 3,8.10^{-3}$	$3,35.10^{-2} \pm 8,7.10^{-3}$
ISO6	H <sub>2</sub> O	70 ° C	$4,24.10^{-1} \pm 1,3.10^{-1}$	$4,53.10^{-3} \pm 1,4.10^{-3}$

TAB. 9.5 – Valeurs des paramètres calculés des isothermes expérimentales ISO1 et ISO6 selon le modèle de Langmuir

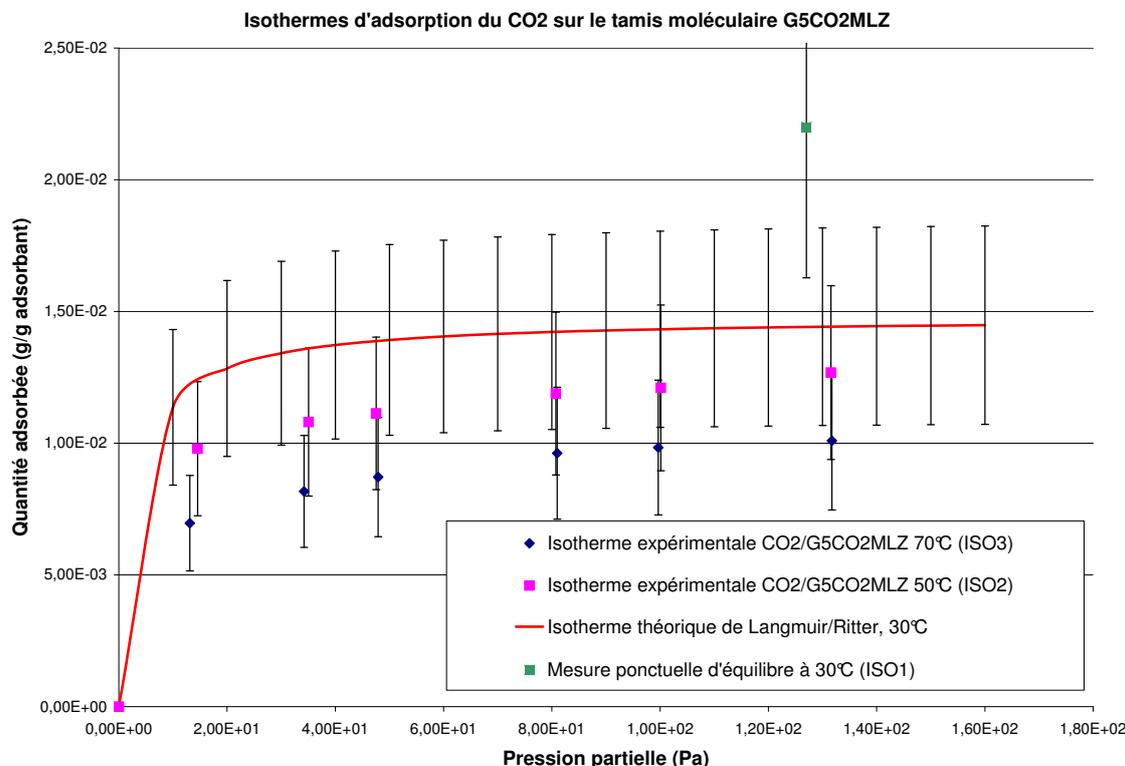


FIG. 9.8 – Isothermes expérimentales d'adsorption du dioxyde de carbone à 50 et 70 ° C, isotherme théorique à 30 ° C, et mesure ponctuelle d'équilibre à 30 ° C

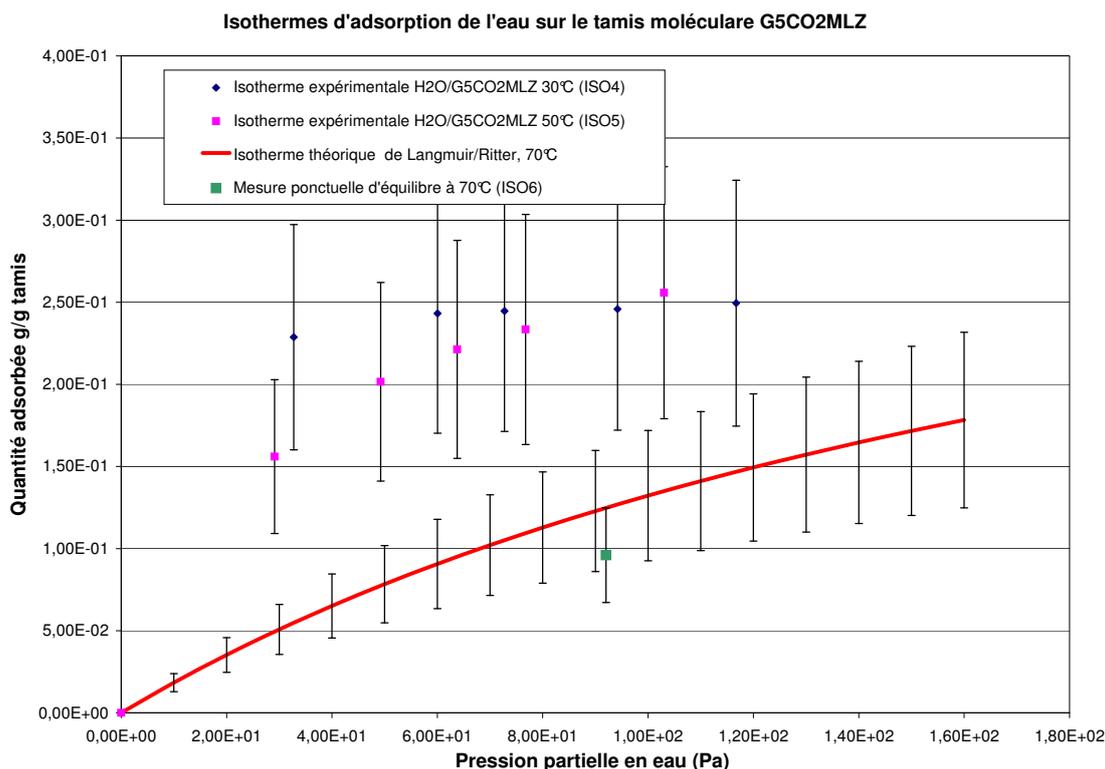


FIG. 9.9 – Isothermes expérimentales d’adsorption de l’eau à 30 et 50 ° C, isotherme théorique à 70 ° C, et mesure ponctuelle d’équilibre à 70 ° C

Sur la figure (9.8) , qui montre les isothermes d’adsorption du dioxyde de carbone à trois températures (30, 50 et 70 ° C), la diminution des quantités adsorbées en fonction de l’augmentation de la température est observable. Il apparaît que le point d’équilibre à 30 ° C est assez éloigné de l’isotherme théorique obtenue grâce au calcul des coefficients de Ritter. Etant donné les incertitudes importantes sur ce type de mesure, il serait nécessaire de faire d’autres essais d’adsorption pour vérifier ce résultat. L’ordre de grandeur de la quantité adsorbée et la position de ce point d’équilibre par rapport aux autres isothermes restent cohérents.

Dans le cas de l’adsorption de l’eau, les isothermes à 30 et 50 ° C sont très voisines. La température n’a donc, dans ces conditions, qu’une influence limitée sur les quantités d’impureté gazeuse adsorbées. Ceci est attribué en partie à la force des interactions entre l’eau et ce type de tamis moléculaire, particulièrement hydrophile. En revanche, l’isotherme théorique à 70 ° C montre une nette diminution de la capacité d’adsorption, confirmée par la présence du point expérimental complémentaire. Cette isotherme a une forme similaire à celle de la figure (9.7), attribuée à des erreurs expérimentales. On rappelle alors ici qu’étant donné les fortes incertitudes sur les mesures d’équilibre adsorbat/adsorbant, il serait nécessaire de refaire des mesures avec une précision accrue sur la concentration en impureté, avant de pouvoir interpréter plus finement ces résultats.

## 9.5 Conclusion

Le modèle de Langmuir permet donc de rendre compte des résultats expérimentaux. Etant donnée la durée importante des essais, il n’a été procédé qu’à un nombre limité d’essais d’adsorption, et il conviendrait avant tout chose de procéder à des essais de répétabilité des résultats obtenus, avec une précision de mesure accrue.

Le modèle de Langmuir retenu a l’avantage d’être simple, ce qui est un atout pour la résolution numérique du système d’équations différentielles qui régit le comportement global de l’adsorbent. Ce système est établi et résolu dans le chapitre suivant, pour réaliser des simulations du comportement de la colonne d’adsorption du banc d’essai CIGNE.



# Chapitre 10

## Modélisation de l'adsorption des impuretés gazeuses sur un lit de tamis moléculaire

### 10.1 Introduction

A partir du modèle d'adsorption mis en évidence dans le chapitre précédent (Langmuir), on veut simuler le comportement global de la colonne d'adsorption de la boucle CIGNE, en réalisant des courbes de percée théoriques. Un système d'équation régissant le comportement de la colonne est donc mis en place, intégrant les phénomènes d'écoulement et d'adsorption (paragraphe 10.2). Puis les courbes de percées expérimentales seront comparées aux courbes de percées théoriques obtenues par la résolution du système d'équations différentielles (paragraphe 10.4).

### 10.2 Modélisation de l'écoulement dans l'adsorbent de la boucle CIGNE

Dans le chapitre 7, il est montré que pour modéliser l'écoulement dans le lit fixe de la boucle CIGNE, le modèle des mélangeurs en cascade peut être utilisé, tout comme le modèle piston à dispersion axiale. Comme cela a été vu précédemment, la première solution présente l'avantage d'être numériquement plus simple à résoudre (Annexe H).

#### 10.2.1 Mise en équation dans le cas de l'adsorption

En se basant sur le modèle des mélangeurs en cascade, la réalisation du bilan matière sur l'adsorbent se fait comme suit :

Expression du flux de matière entrant :

$$Q_v \cdot C_{j-1}$$

Expression du flux de matière sortant :

$$Q_v \cdot C_j$$

Accumulation en phase solide dans le  $j^{ime}$  mélangeur :

$$\frac{m_{ads,0}}{J} \frac{dq_j}{dt}$$

Accumulation en phase fluide dans le  $j^{ime}$  mélangeur :

$$\frac{\varepsilon V_R}{J} \frac{dC_j}{dt}$$

$\varepsilon$  est la porosité externe du lit de tamis moléculaire.

$J$  est le nombre de mélangeurs parfaitement agités.

$V_R$  est le volume de l'adsorbent en  $m^3$ .

$C_j$  est la concentration en impureté gazeuse dans le mélangeur  $j$  en  $\text{mol.m}^{-3}$ .  
 $q_j$  est la quantité adsorbée dans le  $j$ ème mélangeur en  $\text{mol.kg}^{-1}$  d'adsorbant.  
 $m_{ads,0}$  est la masse initiale d'adsorbant frais en kg.

En appliquant les lois de conservation de la matière, il vient alors l'équation (10.1) :

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{JQ_v}{\varepsilon V_R} (C_{j-1} - C_j) - \frac{m_{ads,0}}{\varepsilon V_R} \frac{dq_j}{dt} \quad (10.1)$$

Le terme  $dq_j/dt$  représente la cinétique d'adsorption, qui dépend de la cinétique de transfert de matière. Son expression est présentée dans le paragraphe suivant, et constitue la deuxième équation du système à résoudre. Elle dépend de la quantité adsorbée à l'équilibre thermodynamique adsorbant/adsorbat, notée  $q_j^*$ , ainsi que des coefficients de transfert de matière (voir paragraphe 10.3). La deuxième équation du système considéré est donc de la forme :

$$\frac{dq_j}{dt} = f(q_j, q_j^*, k) \quad (10.2)$$

### 10.2.2 Conditions initiales et aux limites

Dans le premier mélangeur, à tout instant :

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{JQ_v}{\varepsilon V_R} (C_0 - C_1) - \frac{m_{ads,0}}{\varepsilon V_R} \frac{dq_1}{dt} \quad (10.3)$$

Au temps initial, dans tous les mélangeurs  $j$  :

$$q_j = 0$$

$$C_j = 0$$

### 10.2.3 Etude paramétrique

Les effets dispersifs existant dans le lit fixe d'adsorbant sont intégrés dans le modèle grâce au calcul du nombre de mélangeurs parfaitement agités. Ceci est fait grâce à l'aide de la méthode d'estimation du nombre de Peclet de colonne,  $Pe_R$ , explicitée dans le chapitre 7. Les résultats correspondants figurent en annexe A. Globalement, la dispersion axiale est comprise entre  $6.10^{-5}$  et  $2.10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , ce qui avec la géométrie de l'adsorbant considéré revient à travailler avec un nombre de mélangeurs de l'ordre de 25. Ce nombre est déterminé spécifiquement pour chaque essai d'adsorption.

### 10.2.4 Méthode de résolution numérique

La méthode de résolution numérique du système d'équations considéré est la même que dans le chapitre 7, c'est-à-dire en utilisant une méthode de résolution des systèmes d'équations aux dérivées partielles du logiciel Matlab. La différence principale avec l'étude présentée dans le chapitre 7 repose sur le fait qu'il n'y a pas de réaction chimique. Le système est donc numériquement plus simple à résoudre.

## 10.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est divisé en plusieurs étapes, qui influencent la vitesse de son déroulement. La figure (10.1) illustre ces limitations cinétiques. Les molécules d'adsorbat doivent tout d'abord traverser une couche limite située à l'extérieur de la particule d'adsorbant. Puis, elles doivent diffuser à l'intérieur des pores. Une fois ces deux étapes de transfert de matière passées, ces molécules peuvent être adsorbées. Il est donc nécessaire, pour connaître la cinétique d'adsorption, de connaître les paramètres caractéristiques du transfert de matière externe et interne. Ce point est traité dans les paragraphes (10.3.1) et (10.3.2).

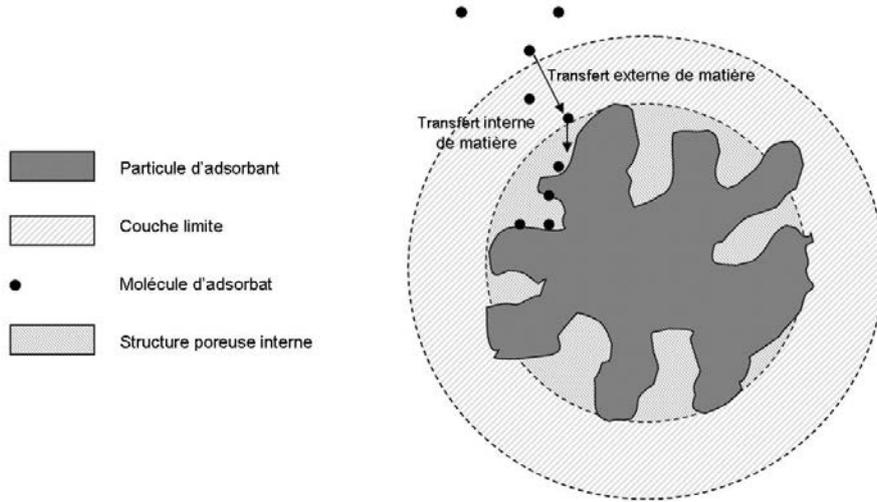


FIG. 10.1 – Schéma de principe des résistances au transfert de matière influant sur la cinétique d'adsorption

### 10.3.1 Transfert de matière externe

La contribution du transfert externe de matière à la cinétique globale d'adsorption s'exprime couramment sous la forme d'une loi de type LDF (Linear Driving Force), comme le montre l'équation (10.4), dans le cas du modèle des mélangeurs en cascade .

$$\left( \frac{\partial q_i}{\partial t} \right)_{ext} = k_e \cdot a_p (C_j - C_{js}) \quad (10.4)$$

$k_e$  est le coefficient de transfert de matière externe dans la couche limite de la figure (10.1), en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$a_p$  est la surface spécifique de l'adsorbant en  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  de solide.

$C_j$  est la concentration en adsorbant dans le mélangeur j, exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

$C_{js}$  est la concentration en adsorbant dans le milieu extérieur, exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

En pratique, dans la littérature, cette résistance au transfert de matière est le plus souvent négligée [37].

### 10.3.2 Transfert de matière interne

L'expression de la contribution du transfert interne de matière peut également être approximée par une loi du même type, qui s'écrit alors :

$$\left( \frac{\partial q_i}{\partial t} \right)_{int} = k_i (q_j^* - q_j) \quad (10.5)$$

$k_i$  est le coefficient de transfert de matière interne, en  $\text{s}^{-1}$ .

$q_j$  est la quantité adsorbée.

$q_{j^*}$  est la quantité adsorbée à l'équilibre thermodynamique adsorbant/adsorbant.

D'après la modélisation des isothermes d'adsorption réalisée, le modèle de Langmuir s'est montré satisfaisant pour représenter les équilibre adsorbant/adsorbant pour les couples  $\text{CO}_2/\text{G5CO2MLZ}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{G5CO2MLZ}$ . En reprenant l'équation de ce modèle (voir chapitre 9, équation (9.6)), la quantité  $q_j^*$  est exprimée par l'équation (10.6).

$$q_j^* = q_{max} \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (10.6)$$

Finalement, le terme rendant compte de la cinétique d'adsorption est donnée par la relation (10.7).

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = k_i \left[ \frac{q_{max} b \cdot P}{1 + b \cdot P} - q_j \right] \quad (10.7)$$

Le coefficient de transfert de matière interne peut être estimé par la relation de Jury (Eq.10.8), [36] :

$$k_i = \frac{15D_e}{R_0^2} \quad (10.8)$$

### 10.3.3 Récapitulation du système d'équation à résoudre pour simuler le comportement de l'adsorbent

Finalement, dans le cas de l'adsorption d'une espèce unique, en modélisant les écoulements en lit fixe par le modèle des mélangeurs en cascade, on a le système suivant :

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{JQ_v}{\varepsilon V_R} (C_{j-1} - C_j) - \frac{m_{ads,0}}{\varepsilon V_R} k_i \left[ \frac{q_{max}b(T).P}{1 + b(T).P} - q_j \right] \quad (10.9)$$

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = k_{int} \left[ \frac{q_{max}b(T).P}{1 + b(T).P} - q_j \right] \quad (10.10)$$

Sur la base de modèles et de corrélation de la littérature, il a donc été possible de mettre en équation le comportement de la boucle CIGNE en mode adsorbent. Ainsi, on considère que seule la cinétique de transfert de matière interne aux particules d'adsorbant a une influence sur la cinétique globale de l'adsorption. Dans le paragraphe suivant, la résolution du système d'équations ainsi défini sera réalisée, et le comportement de l'adsorbent simulé dans des cas correspondant aux essais expérimentaux.

## 10.4 Simulation numérique du comportement de l'adsorbent

A l'aide du système d'équations présenté dans le paragraphe précédent, il est possible de déterminer, après sa résolution, la quantité d'impureté gazeuse présente en sortie de l'adsorbent, ainsi que la quantité adsorbée, toutes deux en fonction du temps. Les jeux de courbes  $C=f(t)$ , comparées à leur équivalents expérimentaux, permettront de valider la modélisation retenue.

La méthodologie utilisée consiste, pour chaque courbe de percées expérimentale, à réaliser une première simulation avec les données issues du tableau (10.1), et les résultats du chapitre précédent (valeurs des paramètres de Langmuir  $q_{max}$  et  $b$ ).

Essai	Adsorbat	T ( ° C)	Q (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	L (m)	m <sub>ads</sub> (g)
ISO1	CO <sub>2</sub>	50	1,7.10 <sup>-5</sup>	1,3.10 <sup>-2</sup>	3,0
ISO2	CO <sub>2</sub>	70	1,8.10 <sup>-5</sup>	1,3.10 <sup>-2</sup>	3,0
ISO3	H <sub>2</sub> O	30	1,5.10 <sup>-5</sup>	1,3.10 <sup>-2</sup>	3,0
ISO4	H <sub>2</sub> O	50	1,7.10 <sup>-5</sup>	1,3.10 <sup>-2</sup>	3,0

TAB. 10.1 – Données d'entrée dans le programme de simulation du comportement de l'adsorbent de la boucle CIGNE

On rappelle que l'incertitude sur ces valeurs est importante en raison des difficultés de détection des faibles teneurs en impureté. Il est donc possible que la valeur de  $q_{max}$  permettant une bonne cohérence entre théorie et expérience ne soit pas exactement égale à celle issue du chapitre 9. Cela n'est pas problématique dans la mesure où cette variation est incluse dans l'intervalle défini par l'incertitude élargie. Ce paramètre fait donc l'objet d'un ajustement dans cette limite pour rendre compte de la réalité expérimentale. Etant donné l'existence de cette plage d'incertitude, l'ajustement du jeu de paramètres initiaux aux valeurs expérimentales réelles n'a été réalisé que sur  $q_{max}$  et  $k_{int}$ . Un troisième critère d'optimisation dans ces conditions ne serait pas justifié.

Dans un premier temps, cette méthodologie sera appliquée au cas de l'adsorption d'un seul constituant. Puis, une fois cette modélisation validée dans le cas mono-constituant, les résultats obtenus seront utilisés pour modéliser l'adsorption simultanées de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (voir paragraphe (10.4.2)).

### 10.4.1 Cas de l'adsorption d'une impureté gazeuse unique

#### 10.4.1.1 Simulation de l'adsorption du dioxyde de carbone

Les figures (10.2) et (10.3) permettent de comparer les résultats expérimentaux aux courbes de percées modélisées. Il est ainsi mis en évidence que les courbes de percée expérimentales sont correctement mo-

délinées en représentant l'écoulement dans le réacteur par des mélangeurs parfaitement agités en cascade, et le phénomène d'adsorption par un modèle de Langmuir.

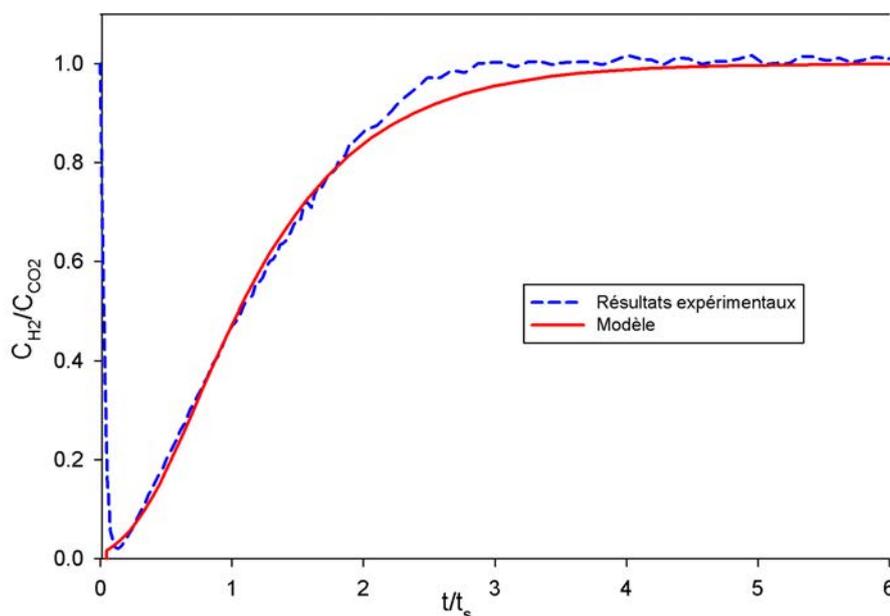


FIG. 10.2 – Comparaison des courbes de percée théoriques et expérimentales de l'adsorption du CO2 sur tamis G5CO2MLZ ,  $k_{int} = 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1}$ ,  $J=28$

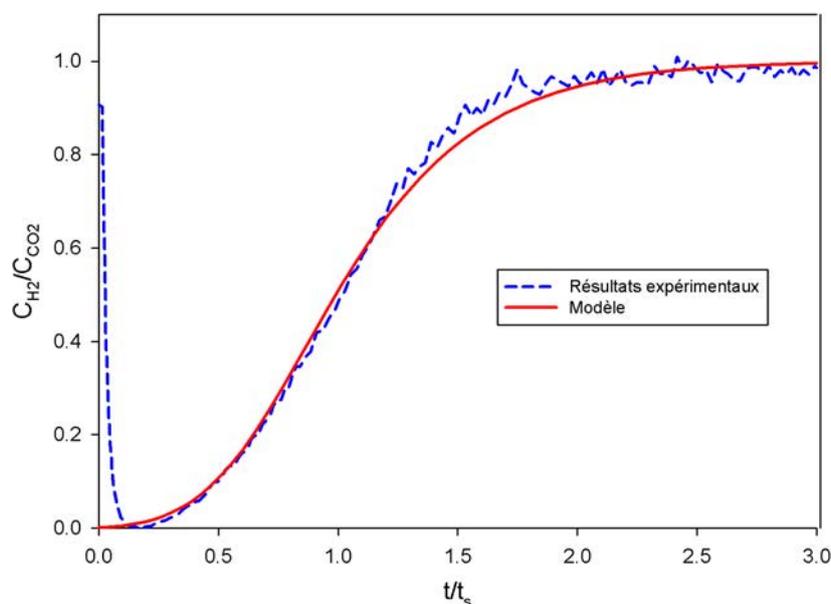


FIG. 10.3 – Comparaison des courbes de percée théoriques et expérimentales de l'adsorption du CO2 sur tamis G5CO2MLZ à 70 ° C,  $k_{int} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1}$ ,  $J=28$

Le tableau (10.2) récapitule les valeurs de  $q_{max}$ ,  $b$ ,  $k_{int}$  qui correspondent aux courbes théoriques des figures (10.2) et (10.3). Les lignes portant la mention "initial" correspondent aux données déterminées dans le chapitre précédent. Ce sont les résultats issus des calculs utilisant les coefficients de Ritter et Yang [57].

Référence Essai	Température ° C	$q_{max}$ mol CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> tamis	b
PERCEE2, initial	50 ° C	$2,8.10^{-1} \pm 7,3.10^{-2}$	$2,1.10^{-1}$
PERCEE2	50 ° C	$2,1.10^{-1}$	$2,1.10^{-1}$
PERCEE3, initial	70 ° C	$2,4.10^{-1} \pm 6,2.10^{-2}$	$1,4.10^{-1}$
PERCEE3	70 ° C	$2,3.10^{-1}$	$1,4.10^{-1}$

TAB. 10.2 – Paramètres de courbes de percée théoriques du CO<sub>2</sub> des figures (10.2) et (10.3)

Les valeurs de  $q_{max}$  qui permettent un bon accord théorie/expérience sont bien dans la gamme définie par l'incertitude élargie sur cette grandeur. Les valeurs obtenues sont donc physiquement acceptables.

#### 10.4.1.2 Simulation de l'adsorption de l'eau

En appliquant la même méthodologie que précédemment dans le cas de la modélisation de l'adsorption de l'eau sur CIGNE, les figures (10.4) et (10.5) montrent les résultats obtenus. Il s'avère que dans ce cas précis, comme le montrent les données regroupées dans le tableau (10.3), les valeurs initiales de  $q_{max}$  permettent directement d'obtenir des résultats satisfaisants. Les courbes de percées simulées ici ont permis de déterminer certains des points des isothermes d'adsorption du chapitre 9. Il est donc logique de retrouver dans ces résultats le sens de variation de  $q_{max}$  avec la température, qui n'est pas correct.

Référence Essai	Température ° C	$q_{max}$ mol H <sub>2</sub> O.kg <sup>-1</sup> tamis	b
PERCEE4, initial	30 ° C	$1,4.10^{+1} \pm 4,2$	$2,4.10^{-1}$
PERCEE5, initial	50 ° C	$1,9.10^{+1} \pm 5,7$	$2,9.10^{-2}$

TAB. 10.3 – Paramètres de courbes de percée théoriques des figures (10.4) et (10.5)

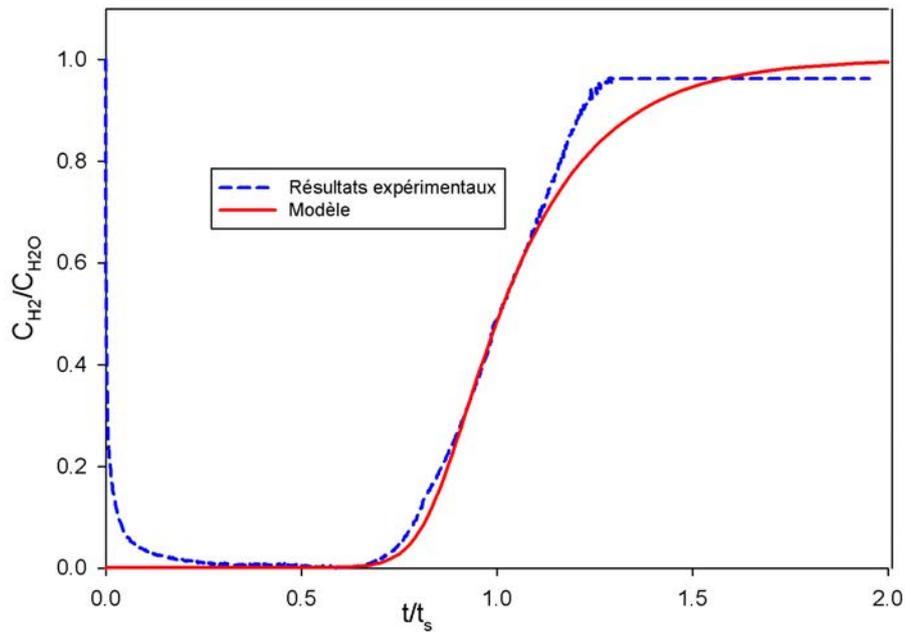


FIG. 10.4 – Comparaison des courbes de percée théoriques et expérimentales de l'adsorption de H<sub>2</sub>O sur tamis G5CO2MLZ à 50 ° C,  $k_{int}=3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $J=27$

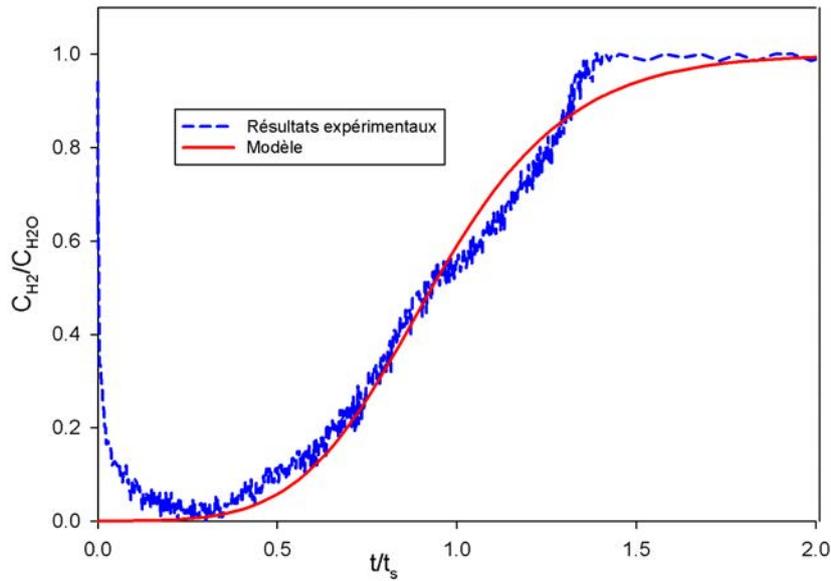


FIG. 10.5 – Comparaison des courbes de percée théoriques et expérimentales de l'adsorption de  $H_2O$  sur tamis G5CO2MLZ à  $70^\circ C$ ,  $k_{int}=5.10^{-5}$ ,  $J=27$

La représentation de l'adsorption sur le tamis moléculaire G5CO2MLZ par la théorie de Langmuir permet donc de simuler le comportement de l'adsorbant de la boucle CIGNE. Les limitations de cette approche reposent essentiellement sur les incertitudes de mesures, qui ne permettent pas de valider la nature prédictive de ce modèle. Des essais complémentaires sont nécessaires. Ils permettront notamment de mesurer à nouveau l'isotherme d'adsorption de l'eau à  $50^\circ C$ .

### 10.4.2 Cas de l'adsorption simultanée de deux impuretés gazeuses

Les méthodes classiques de modélisation de l'adsorption multiconstituant utilisent couramment la méthode IAST (décrite dans le chapitre 3) pour obtenir les équations des isothermes, lorsque plusieurs composés gazeux coexistent au voisinage de l'adsorbant. Ce modèle permet de tenir compte des interactions adsorbat/adsorbant et donc de la sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis des différents composés à adsorber.

Cependant, dans cette étude, tous les essais d'adsorption sont réalisés à faible concentration, limitant de ce fait la compétition potentielle entre les impuretés gazeuses pour l'adsorption sur le tamis moléculaire utilisé. C'est pourquoi la méthodologie adoptée a été de tenter de représenter les courbes de percée multiconstituant par leurs équivalents monoconstituant. La similitude de ces courbes signifierait donc que dans cette gamme de concentration des impuretés gazeuses dans l'hélium, la compétition entre le dioxyde de carbone et l'eau est négligeable.

La figure (10.6) et le tableau (10.4) montrent les résultats de la simulation de l'adsorption du  $CO_2$ , lors de sa coadsorption avec l'eau sur le tamis moléculaire G5CO2MLZ.

Référence Essai	Température $^\circ C$	$q_{max}$ mol $CO_2.kg^{-1}$ tamis	$b$	$k_{int}$
Données $CO_2$ monoconstituant	$30^\circ C$	$2,8.10^{-1}$	$1,4.10^{-1}$	$5.10^{-4}$
PERCEE7, $CO_2$	$30^\circ C$	$2,8.10^{-1}$	$1,4.10^{-1}$	$1.10^{-3}$

TAB. 10.4 – Paramètres de la courbe de percée théoriques de la figure (10.6)

Compte tenu de l'ordre de grandeur des concentrations de travail, la concordance entre modèle et expérience est correcte. La valeur de  $q_{max}$  utilisée pour cette simulation, qui est issue des simulations monoconstituant permet d'obtenir un bilan matière (quantité adsorbée) proche de l'expérience. L'écart

observé est dans la limite définie par l'incertitude. On considère donc que dans le domaine des basses concentrations, l'utilisation d'un modèle d'adsorption monoconstituant du  $\text{CO}_2$  permet de modéliser la coadsorption du dioxyde de carbone et de l'eau.

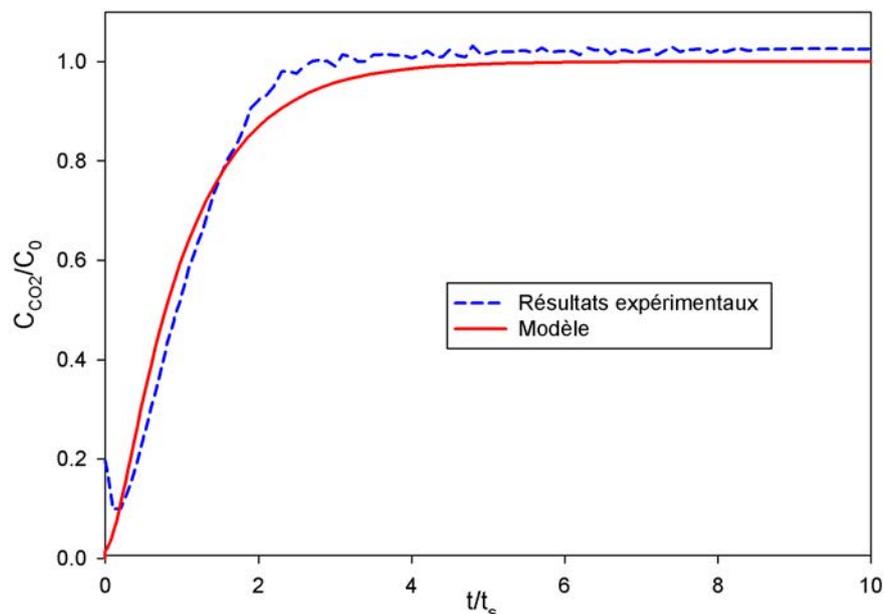


FIG. 10.6 – Comparaison des courbes de percée théoriques et expérimentales de l'adsorption du  $\text{CO}_2$  sur tamis G5CO2MLZ à  $70^\circ\text{C}$ ,  $J=28$

Référence Essai	Température $^\circ\text{C}$	$q_{max}$ $\text{mol H}_2\text{O.kg}^{-1}$ tamis	$b$	$k_{int}$
Données $\text{H}_2\text{O}$ monoconstituant	$30^\circ\text{C}$	$1,3.10^{+1}$	$2,4.10^{-1}$	$3.10^{-5}$
PERCEE7, $\text{H}_2\text{O}$	$30^\circ\text{C}$	$1,3.10^{+1}$	$2,4.10^{-1}$	$3.10^{-5}$

TAB. 10.5 – Paramètres de la courbe de percée théorique de la figure (10.7)

En observant les résultats équivalents pour l'eau, comme le montrent la figure (10.7) et le tableau (10.5), on voit que les paramètres du modèle d'adsorption monoconstituant permettent de tracer une courbe de percée théorique voisine de la courbe expérimentale. Les quantités adsorbées expérimentales et théoriques sont proches. Il est cependant important de souligner que la figure (10.7) permet d'identifier un problème en cours d'essai. En effet, cette courbe de percée présente une cassure en cours de remontée qui peut être attribué à un relargage partiel d'eau en cours d'expérience. Cet artefact expérimental est attribué à un léger écart de température suite à un défaut ponctuel de régulation, corrigé par la suite.

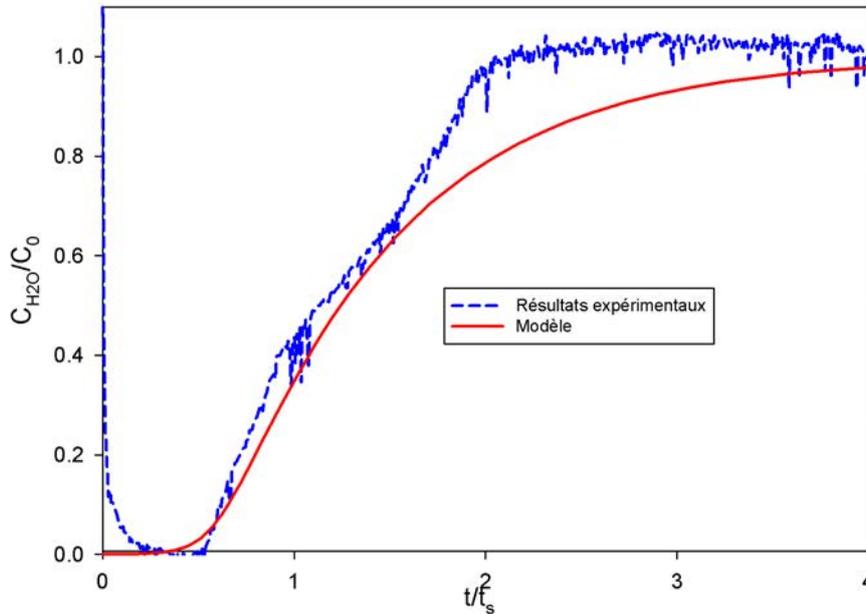


FIG. 10.7 – Comparaison des courbes de percée théoriques et expérimentales de l’adsorption du  $\text{H}_2\text{O}$  sur tamis G5CO2MLZ à  $70^\circ\text{C}$

En coadsorption, on remarque qu’il est possible d’obtenir en régime permanent une concentration nulle en eau en sortie de réacteur. Ceci est une information importante pour le fonctionnement du procédé global de purification. En effet, l’opération unitaire qui suit cette adsorption sur tamis moléculaire se fait à basse température (voir chapitre 1). Or, un des objectifs principaux de l’étude de cette opération unitaire en amont est de valider l’absence d’eau en sortie du lit de tamis moléculaire.

## 10.5 Conclusion : Analyse des résultats de modélisation des courbes de percée en adsorption mono- et multiconstituant

L’utilisation du modèle de Langmuir pour représenter les isothermes d’adsorption monoconstituant a permis d’établir un système d’équations différentielles. Sa résolution permet de représenter les courbes de percées expérimentales de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  considérés isolément. Dans le cas de l’adsorption simultanée de ces deux espèces à basse concentration, il apparaît que le modèle monoconstituant constitue également une approximation de la coadsorption.

Toutefois, il apparaît que les techniques d’analyses de la concentration des adsorbats en sortie de colonne sont porteuses d’incertitudes importantes. Il serait donc intéressant de mettre en place une autre technique de mesure, qui permettrait de confirmer les résultats obtenus dans les chapitres 9 et 10. Les paramètres de Langmuir seraient connus de façon plus précise. En toute rigueur, le léger ajustement de  $q_{max}$  évoquée dans le paragraphe (10.4) ne serait alors plus nécessaire. La modélisation retenue ici permet d’estimer le comportement de l’adsorbent. Les pistes d’amélioration évoquées plus haut pourront lui donner un caractère plus prédictif, nécessaire à la gestion du procédé d’adsorption sur le pilote HPC. Il est en effet nécessaire de connaître avec précision à quel moment la percée du lit a lieu. Ceci conditionne en effet le basculement du flux gazeux circulant dans HPC sur une deuxième colonne d’adsorption fonctionnant en parallèle, tandis que le premier lit est régénéré.



# Conclusion de d'étude d'adsorption sur tamis moléculaire

L'étude de la colonne d'adsorption réalisée dans cette partie avait pour but de déterminer quel était le type d'adsorption mis en jeu, afin de pouvoir simuler de façon réaliste le comportement de cet adsorbant. Un des objectifs primordiaux de cette étape du procédé de purification de l'hélium est d'adsorber toute l'eau présente dans le flux gazeux entrant.

Pour répondre à cet objectif, plusieurs références de tamis moléculaires de type aluminosilicate possédant une grande affinité avec l'eau ont été identifiées et testées. Leur capacité à fixer le dioxyde de carbone a également été évaluée, pour finalement ne retenir qu'un seul type de zéolithe (G5CO2MLZ) pour effectuer des essais expérimentaux sur la boucle CIGNE. Ces essais ont consisté à faire circuler les impuretés  $H_2O$ ,  $CO_2$ , et  $CH_4$  dans la colonne d'adsorption de cette boucle, en suivant la concentration de celles-ci en sortie de réacteur en fonction du temps (courbes de percée). Il a ainsi été mis en évidence que, dans les conditions expérimentales utilisées, le dioxyde de carbone et l'eau sont retenus sur le tamis moléculaire, mais pas le méthane.

Puis, afin d'identifier le type d'adsorption mis en jeu dans cette colonne, des isothermes d'adsorption des deux premières espèces ont été réalisées sur CIGNE. La comparaison de ces courbes aux isothermes de désorption correspondantes montre l'absence d'hystérèse. Les isothermes d'adsorption sont caractéristiques des interactions adsorbat/adsorbant pour les couples dioxyde de carbone/G5CO2MLZ et eau/G5CO2MLZ. Les résultats obtenus ont permis de montrer que le modèle de Langmuir est le plus adapté à la description du système expérimental. Ce modèle est intéressant dans la mesure où il présente une approche simplifiée de l'adsorption.

La simulation du comportement de cette colonne d'adsorption a ensuite été réalisée en déterminant un système d'équations différentielles prenant en compte les phénomènes suivants : l'hydrodynamique, grâce à un modèle de mélangeurs parfaitement agités en cascade, et la cinétique d'adsorption, qui tient compte de limitations au transfert interne de matière dans les particules d'adsorbant, ainsi que des interactions adsorbat/adsorbant (modèle de Langmuir). Les courbes de percées théoriques solutions de ce système ont montré que dans le cas de l'adsorption du dioxyde de carbone et de l'eau considérés séparément, la modélisation retenue est cohérente avec les résultats expérimentaux. La gamme de concentrations de travail étant dans le domaine des basses teneurs en adsorbat, les courbes de percée multiconstituant peuvent également être représentées par ce modèle.

Les limitations de cette étude portent essentiellement sur l'incertitude engendrée par la méthode de détection, qui nécessite d'envisager l'abandon de la chromatographie en phase gazeuse et la sonde hygrométrique au profit par exemple de la spectrométrie de masse. En effet, cette technique permettrait non seulement de diminuer les incertitudes de mesure, mais elle présente l'avantage de pouvoir mesurer la concentration de l'eau et du dioxyde de carbone sans faire appel à une deuxième technique d'analyse. C'est donc la spectrométrie de masse qui sera utilisée sur le pilote HPC pour analyser la composition du flux gazeux. Pour valider les résultats théoriques établis ici sur d'autres jeux de données expérimentales, il apparaît également nécessaire d'envisager la réalisation de nouveaux essais d'adsorption sur la boucle CIGNE.

Cette étude a permis de montrer que l'eau peut être piégée totalement en régime permanent de la colonne d'adsorption, y compris dans le cas de la co-adsorption. De plus, il s'est avéré que la percée du lit d'adsorbant en eau peut être déterminée de façon précise grâce au modèle retenu. Sur le pilote HPC, on dispose de deux colonnes en parallèle qui fonctionnent tour à tour en fonction en adsorption et en régénération, afin que le piégeage de l'eau soit continu. La connaissance du temps de percée du lit en eau permet de basculer d'une colonne sur l'autre au moment opportun. Le bon fonctionnement du procédé

est ainsi garanti, en évitant les problèmes de bouchage qui auraient pu découler de la présence d'eau dans la dernière étape de la purification (adsorption cryogénique sur charbon actif).

## Notations

Caractères latins	Signification	Unité
$a_p$	Surface spécifique de l'adsorbant	$m^2.m^{-3}$
$b$	Paramètre du modèle d'isotherme de Langmuir	-
$C_i$	Concentration du composé i	$mol.m^{-3}$
$C_e$	Concentration dans le milieu extérieur	$mol.m^{-3}$
$C_0$	Concentration en amont du réacteur	$mol.m^{-3}$
$D_e$	Diffusivité effective dans le tamis moléculaire	$m^2.s^{-1}$
$E_a$	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
$J$	Nombre de mélangeurs parfaitement agités	
$k_B$	Constante de Boltzmann $k_B=1,38.10^{-23}$	$m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$
$k_e$	Coefficient de transfert externe de matière	$m^3.kg^{-1}.s^{-1}$
$k_1$ à $k_4$	Coefficients de Ritter et Yang	
$k_i$	Coefficient de transfert interne de matière	$s^{-1}$
$m_i$	masse de composé i	kg
$M_i$	Masse molaire du composé i	$kg.mol^{-1}$
$n_i$	Quantité de matière du composé i	mol
$q_i$	Quantité de composé i adsorbé	$mol.kg^{-1}$
$q_{max}$	Quantité de composé i adsorbable	$mol.kg^{-1}$
$P$	Pression	Pa
$Q_v$	Débit volumique total entrant dans le réacteur	$m^3.s^{-1}$
$R$	Constante des gaz parfaits $R=8,314$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
$T$	Température	$^{\circ}C$ ou $K$
$t$	Temps	s
$t_f$	Temps de fin d'essai	s
$V_R$	Volume du lit d'adsorbant	$m^3$
Caractères grecs	Signification	
$\varepsilon$	Porosité externe du lit de particules	-
$\theta$	Taux de recouvrement	-
$\Delta H_s$	Chaleur d'adsorption du composé i	$J.mol^{-1}$

TAB. 10.6 – Notations utilisées en adsorption

## Conclusion générale et perspectives



Cette étude avait pour but de réaliser une approche complète du procédé de purification de l'hélium tel qu'il est voué à être utilisé sur les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz de quatrième génération. Les opérations unitaires qu'il fait intervenir ont été traitées séparément, afin de disposer d'une connaissance détaillée de leurs performances et de leur mise en oeuvre. L'objectif était notamment de pouvoir prévoir la composition du flux gazeux en sortie de chaque étape, afin d'optimiser les conditions de fonctionnement de la suivante, pour atteindre les spécifications requises. Sur le pilote semi-industriel HPC, ces dernières consistent à obtenir en sortie de purification un hélium le plus pur possible, pour ensuite réinjecter en quantité contrôlée les composés chimiques dont la présence est nécessaire au bon fonctionnement du réacteur. L'étude phénoménologique de chacune de ces étapes de purification a été réalisée sur la boucle CIGNE, qui permet de travailler à l'échelle du laboratoire. Les impuretés présentes dans le flux gazeux à purifier sont notamment l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le méthane, l'oxygène et des composés azotés.

La première étape de purification consiste à oxyder l'hydrogène, afin de le transformer en molécule facilement adsorbable dans la suite du procédé. Ce traitement oxyde également le monoxyde de carbone. Ces réactions ont été étudiées séparément, afin de connaître les conditions favorisant une conversion totale de ces impuretés gazeuses. Il a été montré que dans les conditions hydrodynamiques de la boucle CIGNE, il est nécessaire de réaliser l'oxydation du CO à 150 ° C, celle de l'hydrogène à 280 ° C, pour convertir complètement ces espèces. En revanche, une compétition entre ces deux réactions a été mise en évidence, et impose de travailler à un minimum de 300 ° C pour parvenir au même résultat de façon simultanée.

En parallèle des essais expérimentaux, une modélisation a été réalisée. Il a ainsi été montré que les particules d'oxyde sont consommées en régime chimique. Deux types de modèles de consommation des particules selon ce régime ont été abordés, en représentant l'écoulement dans le réacteur par le modèle des mélangeurs parfaitement agités en cascade. Ces deux modèles représentent correctement le comportement du réacteur. Ils reposent sur les mêmes bases théoriques, mais diffèrent en considérant dans un cas les particules d'oxyde de cuivre dans leur globalité, et dans l'autre les grains agglomérés qui constituent ces particules. Il a été mis en évidence que les constantes cinétiques déterminées par ces deux méthodes sont liées par un facteur d'échelle lié à la taille des particules (rayon de particule et rayon de grain), ainsi qu'à leur porosité interne. Des études de l'évolution de la structure des solides ont également montré que l'effet de la réaction chimique, couplé à celui de la température, conduisait à un frittage partiel des particules. Ceci entraîne une diminution de la surface réactionnelle accessible.

Un des points clé de cette étape d'oxydation est la régénération du lit fixe de réactif, afin d'assurer un fonctionnement continu du procédé, en utilisant deux colonnes identiques, alternativement en oxydation ou en régénération. Il a été mis en évidence, en accord avec la littérature, que cette dernière n'obéit pas à un mécanisme de conversion simple. La réaction d'oxydation du cuivre est très sensible aux conditions de réaction, notamment en termes de concentration de gaz oxydant (oxygène). Le rendement massique de la réaction a été amélioré par rapport aux essais réalisés antérieurement à cette étude, mais ne dépasse pas 55% massique. C'est pourquoi le dioxyde de manganèse a été testé en tant que réactif oxydant, afin de déterminer si ses performances étaient plus satisfaisantes en régénération. Les résultats ont cependant montré qu'il ne permettait pas d'atteindre les mêmes rendements qu'avec l'oxyde de cuivre.

À la suite de cette étape d'oxydation, le flux gazeux passe dans un adsorbant, constitué d'un lit fixe de tamis moléculaire. L'objectif principal de cette étape est de débarrasser le flux gazeux de l'eau générée par l'oxydation en amont. En effet, en aval de cette étape a lieu une dernière adsorption cryogénique, sur charbon actif. Des essais d'adsorption ont été réalisés avec le dioxyde de carbone, l'eau, et le méthane, avec un adsorbant sélectionné au préalable. Dans les conditions expérimentales utilisées, le méthane n'est pas adsorbé sur le tamis moléculaire retenu. Ces essais ont permis, par la mesure de l'équilibre adsorbant/adsorbant, de construire des isothermes d'adsorption, ainsi que des courbes de percée. En comparant les isothermes obtenues aux modèles de la littérature, elles s'avèrent régies par une adsorption de type Langmuir.

En reportant cette donnée dans un modèle global de comportement de l'adsorbant, les courbes de percée théoriques ainsi obtenues ont montré une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. Étant donné les faibles concentrations d'impuretés mises en jeu, qui ne dépassent pas 1000 ppmV, on a montré que la modélisation de l'adsorption monoconstituant des impuretés gazeuses permettait également de rendre compte de l'adsorption simultanée de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. En effet, à ces concentrations, les interactions entre ces composés sont peu problématiques.

Cette étude a donc permis d'améliorer les performances globales du procédé de purification de l'hé-

---

lium, en améliorant la compréhension des mécanismes et des phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Concernant l'étape d'oxydation, en particulier la simulation des réactions simultanées de l'hydrogène et du monoxyde de carbone avec l'oxyde de cuivre, il serait intéressant de faire intervenir un modèle plus complexe, faisant intervenir une compétition CO/H<sub>2</sub>. En effet, les résultats obtenus suggèrent une adsorption préférentielle de CO à la surface de l'oxyde avant la réaction. Un modèle d'adsorption/réaction de type Langmuir-Hinshelwood serait probablement approprié. La régénération du réactif CuO est perfectible, il serait nécessaire de réaliser des tests à des températures plus élevées, pour optimiser la conversion de Cu en CuO. Ceci permettrait de limiter la formation pénalisante de sous-produits de réaction. Enfin, pour approfondir les connaissances sur ce procédé, il serait utile de réaliser plusieurs cycles oxydation/régénération, afin de connaître le comportement du réactif dans le temps, en termes de composition chimique et de structure.

Les principales limitations rencontrées lors de l'étude de l'adsorption reposent sur les importantes incertitudes de mesure de concentration des impuretés. Il est difficile, dans ces conditions, de considérer le modèle retenu comme complètement prédictif des performances du procédé. Il permet néanmoins de rendre compte correctement des mécanismes mis en jeu. Une solution possible à ce problème est d'utiliser une autre technique de détection que la chromatographie en phase gazeuse, qui était utilisée jusqu'ici. La spectrométrie de masse apparaît comme une solution intéressante, car elle permet également de quantifier précisément l'eau dans le flux gazeux. C'est cette dernière technique analytique qui a été mise en place sur le procédé HPC.

Ce travail aura donc permis de réaliser une étude globale du procédé de purification de l'hélium pour les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz, en tenant compte du retour d'expérience sur ce type de système, ainsi que des spécifications propres à la génération IV. Des conditions de fonctionnement optimales ont été identifiées, notamment dans le cas de l'oxydation. Elles permettent d'intégrer performance de la purification et coût énergétique minimal. Des outils de simulation numérique des deux premières opérations unitaires ont été développés. Ils permettent d'estimer la composition du flux gazeux en sortie de chacune de ces étapes. Ceci sera utilisé lors des essais sur le pilote HPC.

# Bibliographie

- [1] Exactitude des résultats et méthodes de mesure. AFNOR, NF ISO 5725-1 à 5725-6, 1994.
- [2] Global energy perspectives. Etude IIASA pour le conseil mondial de l'énergie, 1998.
- [3] Base de données du logiciel HSC, 1999.
- [4] Guide pour l'expression de l'incertitude. AFNOR, NF ISO 13005, 1999.
- [5] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 82th edition, 2001.
- [6] A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems (Source Internet. Rapport du Comité de Recherche sur l'Energie Nucléaire (DOE) et du GIF, 2002.
- [7] Y. Adda and J.M. Dupouy. *Eléments de métallurgie physique*. CEA, INSTN edition, 1990.
- [8] V.D. Arp and R.B. McCarty. Thermophysical Properties of Helium-4 from 0,8 to 1500 K with Pressures to 2000 MPa. US Department of Commerce, National Technical Information Service, 1989.
- [9] Larson A.T and F.E. Smith. The synthesis of water over nickel and copper catalysts. *Journal of American Chemical Society*, 47 :346–355, 1925.
- [10] R.C. Bansal, J.B. Donnet, and H.F. Stoeckli. *Active carbon*. Decker, 1988.
- [11] C. Bindi. *Dictionnaire pratique de la métrologie*. AFNOR, 1982.
- [12] I. Bobin-Vastra. HTR-E WP5 Tribology review of technological problems on former HTRs and on FBR technology. 5th EURATOM Framework programme, Framatome ANP, 2003.
- [13] P. Bonche. *Le nucléaire expliqué par des physiciens*. EDP Sciences, 2002.
- [14] W.D. Bond and W.E. Clark. Reduction of cupric oxide by hydrogen : Conversion of hydrogen to water over fixed beds. Technical Report ORNL-2816, Oak Ridge National Laboratory, 1960.
- [15] W.D. Bond and W.E. Clark. Reduction of cupric oxide by hydrogen : Fundamental kinetics. Technical Report ORNL-2815, Oak Ridge National Laboratory, 1960.
- [16] D.W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves : Structure, Chemistry and use*. Wiley, 1984.
- [17] S. Brunauer, W.E. Deming, and E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of American Chemical Society*, 60 :309, 1938.
- [18] S. Brunauer, W.E. Deming, and E. Teller. On a theory of the Van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of American Chemical Society*, 62 :1723, 1940.
- [19] R.D. Burnette and N.L. Baldwin. Primary coolant chemistry for the Peach Bottom and Fort Saint Vrain high temperature gas cooled reactors. Jülich, 1980. Specialists Meeting on Coolant Chemistry, Plate-out and Decontamination in Gas-cooled Reactors.
- [20] C. Cabet, A. Terlain, and P. Lett. High Temperature Corrosion of Structural Materials Under Gas-Cooled Reactor Helium. *Materials and Corrosion*, 57(2) :147–153, 2006.
- [21] V. Chaudron. *Etude de la mitigation du risque hydrogène dans un réacteur de fusion thermonucléaire par réduction d'un oxyde métallique*. PhD thesis, INPL-CNRS, LSGC, 1998.
- [22] A.C. Collins, B.J. Gliddon, and P.J. Phennah. Helium Quality control and circuit purification. pages 105–128, London, 1972. Component Design in High Temperature Reactors Using Helium as a Coolant.
- [23] L. Cuiping, Z. Zhenhong, and S. Fuen. Study on the conversion of H<sub>2</sub> and CO from the helium carrier gas of high temperature gas-cooled reactor. *Atomic Energy Science and Technology*, 1995.
- [24] M.M. Dubinin. Characterization of porous solids. Butterworth, London, 1970. Proc. Int. Symp.
- [25] X. Duval and A. Thomy. *gr.7 Acad.Sc. C.R.R.*, 259 :4007, 1964.

- 
- [26] M.F. Edwards and J.F. Richardson. Gas dispersion in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 23(2) :109–123, 1968.
- [27] H. Freundlich. *Colloïd and Capillary Chemistry*. Methuen, London, 1926.
- [28] C.W. Gear and L.R. Petzold. *SIAM Journal of Numerical Analysis*, 21(4) :716, 1984.
- [29] J.W. Gibbs. *Collected works*. Yale University Press, 1928.
- [30] M. Gitterman. Helium Purification for High Temperature Gas Cooled Reactors. *Chemical Engineering Progress, Symposium Series*, 66(104) :31–40, 1970.
- [31] S.J. Gregg and K.S.W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, 2nd edition, 1982.
- [32] B. Grison and G. Simonet. Purification of helium in High Temperature Reactors with a Helium expansion cycle. pages 12–18, Jülich, 1968. IAEA Symposium on Advanced and Gas-cooled High-Temperature Reactors.
- [33] D.J. Gunn. Axial and radial dispersion in fixed beds. *Chemical Engineering Science*, 42(2) :363–373, 1987.
- [34] S. Hasegawa. The formation of reaction nuclei in the reduction of cupric oxide by hydrogen. *Proc. Imp. Acad, Tokyo*, 19 :393–397, 1943.
- [35] A. Hill. Brevet Framatome ANP GmbH nřDE 102 46 252 A1, 2004.
- [36] S.H. Jury. An Improved Version of the Rate Equation for Molecular Diffusion in Dispersed Phase. *AIChE*, 13(6) :1124–1126, 1962.
- [37] H. Kabir. *Adsorption de mélanges de gaz en lit fixe, modulée en température et en pression*. PhD thesis, INPL-CNRS, LSGC, 1998.
- [38] J.Y Kim, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, and P.L. Lee. Reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O with H<sub>2</sub> : H embedding and kinetic effect in the formation of suboxides. *Journal of American Chemical Society*, 125 :10684–10692, 2003.
- [39] D.L. Koch and Brady J.F. Dispersion in fixed beds. *J. Fluid Mech.*, (154) :399, 1985.
- [40] D. Kunii and O. Levenspiel. *Fluidization engineering*. Wiley, 1969.
- [41] I. Langmuir. *J.Chem. Soc*, 40 :1361, 1918.
- [42] K. Liger. *Modélisation de l'adsorption d'agents toxiques sur charbon actif*. PhD thesis, INPL-CNRS, LSGC, 1998.
- [43] J.S. Mackie and P. Mears. *Proceedings of the Royal Society of London*, page 498, 1955.
- [44] S. Madrau. *Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression*. PhD thesis, INPL-CNRS, LSGC, 1999.
- [45] K. Manhart and J. Schoning. Duty gaz cleaning plant for high temperature thorium reactors. *BBC-Nachrichten*, 53 :32–36, 1971.
- [46] C. Maruejols. *Evaluation des moyens de mitigation innovants du risque hydrogène dans les réacteurs de fusion thermonucléaire*. PhD thesis, INPL-CNRS, LSGC, 2003.
- [47] J.W. McBain. *The Sorption of gases and vapors by solids*. Rutledge and Sons, 1932.
- [48] S. Moret. *Etude thermodynamique de la co-adsorption de N<sub>2</sub>, Ar et CH<sub>4</sub> à 40 ° C jusqu'à 15 bars par des matériaux poreux*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille, 2003.
- [49] A.L. Myers and J.M. Prausnitz. *J. AIChE*, 11(1) :121, 1965.
- [50] R. Nieder. Prediction on an HTR coolant composition after operational experience with experimental reactors. Jülich, 1980. Specialists Meeting on Coolant Chemistry, Plate-out and Decontamination in Gas-cooled Reactors.
- [51] IUPAC Manual of symbols and Pt.1) Terminology, Appendix 2. *Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem.*, 31 :578, 1972.
- [52] H.G. Olson, H.L. Brey, and F.E. Swart. Fort Saint Vrain Temperature Gas-Cooled reactor : Evaluation and removal of primary coolant contaminants. *Nuclear Engineering and Design*, 61(3) :315–322, 1980.
- [53] R.N. Pease and H.S. Taylor. The reduction of copper oxide by hydrogen. *Journal of American Chemical Society*, 43 :2179–2188, 1921.

- 
- [54] R.H. Perry and D.W. Green. *Perry's Chemical engineers' Handbook*. Mc Graw Hill, 7th edition, 1997.
- [55] M. Polanyi. *Verhandl. Deutsch. Physik. Ges.*, 716 :1012, 1914.
- [56] R. C. Reid, Prausnitz J.M., and Poling B.E. *The Properties of gases and liquids*. Mc Graw Hill International Edition, 1988.
- [57] J.A. Ritter and R.T. Yang. Equilibrium Adsorption of Multicomponent Gas Mixtures at Elevated Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (26) :1679–1686, 1987.
- [58] E. Römberg. Coolant purification chemistry for the Dragon high temperature gas cooled reactor. *Atompraxis*, 11 :539–544, 1965.
- [59] J.A. Rodriguez, J.Y Kim, J.C. Hanson, M. Perez, and A.I. Frenkel. Reduction of  $\text{CuO}$  in  $\text{H}_2$  : in situ time-resolved xrd studies. *Catalysis Letters*, 125(3-4) :247–254, 2003.
- [60] N. Sakaba, T. Furusawa, T. Kawamoto, Y. Ishii, and Y. Oota. Short description of other systems of the HTTR. *Nuclear Engineering and Design*, 233 :147–154, 2004.
- [61] N. Sakaba and Y. Hiriyama. Helium Chemistry in High Temperature Gas-Cooled Reactors. Number 263, pages 147–154, Proceedings of GLOBAL, Tsukuba, Japan, 2005.
- [62] Satterfield. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. MIT Press, Cambridge, 1980.
- [63] D. Schweich. *Traité de Génie des Procédés : Génie de la réaction chimique*. Tec et Doc, 2001.
- [64] C.D. Scott. Oxydation of hydrogen in a helium stream by copper oxide. *AICHE Journal*, 15(1) :116–123, 1969.
- [65] M. Suzuki and J.M. Smith. Axial dispersion in beds of small particles. *The Chemical Engineering Journal*, 3 :256–264, 1972.
- [66] J. Szekely, M. Choudhary, and Y. El-Tawil. On the reaction of solids with mixed gases. *Metallurgical Transactions B*, 8B :636–643, 1977.
- [67] J. Szekely and J.W Evans. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary. *Chemical Engineering Science*, 26 :1901–1913, 1971.
- [68] J. Szekely, J.W. Evans, and H.Y. Sohn. *Gas-solid reactions : Introduction*. Academic Press, 1976.
- [69] J. Szekely and H.Y. Sohn. The effect of intragrain diffusion on the reaction between a porous solid and a gas. *Chemical Engineering Science*, 29 :630–634, 1974.
- [70] N.J. Themelis and J.C Yannopoulos. Mass and heat-transfer phenomena in the reduction of cupric oxide by hydrogen. *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, 236(4) :414–420, 1966.
- [71] J. Toth. *Fundamentals of adsorption*. A. Myers, 1987.
- [72] M.T. Tyn and W.F. Calus. Estimating Liquid Molar Volume. *Processing*, 4(21) :16, 1975.
- [73] D.P. Valenzuela, A.L. Myers, O. Talu, and I. Zweibel. *J. AIChE*, 34 :397, 1988.
- [74] J. Villermaux. *Génie de la réaction chimique, Conception et fonctionnement des réacteurs*. Tec et Doc, 1993.
- [75] N. Wakao and T. Funazkri. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering Science*, page 1375, 1978.
- [76] N. Wakao and J.M. Smith. Diffusion in catalyst pellets. *Chemical Engineering Science*, (17) :825–834, 1962.
- [77] C.R. Wilke and C.Y. Lee. *Industrial Engineering Chemistry*, (47) :1253–1257, 1955.
- [78] M. Yao. Purification of helium gas for the helium test-loop. *Nuclear Power Engineering*, 16(5) :470–475, 1995.
- [79] M. Yao, R.P. Wang, Z.Y. Liu, X.D. He, and J. Li. The helium purification system of the HTR-10. *Nuclear engineering and design*, 218(2) :163–167, 2002.
- [80] F. Yoshida, D. Ramaswami, and O.A. Hougen. *AIChE*, 8(5), 1962.
- [81] Y. Zhu, K. Mimura, and M. Isshiki. A study of the initial oxidation of copper in 0,1 MPa oxygen and the effect of purity by metallographic methods. *Corrosion Science*, 46 :2445–2454, 2004.
- [82] Y. Zhu, K. Mimura, and M. Isshiki. Influence of grain oxide morphology on formation of the  $\text{CuO}$  scale during oxidation of copper at 600–1000 ° C. *Corrosion Science*, 47 :537–544, 2005.

# Table des figures

1.1	Scénarios d'évolution de la demande en énergie en fonction de l'évolution de la population mondiale [2]	14
1.2	Frise chronologique des générations de réacteurs nucléaires	15
1.3	Schéma de principe du réacteur rapide à gaz (GFR)	16
1.4	Schéma de principe du réacteur à très haute température (VHTR)	17
1.5	Schéma de principe du système de purification de HTR-10	21
1.6	Schéma de principe du système de purification de HTTR	22
1.7	Schéma de principe du pilote de purification HPC	24
1.8	Vue d'artiste du pilote de purification HPC	24
1.9	Photographie de la boucle expérimentale CIGNE	25
2.1	Synthèse des approches possibles pour modéliser une cinétique de réaction gaz-solide non catalytique	39
2.2	Schéma d'un grain d'oxyde de cuivre en cours de conversion	40
2.3	Schéma d'une particule d'oxyde de cuivre représentée par le modèle de grain	41
2.4	Schéma d'une particule d'oxyde de cuivre en cours de conversion en régime chimique	42
2.5	Profil de concentration dans une particule d'oxyde de cuivre en cours de conversion en régime chimique	42
2.6	Schéma d'une particule d'oxyde de cuivre en cours de conversion	44
2.7	Profil de concentration dans une particule d'oxyde de cuivre en cours de conversion en régime diffusionnel	44
3.1	Courbe représentative du potentiel de Lennard-Jones dans le cas de deux molécules d'argon	49
3.2	Charpente zéolithique de type A	50
3.3	Charpente zéolithique de type X	50
3.4	Un échantillon de charbon actif, et une représentation schématique de sa microstructure	51
3.5	Les différents types d'isothermes	52
3.6	Représentation synthétique de modèles d'adsorption	56
3.7	Exemples de modèles de représentation d'isothermes en co-adsorption	59
3.8	Méthode graphique de détermination des compositions des différentes phases en co-adsorption	60
4.1	Schéma fonctionnel du banc d'essai CIGNE	68
4.2	Schéma du réacteur à lit fixe de la boucle CIGNE	69
4.3	Schéma de principe de la partie <i>réalisation du mélange gazeux</i> dans la boucle CIGNE	70
4.4	Flowsheet synthétique du banc d'essai CIGNE	71
5.1	Schéma de principe du pycnomètre hélium	75
5.2	Schéma simplifié d'un microscope optique	76
5.3	Schéma simplifié d'un microscope électronique à balayage	77
5.4	Poire de diffusion des électrons dans les matériaux observés au MEB	78
5.5	Principe de l'analyse par diffraction des rayons X	79
6.1	Spectre DRX du réactif utilisé, comparé aux raies du spectre de référence du composé CuO	89
6.2	Spectre DRX du produit solide de la réduction du CuO par l'hydrogène (essai EXP1)	90
6.3	Représentation simplifiée de l'aire permettant de déterminer la quantité d'impureté ayant été oxydée	91
6.4	Courbes de percée obtenues lors des essais d'oxydation de l'hydrogène par le CuO	93

6.5	Courbes de percée obtenues lors des essais d'oxydation de l'hydrogène par le CuO . . . . .	94
6.6	Courbes de percée obtenues lors des essais d'oxydation du monoxyde de carbone par le CuO, à différentes concentrations d'injection . . . . .	95
6.7	Schéma synthétique des définitions de la porosité d'un lit de particules solides . . . . .	99
6.8	Observation microscopique de grains de CuO, grossissement x20 . . . . .	100
6.9	Coupe d'un grain d'oxyde CuO brut, grossissement x100 . . . . .	100
6.10	Coupe d'un grain de cuivre, grossissement x100 . . . . .	102
7.1	Représentation schématique du réacteur à lit fixe de la boucle CIGNE . . . . .	105
7.2	Représentation schématique du modèle piston à dispersion axiale et radiale . . . . .	105
7.3	Principe du bilan matière sur la phase réactive fluide . . . . .	106
7.4	Représentation schématique du modèle piston à dispersion axiale . . . . .	106
7.5	Représentation schématique du modèle des mélangeurs en cascade . . . . .	111
7.6	Principe du transfert de matière externe aux particules . . . . .	114
7.7	Coupe de particule en cours de conversion : front réactionnel . . . . .	116
7.8	Comparaison des courbes de percées théoriques et expérimentales pour l'essai EXP3 . . . . .	118
7.9	Comparaison des courbes de percées théoriques et expérimentales pour l'essai EXP5, . . . . .	119
7.10	Régression linéaire de $\ln(k_p)$ sur $1/T$ , modèle de consommation des particules de CuO en régime chimique . . . . .	120
7.11	Comparaison des courbes de percées théoriques et expérimentales pour l'essai EXP10 . . . . .	121
7.12	Comparaison des courbes de percées théoriques et expérimentales pour l'essai EXP11 . . . . .	121
7.13	Régression linéaire de $\ln(k)$ sur $1/T$ . . . . .	122
7.14	Courbe de percée théorique obtenue avec un modèle de limitations chimiques à deux échelles pour l'essai d'oxydation de H <sub>2</sub> EXP3 . . . . .	126
7.15	Courbe de percée théorique obtenue avec un modèle de limitations chimiques à deux échelles pour l'essai d'oxydation de H <sub>2</sub> EXP5 . . . . .	126
7.16	Courbe de percée théorique obtenue avec un modèle de limitations chimiques à deux échelles pour l'essai d'oxydation de CO EXP11 . . . . .	127
7.17	Régression linéaire de $\ln(k_g)$ sur $1/T$ pour le modèle à deux échelles de taille, cas de l'hydrogène . . . . .	128
7.18	Régression linéaire de $\ln(k_g)$ sur $1/T$ pour le modèle à deux échelles de taille, cas du monoxyde de carbone . . . . .	128
7.19	Courbes de percées théoriques obtenues avec le modèle en limitatiois chimiques à deux échelles, pour l'essai d'oxydation simultanée EXP13 . . . . .	130
7.20	Courbes de percées théoriques obtenues avec le modèle en limitations chimiques à deux échelles, pour l'essai d'oxydation simultanée EXP14 . . . . .	130
8.1	Comparaison des spectres des échantillons DRXREG2 et DRXREG5, avec intensités normalisées . . . . .	134
8.2	Observation au microscope optique d'un échantillon de l'essai REG3, grossissement x10 . . . . .	137
8.3	Observation au microscope optique d'un d'un échantillon de l'essai REG6, grossissement x100 . . . . .	138
8.4	Observation au microscope optique d'un d'un échantillon de l'essai REG3, grossissement x100	138
9.1	Illustration du principe des essais d'adsorption par incrément et décrément de concentration en impuretés gazeuse . . . . .	152
9.2	Isothermes d'adsorption et de désorption du dioxyde de carbone sur le tamis moléculaire G5CO2MLZ à 70 ° C . . . . .	154
9.3	Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau sur le tamis moléculaire G5CO2MLZ à 70 ° C . . . . .	155
9.4	Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle de Langmuir en adsorption du dioxyde de carbone à 50 ° C sur tamis G5CO2MLZ . . . . .	157
9.5	Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle de Langmuir en adsorption du dioxyde de carbone à 70 ° C sur tamis G5CO2MLZ . . . . .	157
9.6	Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle de Langmuir en adsorption de l'eau à 30 ° C sur tamis G5CO2MLZ . . . . .	158
9.7	Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle de Langmuir en adsorption de l'eau à 50 ° C sur tamis G5CO2MLZ . . . . .	158

9.8	Isothermes expérimentales d'adsorption du dioxyde de carbone à 50 et 70 ° C, isotherme théorique à 30 ° C, et mesure ponctuelle d'équilibre à 30 ° C . . . . .	159
9.9	Isothermes expérimentales d'adsorption de l'eau à 30 et 50 ° C, isotherme théorique à 70 ° C, et mesure ponctuelle d'équilibre à 70 ° C . . . . .	160
10.1	Schéma de principe des résistances au transfert de matière influant sur la cinétique d'adsorption . . . . .	164
10.2	Comparaison des courbes de percée théoriques et expérimentales de l'adsorption du CO <sub>2</sub> sur tamis G5CO2MLZ à 50 ° C . . . . .	166
10.3	Comparaison des courbes de percée théoriques et expérimentales de l'adsorption du CO <sub>2</sub> sur tamis G5CO2MLZ à 70 ° C . . . . .	166
10.4	Comparaison des courbes de percée théoriques et expérimentales de l'adsorption de H <sub>2</sub> O sur tamis G5CO2MLZ à 50 ° C . . . . .	167
10.5	Comparaison des courbes de percée théoriques et expérimentales de l'adsorption de H <sub>2</sub> O sur tamis G5CO2MLZ à 70 ° C . . . . .	168
10.6	Comparaison des courbes de percée théoriques et expérimentales de l'adsorption de H <sub>2</sub> O sur tamis G5CO2MLZ à 70 ° C . . . . .	169
10.7	Comparaison des courbes de percée théoriques et expérimentales de l'adsorption de H <sub>2</sub> O sur tamis G5CO2MLZ à 70 ° C . . . . .	170
A.1	Evolution de la viscosité de l'hélium entre 273 et 823 K (P=121325 Pa) . . . . .	191
B.1	Etapas de la mise en place de la méthode GUM . . . . .	201
B.2	Structure du diagramme d'Ishikawa . . . . .	202
B.3	Diagramme d'Ishikawa associé à la détermination des quantités de matière oxydées ou adsorbées . . . . .	206
C.1	Spectre DRX de l'échantillon DRX-EXP14 . . . . .	209
C.2	Spectre DRX de l'échantillon DRXEXP6 . . . . .	210
C.3	Spectre DRX de l'échantillon DRXREG3 . . . . .	210
C.4	Spectre DRX de l'échantillon DRXREG6 . . . . .	211
C.5	Spectre DRX de l'échantillon DRXREG2 . . . . .	211
D.1	Courbes de percée de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, essai EXP 12 . . . . .	212
D.2	Courbes de percée de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, essai EXP 13 . . . . .	213
D.3	Courbes de percée de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, essai EXP 14 . . . . .	213
E.1	Courbe de perte de masse pendant la réaction CuO/H <sub>2</sub> . . . . .	214
E.2	Courbe de perte de masse pendant la réaction CuO/CO . . . . .	215
E.3	Chromatogramme de l'essai CuO/CO . . . . .	216
F.1	Macrographie d'un échantillon de réactif CuO . . . . .	217
F.2	Distribution des tailles de grains du réactif brut CuO . . . . .	217
F.3	Macrographie d'un échantillon de produit Cu . . . . .	218
F.4	Distribution des tailles de grain du produit Cu . . . . .	218
F.5	Macrographie d'un échantillon de CuO régénéré . . . . .	219
F.6	Distribution des tailles de grain du CuO régénéré . . . . .	219
G.1	Courbe de percée obtenue en essai d'oxydation d'H <sub>2</sub> sur MnO <sub>2</sub> , EXP16 . . . . .	220
G.2	Courbe de percée obtenue en essai d'oxydation d'H <sub>2</sub> sur MnO <sub>2</sub> , EXP17 . . . . .	221
H.1	Simplification de la représentation géométrique du réacteur . . . . .	223
H.2	Maillage du domaine de résolution simplifié . . . . .	223

# Liste des tableaux

1.1	Réacteurs à caloporteur gaz ayant divergé . . . . .	18
1.2	Principales références bibliographiques faisant état du retour d'expérience sur les réacteurs à caloporteur gaz . . . . .	20
1.3	Spécifications théoriques de fonctionnement du système de purification de HTR-10 . . . . .	21
1.4	Spécifications de fonctionnement du système de purification de HTTR . . . . .	22
2.1	Données thermodynamiques pour les réactions d'oxydation de l'hydrogène . . . . .	31
2.2	Données thermodynamiques pour les réactions d'oxydation de l'hydrogène . . . . .	32
2.3	Température de fonctionnement des lits d'oxydation de CO et H <sub>2</sub> en réacteur nucléaire . . . . .	34
2.4	Données thermodynamiques pour les réactions de régénération de l'oxyde de cuivre . . . . .	35
2.5	Critères de classification des réactions gaz-solide non catalytiques . . . . .	38
2.6	Notations utilisées dans le chapitre 2 . . . . .	46
3.1	Objectifs qualitatifs de purification des étapes d'adsorption . . . . .	48
3.2	Caractéristiques et exemples d'application des zéolithes A et X . . . . .	50
3.3	Notations utilisées dans le chapitre 3 . . . . .	62
4.1	Caractéristiques des tamis moléculaires utilisés . . . . .	70
4.2	Incertitudes types sur les impuretés analysées par micro-chromatographie . . . . .	72
6.1	Tableau récapitulatif des essais d'oxydation réalisés sur la boucle CIGNE . . . . .	88
6.2	Echantillons de produits de réaction analysés par DRX . . . . .	89
6.3	Résultats des bilans matières sur la réaction CuO/H <sub>2</sub> . . . . .	92
6.4	Résultats des bilans matières sur la réaction CuO/Cu <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> . . . . .	92
6.5	Résultats des bilans matières sur la réaction CuO/CO . . . . .	92
6.6	Résultats des bilans matières sur les réactions simultanées CuO/CO et CuO/H <sub>2</sub> . . . . .	93
6.7	Données thermodynamiques d'oxydation du méthane . . . . .	96
6.8	Principales grandeurs caractérisant la structure poreuse du réactif CuO . . . . .	99
6.9	Résultats des mesures de surface spécifique par la méthode BET . . . . .	101
6.10	Tableau récapitulatif des températures de fusion et des températures de Tamman pour le CuO et le Cu . . . . .	103
7.1	Corrélations de calcul du nombre de Peclet de grain axial . . . . .	109
7.2	Corrélations de calcul du nombre de Sherwood, issues de la littérature . . . . .	114
7.3	Corrélations empiriques d'estimation de la tortuosité d'un solide poreux . . . . .	116
7.4	Données d'entrée dans le programme de simulation du comportement du réacteur . . . . .	117
7.5	Résultats des simulations du comportement du réacteur en limitation chimique, cas H <sub>2</sub> . . . . .	119
7.6	Résultats des simulations du comportement du réacteur en limitation chimique, cas CO . . . . .	121
7.7	Données d'entrée dans le programme de simulation du comportement du réacteur de la boucle CIGNE, test du modèle de consommation des particules en régime mixte chimie/diffusion . . . . .	123
7.8	Données d'entrée dans le programme de simulation du comportement du réacteur de la boucle CIGNE, modèle de consommation de la sous-structure en régime chimique . . . . .	125
7.9	Résultats des simulations du comportement du réacteur, modèle de consommation des grains de la sous-structure en régime chimique . . . . .	127
7.10	Données d'entrée dans le programme de simulation du comportement du réacteur de la boucle CIGNE, réactions simultanées H <sub>2</sub> /CO sur CuO . . . . .	129

8.1	Essais de régénération de l'oxyde de cuivre réalisés sur la boucle CIGNE . . . . .	133
8.2	Liste des échantillons de produits de régénération analysés par DRX . . . . .	133
8.3	Essais de régénération de l'oxyde de cuivre réalisés sur la boucle CIGNE . . . . .	135
8.4	Résultats des mesures de surface spécifiques par la méthode BET . . . . .	136
8.5	Résultats des mesures de densité de particule par pycnométrie hélium . . . . .	136
8.6	Essais de régénération de l'oxyde de cuivre réalisés sur la boucle CIGNE . . . . .	139
8.7	Bilans matières réalisées sur les essais EXP16 et EXP17 . . . . .	140
8.8	Notations utilisées dans la partie "Etude expérimentale et modélisation de l'étape d'oxydation du procédé de purification" . . . . .	143
8.9	Notations utilisées dans la partie "Etude expérimentale et modélisation de l'étape d'oxydation du procédé de purification" . . . . .	144
9.1	Résultats de l'essai comparatif des performances d'adsorption des tamis moléculaires . . . . .	150
9.2	Propriétés du tamis moléculaire G5CO2MLZ retenu pour les essais expérimentaux . . . . .	151
9.3	Tableau récapitulatif des essais d'adsorption réalisés sur la boucle CIGNE . . . . .	153
9.4	Identification des paramètres des isothermes expérimentales selon le modèle de Langmuir . . . . .	158
9.5	Valeurs des paramètres calculés des isothermes expérimentales ISO1 et ISO6 selon le modèle de Langmuir . . . . .	159
10.1	Données d'entrée dans le programme de simulation du comportement de l'adsorbeur de la boucle CIGNE . . . . .	165
10.2	Paramètres de courbes de percée théoriques du CO <sub>2</sub> des figures (10.2) et (10.3) . . . . .	167
10.3	Paramètres de courbes de percée théoriques des figures (10.4) et (10.5) . . . . .	167
10.4	Paramètres de la courbe de percée théoriques de la figure (10.6) . . . . .	168
10.5	Paramètres de la courbe de percée théorique de la figure (10.7) . . . . .	169
10.6	Notations utilisées dans le chapitre 10 . . . . .	173
A.1	Viscosité et masse volumique de l'hélium dans les conditions de température des essais de la boucle CIGNE (P=121325 Pa) . . . . .	191
A.2	Valeurs du nombre de Reynolds dans le réacteur à lit fixe de la boucle CIGNE, P=121325 Pa . . . . .	191
A.3	Propriétés physiques de He, H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, calculées à partir des données de la littérature . . . . .	193
A.4	Coefficient de diffusion moléculaire des impuretés gazeuses étudiées dans l'hélium . . . . .	193
A.5	Résultats du calcul du nombre de Schmidt en fonction de la température pour les lits d'oxyde de cuivre . . . . .	193
A.6	Résultats du calcul du nombre de Schmidt en fonction de la température pour les lits de tamis moléculaire . . . . .	193
A.7	Nombre de Peclet de particule axial en lit d'oxyde de cuivre pour les impuretés CO et H <sub>2</sub> . . . . .	194
A.8	Nombre de Peclet de particule axial en lit de tamis moléculaire pour les impuretés CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O . . . . .	194
A.9	Coefficient de dispersion axiale en lit d'oxyde de cuivre pour les impuretés CO et H <sub>2</sub> . . . . .	195
A.10	Coefficient de dispersion axiale en lit de tamis moléculaire pour les impuretés CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O . . . . .	195
A.11	Nombre de mélangeurs parfaitement agités permettant de rendre compte de la dispersion dans le modèle des mélangeurs en cascade . . . . .	195
A.12	Nombre de Sherwood dans le réacteur à lit fixe de CuO pour chacune des impuretés considérées . . . . .	196
A.13	Coefficient de transfert de matière externe dans le réacteur à lit fixe de CuO pour chacune des impuretés considérées . . . . .	196
A.14	Libre parcours moyen des molécules d'impuretés gazeuses dans les structures poreuses de l'oxyde de cuivre et du tamis moléculaire . . . . .	197
A.15	Diffusivité effective dans les pores des particules d'oxyde de cuivre pour chacune des impuretés considérées . . . . .	198
A.16	Diffusivité effective dans les pores des grains de la sous-structure de l'oxyde de cuivre pour chacune des impuretés considérées . . . . .	198
B.1	Incertitudes types sur les mesures de débits . . . . .	204
B.2	Incertitudes types sur les impuretés analysées par micro-chromatographie . . . . .	205
B.3	Incertitudes types sur la teneur en eau dans l'hélium . . . . .	205
B.4	Calculs d'incertitudes sur les résultats des bilans matières . . . . .	207

---

F.1	Données de la distribution des tailles de grains, réactif CuO brut . . . . .	218
F.2	Données de la distribution des tailles de grains, produit Cu . . . . .	218
F.3	Données de la distribution des tailles de grains, CuO régénéré . . . . .	219



# Annexes



# Annexe A

## Calculs des paramètres hydrodynamiques et diffusionnels

### A.1 Détermination du nombre de Reynolds dans les conditions d'essai

#### A.1.1 Propriétés physiques de l'hélium

Pour qualifier l'hydrodynamique dans le réacteur, il est nécessaire d'évaluer le nombre de Reynolds  $Re$  au moyen de l'équation (A.1) :

$$Re = \frac{u_v d_p \rho_{He}}{\mu_{He}} \quad (\text{A.1})$$

$u_v$  est la vitesse en fût vide en  $\text{m.s}^{-1}$

$d_p$  est le diamètre de particule en m

$\rho_{He}$  est la masse volumique de l'hélium en  $\text{kg.m}^{-3}$

$\mu_{He}$  est la viscosité dynamique de l'hélium en Pa.s

Pour déterminer les valeurs de  $\mu_{He}$  et  $\rho_{He}$ , les impuretés gazeuses étant en très faible quantité dans l'hélium (au maximum 0,1 % volumique), ce sont les propriétés de l'hélium pur qui seront utilisées. A basse pression (200 mbar relatifs), il est possible d'utiliser la loi des gaz parfaits, pour déterminer la masse volumique de l'hélium sur la gamme des températures de travail, soit :

$$\rho = \frac{PM_{He}}{RT} \quad (\text{A.2})$$

$P$  est la pression en Pa.

$M_{He}$  est la masse molaire de l'hélium en  $\text{kg.mol}^{-1}$ .

$R$  est la constante des gaz parfaits en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

$T$  est la température en K.

Pour déterminer la viscosité de l'hélium, une régression entre 273 K et 823 K a été réalisée sur les résultats des calculs effectués par Arp et Mc Carty [8]. L'évolution de la viscosité avec la température est représentée sur la figure (A.1).

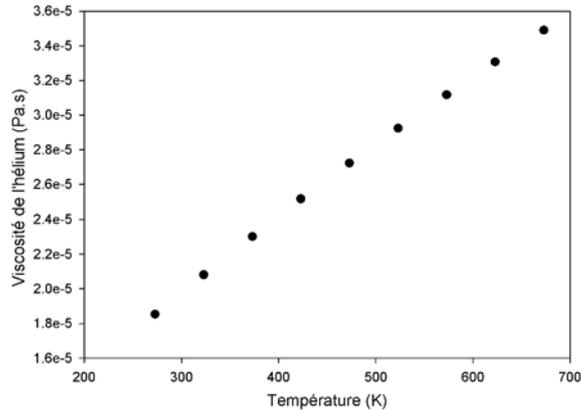


FIG. A.1 – Evolution de la viscosité de l'hélium entre 273 et 823 K (P=121325 Pa)

T (K)	$\mu_{He}$ (Pa.s)	$\rho_{He}$ (kg.m <sup>-3</sup> )
273	1,9.10 <sup>-5</sup>	2,4.10 <sup>-1</sup>
323	2,1.10 <sup>-5</sup>	1,8.10 <sup>-1</sup>
373	2,3.10 <sup>-5</sup>	1,6.10 <sup>-1</sup>
423	2,5.10 <sup>-5</sup>	1,4.10 <sup>-1</sup>
473	2,7.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-1</sup>
523	2,9.10 <sup>-5</sup>	1,1.10 <sup>-1</sup>
573	3,1.10 <sup>-5</sup>	1,0.10 <sup>-1</sup>
623	3,3.10 <sup>-5</sup>	9,4.10 <sup>-2</sup>
673	3,5.10 <sup>-5</sup>	8,7.10 <sup>-2</sup>

TAB. A.1 – Viscosité et masse volumique de l'hélium dans les conditions de température des essais de la boucle CIGNE (P=121325 Pa)

### A.1.2 Valeurs prises par le nombre de Reynolds

Les données numériques complémentaires nécessaires au calcul sont récapitulées ci-dessous, et les résultats des calculs dans le tableau A.2.

- Diamètre de la sphère de même surface externe qu'une particule de CuO  $d_p = 1,7.10^{-3}m$
- Diamètre de la sphère de même surface externe qu'une particule de tamis moléculaire  $d_p = 2,1.10^{-3}m$
- Débit d'hélium dans les conditions d'essai  $60 \text{ NL.h}^{-1}$
- Section interne du réacteur  $S_2 = 3,5.10^{-4}m^2$

T (K)	$Re_{CuO}$	$Re_{tamis}$
273	7,9.10 <sup>-1</sup>	9,5.10 <sup>-1</sup>
323	7,0.10 <sup>-1</sup>	8,4.10 <sup>-1</sup>
373	6,3.10 <sup>-1</sup>	7,6.10 <sup>-1</sup>
423	5,8.10 <sup>-1</sup>	6,9.10 <sup>-1</sup>
473	5,4.10 <sup>-1</sup>	6,5.10 <sup>-1</sup>
523	5,0.10 <sup>-1</sup>	6,0.10 <sup>-1</sup>
573	4,7.10 <sup>-1</sup>	5,6.10 <sup>-1</sup>
623	4,4.10 <sup>-1</sup>	5,3.10 <sup>-1</sup>
673	4,2.10 <sup>-1</sup>	5,0.10 <sup>-1</sup>

TAB. A.2 – Valeurs du nombre de Reynolds dans le réacteur à lit fixe de la boucle CIGNE, P=121325 Pa

## A.2 Détermination du nombre de Schmidt dans les conditions d'essai

$$Sc = \frac{\mu_{He}}{\rho_{He} D_m} \quad (\text{A.3})$$

A la différence du nombre de Reynolds, le nombre de Schmidt dépend des impuretés chimiques considérées par le biais du coefficient de diffusion moléculaire de ces impuretés dans l'hélium.  $\mu_{He}$  et  $\rho_{He}$  étant déterminés grâce à la méthode du paragraphe précédent, il suffit de calculer la diffusivité effective moléculaire moyenne  $D_m$  du mélange pour avoir accès au nombre de Schmidt, pour chacun des mélanges hélium/impureté.

### A.2.1 Calcul préliminaire de la diffusivité moléculaire des impuretés gazeuses dans l'hélium

Les essais expérimentaux réalisés sur la boucle CIGNE sont faits à basse pression totale (200 mbar relatifs). Il est donc possible de faire appel à des corrélations de la littérature qui permettent de calculer les coefficients de diffusion dans ce cas. Wilke et Lee [77] ont notamment proposé la relation empirique (A.4), adaptée au cas des gaz peu polaires, pour calculer le coefficient de diffusion  $D_{AB}$  dans un mélange binaire de deux composés notés A et B, à basse pression.

$$D_{AB} = \frac{[3,03 - (0,98/\sqrt{M_{AB}})] T^{3/2}}{1000 P \sqrt{M_{AB}} \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (\text{A.4})$$

T est la température, exprimée en K.

$M_{AB}$  est la masse molaire du mélange des composés A et B, en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , et peut être calculée par la formule suivante :

$$M_{AB} = \frac{2}{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

$\sigma$  est une longueur caractéristique de la molécule qui diffuse, s'exprime en Angströms, et est définie par :

$$\sigma = 1.18 V_b^{1/3}$$

Dans le cas d'un mélange binaire AB, la moyenne arithmétique des  $\sigma$  de chaque molécule est prise comme longueur caractéristique.

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

$V_b$  peut être estimé grâce à la relation de Tyn et Calus [72], qui utilise le volume critique  $V_c$ .

$$V_b = 0,285 V_c^{1,048}$$

Le paramètre  $\Omega_D$  est déterminé grâce à la relation (A.5) :

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad (\text{A.5})$$

$A = 1,06036$ ,  $B = 0,15610$ ,  $C = 0,19300$ ,  $D = 0,47635$ ,  $E = 1,03587$ ,  $F = 1,52996$ ,  $G = 1,76474$ ,  $H = 3,89411$

Le paramètre  $T^*$  est quant à lui donné par :

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}}$$

$k_B$  est la constante de Boltzman,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\varepsilon_A$  et  $\varepsilon_B$  sont estimés individuellement, puis moyennés géométriquement pour le mélange binaire AB :

$$\frac{\varepsilon}{k} = 1,15 T_b$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$$

Le volume critique  $V_c$  et la température normale d'ébullition  $T_b$  sont issues de la littérature ([5], [56]), et regroupés dans le tableau (A.3), avec les calculs des valeurs de  $V_b$ ,  $\sigma$  et  $\frac{\varepsilon}{k}$ .

Propriété	He	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
T <sub>b</sub> (K)	4,0	20,13	81,7	194,7	373,2
V <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	57,4	65,1	93,2	93,9	57,1
V <sub>b</sub> (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) [72]	19,86	22,67	33,02	33,3	19,8
σ (Å)	3,19	3,34	3,79	3,79	3,2
$\frac{\varepsilon}{k}$	4,6	23,15	94,0	223,91	429,18

 TAB. A.3 – Propriétés physiques He, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, calculées à partir des données de la littérature

Enfin, ces corrélations permettent de déterminer les coefficients de diffusion moléculaire des impuretés gazeuses dans l'hélium, dans les conditions expérimentales de la boucle CIGNE (Tab.A.4).

Température(K)	D <sub>H<sub>2</sub>/He</sub> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	D <sub>CO/He</sub> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	D <sub>CO<sub>2</sub>/He</sub> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	D <sub>H<sub>2</sub>O/He</sub> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
273	8,2.10 <sup>-5</sup>	4,9.10 <sup>-5</sup>	4,0.10 <sup>-5</sup>	4,7.10 <sup>-5</sup>
323	1,1.10 <sup>-4</sup>	6,4.10 <sup>-5</sup>	5,3.10 <sup>-5</sup>	6,3.10 <sup>-5</sup>
373	1,4.10 <sup>-4</sup>	8,1.10 <sup>-5</sup>	6,7.10 <sup>-5</sup>	8,0.10 <sup>-5</sup>
423	1,7.10 <sup>-4</sup>	1,0.10 <sup>-4</sup>	8,2.10 <sup>-5</sup>	9,8.10 <sup>-5</sup>
473	2,1.10 <sup>-4</sup>	1,2.10 <sup>-4</sup>	9,9.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-4</sup>
523	2,4.10 <sup>-4</sup>	1,4.10 <sup>-4</sup>	1,2.10 <sup>-4</sup>	1,4.10 <sup>-4</sup>
573	2,8.10 <sup>-4</sup>	1,7.10 <sup>-4</sup>	1,4.10 <sup>-4</sup>	1,6.10 <sup>-4</sup>
623	3,2.10 <sup>-4</sup>	1,9.10 <sup>-4</sup>	1,6.10 <sup>-4</sup>	1,9.10 <sup>-4</sup>
673	3,7.10 <sup>-4</sup>	2,2.10 <sup>-4</sup>	1,8.10 <sup>-4</sup>	2,1.10 <sup>-4</sup>

TAB. A.4 – Coefficient de diffusion moléculaire des impuretés gazeuses étudiées dans l'hélium

### A.2.2 Valeurs prises par le nombre de Schmidt

Température (K)	S <sub>cH<sub>2</sub>/He</sub>	S <sub>cCO/He</sub>
273	1,0	1,8
323	1,1	1,8
373	1,1	1,8
423	1,1	1,8
473	1,1	1,8
523	1,1	1,8
573	1,1	1,9
623	1,1	1,9
673	1,1	1,9

TAB. A.5 – Résultats du calcul du nombre de Schmidt en fonction de la température pour les lits d'oxyde de cuivre

Température (K)	S <sub>cH<sub>2</sub>O/He</sub>	S <sub>cCO<sub>2</sub>/He</sub>
273	1,8	2,2
323	1,8	2,2
373	1,8	2,2
423	1,9	2,2
473	1,9	2,2
523	1,9	2,2
573	1,9	2,2
623	1,9	2,3
673	1,9	2,3

TAB. A.6 – Résultats du calcul du nombre de Schmidt en fonction de la température pour les lits de tamis moléculaire

## A.3 Détermination des paramètres liés à la dispersion axiale

### A.3.1 Nombre de Peclet de particule axial

La corrélation d'Edwards et Richardson (Eq.A.6), vue dans le chapitre 7, paragraphe (7.1.1.3), permet de calculer le nombre de Peclet de grain axial.

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,73\varepsilon}{Re \cdot Sc} + 0,5 \left( 1 + \frac{9,49\varepsilon}{Re \cdot Sc} \right)^{-1} \quad (\text{A.6})$$

Les tableaux (A.7) et (A.8) présentent les résultats de ces calculs :

Température (K)	$Pe_{ax,H_2/He}$	$Pe_{ax,CO/He}$
273	2,3	2,9
323	2,1	2,8
373	2,0	2,7
423	1,9	2,6
473	1,7	2,5
523	1,7	2,4
573	1,6	2,3
623	1,5	2,3
673	1,4	2,2

TAB. A.7 – Nombre de Peclet de particule axial en lit d'oxyde de cuivre pour les impuretés CO et H<sub>2</sub>

Température (K)	$Pe_{ax,H_2O/He}$	$Pe_{ax,CO_2/He}$
273	3,1	3,1
323	3,0	3,1
373	2,9	3,1
423	2,9	3,0
473	2,8	2,9
523	2,7	2,9
573	2,6	2,8
623	2,5	2,8
673	2,5	2,7

TAB. A.8 – Nombre de Peclet de particule axial en lit de tamis moléculaire pour les impuretés CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O

### A.3.2 Coefficient de dispersion axiale

A partir des valeurs du nombre de Peclet déterminées dans le paragraphe précédent, la relation A.7 permet d'en déduire le coefficient de dispersion axiale.

$$Pe_{ax} = \frac{ud_p}{D_{ax}} \quad (\text{A.7})$$

Température (K)	$D_{ax,H2/He}$ $m^2.s^{-1}$	$D_{ax,CO/He}$ $m^2.s^{-1}$
273	$7,5.10^{-5}$	$5,8.10^{-5}$
323	$9,6.10^{-5}$	$7,2.10^{-5}$
373	$1,2.10^{-4}$	$8,6.10^{-5}$
423	$1,4.10^{-4}$	$1,0.10^{-4}$
473	$1,7.10^{-4}$	$1,2.10^{-4}$
523	$2,0.10^{-4}$	$1,4.10^{-4}$
573	$2,3.10^{-4}$	$1,5.10^{-4}$
623	$2,6.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$
673	$2,9.10^{-4}$	$1,9.10^{-4}$

 TAB. A.9 – Coefficient de dispersion axiale en lit d'oxyde de cuivre pour les impuretés CO et H<sub>2</sub>

Température (K)	$D_{ax,H2O/He}$ $m^2.s^{-1}$	$D_{ax,CO2/He}$ $m^2.s^{-1}$
273	$6,7.10^{-5}$	$6,5.10^{-5}$
323	$8,1.10^{-5}$	$7,8.10^{-5}$
373	$9,6.10^{-5}$	$9,2.10^{-5}$
423	$1,1.10^{-4}$	$1,1.10^{-4}$
473	$1,3.10^{-4}$	$1,2.10^{-4}$
523	$1,5.10^{-4}$	$1,4.10^{-4}$
573	$1,7.10^{-4}$	$1,5.10^{-4}$
623	$1,9.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$
673	$2,1.10^{-4}$	$1,9.10^{-4}$

 TAB. A.10 – Coefficient de dispersion axiale en lit de tamis moléculaire pour les impuretés CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O

### A.3.3 Nombre de mélangeurs parfaitement agités J

Ce nombre, utilisé dans la modélisation du réacteur de la boucle CIGNE par une cascade de mélangeurs parfaitement agités, est déterminé grâce à la relation A.8.

$$Pe_R = Pe_{ax} \cdot \frac{L}{d_p} = \frac{uL}{D_{ax}} = 2 \cdot J \quad (A.8)$$

Les calculs présentés dans le tableau (A.11) ont été calculés pour une longueur de colonne égale à la moyenne des hauteurs de lit utilisés expérimentalement pour les essais d'oxydation du CuO, soit  $3,6.10^{-2}$  m. Ceci permet de se rendre compte de l'ordre de grandeur du coefficient J, ainsi que de son évolution avec la température. Lors des simulations numériques des essais expérimentaux, sa valeur a été déterminée au cas par cas, en fonction des caractéristiques spécifiques des essais.

Dans le cas des essais sur tamis moléculaire, tous les essais ont mis en jeu la même quantité de matière. La longueur de colonne est donc fixée, et le nombre de mélangeurs parfaitement agités calculés dans le tableau (A.11) correspond à la réalité expérimentale.

Température (K)	$J_{He/CO}$	$J_{He/H2}$	$J_{He/H2O}$	$J_{He/CO2}$
273	32	25	28	28
323	30	23	27	28
373	29	21	26	27
423	28	20	26	27
473	27	19	25	26
523	26	18	24	25
573	25	17	23	25
623	24	17	23	24
673	24	16	22	24

TAB. A.11 – Nombre de mélangeurs parfaitement agités permettant de rendre compte de la dispersion dans le modèle des mélangeurs en cascade

## A.4 Détermination du nombre de Sherwood dans les conditions d'essai

Dans le cas des réactions chimiques mettant en jeu l'oxyde métallique CuO, l'estimation du coefficient de transfert de matière externe nécessite de connaître le nombre de Sherwood (Eq.A.9), grâce à la corrélation de Kunii et Levenspiel [40] (Eq.A.10).

$$Sh = \frac{k_e \cdot d_p}{D_m} \quad (\text{A.9})$$

$$Sh = 2 + 1,8Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (\text{A.10})$$

Température (K)	Sh <sub>He/CO</sub>	Sh <sub>He/H2</sub>
273	3,9	3,6
323	3,8	3,5
373	3,7	3,5
423	3,7	3,4
473	3,6	3,4
523	3,6	3,3
573	3,5	3,3
623	3,5	3,2
673	3,4	3,2

TAB. A.12 – Nombre de Sherwood dans le réacteur à lit fixe de CuO pour chacune des impuretés considérées

## A.5 Détermination du coefficient de transfert externe de matière

A partir des équations (A.9) et (A.10), le coefficient standard de transfert externe de matière peut être calculé.

Température (K)	$k_{e,He/CO}$ m.s <sup>-1</sup>	$k_{e,He/H2}$ m.s <sup>-1</sup>
273	1,1.10 <sup>-1</sup>	1,8.10 <sup>-1</sup>
323	1,4.10 <sup>-1</sup>	2,3.10 <sup>-1</sup>
373	1,8.10 <sup>-1</sup>	2,8.10 <sup>-1</sup>
423	2,2.10 <sup>-1</sup>	3,4.10 <sup>-1</sup>
473	2,6.10 <sup>-1</sup>	4,0.10 <sup>-1</sup>
523	3,0.10 <sup>-1</sup>	4,7.10 <sup>-1</sup>
573	3,4.10 <sup>-1</sup>	5,4.10 <sup>-1</sup>
623	3,9.10 <sup>-1</sup>	6,1.10 <sup>-1</sup>
673	4,3.10 <sup>-1</sup>	6,9.10 <sup>-1</sup>

TAB. A.13 – Coefficient de transfert de matière externe dans le réacteur à lit fixe de CuO pour chacune des impuretés considérées

## A.6 Détermination de la diffusivité effective dans les particules solides

### A.6.1 Calcul du libre parcours moyen dans les structures poreuses

Le libre parcours moyen des molécules dans les pores des deux structures poreuses considérées, noté  $\ell$ , a été calculé en utilisant l'équation (A.11) du chapitre 7, issue de [74].

$$\ell = \frac{RT}{\pi \cdot \sqrt{2} \cdot P \cdot N_a \cdot \sigma^2} \quad (\text{A.11})$$

Sur la gamme de température 0-400 ° C, le tableau (A.14) récapitule les valeurs minimales et maximales de  $\ell$  pour chaque impureté, dans l'hélium.

Impureté	$\ell_{min}$ (m)	$\ell_{max}$ (m)
He seul	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
CO	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
H <sub>2</sub>	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
CO <sub>2</sub>	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
H <sub>2</sub> O	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$

TAB. A.14 – Libre parcours moyen des molécules d'impuretés gazeuses dans les structures poreuses de l'oxyde de cuivre et du tamis moléculaire

Pour connaître la nature de la diffusion mise en jeu dans les pores de l'oxyde métallique et du tamis, leurs tailles respectives ont été calculées grâce à la formule de Satterfield [62], donnée par l'équation (A.12).

$$d_{pore} = \frac{4 \cdot \beta_p}{A \rho_p} \quad (\text{A.12})$$

$d_{pore}$  est le rayon de pore en m.

$\beta_p$  est la porosité interne des particules considérées.

A est la surface spécifique en  $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

$\rho_p$  est la densité des particules en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Il vient :

$d_{pore, CuOmacro} \approx 60$  nm pour les grains de la structure macroscopique de l'oxyde

$d_{pore, CuOmicro} \approx 0,12$  nm pour les grains de la sous-structure de l'oxyde (voir chapitre 7, paragraphe 7.3.3).

$d_{pore, tamis} \approx 20$  nm pour les grains de la structure macroscopique de l'oxyde

Il convient alors de distinguer deux cas :

– Pour les grains de la sous-structure d'oxyde, le diamètre moyen de pore est largement inférieur au libre parcours moyen. La diffusivité est donc de type Knudsen (voir paragraphe A.6.2).

– Pour les particules d'oxyde, ainsi que le tamis moléculaire, un cas intermédiaire se présente. Il est nécessaire de tenir compte à la fois de la diffusivité moléculaire et de la diffusivité de Knudsen pour calculer la diffusivité globale dans ces particules (voir paragraphe A.6.2).

La méthode de calcul est explicitée dans le chapitre 7, paragraphe (7.2.1.2).

## A.6.2 Calcul de la diffusivité effective

On rappelle que la diffusivité totale est calculée à partir de la relation de Bosanquet :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \quad (\text{A.13})$$

La diffusivité de Knudsen étant donnée par :

$$D_k = 1,534 \cdot d_{pore} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{A.14})$$

Puis, la diffusivité effective est calculée en prenant en compte la structure du solide dans lequel se fait la diffusion grâce à la relation (A.15).

$$D_e = \frac{\beta_p \cdot D}{\tau_p} \quad (\text{A.15})$$

**A.6.2.1 Diffusivité effective dans les pores des particules d'oxyde de cuivre**

Température (K)	$D_{ep,He/CO}$ $m^2.s^{-1}$	$D_{ep,He/H2}$ $m^2.s^{-1}$
273	$3,1.10^{-6}$	$1,0.10^{-5}$
323	$3,4.10^{-6}$	$1,2.10^{-5}$
373	$3,7.10^{-6}$	$1,3.10^{-5}$
423	$4,1.10^{-6}$	$1,4.10^{-5}$
473	$4,4.10^{-6}$	$1,5.10^{-5}$
523	$4,6.10^{-6}$	$1,6.10^{-5}$
573	$4,9.10^{-6}$	$1,7.10^{-5}$
623	$5,1.10^{-6}$	$1,8.10^{-5}$
673	$5,4.10^{-6}$	$1,9.10^{-5}$

TAB. A.15 – Diffusivité effective dans les pores des particules d'oxyde de cuivre pour chacune des impuretés considérées

**A.6.2.2 Diffusivité effective dans les pores des grains de la sous-structure de l'oxyde de cuivre**

Température (K)	$D_{eg,He/CO}$ $m^2.s^{-1}$	$D_{eg,He/H2}$ $m^2.s^{-1}$
273	$1,2.10^{-11}$	$4,5.10^{-11}$
323	$1,3.10^{-11}$	$4,9.10^{-11}$
373	$1,4.10^{-11}$	$5,3.10^{-11}$
423	$1,5.10^{-11}$	$5,7.10^{-11}$
473	$1,6.10^{-11}$	$6,0.10^{-11}$
523	$1,7.10^{-11}$	$6,3.10^{-11}$
573	$1,8.10^{-11}$	$6,6.10^{-11}$
623	$1,8.10^{-11}$	$6,9.10^{-11}$
673	$1,9.10^{-11}$	$7,1.10^{-11}$

TAB. A.16 – Diffusivité effective dans les pores des grains de la sous-structure de l'oxyde de cuivre pour chacune des impuretés considérées

## Annexe B

# Approche métrologique des résultats obtenus sur la boucle CIGNE

### B.1 Objectifs généraux et terminologie

Tout processus de mesure (ou chaîne de mesure) est caractérisé par un ensemble d'opérations ayant pour but de déterminer la valeur d'une grandeur. Ce résultat (aussi appelé mesurande) est, en principe, indépendant de la méthode et du processus utilisés, mais il n'en est pas de même pour l'incertitude associée. Les facteurs pouvant avoir une influence sur cette dernière sont la définition du mesurande, l'échantillonnage, l'environnement, la précision des appareils de mesure, les valeurs prises éventuellement comme références quand c'est nécessaire, ou encore le protocole de mesure.

Dans l'estimation de l'incertitude globale sur une grandeur issue d'un processus de mesure complexe, il est nécessaire de considérer chaque source d'incertitude et de la traiter séparément, pour finalement déterminer la contribution de cette source, qui est alors appelée incertitude type, et notée  $u_{type}$ . L'incertitude correspondante sur la grandeur globale est appelée alors incertitude type composée, puisque sa valeur est déterminée à partir de toutes les incertitudes types prises séparément, en appliquant des lois de composition mathématiques.

Il est alors possible de déterminer une incertitude dite élargie sur cette grandeur, qui est obtenue en multipliant l'incertitude type composée par un facteur d'élargissement, noté  $k$ . Ce facteur  $k$  est choisi sur la base d'un niveau de confiance attribué à la mesure. La notion de niveau de confiance est associée à un intervalle de confiance, ou intervalle statistique de dispersion. De ce fait, plus l'intervalle défini par  $k$  est grand, plus la valeur réelle du mesurande a une probabilité importante de se trouver dans cet intervalle. Usuellement, les valeurs attribuées à  $k$  dans la littérature ([11]) sont de 2 ou 3, ce qui correspond conventionnellement à considérer des intervalles de confiance respectivement de 95,45% et 99,7%.

Le résultat final de cette démarche se présente, pour chaque type de grandeur étudiée, sous la forme suivante :

$$V_R = V_m \pm U \quad (\text{B.1})$$

$U$  est l'incertitude élargie associée au mesurande, définie telle que  $U = k \cdot u_{type}$ .

$V_R$  est le résultat de la mesure présenté avec l'incertitude associée.

$V_m$  est le mesurande, dont la valeur est obtenue grâce à la mesure sur l'appareillage.

Dans la suite de cette annexe, les notations précédentes seront conservées.  $U$  désignera l'incertitude élargie, et  $u$  l'incertitude type. En indice figureront les grandeurs auxquelles se rapportent ces incertitudes.

Dans le cas de la boucle CIGNE, les incertitudes élargies associées aux grandeurs suivantes ont été déterminées :

- Température du réacteur
- Débit d'hélium
- Débits des impuretés gazeuses
- Concentration en impuretés gazeuses en sortie de réacteur

Les analyses réalisées en soutien aux essais CIGNE ont également fait l'objet de ce type d'approche.

## B.2 Détermination d'une méthodologie adaptée

Dans la littérature, on trouve usuellement deux méthodes de détermination des incertitudes élargies. Ce sont les méthodes GUM (Guide to expression of Uncertainty on Measurement) et 5725<sup>1</sup> [1], dont une description précise est faite dans [11]. Ces deux méthodes sont basées sur des normes, respectivement référencées [4] et [1] dans la bibliographie.

### B.2.1 Méthode 5725

La méthode 5725 se fonde sur l'aspect expérimental, en réalisant des essais identiques dans des laboratoires différents. La comparaison entre les résultats de ces différents essais permet de quantifier la qualité d'une méthode de mesure.

### B.2.2 Méthode GUM

Cette méthode, basée sur des considérations métrologiques, consiste à modéliser le processus de mesure : l'incertitude-type sur la grandeur finale est le résultat de la composition des incertitudes intermédiaires. Appliquer cette méthode revient à recenser toutes les sources d'incertitudes intervenant dans un processus de mesure. Ce sont par exemple, l'incertitude de lecture d'un instrument, celle donnée par un certificat d'étalonnage, l'estimation de l'impact des grandeurs d'influence.

Ces deux méthodes sont complémentaires, et l'idéal est d'utiliser les deux pour réaliser une approche complète du problème des incertitudes sur une chaîne de mesure. Il n'est malheureusement pas toujours aisé de réaliser systématiquement des études identiques dans plusieurs laboratoires différents, c'est pourquoi, dans le cas de CIGNE, la méthode GUM a été retenue, car elle permet de travailler de façon autonome.

## B.3 Mise en place de la méthode GUM

La méthode GUM se décompose en quatre étapes principales, qui permettent d'aller de la définition du mesurande au calcul des incertitudes composées et élargies associées. Le schéma suivant (Fig.B.1) illustre le raisonnement adopté. Le principe de la méthode pour chacune des étapes ainsi définies sera ensuite explicité pas à pas dans les paragraphes suivants.

---

<sup>1</sup>Cette dénomination vient de la référence de la norme à l'origine de cette méthode.

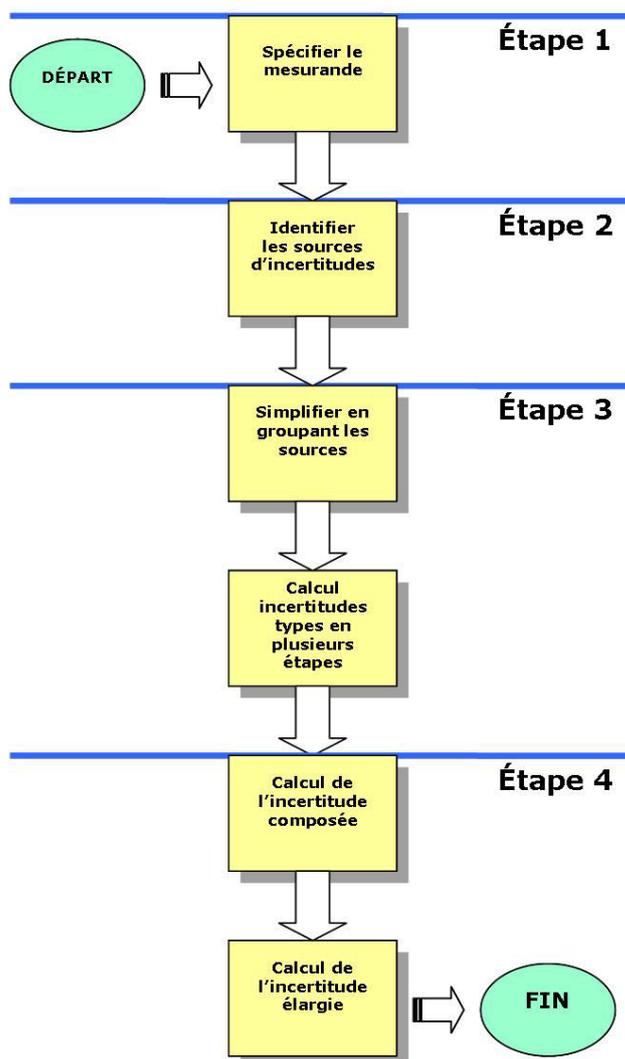


FIG. B.1 – Etapes de la mise en place de la méthode GUM

### B.3.1 Etapes 1 et 2 : Spécification du mesurande et identification des sources d'incertitudes

La première étape est la définition du mesurande, c'est-à-dire la grandeur à mesurer, et en particulier la relation entre ce mesurande et les grandeurs dont il dépend. La seconde étape a pour but de répertorier les différentes sources d'incertitudes associées à cette grandeur, et d'estimer leur importance relative dans le processus de mesure. Cette réflexion nécessite une connaissance approfondie du système de mesure étudié.

### B.3.2 Etape 3A : Regroupement et simplification des sources d'incertitudes

Cette troisième étape consiste à faire la synthèse des sources d'incertitudes listées précédemment, grâce à un outil graphique : le diagramme d'Ishikawa, aussi appelé diagramme de cause à effet, ou encore diagramme des 5M, présenté sur la figure (B.2). Ce type de diagramme, initialement développé en gestion de la qualité, est une représentation graphique de toutes les causes à l'origine d'un problème à traiter, et des relations entre elles. Il est ainsi possible de mesurer les sources d'incertitudes (causes) initiales qui contribuent à l'incertitude sur la valeur d'un mesurande (effet).

Les différentes sources d'incertitudes sont regroupées et classées en cinq grandes catégories :

- Matière : sources d'incertitudes liées à la matière première de la mesure. Exemple : représentativité d'un échantillon
- Moyen : sources d'incertitudes concernant l'équipement, les machines, le matériel informatique...
- Méthode : conséquences de la nature du mode opératoire sur les mesures
- Milieu : influence du milieu extérieur. Exemple : température et pression ambiantes, positionnement d'un détecteur.
- Main d'oeuvre : influence du facteur humain dans la mesure

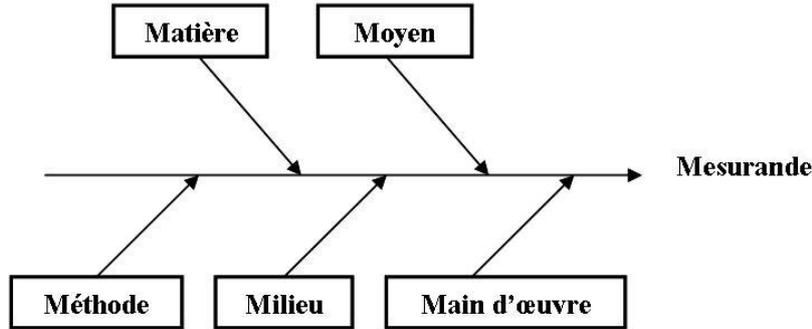


FIG. B.2 – Structure du diagramme d'Ishikawa

Une fois les incertitudes types identifiées sur le diagramme de cause à effet, ce dernier apparaît constitué de ramifications plus ou moins complexes, en fonction du cas étudié. Les incertitudes types doivent être estimées et éventuellement composées, afin de déterminer l'incertitude type globale sur la grandeur étudiée. Pour cela, des lois mathématiques de propagation sont utilisées (voir paragraphe (B.3.4.1)).

### B.3.3 Etape 3B : Calcul des incertitudes types

Pour estimer l'incertitude type associée à un mesurande, notée  $u$ , ainsi que l'incertitude élargie, notée  $U$ , il est nécessaire de connaître ou d'estimer l'étendue de mesure  $q$  (ou la demi-étendue de mesure, notée  $a$ ) des valeurs pouvant être prises par le mesurande, ainsi que la loi de distribution de ces valeurs. Les lois de distribution les plus couramment utilisées sont la loi rectangle et la loi normale. Ce sont ces lois qui seront utilisées lors de l'application de la méthode GUM aux chaînes de mesure de la boucle CIGNE.

### B.3.4 Etape 3A : Calcul des incertitudes composées et des incertitudes élargies

Lorsque les incertitudes types sur les éléments de la chaîne de mesure ont été évaluées, il est alors nécessaire de les composer pour calculer l'incertitude type globale sur le mesurande considéré.

#### B.3.4.1 Lois de propagation des incertitudes

La valeur vraie d'un mesurande  $Y$  donné n'est pas mesurée directement, mais déterminée à partir de  $N$  grandeurs d'entrée  $X_1, X_2, \dots, X_N$  à travers une relation fonctionnelle :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \tag{B.2}$$

La relation précédente utilise les valeurs vraies des grandeurs considérées. En toute rigueur, ces valeurs ne sont pas accessibles expérimentalement, mais présentées sous la forme d'une estimation affectée d'une incertitude. Dans ce contexte, les notations suivantes sont définies :

$y$  est le résultat de l'estimation du mesurande par la chaîne de mesure

$x_i$  est l'estimation de la valeur d'entrée  $i$

$u_{x_i}$  est l'incertitude type sur les grandeurs  $x_i$

$u_y$  est l'incertitude type sur la mesure de  $y$

En utilisant ces notations, la contribution de l'incertitude sur  $x_i$ , sur l'incertitude portant sur  $y$ , est notée  $u(x_i)$ , et donnée par l'équation (B.3) :

$$u(x_i) = \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u_{x_i} \quad (\text{B.3})$$

$\partial y / \partial x_i$  est appelé coefficient de sensibilité.

Dans le cas général, pour un mesurande dépendant de  $n$  valeurs d'entrée, les lois de propagation donnent :

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 u_{x_i}^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u_{x_i} u_{x_j} r(x_i, x_j) \quad (\text{B.4})$$

$r(x_i, x_j)$  représente le coefficient de corrélation entre les grandeurs  $u_{x_i}$  et  $u_{x_j}$ . Il traduit le couplage physique entre des grandeurs expérimentales.

$f$  est la fonction mathématique qui relie les grandeurs d'entrée à la mesure  $y$ .

Dans l'hypothèse où les grandeurs d'entrée ne sont pas corrélées entre elles, comme on en fait l'hypothèse sur CIGNE, l'équation (B.4) se trouve alors simplifiée, sous la forme suivante (Eq.B.5) :

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 u_{x_i}^2 \quad (\text{B.5})$$

En supposant, faute d'informations supplémentaires, que les coefficients de sensibilité de la mesure  $y$  par rapport aux grandeurs d'entrée sont égaux à 1, il vient alors :

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n u_{x_i}^2 \quad (\text{B.6})$$

### B.3.4.2 Facteur d'élargissement et incertitude élargie

L'incertitude type, composée ou non, étant déterminée, il est alors possible de déterminer l'incertitude élargie en utilisant un facteur d'élargissement noté  $k$ . Sa valeur est choisie en fonction du degré de confiance voulu sur l'intervalle  $[y-U; y+U]$ . On rappelle ici que, selon les données de la littérature [11],  $k=2$  correspond à un niveau de confiance de 95,5%, tandis que la valeur 3 correspond à un niveau de confiance de 99,7%.

## B.4 Application de la méthode GUM aux chaînes de mesure du banc d'essai CIGNE

En suivant pas à pas la méthode GUM, les incertitudes sur les résultats obtenus sur CIGNE peuvent être déterminées. Les méthodes de mesure correspondantes sont décrites dans les chapitres 4 et 5.

### B.4.1 Incertitude de mesure sur la température du réacteur

Les thermocouples utilisés sur la boucle CIGNE sont de type K, classe 1 (température d'utilisation optimale comprise -40 ° C à 375 ° C). Ils sont constitués d'un conducteur positif en Ni-Cr, et d'un conducteur négatif en Ni-Al. La mesure de température est effectuée en paroi, à mi-hauteur du lit fixe. En utilisant les données du constructeur pour les grandeurs suivantes : tolérance du thermocouple, erreur de compensation de soudure froide, précision de la régulation, et en utilisant les méthodes de calcul du paragraphe B.3, avec un facteur d'élargissement de 2, l'incertitude élargie ainsi déterminée est :  $U_{temp} = 3^\circ \text{C}$ .

Pour évaluer l'erreur entraînée par la mesure de la température en paroi du réacteur pour estimer sa valeur en coeur, des tests ont été réalisés sur la boucle. Ils ont consisté à introduire temporairement un thermocouple en coeur de réacteur (ce qui n'est pas techniquement réalisable lors des essais d'oxydation ou d'adsorption), et à comparer les résultats obtenus aux mesures en paroi. Ces comparaisons ont été effectuées en milieu statique et dynamique (sous flux d'hélium dans les conditions usuelles des essais, c'est-à-dire 60 NL/h). En mode statique, l'écart maximal obtenu est de 1 ° C alors qu'en milieu dynamique, cet écart est au maximum de 3 ° C. Pour disposer d'un écart de température coeur/paroi couvrant tous

les cas de figure, c'est le second cas qui est retenu. Par définition cet écart correspond à une erreur systématique, et nécessite l'utilisation d'un facteur correctif  $f_{corr}=3^\circ\text{C}$ . Finalement les résultats des mesures de température se présentent donc de la façon suivante :

$$T = T_{lue} + f_{corr} \pm U_{temp} \quad (\text{B.7})$$

Remarque : Les ordres de grandeur de l'incertitude élargie associée à la mesure de température et celle du facteur correctif sont les mêmes. Cela signifie qu'avec le matériel utilisé, la mesure de la température en paroi constitue une bonne approximation de la température de coeur de réacteur. Il est donc réaliste de négliger  $f_{corr}$ , et de présenter le résultat finalement, en  $^\circ\text{C}$ , sous la forme :

$$T = T_{lue} \pm 3 \quad (\text{B.8})$$

### B.4.2 Incertitude de mesure sur les débits de gaz

Les débitmètres utilisés sur CIGNE sont dits à sonde active. Leur fonctionnement repose sur la mesure de la température du fluide circulant par une sonde amont, une sonde aval étant chauffée à  $\Delta t$  au-dessus de la température de la sonde amont. La puissance nécessaire pour maintenir cet écart de température permet de déterminer le débit massique. Dans cette classe d'appareillage, deux types de débitmètres sont utilisés sur la boucle CIGNE, tous deux fournis par Bronkhorst. Les incertitudes types calculées à partir de la documentation technique du constructeur sont listées dans le tableau (B.1) :

Mesurande	Gamme	$u_{type}$
CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	0-1 NmL.min <sup>-1</sup>	$3.10^{-3}$ NmL.min <sup>-1</sup>
He, petite dilution	0-200 NmL.h <sup>-1</sup>	0,6 NmL.min <sup>-1</sup>
He, grande dilution	0-180 NL.h <sup>-1</sup>	1,5 NmL.min <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub>	0-10 NmL.min <sup>-1</sup>	$3.10^{-2}$ NmL.min <sup>-1</sup>

TAB. B.1 – Incertitudes types sur les mesures de débits

La figure (4.3) dans le chapitre 4 permet d'avoir une représentation synthétique des étapes de composition d'incertitudes nécessaires à la détermination de l'incertitude sur le débit global. Etant donné les ordres de grandeurs sur les incertitudes sur les débits d'impuretés et celle sur la grande dilution d'hélium, c'est cette dernière qui s'impose comme incertitude sur le débit global. Ce dernier est donc connu à  $\pm 1,5 \text{ NmL.min}^{-1}$ .

L'injection d'eau dans le circuit est réalisée grâce à un système d'évaporation et le débit de vapeur envoyé dans le circuit est régulé par une vanne. Cependant, cette opération est délicate, et l'utilisation de ce système génère beaucoup d'incertitudes sur le débit d'eau injecté. Les tests de qualification du système expérimental ont permis d'estimer à 30% l'erreur maximale sur cette grandeur.

### B.4.3 Incertitude de mesure sur les concentrations d'impuretés gazeuses mesurées par micro-chromatographie

Le micro-chromatographe utilisé sur l'installation CIGNE est décrit dans le chapitre 4. Afin de déterminer les incertitudes types propres à chacune des impuretés gazeuses, des tests de répétabilité de mesure, ainsi qu'une estimation de la dérive de mesure entre les étalonnages ont été réalisés. L'incertitude due à la dérive est donnée par la relation (B.9) [11].

$$u_{dérive} = \frac{D_{max}}{2\sqrt{3}} \quad (\text{B.9})$$

Les résultats des calculs sont récapitulés dans le tableau (B.2).

Impureté	Incertitude type
H <sub>2</sub>	1,7 ppmV
CO	63,3 ppmV
O <sub>2</sub>	66,1 ppmV
CH <sub>4</sub>	1,7 ppmV
CO <sub>2</sub>	58,6 ppmV

TAB. B.2 – Incertitudes types sur les impuretés analysées par micro-chromatographie

#### B.4.4 Incertitude de mesure sur la concentration d'eau mesurée par la sonde hygrométrique

D'après les données du constructeur de la sonde hygrométrique, l'incertitude sur la mesure de la teneur en eau du mélange gazeux, est fonction de la position de la valeur de la mesure dans la gamme de l'appareil. Le tableau (B.3) présente les données correspondantes :

Gamme de mesure	Incertitude type
250-500	10 ppmV
500-750	20 ppmV
750-1000	30 ppmV

TAB. B.3 – Incertitudes types sur la teneur en eau dans l'hélium

#### B.4.5 Incertitude sur les résultats des calculs de bilan matière

Ce calcul utilise les résultats des paragraphes (B.4.2) à (B.4.4) pour déterminer l'incertitude sur la quantité de matière, consommée ou adsorbée, déterminée grâce aux courbes de percées expérimentales. Le diagramme d'Ishikawa suivant montre les sources d'incertitudes et les étapes de composition nécessaires au calcul final de la quantité de matière.

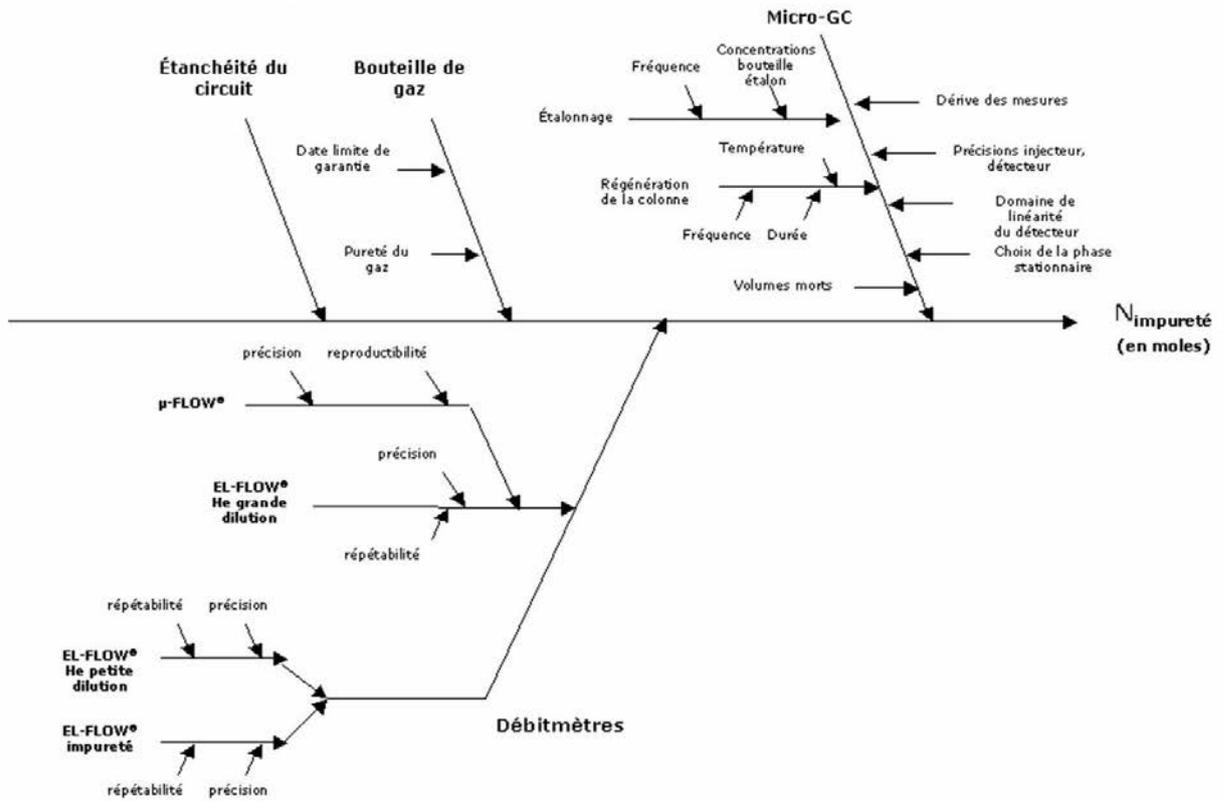


FIG. B.3 – Diagramme d’Ishikawa associé à la détermination des quantités de matière oxydées ou adsorbées

On rappelle l’équation générale qui permet le calcul des quantités oxydées (chapitre 6) ou adsorbées (chapitre 9)

$$n_{gaz} = Q_v \int_0^{t_f} (C_0 - C_{gaz}) dt \quad (B.10)$$

Cette quantité est estimée en utilisant la méthode d’intégration numérique des trapèzes, ce qui revient à écrire la relation précédente sous la forme :

$$n_{gaz} = Q_v \cdot \sum_{i=0}^{i=tf} \left( C_0 - \frac{(C_{gaz,i} + C_{gaz,i+1})}{2} \right) \quad (B.11)$$

Cette relation induit, pour calculer l’incertitude sur la grandeur  $n_{gaz}$ , l’utilisation des lois mathématiques de propagation des incertitudes exposées dans le paragraphe (B.3.4.1), sous la forme :

$$u_{rel,ngaz} = \sqrt{u_{rel,Qv}^2 + u_{rel,t}^2 + u_{rel,C}^2} \quad (B.12)$$

En appliquant cette méthode à chacune des impuretés gazeuses utilisées, qu’elles soient mesurées par micro-chromatographie ou par la sonde hygrométrique, les incertitudes élargies du tableau (B.4) sont obtenues.

Incertitude	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$u_C$ , ppmV	1,4	1,7	66	63	59	30
$u_C/C$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$
$u_{Qv}$ , nmL.min <sup>-1</sup>	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
$u_{Qv}/Qv$	$2,7 \cdot 10^{-2}$					
$u_{nmol}/nmol$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
$u_{nmol}\%$	2,7	2,7	14	13	12	6,6
$U_{nmol}\%$	5,4	5,4	27	26	26	13,1

TAB. B.4 – Calculs d’incertitudes sur les résultats des bilans matières

La précision sur la mesure d’eau par la sonde hygrométrique est satisfaisante, et dépendante de la position du mesurande dans l’étendue de mesure. Cependant, comme mentionné précédemment dans le paragraphe (B.4.2), la prise en compte de l’incertitude sur le débit d’eau est pénalisante. Les ordres de grandeur des deux incertitudes à composer pour connaître l’incertitude globale sur les bilans matières de l’eau étant très différents, l’utilisation des lois de composition classiques n’apporte rien. Donc, l’incertitude sur cette quantité est considérée comme égale à l’incertitude sur le débit d’injection de l’eau dans le circuit, c’est-à-dire 30%.

## B.5 Incertitude sur les résultats des mesures réalisées en soutien aux essais CIGNE

### B.5.1 Mesure de surface spécifique par la méthode BET

Afin de qualifier la précision du matériel présent au laboratoire, des tests de qualification ont été réalisés antérieurement à cette étude, et permis de calculer, dans le cas de charbons actifs, que l’incertitude élargie sur les résultats était de 16% . Etant donné que ce type d’échantillon n’est pas celui utilisé dans cette étude sur CIGNE, on considère une fourchette d’incertitude comprise en 10 et 20% .

### B.5.2 Thermogravimétrie

- Les sources d’incertitudes sur les mesures en thermogravimétrie peuvent avoir les origines suivantes :
- Forces parasites exerçant un effet sur le fléau de la thermobalance.
  - Influence de l’environnement du capteur de mesure (gaz vecteur par exemple).
  - Erreurs de mesures du capteur, résolution de la balance.
  - Conditionnement de l’échantillon (masse du creuset).

La seule information disponible dans la documentation technique du constructeur est la résolution de la balance ( $\pm 1 \mu\text{g}$ ), les autres sources d’incertitude étant peu aisément évaluables.

### B.5.3 Granulométrie

La détermination du diamètre équivalent de grain est sujette à des incertitudes importantes, dues à l’identification du contour des grains sur une image en deux dimensions. En effet, les grains superposés ne peuvent pas être pris en compte. La représentativité de l’échantillon, et le nombre de particules analysées influencent également le calcul du DCE moyen. De plus, la dispersion de l’échantillon influence l’incertitude. Plus le nombre de classes de tailles est important, plus elle le sera. Le retour d’expérience sur les analyses granulométriques précédentes a permis d’estimer cette incertitude à 10% .

### B.5.4 Pycnométrie hélium

Chaque valeur de la densité de l’échantillon est le fruit d’une série de 15 mesures successives, au cours de laquelle la déviation standard est déterminée. Le logiciel de l’appareillage fournit pour chaque résultat une incertitude (qui correspond à la précision de la mesure), issu d’un traitement statistique des résultats. En utilisant une loi de distribution normale des valeurs de la densité, il vient une incertitude type sur la densité de :  $u_{dens}=1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$ . Avec un facteur d’élargissement égal à 2, on trouve une incertitude élargie :  $U_{dens}=3 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$ .

### B.5.5 Diffraction des rayons X

Seuls des résultats qualitatifs sont tirés des analyses des échantillons issus des essais sur le banc CIGNE, il n'est donc pas nécessaire de parler d'incertitude dans ce cas précis. Toutefois, il existe des phénomènes qui peuvent altérer la qualité des résultats d'une analyse DRX, et il convient de les répertorier pour affiner l'interprétation des résultats.

- Les substances non cristallisées ou amorphes ne permettent pas d'observer des phases distinctes et limitent donc l'intérêt d'utiliser la DRX dans ce cas.
- Si une phase est présente dans un échantillon dans une proportion inférieure ou égale à 5% de la totalité, il est très probable que les raies de diffraction soient d'intensité trop faible pour pouvoir être détectées.
- Des contaminants peuvent déformer la structure cristalline et rendre son identification difficile.
- La présence de composés non stoechiométriques dans la structure entraîne un déplacement de la position des raies dans le spectre de diffraction.

### B.5.6 Microscopie optique et électronique à balayage

Tout comme en diffraction des rayons X, les résultats obtenus par observation en microscopie optique ou électronique à balayage sont de nature qualitative. Les facteurs influençant la qualité des observations peuvent tout de même notamment être les suivants :

- La planéité de l'échantillon
- La qualité du polissage

En microscopie électronique à balayage, seules des observations qualitatives ont été réalisées. La fonction spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie n'a pas été utilisée, les échantillons présentant un défaut de conductivité. Les images obtenues étant cependant tout à fait exploitables, l'observation qualitative des échantillons a pu être réalisée sans problème.

## Annexe C

# Analyse de produits de réaction par diffraction des rayons X

### C.1 Spectres DRX des produits de réduction de l'oxyde de cuivre

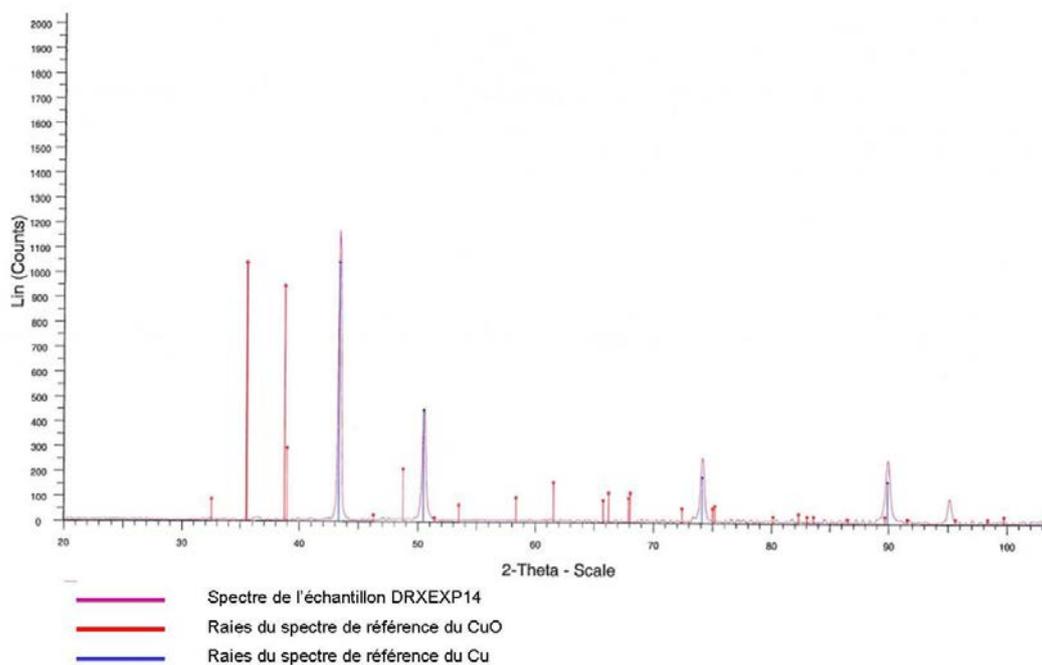


FIG. C.1 – Spectre DRX de l'échantillon DRX-EXP14

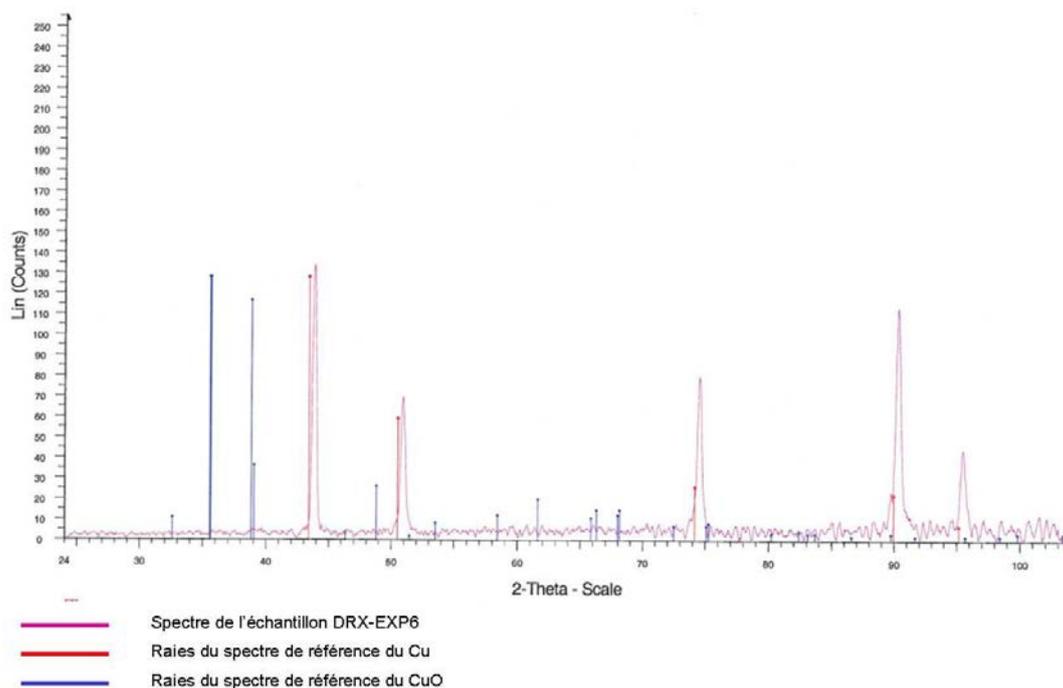


FIG. C.2 – Spectre DRX de l'échantillon DRXEXP6

## C.2 Spectres DRX des produits de régénération de l'oxyde de cuivre

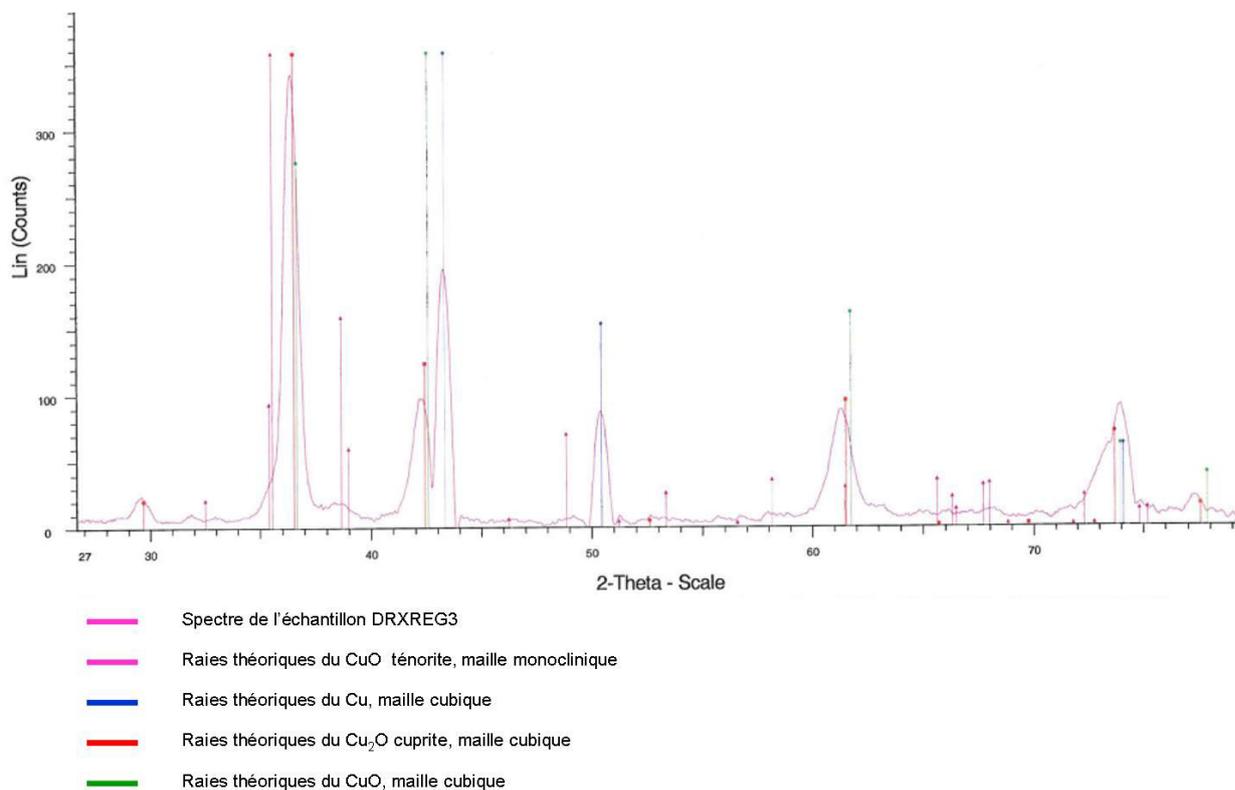


FIG. C.3 – Spectre DRX de l'échantillon DRXREG3

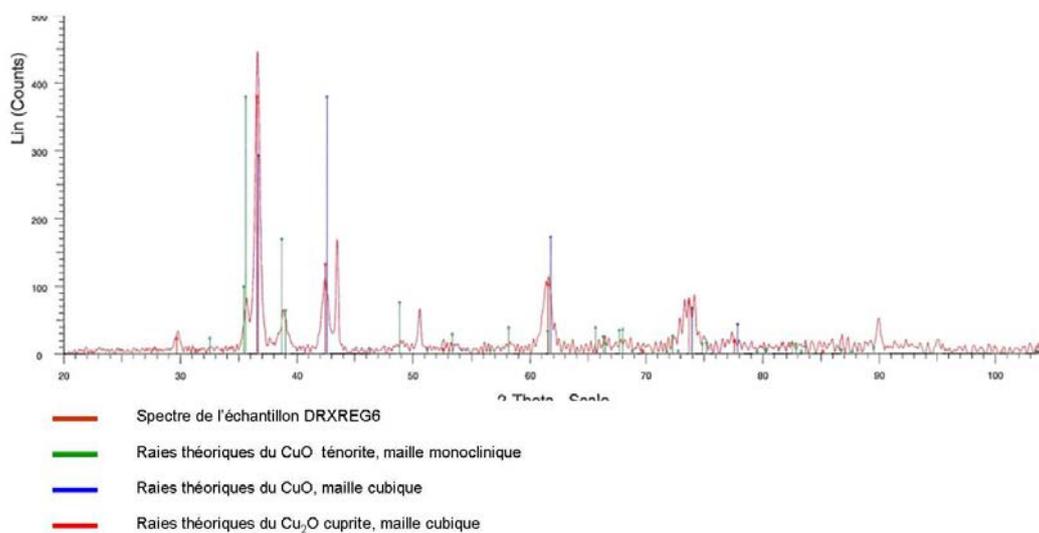


FIG. C.4 – Spectre DRX de l'échantillon DRXREG6

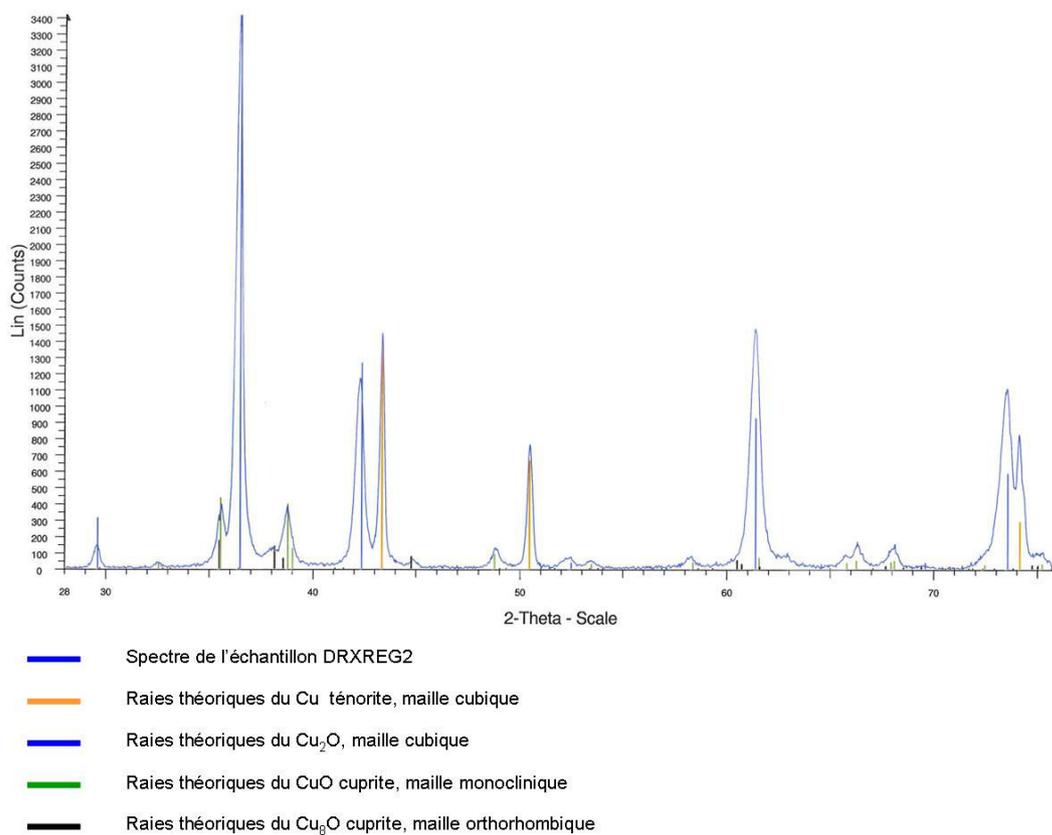


FIG. C.5 – Spectre DRX de l'échantillon DRXREG2

## Annexe D

### Courbes de percées des essais d'oxydation simultanées

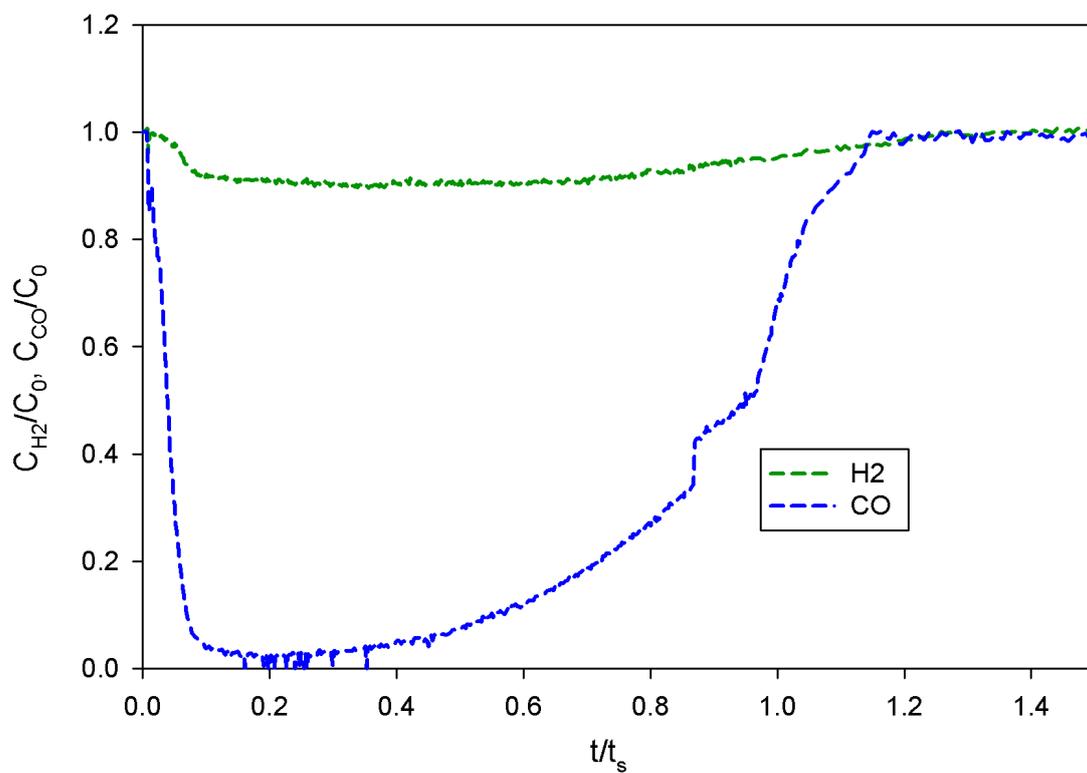
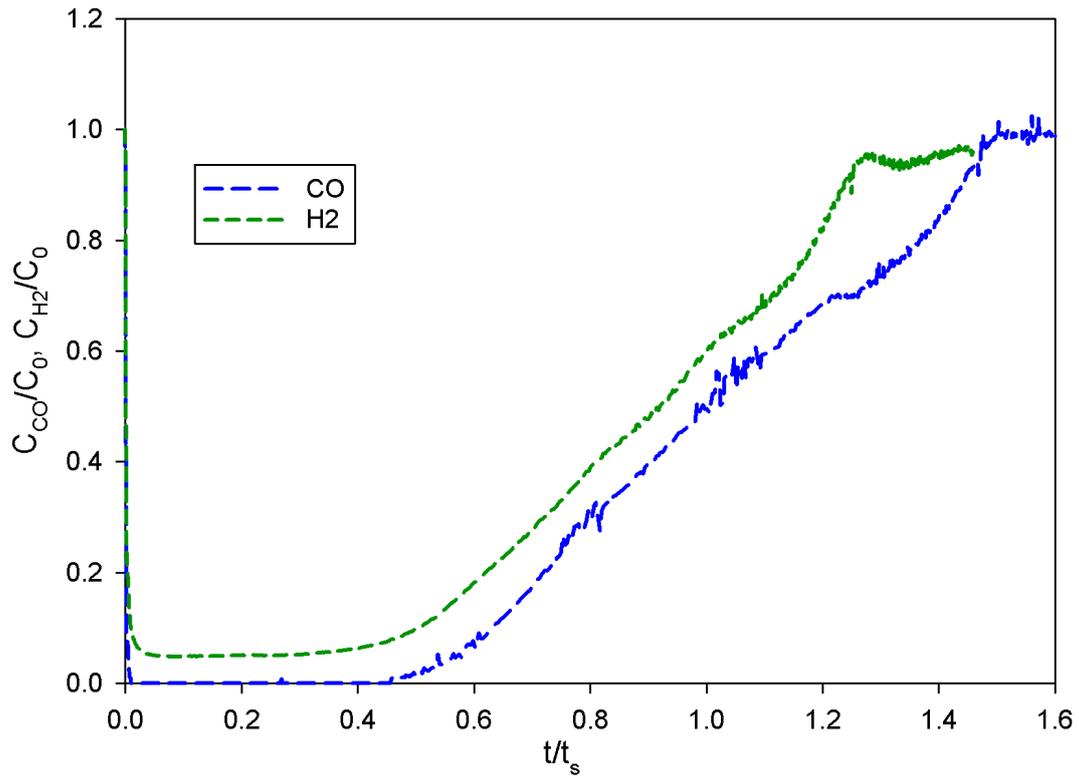
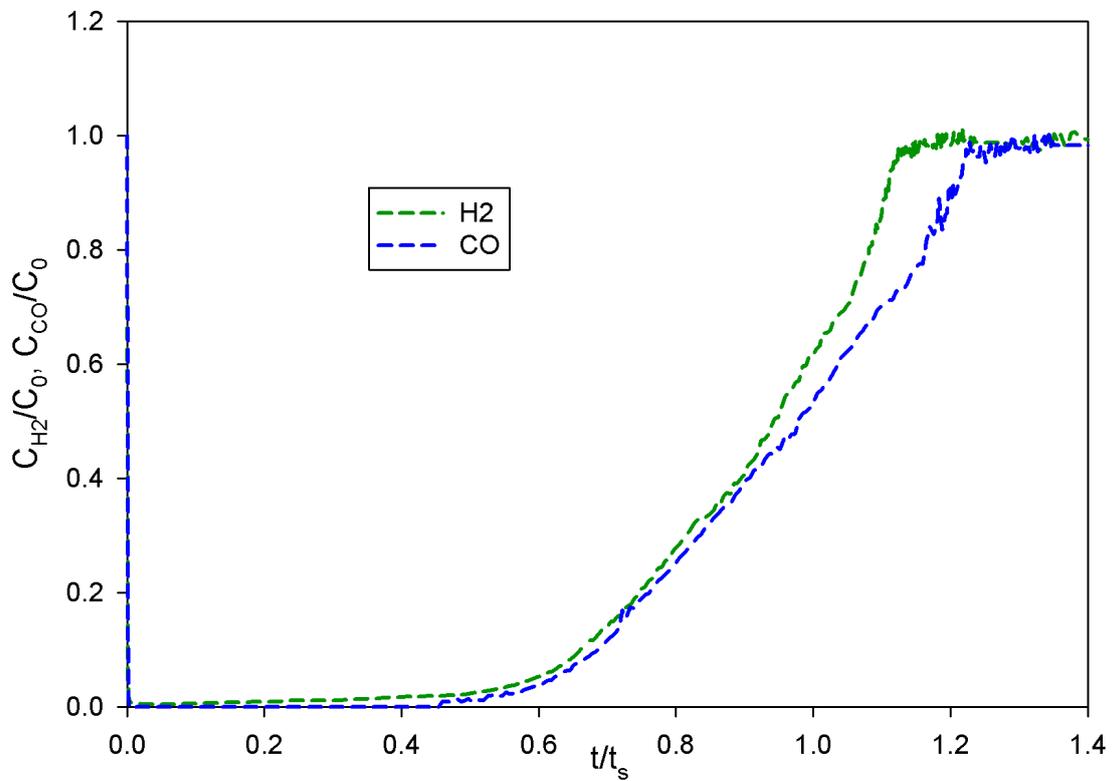


FIG. D.1 – Courbes de percée de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, essai EXP 12,  $T=150^\circ\text{C}$

FIG. D.2 – Courbes de percée de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, essai EXP 13,  $T=250^\circ\text{C}$ FIG. D.3 – Courbes de percée de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, essai EXP 14,  $T=300^\circ\text{C}$

## Annexe E

# Résultats des analyses thermogravimétriques

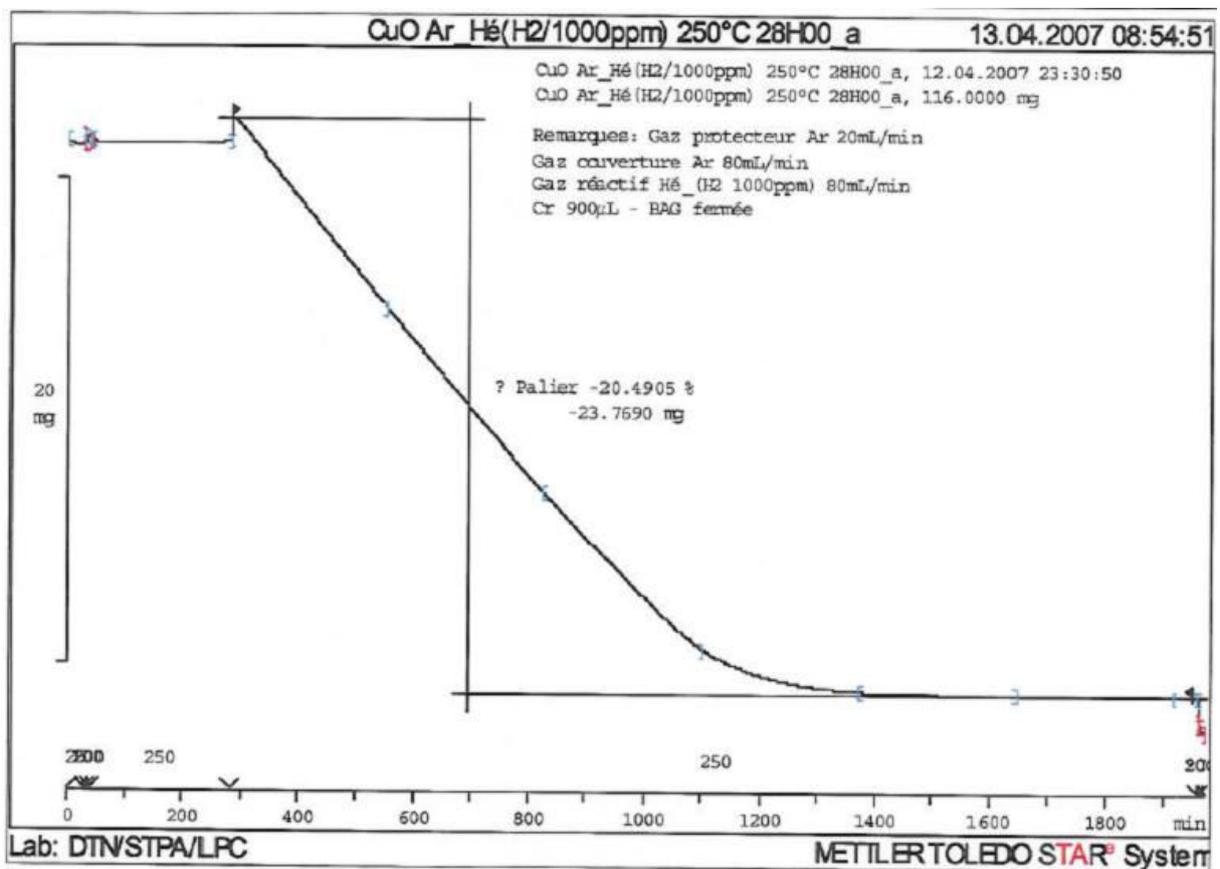


FIG. E.1 – Courbe de perte de masse pendant la réaction CuO/H<sub>2</sub>

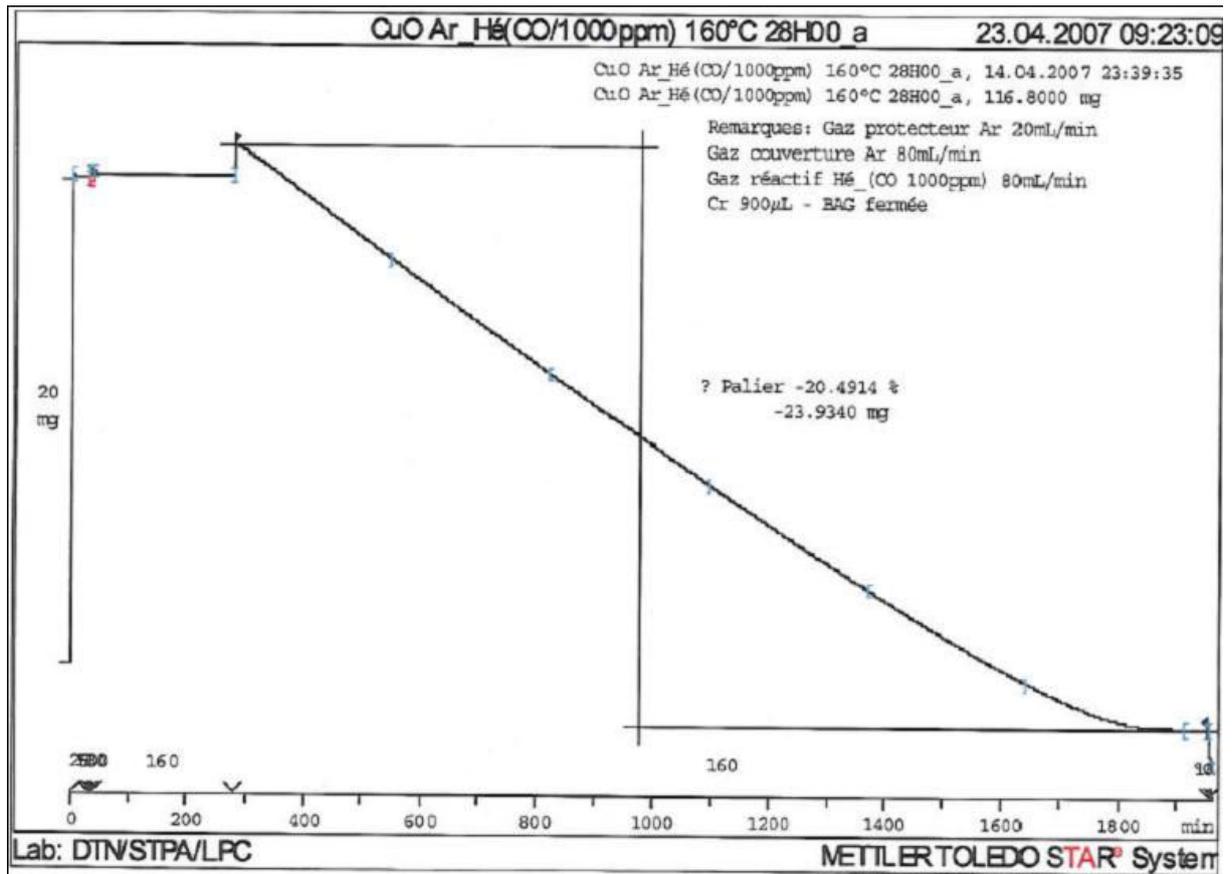


FIG. E.2 – Courbe de perte de masse pendant la réaction CuO/CO

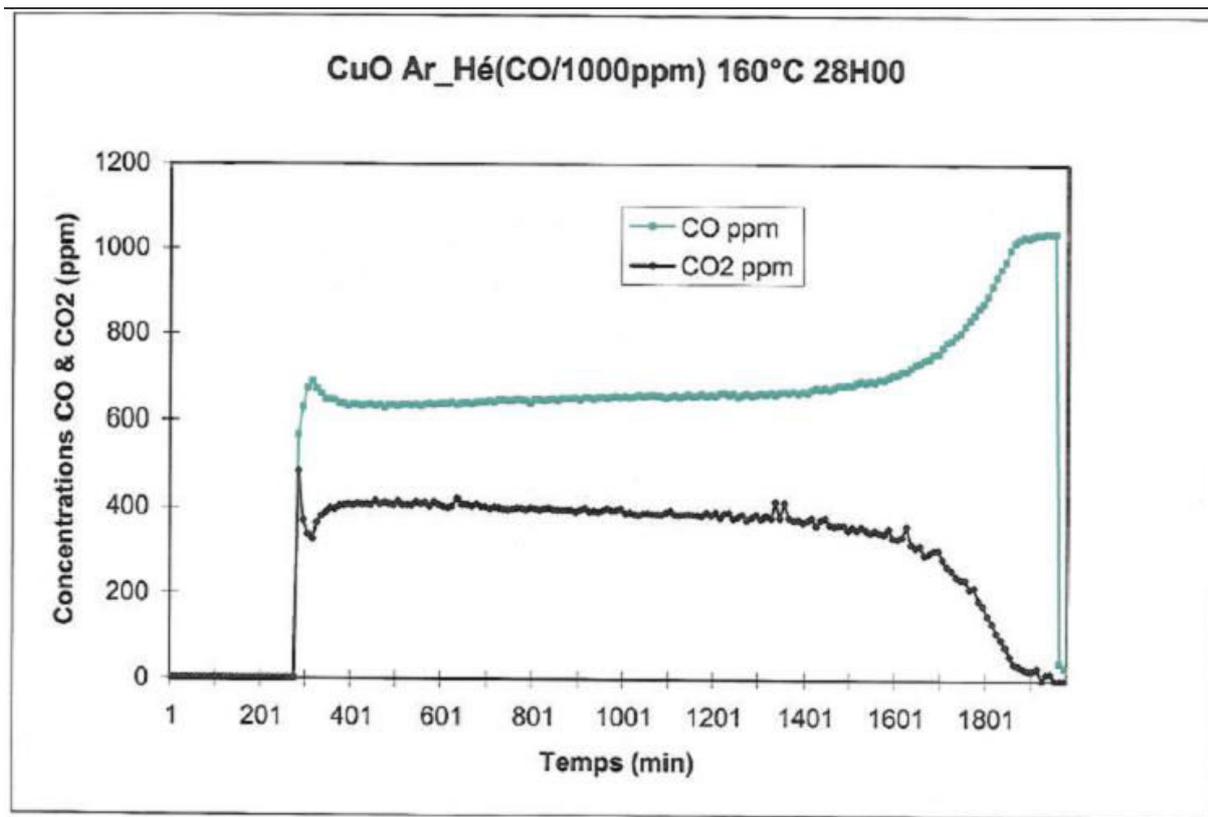


FIG. E.3 – Chromatogramme de l'essai CuO/CO

## Annexe F

# Analyses granulométriques des particules solides

### F.1 Analyse granulométrique d'un échantillon de CuO brut



FIG. F.1 – Macrographie d'un échantillon de réactif CuO

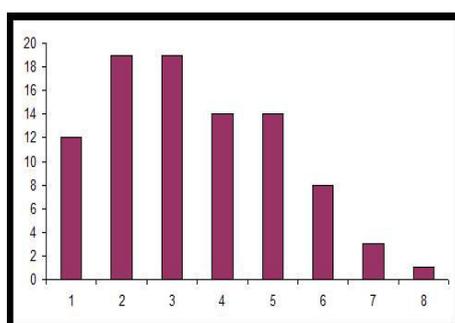


FIG. F.2 – Distribution des tailles de grains du réactif brut CuO

N ° de classe	DCE mini ( $\mu\text{m}$ )	DCE maxi ( $\mu\text{m}$ )	Quantité
1	906	1182	12
2	1182	1458	19
3	1458	1734	19
4	1734	2010	14
5	2010	2286	14
6	2286	2562	18
7	2562	2838	13
8	2838	3114	1

TAB. F.1 – Données de la distribution des tailles de grains, réactif CuO brut

## F.2 Analyse granulométrique d'un échantillon solide de CuO réduit à 150 ° C



FIG. F.3 – Macrographie d'un échantillon de produit Cu

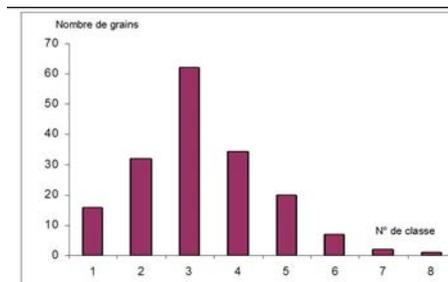


FIG. F.4 – Distribution des tailles de grain du produit Cu

N ° de classe	DCE mini ( $\mu\text{m}$ )	DCE maxi ( $\mu\text{m}$ )	Quantité
1	619	899	16
2	899	1179	32
3	1179	1459	62
4	1459	1739	34
5	1739	2019	20
6	2019	2299	7
7	2299	2579	2
8	2579	2822	1

TAB. F.2 – Données de la distribution des tailles de grains, produit Cu

### F.3 Analyse granulométrique d'un échantillon solide de Cu réoxydé à 350 ° C



FIG. F.5 – Macrographie d'un échantillon de CuO régénéré

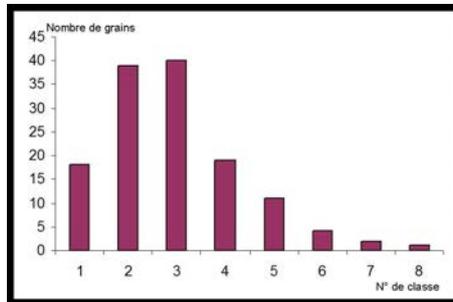


FIG. F.6 – Distribution des tailles de grain du CuO régénéré

N° de classe	DCE mini ( $\mu$ m)	DCE maxi ( $\mu$ m)	Quantité
1	507	762	18
2	762	1017	39
3	1017	1272	40
4	1272	1527	19
5	1527	1782	11
6	1782	2037	4
7	2037	2292	2
8	2292	2547	1

TAB. F.3 – Données de la distribution des tailles de grains, CuO régénéré

## Annexe G

# Courbes de percée des oxydations par $MnO_2$

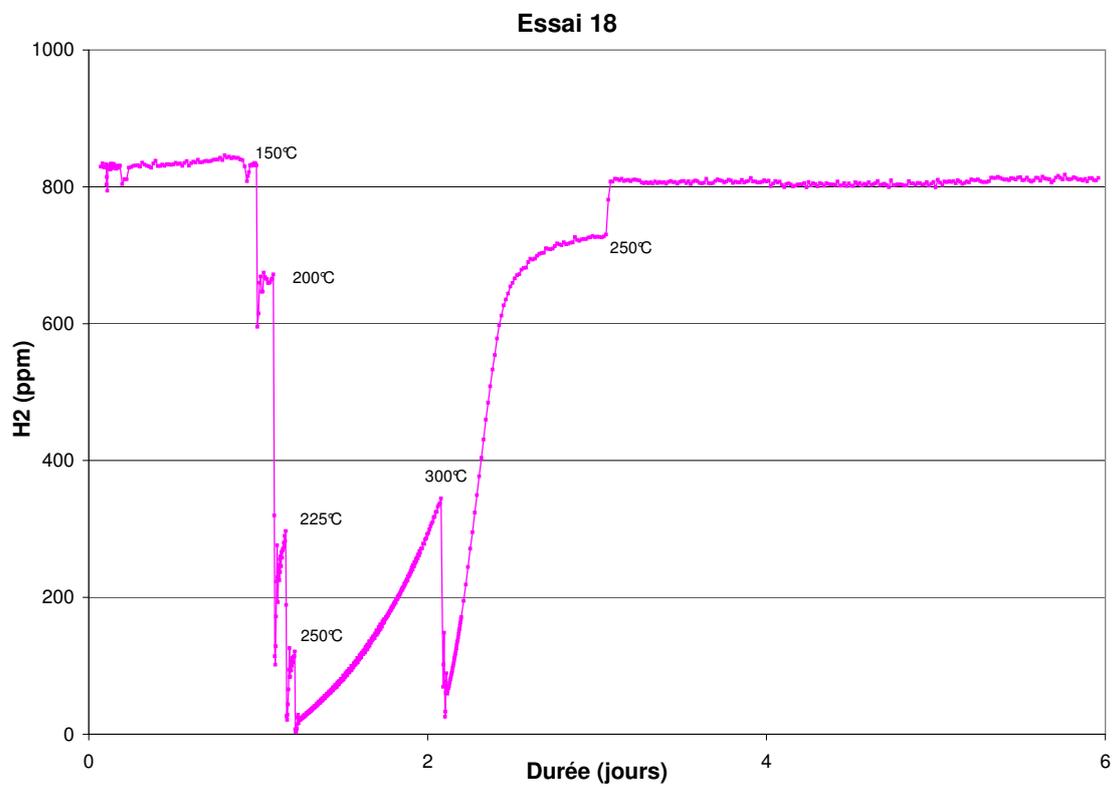
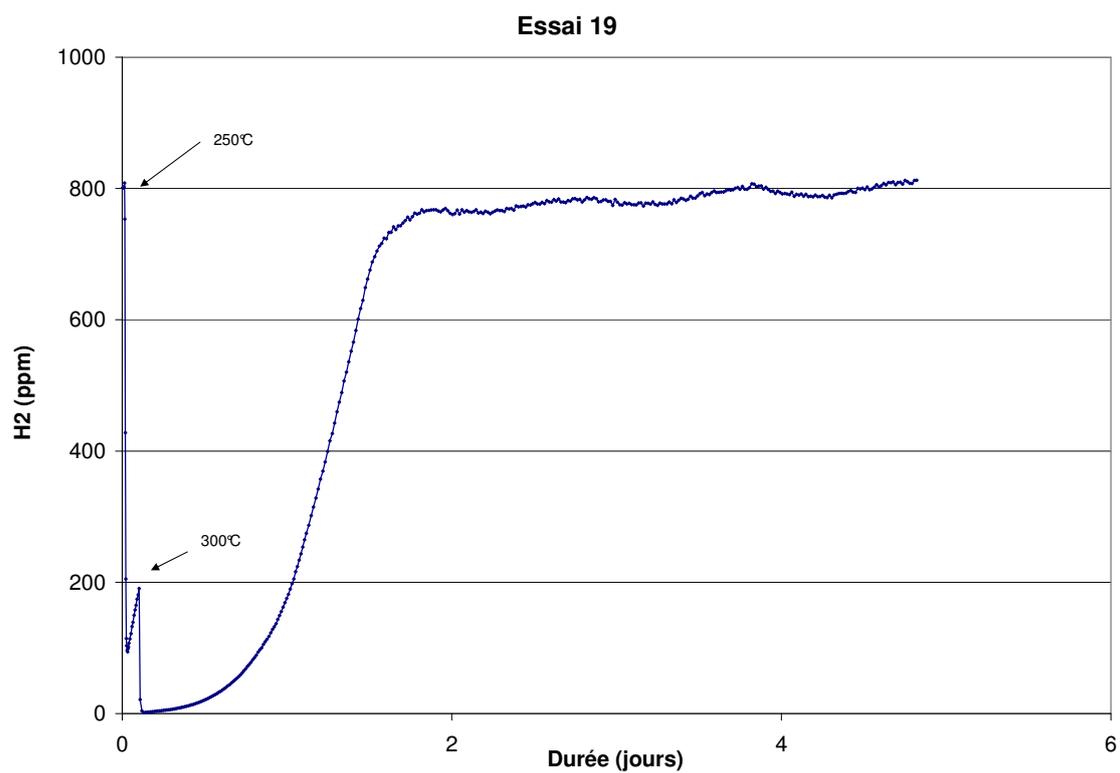


FIG. G.1 – Courbe de percée obtenue en essai d'oxydation d' $H_2$  sur  $MnO_2$ , EXP16

FIG. G.2 – Courbe de percée obtenue en essai d'oxydation d' $\text{H}_2$  sur  $\text{MnO}_2$ , EXP17

## Annexe H

# Développement d'une méthode de résolution numérique

La simulation de l'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sur CIGNE, tout comme celle de l'adsorption des produits de réaction correspondants sur tamis moléculaire, implique de modéliser un phénomène de transport avec convection, diffusion et réaction chimique.

La représentation théorique de l'écoulement par un modèle piston à dispersion axiale a permis dans le chapitre 7 d'établir un système d'équations différentielles, qui est constitué des équations (H.1) et (H.2) ci-dessous, dans le cas de la réaction d'oxydation.

$$\frac{\partial C(z)}{\partial t} = -u \frac{\partial C(z)}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \bar{r}_p \quad (\text{H.1})$$

$$\frac{\partial X_{CuO}}{\partial t} = \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO}} \bar{r}_p \quad (\text{H.2})$$

Il a également été vu dans le chapitre 7 que le réacteur expérimental peut être représenté par le modèle des mélangeurs en cascade. Le système d'équations correspondant est donnée par les équations (H.3) et (H.4).

$$\left( \frac{dC_j}{dt} \right) = Q \cdot C_{j-1} \cdot \frac{J}{\varepsilon V_R} - Q \cdot C_j \cdot \frac{J}{\varepsilon V_R} - r_{pj}^- \frac{m_{CuO}}{\rho_{CuO,app} \varepsilon V_R} \quad (\text{H.3})$$

$$\frac{\partial X_j}{\partial t} = \frac{M_{CuO}}{\rho_{CuO,app}} r_{pj}^- \quad (\text{H.4})$$

Cette annexe présente de façon détaillée les méthodes de résolution adoptée dans les cas de ces deux modèles. Les bilans matières sont construits de façon similaire en adsorption, du point de vue des méthodes numériques à mettre en oeuvre pour les résoudre. De ce fait, seul le développement de la méthode de résolution pour les bilans ci-dessus sera présenté. Les notations utilisées sont les mêmes que dans le chapitre 7.

### H.1 Résolution du système d'équations du modèle piston à dispersion axiale

Il est tout d'abord nécessaire, pour pouvoir résoudre numériquement ce système, initialement de type PDE (Partial Differential Equation), de l'écrire sous forme de deux équations différentielles ordinaires (ODE). Cette transformation est faite en élaborant un maillage spatial du réacteur, qui permet d'écrire ensuite les dérivées partielles sur  $z$  comme des différences finies.

#### H.1.1 Modélisation de la géométrie du réacteur et discrétisation du système dans l'espace

Le développement d'une méthode numérique présuppose la définition précise du domaine géométrique de résolution, ainsi que l'élaboration d'un maillage spatial sur ce dernier. On passe ainsi d'un problème continu avec une infinité de solutions à un problème discret ne comptant qu'un nombre fini d'inconnues.

La géométrie cylindrique du réacteur en fait un problème tridimensionnel avec une symétrie de révolution. Cette symétrie permet alors de simplifier l'approche du problème en ne raisonnant que sur une section verticale de cylindre. Moyennant les hypothèses suivantes :

- Répartition homogène des réactifs sur une section
- Comportement identique des grains d'oxyde quelle que soit leur position dans le réacteur (pas d'effets de bords)

Il est donc possible d'assimiler le réacteur étudié à une droite. Cela revient à dire que les grandeurs calculées par ce modèle ne seront fonction que de leur cote dans le réacteur, et non de leur position radiale. La figure (H.1) illustre cette approximation. Ce mode de raisonnement, appelé méthode aux différences finies, permet de simplifier considérablement la résolution numérique. Son principe consiste à remplacer les dérivées spatiales apparaissant dans le problème continu par des différences divisées ou combinaisons de valeurs ponctuelles de la fonction considérée en un nombre fini de nœuds du maillage.

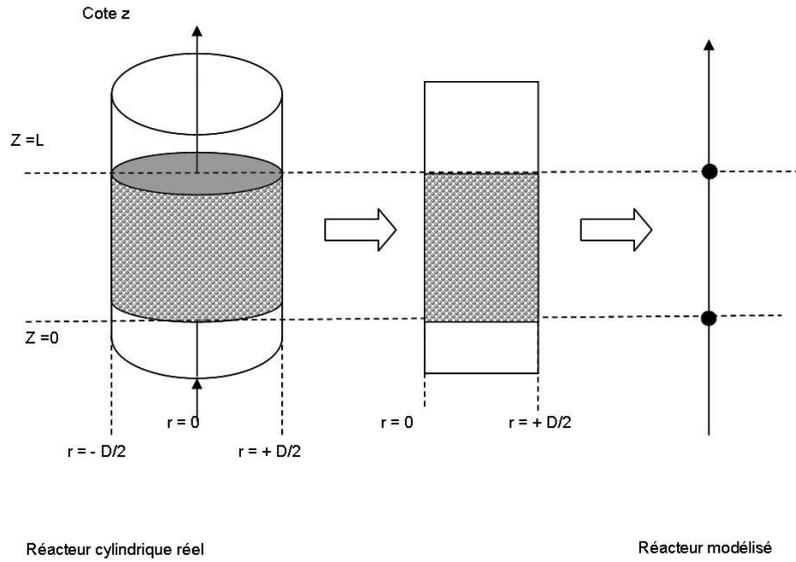


FIG. H.1 – Simplification de la représentation géométrique du réacteur

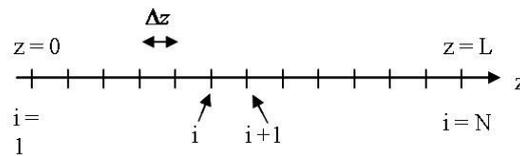


FIG. H.2 – Maillage du domaine de résolution simplifié

Le pas d'espace utilisé est noté  $\Delta z$ , accompagné de l'indice  $j$ , défini tel que :

$$z_j = j \times \Delta z$$

Lorsque  $j = N$ ,  $N$  étant le nombre de pas d'espace associés à cette discrétisation, alors  $z_N = L$ . Dans la suite de ce chapitre, pour alléger les écritures, la concentration au temps  $t$  et au nœud de calcul  $j$  sera notée  $C_j$ , et le taux de conversion de l'oxyde de cuivre  $X_{CuO}$  correspondant sera noté  $X_j$ .

A l'aide du maillage spatial du réacteur présenté dans le paragraphe précédent, les termes d'advection et de dispersion du système constitué des équations (H.1) et (H.2) peuvent maintenant être exprimés sous forme discrétisée. Cela revient à les écrire comme des dérivées continues, en utilisant des développements limités. Le théorème de Taylor, qui permet d'écrire ces développements, est rappelé ci-dessous :

$$f(z_i + \Delta z) = f(z_i) + \sum_{k=1}^n \left( \frac{f^{(k)}(z_i) (\Delta z)^k}{k!} \right) + o(\Delta z^n) \quad (\text{H.5})$$









AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame Anne-Marie WILHELM, Professeur, ENSIACET, Toulouse**

**Monsieur Pierre LE CLOIREC, Professeur, ENSC, Rennes**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame Fanny LEGROS**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Etude phénoménologique et modélisation des mécanismes d'oxydation et d'adsorption  
d'impuretés gazeuses en hélium : application à l'optimisation du système de purification  
d'un réacteur à caloporteur gaz"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité: « Génie des procédés et des produits »

Fait à Vandoeuvre, le 01 décembre 2008

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT







---

## Résumé

Parmi les concepts de réacteurs nucléaires retenus pour la génération IV, le GFR (Réacteur Rapide à Gaz) et le VHTR (Réacteur à Très Haute Température) utilisent l'hélium comme caloporteur. Pour garantir leur fonctionnement optimal, il est notamment nécessaire de contrôler sa qualité chimique. Outre des impuretés radiochimiques et particulaires, il peut en effet contenir  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  et des composés azotés. Sur ce type de réacteur, un système de purification prélève donc une partie du flux d'hélium circulant dans le primaire. Au CEA, un pilote semi-industriel permet d'étudier ce procédé de purification, constitué de trois opérations unitaires en série : une oxydation préliminaire de  $H_2$  et  $CO$  sur  $CuO$ , puis deux étapes d'adsorption, sur tamis moléculaire, puis sur charbon actif. Cette étude a pour objectif de fournir une analyse détaillée des deux premières étapes de purification. La méthodologie adoptée est la mise en oeuvre expérimentale individuelle de ces opérations unitaires à l'échelle du laboratoire.

On montre ainsi que la consommation du lit de particules de  $CuO$  se fait en régime chimique. La conversion du solide est totale. Les particules de  $CuO$  sont constituées de grains d'environ 200 nm de diamètre. Un deuxième modèle, défini à l'échelle de ces grains, permet de trouver des résultats en accord avec les précédents. Il est mis en évidence qu'il existe expérimentalement un facteur d'échelle lié à la géométrie entre les constantes cinétiques issues des deux types de modélisation. Une compétition entre les réactions d'oxydation du  $CO$  et de  $H_2$  a été observée expérimentalement. Les énergies d'activation des ces réactions sont de l'ordre de  $30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , et la réaction  $CO/CuO$  est favorisée. La simulation numérique du déroulement simultané des deux réactions montre qu'il faut également envisager une adsorption préférentielle de  $CO$  sur le  $CuO$  au cours du processus réactionnel.

Dans le cas de l'étape d'adsorption de  $CO_2$  et  $H_2O$  sur tamis moléculaire, une méthodologie similaire a été mise en oeuvre. Les isothermes expérimentales obtenues ont montré que l'adsorption sur tamis moléculaire est de type Langmuir. Les courbes de percée en sortie d'adsorbent obtenues grâce à ce modèle ont montré que le comportement global du lit était correctement représenté.

**Mots-Clés :** Purification hélium, oxydation, réacteur à lit fixe, adsorption.

## Abstract

In the framework of GEN IV studies on future fission nuclear reactors, two concepts use helium as a coolant : GFR (Gas Fast Reactor) and VHTR (Very High Temperature Reactor). Among radioactive impurities and dusts, it can contain  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ , as well as nitrogenous species. In order to optimize the reactor functioning and lifespan, it is necessary to control the coolant chemical composition using a dedicated purification system which purpose is to guarantee the required composition of helium in the primary circuit. A pilot designed at the Atomic Energy Commission allows to study this purification system. Its design includes three unit operations :  $H_2$  and  $CO$  oxidation on  $CuO$ , then two adsorption steps, first on a molecular sieve and then on activated charcoal.

This study aims at providing a detailed analysis of the first and second purification steps, which have both been widely studied experimentally at laboratory scale.

A first modelling based on a macroscopic approach was developed to represent the behaviour of the reactor and has shown that the  $CuO$  fixed bed conversion is dependent on the chemistry (mass transfer is not an issue) and is complete. The results of the structural analysis of the solids allow to consider the  $CuO$  as particules made of 200 nm diameter agglomerated grains. Hence, a new model based on the shrinking core at grain scale approach is proposed. It is then highlighted that the kinetic constants from these two models are related with a scale factor which depends on the particule geometry. A competition between carbon monoxide oxidation and hydrogen oxidation has been shown. Both activation energies are around  $30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , but the  $CO/CuO$  one is lower. Simulation of the simultaneous oxidations leads to consider  $CO$  preferential adsorption on  $CuO$  during this chemical reaction process.

A similar methodology has been applied in the case of  $CO_2$  and  $H_2O$  adsorption. The experimental isotherms obtained point out a Langmuir type adsorption. Using this model, theoretic breakthrough curves of the adsorbent fixed bed have been simulated and are in agreement with the experimental results.

**Keywords :** Helium purification, oxidation, fixed-bed reactor, adsorption.